



Nouveaux composés ternaires à base de magnésium : structure, propriétés de sorption d'hydrogène et propriétés physiques

Abdel Salam Awad

► To cite this version:

Abdel Salam Awad. Nouveaux composés ternaires à base de magnésium : structure, propriétés de sorption d'hydrogène et propriétés physiques. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2015. Français. NNT : 2015BORD0215 . tel-01256704

HAL Id: tel-01256704

<https://theses.hal.science/tel-01256704>

Submitted on 20 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Et L'Université Libanaise

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présentée et soutenue publiquement par

AWAD Abdel Salam

PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES HYDRURES

METALLIQUES : Méthodes d'hydrolyse et micro-ondes

Sous la direction de Bobet Jean-Louis ET Nakhli Michel

Soutenue le 12/11/2105

Membre du Jury

Mme Mirvat Zakhour, Professeur, Université Libanaise, PR2N/LCPM
M. Maher Abboud, Professeur, Université Saint-Joseph
M. Philippe Miele, Professeur, Université de Montpellier, IEM
M. Samir Matar, Directeur de recherche, Université de Bordeaux, ICMCB - CNRS
M. Michel Nakhli, Professeur, Université Libanaise, PR2N/LCPM
M. Jean-Louis Bobet, Professeur, Université de Bordeaux, ICMCB

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur
Directeur

Au nom de DIEU, le clément Le Miséricordieux, le tout puissant.

Louanges à ALLAH Seigneur des mondes, qui m'a permis de réaliser ce travail, ainsi que ses innombrables bienfaits.

A notre Prophète Mohamad, Salut et Paix sur Lui et à sa famille et ses compagnons et à ceux qui suivent jusqu'au jour du Jugement.

DEDICACE

A mon père

A ma mère

Je n'aurais pu réussir mes études sans eux, et je tiens ici à les remercier. Merci Maman de m'avoir donné tant d'amour et de tendresse, et merci Papa de m'avoir toujours poussé dans mes intérêts. Car si j'en suis là aujourd'hui, C'est grâce à vous! Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude, et que dieu leur préserve bonne santé et longue vie.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur Fawaz EL OMAR, Madame Zeinab SAAD et Monsieur Thierry Toupance de m'avoir accepté en tant qu'étudiant de doctorat en cotutelle entre l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie de l'Université Libanaise et l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université Bordeaux.

Ce travail de thèse s'est déroulé entre le Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM/PR2N) à Fanar et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB UPR-9048). A cet égard, je remercie Monsieur les professeurs Michel NAKHL (Directeur de la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie et du laboratoire LCPM) et Antonio KHOURY ((ancien directeur de la plateforme) au Liban et Monsieur Mario MAGLIONE (directeur du laboratoire) en France.

Je souhaite surtout remercier L'association AZM and SAADE pour avoir financé mes séjours en France.

Je suis très honoré de la présence, en tant que président du jury et examinateur de ce travail, de Madame Mirvat ZAKHOUR, professeur à l'Université Libanaise.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs Philippe MIELE et Maher ABBoud pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Samir MATAR pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse en tant qu'examineur.

Je souhaite vivement remercier mes directeurs de thèse, Messieurs Michel NAKHL et Jean-Louis BOBET, de même ma co-directrice Madame Mirvat ZAKHOUR, pour leur soutien et leur aide tout au long du projet. Ils ont fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon plus globale, je les remercie pour leur bonne humeur et leur compréhension qui m'ont permis de passer trois années agréables au sein des deux laboratoires.

Je remercie également les autres chercheurs, de mes équipes français et libanais, pour nos échanges et nos collaborations scientifiques, spécialement Professeurs Samir MATAR (DR1 au

CNRS), Jean Francois SILVAIN et Fabrice MAUVY pour les fructueuses discussions que nous avons partagées ensemble.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Mohamad KHALIL pour son encouragement et son aide administrative précieuse.

Je remercie tous mes collègues du LCPM et de l'ICMCB pour leur enthousiasme qui a contribué à ce que mon travail se déroule dans d'excellentes conditions. Surtout mes collègues Dayan, Elaine, Diaa, Loraine, Toufic et Tawfik au Liban puis Solange, Marianne, Marion, Amélie, Evan, Loïc, Vola et Cristophe en France.

En espérant n'omettre personne, je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail à l'ICMCB : Eric LEBRAUD (diffraction X), Michel LAHAYE (microsonde), Fabrice MAUVY (génération d'électricité), Patric ROSA (analyse élémentaire) et Roland HABSHI (MEB), pour leur aide, leurs explications et leur entrain.

Mes plus sincères remerciements vont à ma famille, mes frères et surtout Abdel Rehman, mes sœurs et ma fiancée qui m'ont soutenu durant ces années d'études.

Production d'hydrogène à partir des hydrures métalliques : Méthodes d'hydrolyse et micro-ondes

Résumé

L'hydrogène peut être utilisé (et est utilisé depuis peu) comme un vecteur d'énergie propre. Il permet la transition du monde énergétique actuel, basé sur les énergies fossiles, vers le monde énergétique futur basé sur les énergies renouvelables et l'hydrogène. Cette transition ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à la production en masse de l'hydrogène et à son stockage seront résolues.

L'objectif de ce travail de thèse est de produire l'hydrogène à partir de matériaux à base de magnésium en utilisant deux méthodes : (i) l'hydrolyse et (ii) la méthode micro-ondes.

Notre premier objectif était d'élaborer des matériaux pour lesquels le phénomène de passivation du magnésium serait limité et présenteraient ainsi des rendements de production d'hydrogène optimaux. Le broyage mécanique à haute énergie est utilisé pour élaborer les différents composites à base de magnésium ou de son hydrure ($\text{Mg} - 10\%$ en masse Additifs) afin d'accentuer la corrosion de ces derniers. Nous avons essentiellement focalisé nos efforts sur l'effet des additifs (*i.e.* Métaux de transition, Carbone et Oxydes) sur la réaction d'hydrolyse. Les tests d'hydrolyse ont été effectués dans une solution contenant 35 g/L NaCl (*i.e.* eau de mer).

Notre stratégie, pour la résolution des problèmes de cinétique d'absorption/désorption (très lentes même à haute température (*i.e.* 350°C)), est basée essentiellement sur l'application de l'énergie micro-ondes. Notre deuxième objectif est donc l'utilisation des micro-ondes pour déshydrurer plus rapidement l'hydrure de magnésium ($\text{MgH}_2 - \text{C}$) grâce à une élévation de température très rapide par rapport au procédé conventionnel. On a traité l'effet des irradiations micro-ondes sur la cinétique de désorption de mélange $\text{MgH}_2 - \text{C}$, la morphologie et les propriétés de la poudre après un traitement micro-ondes. D'autre part, nous avons présenté une perspective possible de l'application des micro-ondes : la production de fines poudres de titane à partir de son hydrure.

Mots Clés : Production d'hydrogène, Magnésium, Carbone, Hydrolyse, Energie micro-ondes.

Hydrogen production from metals hydrides: hydrolysis and microwaves methods

Abstract

A drastic reduction of emissions requires a partial or a full phase-out of fossil fuels and switch to renewable based energy production. Hydrogen appears to be a potential candidate to replace hydrocarbon fuels for producing clean energy. In this context, production and storage of hydrogen is one of the key challenges in developing the hydrogen economy.

The objective of this thesis is to produce hydrogen from Mg-based materials using (i) hydrolysis and (ii) microwaves methods.

The first aim of this thesis is to elaborate Mg-based materials with good hydrolysis kinetics and high yield of hydrogen generation (*i.e.* reducing the formation of the passivation layer on magnesium). For this study, we focalize essentially on the effect of various additives (Transition metals, Carbon or Oxides) on the hydrolysis reaction of Mg-based materials. The mixtures were prepared by ball milling. Chloride solution (3.5 wt. % NaCl, *i.e.* sea water) was used as reaction medium to beneficiate of chloride ions effect.

Our strategy, to solve the problems related to the low absorption/desorption kinetics (even at high temperature (*i.e.* 350°C) of Mg-based materials, is based on microwaves energy application. Our second goal for this thesis is to investigate the dehydriding reaction of magnesium hydride catalyzed by carbon (*i.e.* $\text{MgH}_2 - \text{C}$) under microwave irradiations. We have studied the effects of microwaves on the kinetics of hydrogen desorption, the morphology and sorption properties of Mg powder after microwave treatment. On the other hand, we have presented another microwaves application which appears very promising: production of fine titanium powder from titanium hydride.

Keywords: Hydrogen production, Magnesium, Carbon, Hydrolysis, Microwaves energy.

[Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux CNRS, UPR 9048, 87 av du Dr Albert Schweitzer – 33608 PESSAC Cedex - France]

« Oui, mes amis, dit Cyrus Smith, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables... »

Jules Verne, « L'île mystérieuse », 1874

Tables des matières

Introduction générale	13
Chapitre I : Etudes bibliographiques.....	17
Partie I: Energie - Hydrogène.....	18
I. Introduction	18
I.1. Source d'énergie	18
I.2. Conséquences	19
I.3. Solutions.....	19
I.4. Hydrogène - vecteur d'énergie du futur	20
I.5. Production de l'hydrogène	22
I.5.a. Le vaporeformage	23
I.5.b. Le reformage par oxydation partielle.....	24
I.5.c. Électrolyse de l'eau	24
I.5.d. Photoélectrolyse	25
I.5.e. Production à partir de la biomasse	25
I.6. Utilisation du dihydrogène	26
I.6.a. Principales utilisations actuelles	26
I.6.b. Utilisations futures	27
<i>I.6.b. i. Moteur à combustion interne</i>	<i>27</i>
<i>I.6.b. ii. Piles à combustible</i>	<i>27</i>
I.7. Qualité de l'hydrogène	28
I.8. Stockage de l'hydrogène	29
I.9. Civilisation de l'hydrogène décarboné	30
I.9.a. Société McPhy Energy [39]	31
I.9.b. le vélo "Alter BIKE" de La poste [40]	32
Partie II : Production de l'hydrogène par réaction d'hydrolyse.....	33
II. Introduction.....	33

II.1. L'hydrolyse des hydrures complexes	33
II.1.a. Hydrolyse de LiBH_4	33
II.1.b. Hydrolyse de NaBH_4	34
II.2. Hydrolyse de l'aluminium	35
II.3. Production à partir du magnésium ou de son hydrure	36
II.3.a. Effet du broyage mécanique	37
II.3.b. Effet des additifs	38
II.3.c. Effet du milieu réactionnel	38
II.3.d. Effet de la température	39
II.3.e. Effet des ultrasons	39
II.4. Production par hydrolyse des déchets d'alliages de magnésium	39
II.5. Hydrolyse des intermétalliques à base de Mg "Mg_3TR"	40
II.6. Production par cycles thermochimiques de Mg-Cl	41
II.7. Que faire du produit de la réaction d'hydrolyse ?	42
 Partie III : Production d'hydrogène assistée par micro-ondes	 44
III. Introduction	44
III.1. Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures	44
III.2. Déshydrogénation assistée par micro-onde	45
III.2.a. Déshydrogénation de MgH_2 assistée par micro-onde	45
III.2.b. Déshydrogénation de TiH_2 assistée par micro-onde	47
III.2.c. Déshydrogénation des hydrures complexes assistée par micro-onde	49
III.3. Synthèse de matériaux à base de Ti assistée par micro-ondes	51
III.4- Une utilisation plus "exotique" des micro-ondes	52
Références Bibliographiques du Chapitre I	54
 Chapitre II : Méthodes et Techniques Expérimentales	 65
II. Introduction	66
II.1. La "méthode micro-ondes"	66
II.1.a. Le rayonnement électromagnétique	66
II.1.b. Fours micro-ondes	67
II.1.c. les différents types d'applicateurs	68

II.1.d. Le four CEM MARS 6	69
II.1.e. Théorie des interactions micro-ondes / matière	69
II.1.e.i. Les types de matériaux.....	69
II.1.e.ii. Chauffage micro-ondes.....	70
II.1.f. Mesure de la température [1, 5]	70
II.1.g. Les différents types de chauffage	71
II.1.h. Intérêt de la méthode	72
II.1.i. Facteurs influençant le chauffage	73
II.2. Le broyage mécanique (mécanosynthèse).....	74
II.2.a Description de la méthode	74
II.2.b. Intérêts de la méthode pour nos travaux.....	76
II.3. Pile à combustible	76
II.4. Caractérisations physico-chimiques	78
II.4.a. Diffraction des rayons X (DRX).....	78
II.4.a.i. Appareillage et méthode	78
II.4.a.ii. Principe de la mesure	78
II.4.b. Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
II.4.c. Granulométrie Laser	80
II.4.d. Analyses élémentaires "CHNS"	81
II.3.e. Sorption d'hydrogène	82
II.4.f. Microsonde de casting.....	83
II.4.g. Spectroscopie Auger.....	84
Références Bibliographiques du Chapitre II	85
 Chapitre III : Production d'hydrogène par la méthode « Hydrolyse ».....	87
III. Introduction	88
III.1. Description du montage utilisé pour cette étude	88
III.2. Effet des métaux de transition	90
III.2.a. Caractérisations physico-chimiques des poudres	90
III.2.b. Hydrolyse de Mg-Métal de transition	93
III.2.c. Effet du broyage mécanique sur l'hydrolyse.....	96
III.2.d. Produit final d'hydrolyse.....	97

III.3. Effet du carbone.....	98
III.3.a. Caractérisations physico-chimiques	98
III.3.b. Hydrolyse des mélanges Mg – carbone.....	100
III.4. Effet des oxydes.....	103
III.4.a. Caractérisations physico-chimiques	104
III.4.b. Hydrolyse des mélanges Mg – oxydes.....	106
III.5. Effet des ions chlorures « Cl⁻ ».....	110
III.6. Proposition de mécanisme	112
III.7. Effet synergique	113
III.8. Effet de température et d'énergie d'activation	116
III.9. Comparaison entre l'effet de HCl et de NaCl.....	120
III.10. Matériau compacté	121
III.10.a. Elaboration des matériaux compacts	121
III.10.b. Cinétique d'hydrolyse	125
III.11. Production d'électricité	127
Conclusions.....	130
Références Bibliographiques du Chapitre III.....	133

Chapitre IV : Production d'hydrogène par la méthode « Micro-ondes »135

Chapitre IV – Partie I : Production d'Hydrogène à partir de MgH₂	136
IV.I. Introduction	137
IV.I.1. Déshydrogénation de MgH ₂ assistée par micro-ondes	137
IV.I.2. Effet de différents types de carbone	138
IV.I.3. Mécanisme de chauffage	140
IV.I.4. Effet du taux de carbone	141
IV.I.5. Effet de la puissance micro-ondes	142
IV.I.6. Morphologie après déshydrogénation micro-ondes	145
IV.I.7. Effet du broyage mécanique	147
IV.I.8. Propriétés de la poudre après traitement micro-ondes.....	152
IV.I.8.a. Cinétique de sorption	153
IV.I.8.b. Morphologie après sorption.....	157

IV.I.9. Deuxième cycle micro-ondes.....	158
IV.I.10. Effet des irradiations discontinues	161
IV.I.11. Réaction d'hydrolyse	164
IV.I.12. Déshydrogénation de MgH_2 pur.....	165
Conclusion	169
 Chapitre IV – Partie II : Production de poudre de Ti à partir de TiH_2	171
IV.II. Introduction	172
IV.II.1. TiH_2 micrométrique	172
IV.II.2. TiH_2 nanométrique	173
IV.II.3. Chauffage micro-ondes.....	173
IV.II.4. Mécanisme du chauffage micro-ondes.....	174
IV.II.5. Effet de la puissance des micro-ondes	176
IV.II.6. Effet du broyage mécanique.....	180
IV.II.7. Profondeur de pénétration	183
IV.II.8. Effet des additifs	184
IV.II.8.a. Effet de l'ajout d'aluminium	184
IV.II.8.b. Effet de l'ajout de Nb_2O_5	185
IV.II.8.c. Effet de l'ajout de carbone.....	186
IV.II.9. Profil thermique.....	188
IV.II.10. Morphologie et taille des particules.....	189
IV.II.11. Hydrogène résiduel.....	194
Conclusion	195
Références bibliographiques du chapitre IV	197
 Conclusion générale	200

Introduction générale

Notre société actuelle est le fruit des révolutions industrielles successives qui se sont basées sur différentes formes de combustibles fossiles. Le problème n'est pas seulement l'épuisement de ces réserves. Il concerne plutôt l'attention portée, au niveau des politiques énergétiques, aux impacts environnementaux ; un fait reconnu c'est que les formes d'énergies modernes ne sont pas accessibles à tous - un déséquilibre aux dimensions morales, politique et pratique dans un monde de plus en plus interconnecté. Dans la perspective d'un développement durable avec une réduction des émissions nettes de gaz à effet de serre, l'hydrogène semble, de prime abord, paré de toutes les vertus car sa combustion ne produit que de l'eau. De plus, hydrogène et électricité constituent le couple idéal puisque le passage de l'un à l'autre peut à *priori* reposer sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau (dont la disponibilité est quasi universelle). On peut alors se prêter à rêver à une " économie hydrogène ", voire une "civilisation hydrogène ", fondée sur l'énergie de la liaison O-H et sur une énergie d'origine entièrement renouvelable, échappant ainsi à la " malédiction " de la liaison C-O et des carburants fossiles.

De toute façon, les experts et les compagnies pétrolières s'accordent maintenant pour dire que nous n'avons devant nous qu'une quarantaine d'années de disponibilité de pétrole à faible coût compte tenu des réserves prouvées et du rythme de consommation actuelle. Ainsi l'hydrogène et son corollaire la pile à combustible (PaC) ont été promus depuis quelques années au rang d'alternative énergétique globale pour le XXI^e siècle et sont actuellement l'objet d'une véritable mobilisation internationale. L'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. En effet, l'hydrogène semble inépuisable, et est présent partout sous forme d'eau. Il peut donc être produit dans tous les pays, ce qui résout les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. De plus, il ne crée à *priori* aucune pollution.

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à sa production en masse et à son stockage seront résolues. Pour ce dernier problème, les hydrures métalliques sont les mieux adaptés d'un point de vue capacité volumique (2 fois celle de H₂ liquide et 3 fois celle de H₂ gazeux sous 700 bars) et sécurité.

Toutefois, les matériaux disponibles actuellement ne permettent pas d'obtenir des capacités massiques élevées (*e.g.* 1,5% pour LaNi_5) ou alors présente des températures d'utilisation trop élevées (*e.g.* 350°C pour Mg). Le développement des nouveaux composés intermétalliques ou composites à base de magnésium utilisables pour le stockage de l'hydrogène constitue l'une des préoccupations des chercheurs dans le domaine des énergies renouvelables et propres. En effet, le magnésium est un excellent candidat pour le stockage de l'hydrogène en raison de son abondance, de son faible coût et de sa capacité gravimétrique élevée (7,6% en masse d'hydrogène). Cependant, sur le plan pratique le magnésium présente des cinétiques d'absorption/désorption très lentes, une stabilité thermodynamique trop importante impliquant des températures d'utilisation de l'ordre de 350°C et une réaction d'absorption très exothermique. La solution partielle ou totale à ces problèmes constitue l'objectif de notre recherche.

Notre stratégie est basée essentiellement sur l'application d'énergie micro-ondes. La méthode micro-ondes est devenue, récemment, la méthode préférée pour de nombreux chimistes et biochimistes pour de multiples réactions pour une raison simple: "*cela fonctionne mieux*". Les traitements qui prenaient des heures ou éventuellement des jours, peuvent être réalisés maintenant en quelques minutes et cela avec de meilleurs rendements et des chimies plus propres. L'objectif recherché est donc l'utilisation de la méthode micro-ondes pour déshydrater plus rapidement le matériau grâce à une élévation de température très rapide par rapport au procédé conventionnel.

D'autre part, le stockage direct sous pression d'hydrogène est difficile car il implique des réservoirs coûteux, lourds et encombrants qui vont bien au-delà des exigences pour de nombreuses applications portables et mobiles. L'avenir de l'industrie "hydrogène" pour ce type d'application dépend de la réussite du développement de méthodes efficaces pour la production d'hydrogène et pour son stockage. Une approche prometteuse peut être une génération d'hydrogène *in situ*, par réaction d'hydrolyse de composés à base de magnésium. Cependant, d'un point de vue pratique, la réaction d'hydrolyse est incomplète et produit 10 fois moins d'hydrogène que prévu. En effet, la formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium (*i.e.* $\text{Mg}(\text{OH})_2$), de par son caractère passivant, interrompt la réaction.

Dans le cadre de cette thèse, le deuxième objectif est d'élaborer des matériaux pour lesquels le phénomène de passivation excessive du magnésium serait limité présenteraient ainsi des rendements de production d'hydrogène améliorés. Le broyage mécanique à haute énergie est utilisé pour élaborer les différents composites à base de magnésium ou de son hydrure afin d'accentuer la corrosion de ces derniers. La modification du milieu réactionnel pourrait être une solution pour résoudre ce problème de passivation.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres. Dans le chapitre 1, nous décrivons la réalité du marché de l'hydrogène industriel aujourd'hui pour examiner les enjeux et les défis spécifiques de "l'hydrogène-énergie". Nous présenterons l'importance de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Ensuite nous traiterons la production de l'hydrogène, son utilisation, son stockage ainsi que sa qualité pour des applications mobiles. Nous nous pencherons également sur deux exemples d'une civilisation de l'hydrogène "du puits à la roue". La deuxième partie de ce premier chapitre porte sur la production d'hydrogène à partir de la réaction d'hydrolyse des hydrures complexes et d'aluminium. Nous nous focaliserons ensuite sur la réaction d'hydrolyse de matériaux à base de magnésium. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'application des irradiations micro-ondes en se focalisant sur le domaine du stockage de l'hydrogène.

Le deuxième chapitre présentera les méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation physico-chimiques utilisées tout au long de ma thèse.

Un troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus lors des essais de production délocalisée d'hydrogène à partir de la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydrure. Les effets de plusieurs additifs (*i.e.* Carbones, Métaux de transition et oxydes) seront décrits. Nous discuterons le rendement et la cinétique de la réaction hydrolyse des poudres synthétisées, en les corrélant aux propriétés physico-chimiques. L'incidence du milieu réactionnel (pH de l'eau, salinité, ...) est également explicitée. Les propriétés optimales sont obtenues avec de l'eau salée et en ajoutant au magnésium du graphite et du nickel. Quelques perspectives seront aussi présentées. L'amélioration de la conductivité, la présence de piles galvaniques *in situ* ainsi que la solubilisation du chlorure de magnésium permettent d'expliquer l'amélioration des propriétés.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus lors de l'application de micro-ondes. Cette méthode est utilisée pour chauffer et déshydrogéner rapidement des hydrures métalliques. On traitera tout d'abord l'effet des irradiations micro-ondes sur la cinétique de désorption de mélange $\text{MgH}_2 - \text{C}$, la morphologie et les propriétés de la poudre après un traitement micro-ondes. La désorption est possible en quelques dizaines de secondes. Le chauffage *in situ* induit par le carbone est ainsi parfaitement efficace. De plus les propriétés de sorption de ces poudres sont supérieures à celles des poudres initiales en raison des interactions entre le magnésium et le carbone créé par l'application des micro-ondes. En fin de ce chapitre, nous présenterons une perspective possible de l'application des micro-ondes : la production de fine poudre de titane à partir de son hydruire. Nous démonterons ici que la production de fine poudre de titane est possible sans additifs et en quelques secondes seulement. Il est important de noter que cela représenterait une économie d'énergie très importante (quelques heures à 500 °C remplacées par quelques secondes de micro-ondes).

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale sur les travaux effectués et les résultats obtenus durant cette thèse.

Chapitre I : Etudes bibliographiques

Partie I: Energie - Hydrogène

Introduction

Cette partie porte sur une étude bibliographique du vecteur énergétique qu'est l'hydrogène et présente dans un premier temps les différentes méthodes de production. Dans un second temps, les différentes utilisations de l'hydrogène seront abordées. On s'intéressera aussi à sa qualité et à son stockage pour une utilisation mobile (*i.e.* embarquée). Les possibilités d'une civilisation de l'hydrogène seront enfin évoquées.

I.1. Source d'énergie

Le monde dépend aujourd'hui des combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) pour assurer 80% de ses besoins énergétiques, le reste étant partagé entre l'énergie renouvelable, hydroélectrique et nucléaire [1]. En recherchant les ordres de grandeur, plutôt que la précision arithmétique, la situation dans les premières années du 21^{ème} siècle peut être résumée ci-dessous dans le tableau I.1 (*i.e.* extrait des statistiques de l'IEA - International Energy Agency pour l'année 2010).

Source primaire	Mtep	% relatif
Pétrole	4 120	32,4
Charbon	3 470	27,3
Gaz naturel	2 720	21,4
Nucléaire	725	5,7
Hydraulique	292	2,3
Renouvelables + déchets	1 386	10,9
TOTAL	12 717	100

Tableau I.1. Production mondiale d'énergie primaire en 2010 en millions de tep (Mtep)[2] (*e.g.* tep = tonne équivalent pétrole)

La consommation énergétique ne peut que croître, pour deux raisons : l'une est l'accroissement accéléré de la population qui devrait atteindre 10 milliards d'individus en 2050, l'autre réside dans le fait que les pays en développement ne peuvent élever leur niveau de vie qu'en augmentant notablement leur consommation énergétique. L'évolution des besoins en énergie primaire montre une croissance de 1,8 %/an en moyenne dans le monde ces dernières années (1990-2012) avec une forte croissance au moyen-orient (5,2 %) et dans les pays en développement (ex : 4 et 5,3 % par an en Inde et en Chine respectivement) [3].

I.2. Conséquences

L'utilisation massive des énergies fossiles expose la planète à deux problèmes majeurs :

- (i) l'épuisement des réserves. Les ressources non renouvelables s'épuisent au fur et à mesure de leur exploitation. Le pétrole est tout particulièrement touché par cet affaiblissement ;
- (ii) l'accroissement de l'effet de serre. L'utilisation des combustibles fossiles conduit à une émission considérable de CO₂, un gaz à effet de serre qui a un fort impact environnemental en entraînant une augmentation de la température de l'atmosphère. Cette augmentation de la température moyenne induit des changements climatiques dont les effets à long terme pourraient être dramatiques pour la planète.

I.3. Solutions

Un regain d'intérêt pour les énergies renouvelables a *a priori* inépuisables et perturbant moins l'environnement que les énergies fossiles existe depuis quelques années. Elles présentent l'avantage d'apporter une contribution négligeable à l'accroissement de l'effet de serre. Par contre elles sont difficilement disponibles et, pour la plupart, pas encore compétitives sur le plan économique dans la majorité des cas. Dans les énergies renouvelables on peut inclure: **l'énergie hydraulique, solaire thermique, solaire photovoltaïque, éolienne, géothermique** ou encore **la biomasse**. Plus récemment l'hydrogène utilisé comme un vecteur énergétique est mentionné afin de parler à l'intermittence de la plupart de ces énergies.

I.4. Hydrogène - vecteur d'énergie du futur

On considère que le dihydrogène est un vecteur énergétique car il n'existe pratiquement pas (ou très peu) à l'état pur dans la nature ; on ne le trouve presque que sous forme combinée (H_2O , C_nH_m , ...). Il est donc nécessaire de dépenser de l'énergie pour le produire. Il peut être produit à partir de nombreuses sources aussi bien fossiles, nucléaires que renouvelables. Il permet ainsi d'avoir un stockage tampon d'énergie. L'hydrogène permet le lien entre le monde énergétique actuel (plutôt basé sur les énergies fossiles) et le monde énergétique futur (plutôt basé sur les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire). *"C'est un aspect non négligeable au vu des protocoles à caractère écologique tel que celui de Kyoto (ratifié en 2005). Ce dernier recommande de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 180 pays [4] "*.

L'attrait fondamental de l'hydrogène tient à ses avantages écologiques potentiels par rapport aux combustibles fossiles. Sur le lieu d'utilisation, sa combustion ne dégage ni émission toxique ni gaz à effet de serre. L'utilisation de l'hydrogène, comme combustible, permet de produire de l'électricité et de la chaleur (ou du travail) sans émission de CO_2 . L'hydrogène pourrait donc constituer le fondement d'un système énergétique réellement durable.

Les plus importantes caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur sont [5] :

- C'est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante ;
- Il est facile à transporter ;
- Il peut être produit en quantité presque illimitée ;
- Sa combustion ne génère que la vapeur d'eau accompagnée de dégagement de chaleur ;
- Il est plus énergétique que les autres sources d'énergie fossile.

Par contre, ses inconvénients peuvent être résumés ainsi [5] :

- Ses taux d'inflammabilité et de détonation dans l'air sont plus élevés que celles du gaz naturel, d'un facteur 5 environ ;
- Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au stockage sous forme gazeuse, que celle du gaz naturel ;

- L'énergie minimale nécessaire pour l'enflammer est dix fois inférieure à celles des hydrocarbures classiques (20 μJ pour l'hydrogène contre 260 μJ pour le propane ou 290 μJ pour le méthane) ;
- Il a une mauvaise image auprès du grand public puisqu'il est considéré comme un gaz dangereux (syndrome de l'Hindenburg et bombe à hydrogène).

L'intérêt suscité par l'hydrogène vient de son exceptionnel pouvoir énergétique gravimétrique [6,7] avec une densité énergétique de 33 kWh par kilogramme. Il libère 3 fois plus d'énergie que le gazole et 2,5 fois plus d'énergie que le gaz naturel « Figure I.1 ». Par conséquent, sur une base pondérale, la quantité de carburant nécessaire pour délivrer une quantité d'énergie donnée est considérablement réduite lorsque l'hydrogène est utilisé.

Par contre, l'hydrogène a une plus faible densité d'énergie volumique que les carburants classiques. Afin de mettre ces chiffres en perspective, un réservoir d'essence de 50 litres est équivalent en énergie à un réservoir de 460 litres d'hydrogène comprimé à 350 bars, ou à un réservoir de 340 litres comprimé à 700 bars.

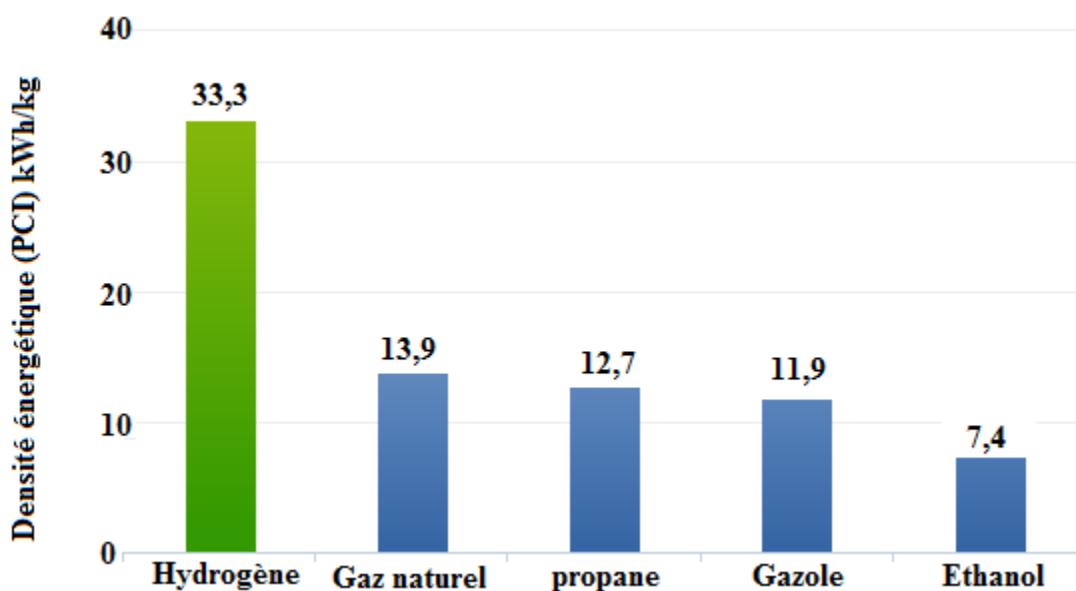


Figure I.1. Densité énergétique massique des principaux vecteurs énergétiques utilisés aujourd'hui [8]

L'utilisation de l'hydrogène permet de réduire la consommation d'énergie fossile qui est épuisable, et d'augmenter l'efficacité d'un moteur thermique (plus grande densité massique d'énergie) et permet d'obtenir des rendements énergétiques supérieurs à 80 % grâce à la combinaison avec une pile à combustible.

Néanmoins, le changement de paradigme énergétique d'une société basée sur le pétrole vers une société basée sur les énergies renouvelables et l'hydrogène ne peut se faire sans transition. L'enjeu actuel vise donc à utiliser les modes de production actuels de l'hydrogène pour en développer ces usages et ces réseaux de distribution.

I.5. Production de l'hydrogène

L'hydrogène peut être produit à partir de nombreuses sources. Le choix de la méthode de production changera selon la disponibilité des ressources, la quantité exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économique et écologique satisfaisante.

Selon le mode de production utilisé, il est possible de l'obtenir sans production de gaz à effet de serre, ce qui permet de réaliser une chaîne d'approvisionnement en énergie propre. Dans ce cadre, la production de l'hydrogène à partir des sources renouvelables stimule la curiosité des chercheurs. La figure I.2 montre les méthodes de production de l'hydrogène à partir des sources d'énergie renouvelable, nucléaire (secondaire) ou fossile (primaire).

Actuellement, l'hydrogène est obtenu principalement (*e.g.* 96%) à partir d'hydrocarbures et plus particulièrement à partir du gaz naturel, par l'intermédiaire du gaz de synthèse (un mélange d'H₂ et de CO). Les technologies dominantes sont exposées ci-après.

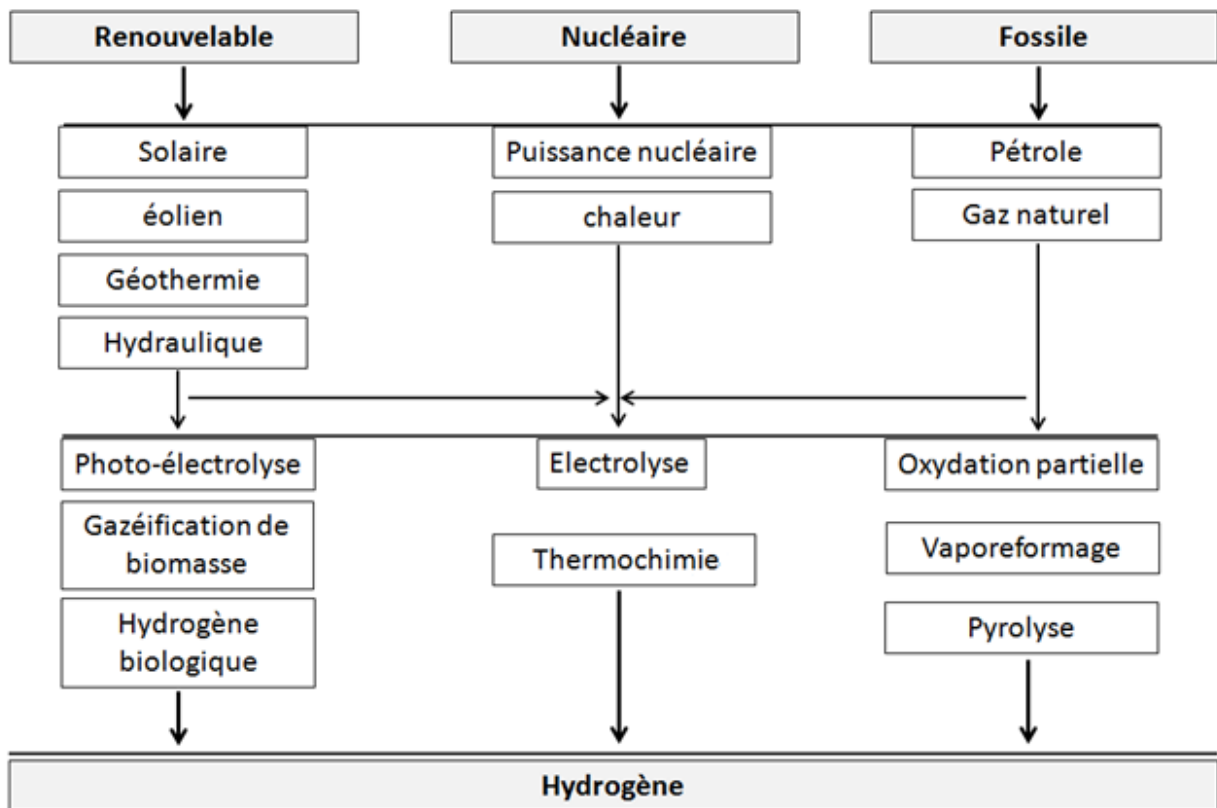
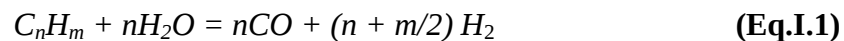


Figure I.2.Méthodes de production de l'hydrogène à partir de différentes sources d'énergie

I.5.a. Le vaporeformage

Le principe est de porter à haute température (850-950°C) et sous pression modérée (20-30 bars) un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau [9-10] en présence d'un catalyseur [11] (en général du nickel) pour déclencher la réaction endothermique suivante :



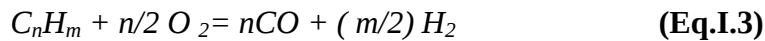
Le monoxyde de carbone est soumis à un traitement à la vapeur d'eau selon la réaction :



La réaction de vaporeformage est coûteuse à mettre en œuvre car elle est fortement endothermique et demande par conséquent un apport d'énergie important.

I.5.b. Le reformage par oxydation partielle

Une autre méthode utilisée pour obtenir de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures est l'oxydation partielle [12 – 13]. Le principe est de porter à haute température (entre 1200 et 1500°C) et sous une pression comprise entre 20 et 90 bars, un mélange de gaz naturels (ou d'hydrocarbures) et d'air (Eq.1.3).



Cette réaction, exothermique, peut également être réalisée à plus basse température (850 °C) en présence d'un catalyseur si le taux de soufre de l'hydrocarbure n'est pas trop élevé. Le traitement du monoxyde de carbone se fait d'une manière identique à celle décrite dans l'Eq.1.2.

Actuellement, l'hydrogène est principalement produit à partir d'hydrocarbures par les deux procédés décrits précédemment. Cependant, ils produisent de l'hydrogène avec une concentration en impuretés trop élevée pour une application directe dans les piles à combustible.

I.5.c. Électrolyse de l'eau

Nous avons vu précédemment que 96% de l'hydrogène produit à l'heure actuelle l'est à partir d'hydrocarbures. Les 4% restant le sont par électrolyse de l'eau, dont voici la réaction :



La production d'hydrogène à partir d'eau attire l'attention car cette dernière est un composé chimique présent en très grande quantité sur terre (72% de la surface de la Terre est recouverte d'eau). L'électrolyse est un phénomène électrochimique déterminé par la circulation d'un courant électrique à travers un électrolyte. L'électrolyse de l'eau consiste à décomposer l'eau en dihydrogène et oxygène lors d'une réaction d'oxydo-réduction [14].

Les deux réactions électrochimiques ont lieu séparément sur les deux électrodes. A la cathode, il se produit la réduction de l'eau suivant l'équation Eq.I.5 et à l'anode les ions hydroxydes sont oxydés selon l'équation Eq.I.6 :



Les électrons intervenants dans les réactions sont apportés par le circuit électrique. Le schéma classique d'une cellule d'électrolyse est représenté sur la figure I.3.a.

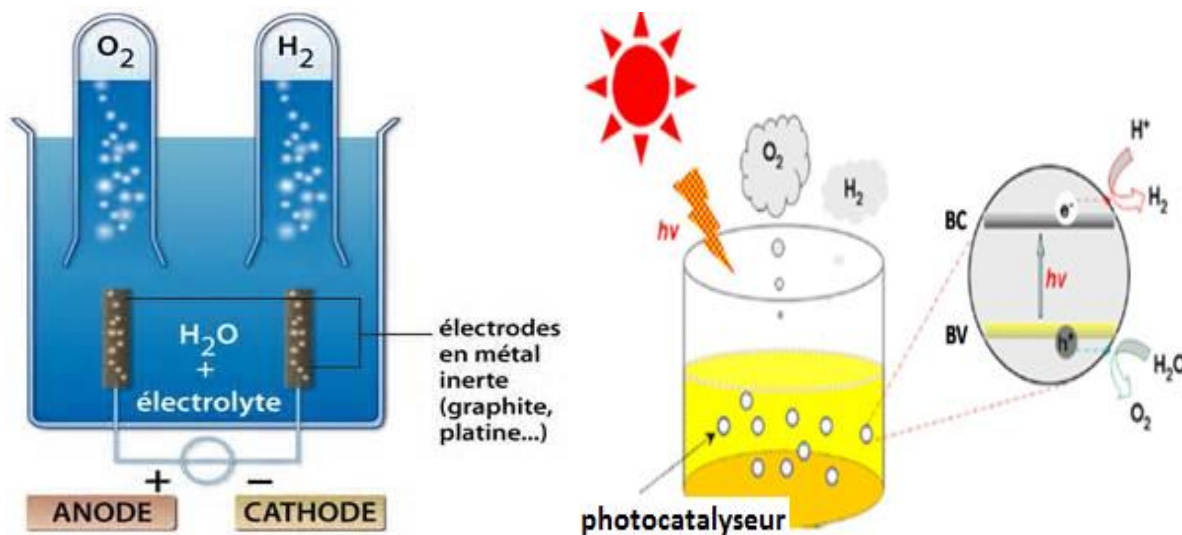


Figure I.3.a- Cellule d'électrolyse de l'eau et b- Schéma de principe de la photo-électrolyse [5]

Le coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages évidents sur le plan environnemental et économique.

I.5.d. Photoélectrolyse

La photoélectrolyse consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité [15]. En présence d'un catalyseur [16 - 17], la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire (I.3.b). Parmi les photocatalyseurs les plus connus, il y a le dioxyde de titane TiO_2 [16]. Le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbée par le catalyseur.

I.5.e. Production à partir de la biomasse

On désignera ici par « biomasse » l'ensemble des matières organiques des organismes vivants des divers écosystèmes et des produits qui en dérivent, comme le bois, la paille, la bagasse, les

bois de rebut, etc...La spécificité de la production d'hydrogène à partir de la biomasse réside dans la phase de préparation avant le vaporeformage, appelée aussi gazéification [18].

Au cours de la gazéification, il y a production de gaz (CO , CO_2 , CH_4 , NO_x , SO_2) mais aussi de condensables (eau, acide acétique, acide formique, acétone, méthanol, acétate de méthyle, phénol, créosote), de goudrons, de carbone et de sels minéraux [19]. Ces composés sont nocifs pour le procédé de vaporeformage ou d'oxydation partielle permettant de convertir la phase gazeuse en gaz de synthèse.

I.6. Utilisation du dihydrogène

L'hydrogène comme vecteur énergétique peut être utilisé pour de nombreuses applications. Certaines sont actuellement développées industriellement alors que d'autres sont encore à l'état de prototype. L'utilisation de l'hydrogène peut concerner aussi bien le transport de toute sorte, que les besoins domestiques en chaleur et en électricité. Ainsi, certains parlent à ce sujet d'une éventuelle « civilisation de l'hydrogène ». Quelques exemples d'applications sont présentés ci-après.

I.6.a. Principales utilisations actuelles

Le raffinage du pétrole est le premier consommateur d'hydrogène [20, 21]. Il est utilisé dans différents procédés:

- Hydrodésulfuration : le soufre est éliminé sous forme de sulfure d'hydrogène après traitement catalytique en présence d'hydrogène.
- Hydrogénation des hydrocarbures insaturés.
- Hydrocraquage : conversion des hydrocarbures lourds en d'autres plus légers.

L'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosh).

I.6.b. Utilisations futures

L'hydrogène pourrait être aussi consommé à des fins énergétiques. Il peut par exemple être utilisé directement dans les moteurs à combustion interne. De même, il peut être utilisé de manière indirecte pour fournir de l'énergie *via* une pile à combustible.

I.6.b.i. Moteur à combustion interne

Les moteurs traditionnels (essence) peuvent fonctionner à l'hydrogène en faisant quelques modifications (renforcement de certaines pièces, contrôle fin de l'injection, ...) [22]. Le rendement énergétique peut être plus élevé que celui des moteurs thermiques classiques. De plus, la combustion de l'hydrogène produit seulement de la vapeur d'eau et les émissions polluantes se limitent aux oxydes d'azote et sont en faible quantité [23]. L'utilisation de l'hydrogène n'est pas limitée au transport routier. La locomotive à moteur thermique à hydrogène serait une bonne alternative aux trains actuels (diesel ou électrique). En effet, il serait relativement simple d'ajouter un wagon citerne d'hydrogène derrière la motrice...

I.6.b. ii. Piles à combustible

L'hydrogène peut également servir à alimenter une pile à combustible « stationnaire » ou « mobile ». Les piles à combustible « mobiles » sont utilisées dans les voitures à hydrogène. Dans ce domaine, de nombreux prototypes ont vu le jour [24]. La pile stationnaire permet de produire de l'énergie pour alimenter en électricité et en eau chaude sanitaire des maisons et des bâtiments. L'intérêt dans ce cas est de pouvoir s'affranchir d'un réseau de distribution très coûteux dans les endroits isolés.

La figure I.4 montre la croissance annuelle mondiale entre 2008 et 2012 du nombre de piles à combustible et de la puissance délivrée [25]. Aux Etats Unis, l'emploi des piles à combustible a cru en moyenne de 10,3 %/an entre 2003 et 2010 [25]. Les industriels des piles à combustible, aux Etats Unis, Japon, Corée du Sud et Canada prévoient d'atteindre 19,2 billion USD en 2020 [26].

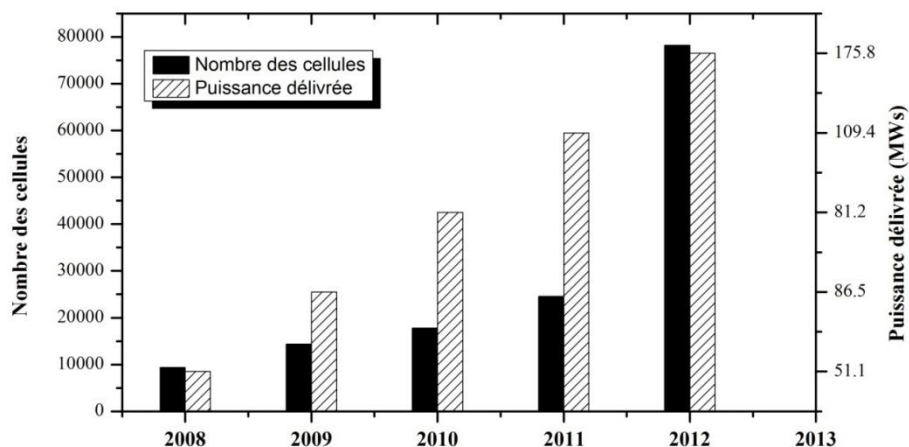


Figure I.4. Evolution mondiale de l'emploi des piles à combustible

I.7. Qualité de l'hydrogène

L'hydrogène, comme vecteur d'énergie est actuellement essentiellement utilisé dans les piles à combustible. Cependant, il n'existe à ce jour aucune qualité d'hydrogène définie pour ses applications. C'est pourquoi une coopération internationale est en cours pour établir une norme de la qualité de l'hydrogène comme combustible pour les applications mobile ou stationnaire.

Quelques impuretés dans les gaz réactifs des piles à combustible ainsi que leurs concentrations maximales retenues dans le ISO [27] sont présentées dans le Tableau I.2.

Composés	Concentration maximale ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Eau (H_2O)	5
Oxygène (O_2)	5
Hélium (He)	300
Azote (N_2)	100
Dioxyde de carbone (CO_2)	2
Monoxyde de carbone (CO)	0,2
Composés soufrés	0,004

Tableau I.2. Concentrations limites des impuretés dans l'hydrogène pour une utilisation dans une pile à combustible

Dans ce tableau, un abus de langage est fait en nommant les valeurs maximales des concentrations alors qu'il s'agit de fractions molaires. Les impuretés inertes (He, N_2 , Ar)

n'impactent pas le catalyseur mais peuvent être problématiques pour la mesure des débits. La teneur limite en CO est en fait un compromis entre son impact sur les performances de la pile et le coût de production de l'hydrogène [28]. Les composés soufrés sont connus pour avoir un impact fort et irréversible, leur concentration maximale est donc fixée très basse pour limiter l'impact sur les performances électriques de la pile à combustible [29 - 30].

I.8. Stockage de l'hydrogène

La densité de l'hydrogène gazeux est très faible ($0,09 \text{ kg/m}^3$ à 273 K). Si on estime les besoins pour un véhicule à 4 kg d'hydrogène pour une autonomie de 400 km , le volume occupé à pression atmosphérique et à température ambiante atteint 45 m^3 (i.e. 45000 L !). Le stockage de l'hydrogène de manière condensée est donc impératif. Il peut être stocké selon trois modes qui diffèrent notamment par leurs densités volumiques et gravimétriques.

Le stockage sous pression : L'hydrogène est stocké sous des pressions de 200 à 700 bars . Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène). Les réservoirs doivent pouvoir résister à la corrosion et aux sollicitations mécaniques [31 - 32]. Ce mode de stockage est toutefois relativement bien maîtrisé. Une densité de 40 kg/m^3 est atteinte à 700 bars (figure I.5).

Le stockage sous forme liquide : L'hydrogène se liquéfie sous 1 atm à -253°C . Cet hydrogène cryogénique, appelé simplement hydrogène liquide (LH_2), a une densité de $71,1 \text{ kg/m}^3$ (figure I.5) à son point d'ébullition (-253°C). Cependant, il est important de signaler que 20 à 30% de l'énergie de combustion est nécessaire pour la liquéfaction. Un autre inconvénient majeur est la perte par ébullition (phénomène de « boil-off » durant les périodes de non utilisation) [33 - 34].

Le stockage solide : L'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages pour former des hydrures métalliques, créant ainsi un réservoir de stockage solide à basse pression [35 - 36], technique qui est déjà connue et utilisée.

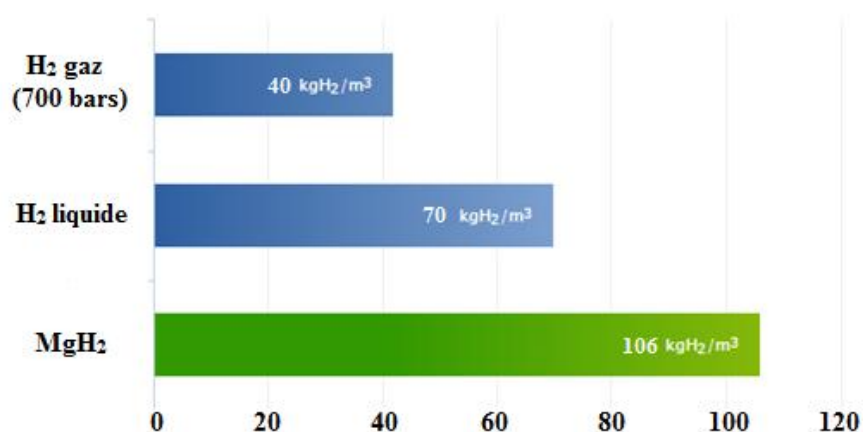


Figure I.5. Densité volumique de l'hydrogène des différents modes de stockage.

La densité volumique varie en fonction des alliages (de 100 à 200 kg/m³) mais est toujours supérieure à celle obtenue en stockage liquide ou comprimé. Le stockage par adsorption (charbon actif, MOF, MIL, ...) ne sera pas discuté dans cette thèse (les capacités volumiques sont beaucoup plus faibles mais, dans le cas des charbons actifs, le coût est très attractif).

En principe, le stockage sous forme solide de l'hydrogène a de nombreux avantages par rapport au stockage liquide ou gazeux surtout au niveau sécuritaire et capacité de stockage.

I.9. Civilisation de l'hydrogène décarboné

Actuellement, le reformage du gaz naturel (CH₄) par de la vapeur d'eau surchauffée est la méthode la plus utilisée pour produire de l'hydrogène, mais elle accuse un bilan carbone déplorable (10 kg de CO₂ émis dans l'atmosphère pour 1 kg d'hydrogène produit). Le marché de l'hydrogène est amené à croître fortement avec l'émergence de nouveaux marchés : la mobilité hydrogène (véhicules à hydrogène) et le stockage d'énergie [37]. Pour parvenir à la civilisation de l'hydrogène décarboné (zéro carbone), il faut résoudre le problème de l'empreinte carbonique liée à sa production. La solution consiste à produire l'hydrogène de façon pérenne et durable sans émission de CO₂ en utilisant les énergies propres [38]. Nous présentons ci-après deux exemples d'application.

I.9.a. Société McPhy Energy [39]

La société "McPhy Energy" met en valeur l'hydrogène "vert", issu de l'électrolyse de l'eau (figure I.6). Sa stratégie "Power To Gas" est une solution pour éviter la perte fatale d'électricité. Le concept du Power To Gas consiste à utiliser le réseau de distribution existant du gaz naturel pour stocker l'électricité fatale et la déplacer vers un autre point d'utilisation par l'intermédiaire de l'hydrogène vert produit par électrolyse. Dans le cas d'une production éolienne, McPhy Energy parle par exemple d'une autre stratégie "faire souffler le vent dans le réseau de gaz naturel". Cet hydrogène vert sert alors de vecteur énergétique, et peut alors avoir plusieurs applications (figure I.6):

- être utilisé *via* les centrales à gaz pour générer de l'électricité.
- être injecté directement dans le réseau de gaz naturel, dans une limite de 20 %.
- être combiné avec du CO₂, pour donner du méthane (CH₄) et de l'eau (principe de la méthanation). Ce méthane renouvelable synthétique peut alors être injecté dans le réseau de gaz naturel de façon très simple et sans limite.
- être utilisé pour la mobilité dans tous les véhicules roulant aujourd'hui au GNV (Gaz Naturel pour Véhicules), qui peuvent alors circuler à l'Hythane© (mélange de 80 % de CH₄ et 20 % d'hydrogène vert).

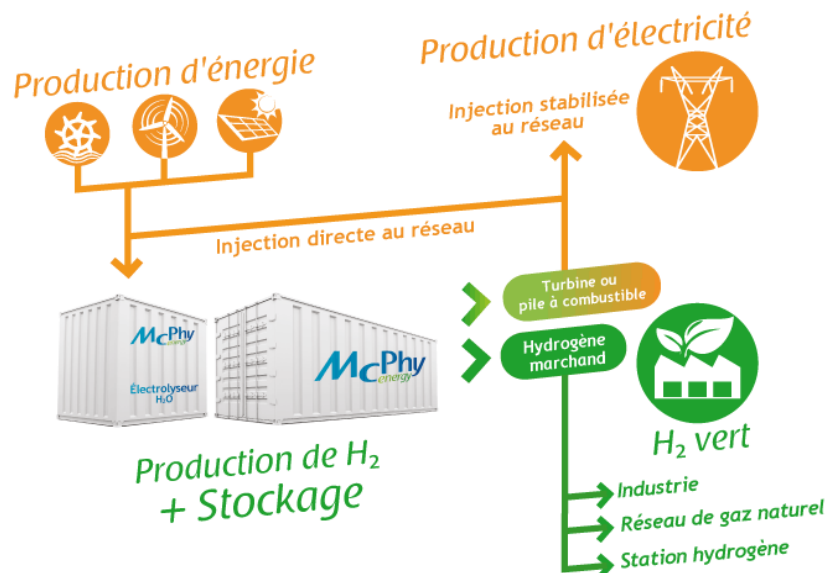


Figure I.6. L'hydrogène vert selon la stratégie de la société McPhy

I.9.b. le vélo "Alter BIKE" de La poste [40]

Alter Bike (figure I.7) est le premier vélo à assistance électrique à rouler avec une pile à combustible. Le vélo, dont le prototype avait été présenté en mai 2013 à Nice, est commercialisé par **Cycleurope** – premier fabricant de vélo européen – qui fournit déjà en vélos La Poste et est utilisé par La Poste depuis fin 2014. Le fabricant a combiné aux batteries lithium-ion qui équipent ses vélos à assistance électrique, une pile à combustible (PAC) développée par la société **Pragma Industries**.

Le réservoir d'hydrogène consiste en une cartouche (figure I.7) développée par la société **BIC** qui stocke 300 Wh d'énergie pour 500 grammes, soit une masse 4 à 5 fois inférieure à son équivalent dans une batterie lithium-ion. La pile à combustible est reliée au moteur du vélo pour le faire tourner quand peu de puissance est nécessaire « en cas d'accélération », et à la batterie lithium-ion pour la recharger.



Figure I.7. Le vélo " ALTER BIKE" et la cartouche de l'hydrogène

L'hydrogène n'est pas stocké directement, mais produit à la demande dans la cartouche. Du borohydrure de sodium (NaBH_4) réagit avec de l'eau pour former l'hydrogène lorsque la pile à combustible doit fournir de l'électricité. L'alimentation en hydrogène est ainsi plus sûre et gagne en compacité.

Partie II : Production de l'hydrogène par réaction d'hydrolyse

II. Introduction

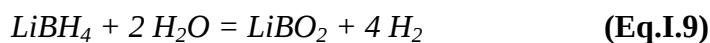
Cette deuxième partie porte sur la production d'hydrogène à partir de la réaction d'hydrolyse. L'hydrolyse des hydrures complexes tels que le borohydrure de lithium, de sodium (LiBH_4 et NaBH_4 respectivement) et d'aluminium sera discuté en premier temps. Dans un deuxième temps, on se focalisera sur la production d'hydrogène à partir de la réaction d'hydrolyse de matériaux à base de magnésium.

II.1. L'hydrolyse des hydrures complexes

Les hydrures complexes apparaissent comme une solution potentielle à la problématique du stockage de l'hydrogène. Aujourd'hui, le principal défi pour leur utilisation est de libérer le contenu en hydrogène stocké. L'hydrolyse est une méthode simple et efficace comme nous allons le voir ci dessous.

II.1.a. Hydrolyse de LiBH_4

Le borohydrure de lithium LiBH_4 est un bon candidat pour le stockage d'hydrogène (18% en masse). Ses conditions sévères (650°C sous 150 bars d' H_2) de synthèse et sa température de désorption élevée (470 °C) constituent les inconvénients majeurs à son utilisation [41]. En 1998, la production de l'hydrogène par hydrolyse de LiBH_4 a été étudiée par Aiello et *al.* [42]. Les réactions sont décrites par les équations suivantes :

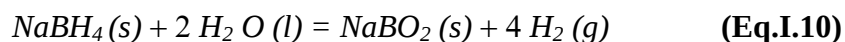


Le rendement de production d'hydrogène est augmenté en ajoutant un léger excès d'eau « $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBH}_4 = 0,3 - 2 \text{ mol/mol}$). Les densités gravimétrique et volumétrique en hydrogène atteignent leurs maximums pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBH}_4 = 1,3$ (*e.g.* 7,4 wt.% et 60 KgH_2/m^3). Le produit final est LiBO_2 pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBH}_4$ inférieur à 0,33 et LiOH quand ce même rapport est compris entre 0,33 et 2 [41]. Cependant, la réaction d'hydrolyse s'arrête rapidement à

cause de la formation d'une couche solide et imperméable. Pour améliorer la réaction d'hydrolyse, le dopage par des nanotubes de carbone (MWCNTs) « au-delà de 7 % en masse » par broyage mécanique est une bonne solution [43]. De même, la réaction d'hydrolyse catalysée par les nanoparticules de platine dispersées sur LiCoO₂ (Pt- LiCoO₂) permet de libérer la quantité d'hydrogène théorique [44].

II.1.b. Hydrolyse de NaBH₄

Le borohydrure de sodium (NaBH₄) a attiré beaucoup d'attention car, comme LiBH₄, il peut générer l'hydrogène par simple contact avec l'eau (hydrolyse) selon la réaction suivante:



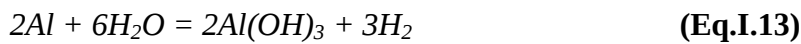
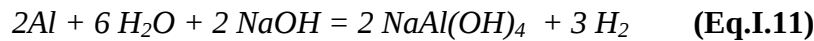
L'hydrolyse du borohydrure de sodium est toutefois trop lente pour répondre aux cahiers des charges définis pour les applications industrielles potentielles. C'est la raison pour laquelle la majorité des efforts de recherche s'est portée sur la synthèse de catalyseurs efficaces pour cette réaction. Parmi les méthodes de catalyse, on pourra citer :

Catalyse acide : La catalyse acide reste le mécanisme clef de l'hydrolyse catalysée de NaBH₄, permettant de déstabiliser NaBH₄ pour produire l'hydrogène [45]. Cependant, l'utilisation d'une grande quantité d'acide pour obtenir la cinétique souhaitée entraîne une diminution de la capacité de stockage à cause de la masse d'acide nécessaire.

Catalyse hétérogène : Ce modèle postule que l'hydrolyse de NaBH₄ catalysée par un métal est basée sur deux étapes principales : l'adsorption de BH₄⁻ à la surface du catalyseur et la réaction des espèces adsorbées avec l'agent d'hydrolyse H₂O. Les meilleures performances sont obtenues pour le composé Co_xB_y supporté sur mousse de Nickel ou de carbone [46, 47]. L'analyse chimique élémentaire des particules formées lors de l'hydrolyse révèle la présence de cobalt et de bore en proportion 1,99 pour 1, suggérant l'espèce Co₂B. D'autres catalyseurs tels que Fe_x-B_y ont également été étudiés [48].

II.2. Hydrolyse de l'aluminium

Plus récemment, la production d'hydrogène par hydrolyse de l'aluminium ou de ses alliages a été étudiée [49]. La poudre d'aluminium nanométrique montre une vitesse d'hydrolyse très rapide grâce à sa grande surface spécifique. Cependant, la difficulté de stocker une telle poudre limite fortement son utilisation (*e.g.* très sensible à l'humidité et à la chaleur). Pour cela, les chercheurs développent des matériaux massifs d'Al et de ses alliages ayant de bonnes cinétiques d'hydrolyse [50 -52]. Les réactions d'hydrolyse d'Al sont décrites ainsi :



L'hydroxyde de sodium consommé dans l'équation (I.11) est régénéré par décomposition de $NaAl(OH)_4$ dans l'équation (I.12). Par conséquent, seuls l'eau et l'aluminium sont consommés pendant l'ensemble du processus. A titre d'exemple, 1 kg d'aluminium peut générer environ 0,11 kg d'Hydrogène soit l'équivalent de 1370 litre à 25 °C et sous 1 atmosphère.

L'alliage par fusion de l'Al avec d'autres métaux (*i.e.* Cu, Fe, In) améliore sa cinétique d'hydrolyse. Par exemple dans le cas des alliages Al-Cu (figure I.8), la phase d'Al se comporte comme une anode alors que la phase Al_2Cu joue le rôle de cathode. Cette interaction électrochimique (entre l'Al et la phase d'intermétallique) conduit à la formation de microcellules galvaniques qui accélèrent la réaction de corrosion et ainsi la réaction d'hydrolyse. La vitesse moyenne de la génération d'hydrogène est de $2,8 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ en utilisant l'aluminium pur, et elle augmente jusqu'à 9,8, 11,4 et 12,5 en ajoutant 2, 3 et 5 % en masse de Cu respectivement [52].

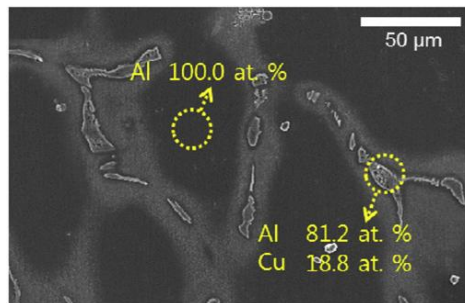
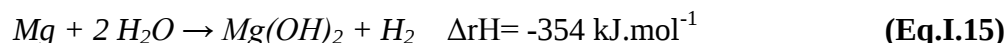


Figure I.8. Cliché MEB d'un alliage Al + 5 % massique de Cu

II.3. Production à partir du magnésium ou de son hydrure

Le magnésium est très intéressant pour la production de l'hydrogène en raison de son abondance. C'est le 7^{ème} élément le plus abondant sur terre notamment sous forme de carbonates ou de chlorures. De plus, son coût est très faible (2,1€/Kg). D'autre part, il a une grande capacité massique de stockage de l'hydrogène (7,6 %) sous forme d'hydrure de magnésium (MgH₂). Cet hydrure possède la plus grande densité énergétique (9 MJ / kg Mg) de tous les hydrures et une capacité volumique (108 kg/m³) supérieure à celle de l'hydrogène liquide (71 kg/m³) [53]. Il est tout de même important de noter que c'est une des capacités volumiques les plus faibles parmi tous les hydrures.

L'hydrogène pur peut être obtenu par la réaction du magnésium (Mg) ou de son hydrure (MgH₂) avec l'eau selon les réactions suivantes:



Le rendement massique en hydrogène de la réaction d'hydrolyse de MgH₂ est de 6,4% lorsque la quantité d'eau est prise en compte dans le calcul et 15,2% si elle ne l'y est pas prise en compte. En outre, cette réaction présente l'avantage de produire l'hydroxyde de magnésium solide (Mg(OH)₂), qui n'est pas nocif. Dans le cas du Mg métallique, le rendement massique en hydrogène est de 3,3% (en prenant en compte l'eau) et 8,2% (sans l'eau).

L'évolution des travaux scientifiques publiés dans la littérature entre 2000 et 2015 sur la production de l'hydrogène à partir de la réaction d'hydrolyse de Mg et son hydrure est illustrée dans la figure I.9. Il est clair que le magnésium utilisé pour produire de l'hydrogène par hydrolyse suscite un regain d'intérêt dans les dernières années. Cependant, cette réaction d'hydrolyse est rapidement interrompue en raison de la formation d'une couche de passivation d'hydroxyde de magnésium à la surface du magnésium ou de son hydrure.

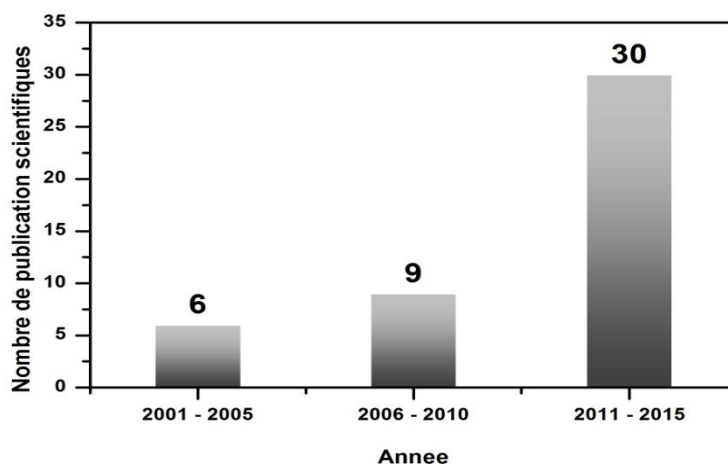


Figure I.9. Evolution du nombre de publications scientifiques sur la réaction d'hydrolyse de Mg entre 2000 et 2015 (jusqu'à février 2015)

Pour surmonter ce problème, plusieurs méthodes ont été proposées : (i) l'augmentation de la température de l'eau est une solution pratique pour augmenter le taux d'hydrolyse de Mg-H (Mg et /ou MgH_2) ; (ii) l'ajout de certains additifs, tel que des agents tampons et des échangeurs d'ions lors de l'hydrolyse retarde la formation de la couche de passivation ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ; enfin (iii) le broyage mécanique et l'ajout de dopants sont efficaces dans l'exfoliation de la couche d'hydroxyde puisque ceci aide à la création de nombreux défauts en surface.

II.3.a. Effet du broyage mécanique

La diminution de la taille des particules causée par le broyage conduit à une amélioration du rendement de la réaction. Ceci est attribuable à l'augmentation de la surface de contact entre la poudre et l'eau [54]. Le rendement de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 après 30 min augmente de 8% pour l'hydruire non broyé à 33% pour le produit broyé 3 h mais n'est plus que 24% pour celui broyé 5 h [55]. La diminution du rendement après un long temps de broyage s'explique par (i) le phénomène de soudure (qui va diminuer la surface réactionnelle) et (ii) l'oxydation de la poudre en surface [55, 56].

En revanche, le broyage du magnésium pur n'affecte pas la cinétique d'hydrolyse dans l'eau pure car la surface spécifique reste presque invariable, contrairement à ce qui se produit pour l'hydruire (qui est fragile) [56, 57]. Enfin, la création des défauts, induits par le broyage est reportée comme ayant un rôle positif pour l'exfoliation de la couche d'hydroxyde.

II.3.b. Effet des additifs

L'ajout de certains additifs améliore les performances de la réaction d'hydrolyse du magnésium. Par exemple, Huot et *al* [57, 58], ont montré une conversion de 75% après 30 minutes de réaction pour le mélange $\text{MgH}_2/20\%$ at. Ca ce qui reflète une amélioration importante de la quantité d' H_2 libérée par rapport à MgH_2 broyé seul.

De même, de nombreux sels (NaCl , LiCl , KCl , MgCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3) améliorent de façon significative la cinétique et le rendement de la réaction d'hydrolyse quand ils sont ajoutés lors du broyage [59]. La présence de ces chlorures peut empêcher le processus de soudage à froid et produire plus de défauts et de surface "fraîche", ce qui améliore la cinétique d'hydrolyse. Par exemple, le mélange $\text{Mg}-10\%$ FeCl_3 donne un rendement d'hydrolyse de 98% en 2 min [60]. Au cours du processus de broyage, une forme métallique M_0 est formée par une réaction de remplacement entre Mg et les chlorures. La présence de Mg avec d'autres éléments métalliques en milieu alcalin (lors de l'hydrolyse) conduit à la création d'une interaction électrochimique (cellule galvanique) entre eux [61-63]. Cette interaction joue un rôle important dans l'amélioration de la réaction d'hydrolyse.

II.3.c. Effet du milieu réactionnel

L'hydrolyse en présence d'un sel, augmente significativement la vitesse et le rendement de la réaction. Grosjean et *al* [56] ont montré que la réaction d'hydrolyse du mélange $\text{Mg}/10\%$ at. Ni est complète en présence des ions chlorures dans le milieu réactionnel (solution salée). L'augmentation du rendement de conversion de Mg en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans une solution de chlorure est associée à la déstabilisation de la couche de passivation de l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) par les ions chlorures [64,65]. Les ions Cl^- se substituent aux ions OH^- pour former MgCl_2 . Ce sel est plus soluble dans l'eau que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ce qui conduit à une destruction localisée de la couche de passivation.

En outre, la performance de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 est améliorée en diminuant le pH du milieu réactionnel (*i.e.* en augmentant la concentration d'acide) [55, 66]. A $\text{pH}=1$ la réaction d'hydrolyse est complète avec une cinétique très rapide (un rendement de 100% est atteint après seulement 100 s). Complément à la réaction de substitution déjà décrite ci-dessus, les protons générés par l'acide neutralisent le milieu en réagissant avec les ions hydroxydes.

II.3.d. Effet de la température

L'élévation de la température due à l'exothermicité de la réaction d'hydrolyse peut avoir un effet positif sur la cinétique de production de l'hydrogène [59]. De même, l'augmentation de la température du milieu réactionnel (*i.e.* extérieur) améliore la cinétique de la réaction d'hydrolyse [55]. Cela est dû à l'augmentation de la solubilité de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau en fonction de la température. De plus, l'augmentation de l'énergie cinétique et de l'énergie vibrationnelle de l'eau chaude, aident à casser la couche de $Mg(OH)_2$ formée avant qu'elle ne devienne très épaisse et incassable, ce qui permet à la réaction de perdurer.

II.3.e. Effet des ultrasons

La technique des ultrasons, qui est largement appliquée pour l'activation de certains processus physiques, l'accélération d'une réaction chimique, l'émulsification ou le dégazage [67] peut aussi avoir un effet positif sur la réaction d'hydrolyse, en déstabilisant et minimisant la formation de la couche de $Mg(OH)_2$. Shun Hiroi et *al.*[68] ont montré qu'une fréquence d'ultrasons de 28 kHz donne les meilleurs résultats en terme de cinétique d'hydrolyse avec des nanofibres de MgH_2 .

Les ultrasons n'affectent pas la cinétique de la réaction mais seulement le rendement (*i.e.* la quantité maximale d'hydrogène libéré) [55]. Ceci peut être expliqué par la destruction de la couche de passivation de $Mg(OH)_2$ par les ultrasons ce qui permet à une plus grande quantité de MgH_2 de réagir avec l'eau. En outre, les ultrasons peuvent casser les agglomérats de MgH_2 et donc augmenter la surface de réaction conduisant ainsi également à une augmentation de la quantité de gaz dégagé.

II.4. Production par hydrolyse des déchets d'alliages de magnésium

Actuellement, les déchets des alliages de magnésium de classe 1 et 2 (*i.e.* haute pureté) sont uniquement recyclés en lingot secondaire. Plus de la moitié des déchets de Mg de classe 3 à 8 (*i.e.* haute impureté) ne peut pas être traitée en raison de critère économique. Récemment, il a été montré que l'hydrogène peut être généré par réaction d'hydrolyse de ces alliages (de classe 1 à 8) dans une solution aqueuse de NaCl à 3,5 % en masse. Un filet de titane revêtu par du platine (nommé Ti-Pt) [69 - 71] ainsi qu'un acier inoxydable 304 [71] sont utilisés pour catalyser la

réaction. L'énergie consommée (7,2 à 14,2 MJ / kg) pour recycler les déchets d'alliage de Mg en lingot secondaire (figure I.10) est supérieure à celle (*i.e.* pour l'insertion du catalyseur) nécessaire pour produire l'hydrogène à partir de ces déchets (3,9 MJ / kg) [71]. Cette solution est donc économiquement viable.

L'acide citrique peut aussi jouer un rôle important dans l'amélioration du rendement et de la cinétique de la réaction d'hydrolyse [72, 73]. Ainsi, l'eau de mer fraîche à laquelle on ajoute de l'acide citrique peut être rechargée dans le réacteur pour s'assurer que le magnésium réagisse complètement. Étant donné que l'acide citrique améliore nettement le rendement et la vitesse de production d'H₂, aucun catalyseur n'est alors nécessaire.

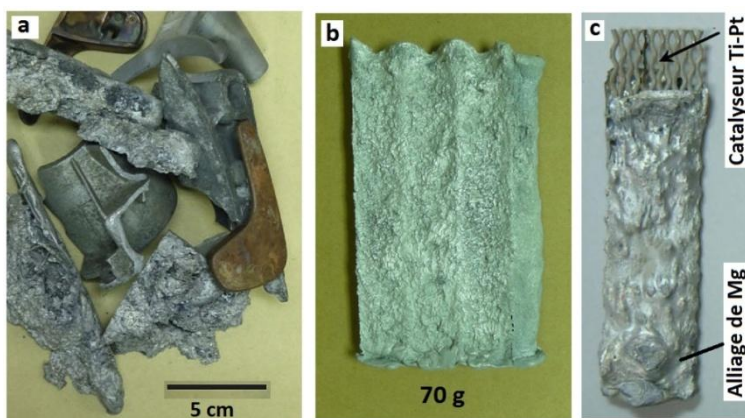
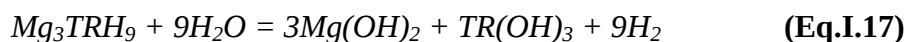
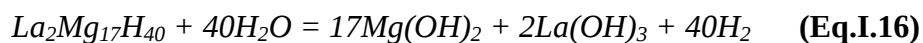


Figure I.10. a- Déchets d'alliage de Mg, b- Déchet d'alliage de Mg recyclé pour la production d'hydrogène et c- couple alliage recyclé/Ti-Pt [71]

II.5. Hydrolyse des intermétalliques à base de Mg "Mg₃TR"

Les intermétalliques à base de magnésium Mg – TR (TR = Terre Rare) sont identifiés comme des matériaux d'hydrolyse (Eq. I.16 et I.17) peu coûteux et efficaces [74 - 82]. Deux systèmes sont principalement mis en évidence : La₂Mg₁₇ et Mg₃TR (TR = La, Ce, Pr et Nd).



Les composés les plus riches en terre rare (*i.e.* Mg₃TR) ont une meilleure réactivité avec l'eau que ceux riches en Mg (*i.e.* La₂Mg₁₇). Par exemple, dans le cas de Mg₃La, l'hydrolyse génère 80

% de la quantité d'hydrogène contenue dans l'hydruire après seulement 12 min alors que 60 min sont nécessaires pour obtenir le même rendement pour $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$. La vitesse d'hydrolyse et le rendement sont alors contrôlés en ajustant le rapport de TR (LaH_3)/Mg MgH_2 . L'hydruire de terre rare est considéré comme un catalyseur de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 .

Parmi tous les hydrures étudiés, l'hydruire H- Mg_3Mm affiche la cinétique d'hydrolyse la plus grande (tableau I.3). Les auteurs attribuent cela à l'existence de plusieurs espèces catalytiques telles que LaH_3 , CeH_3 , PrH_3 et Nd_2H_5 .

Hydrures	Rendement après 10 min (mL/g)
H- Mg_3Mm	784
H- Mg_3La	653
H- Mg_3Ce	705
H- Mg_3Pr	699
H- Mg_3Nd	581

Tableau I.3. Production d'hydrogène à partir des hydrures H- Mg_3TR

II.6. Production par cycles thermochimiques de Mg-Cl

Le cyclage thermochimique du chlorure de magnésium Mg-Cl constitue un nouveau procédé pour produire l'hydrogène. Ce processus peut être exécuté à 500 °C, ce qui convient pour le couplage à des réacteurs nucléaires qui fonctionnent à faible température. C'est un procédé hybride en trois étapes utilisant de la chaleur, de l'électricité et de l'eau [83-85]. Il se compose de trois réactions : deux thermochimiques (hydrolyse et chloration) et une électrochimique (électrolyse). Les économies d'énergie estimées pour ce procédé par rapport à l'électrolyse de l'eau sont de l'ordre de 15%. Une représentation simplifiée du cycle est présentée en figure I.11. Lors de l'étape d'hydrolyse, MgCl_2 et l'eau réagissent à 450 - 550 °C pour libérer le gaz de HCl et MgO. L'étape électrochimique permet de décomposer le chlorure d'hydrogène aqueux ou anhydre en H_2 et Cl_2 à 70 - 90 °C. Enfin, l'oxyde de magnésium et le chlore produits lors de

l'étape d'hydrolyse et électrochimique respectivement réagissent ensemble pour produire le dioxygène (O_2) et le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) lors de l'étape de chloration.

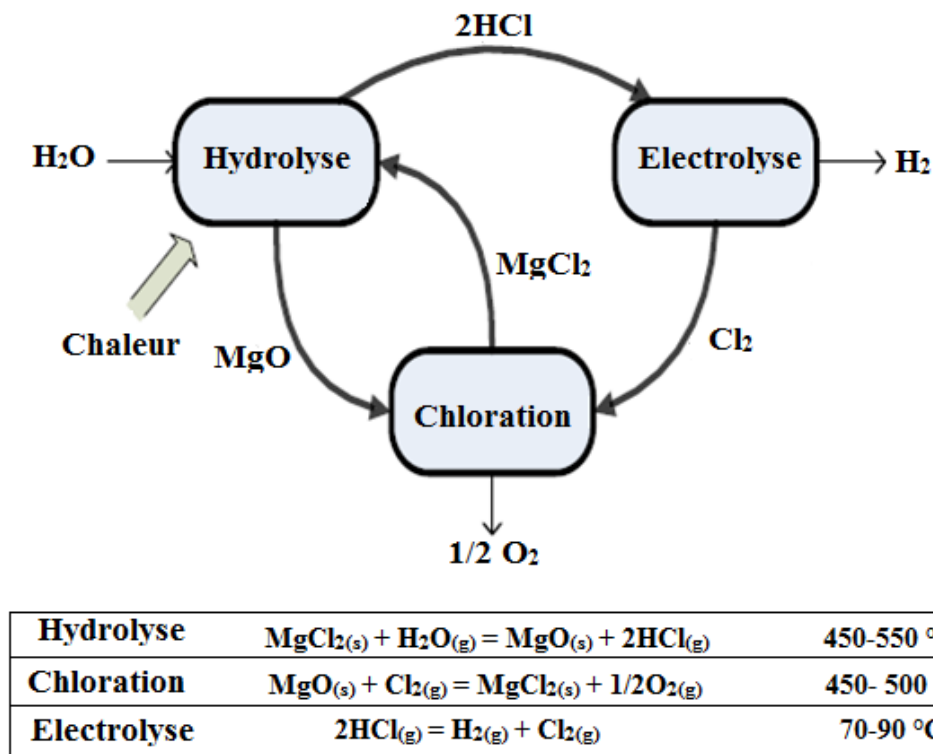


Figure I.11. Représentation schématique des cycles thermochimiques de Mg-Cl [85]

II.7. Que faire du produit de la réaction d'hydrolyse ?

L'**hydroxyde de magnésium** ($Mg(OH)_2$) constitue le seul produit solide de la réaction d'hydrolyse du magnésium. Ce composé inorganique se présente sous la forme d'une poudre pratiquement insoluble dans l'eau. L'hydroxyde de magnésium est utilisé à faible dose comme antiacide pour neutraliser l'acidité stomacale (inhibiteur de protons) [86]. Mais, ceci nécessite un produit ultra pur.

Récemment, l'hydroxyde de magnésium a reçu un intérêt croissant comme retardateur de flamme sans halogène pour les polymères [87, 88, 89]. Au contraire des retardateurs de flamme halogénés (de brome ou de chlore [90]) utilisés actuellement, $Mg(OH)_2$ est non polluant (environmentally friendly, pas de libération d'halogénures d'hydrogène toxiques lors de sa combustion) et évite les problèmes de corrosion (liés aux halogénures). L'habilité de la

décomposition thermique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en oxyde de magnésium (MgO) et en vapeur d'eau constitue l'idée clé dans le développement des composites polymères- $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La figure I.12 montre les photos des échantillons brûlés de PA6/PP – MH « PolyAmide 6/PolyPropylène - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ». La formation de MgO lors de la combustion permet de protéger le matériau contre la chaleur et empêche la libération des composés organiques volatils inflammables dans la phase gazeuse. De plus, la vapeur d'eau générée contribue aussi positivement en diluant le carburant. La chaleur absorbée par la décomposition endothermique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ réduit l'énergie thermique disponible pour dégrader le polymère ce qui contribue également à retarder le temps d'inflammation.

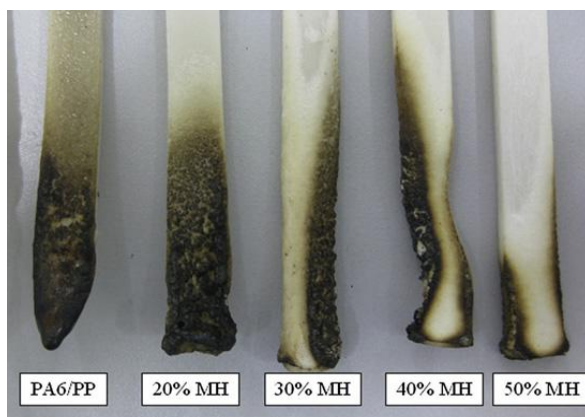


Figure I.12. Echantillons brûlés de PA6/PP – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour divers pourcentages massiques de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [87]

Partie III : Production d'hydrogène assistée par micro-ondes

III. Introduction

Cette partie est consacrée à l'application des irradiations micro-ondes en se focalisant sur le domaine du stockage de l'hydrogène. Dans un premier temps, des rappels sur le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures seront proposés. Le chauffage par micro-ondes de ces hydrures ainsi que leur déshydrogénation sous l'effet des irradiations seront traités dans un second temps. Enfin, quelques applications plus exotiques des micro-ondes seront signalées en fin de ce chapitre.

III.1. Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures

Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures permet de s'affranchir des principaux inconvénients rencontrés avec le stockage sous pression ou liquide. **Ce mode de stockage améliore considérablement la sécurité.** La société McPhy [91] a commercialisé une pastille (ou galette) de MgH_2 contenant 600 litres d'hydrogène (figure I.13.a). Cette pastille ne prend pas feu, et n'explose pas quand elle est soumise à une chaleur intense (chalumeau) pendant 5 minutes (figure I.13.b). Cela prouve la sécurité liée à ce mode de stockage.

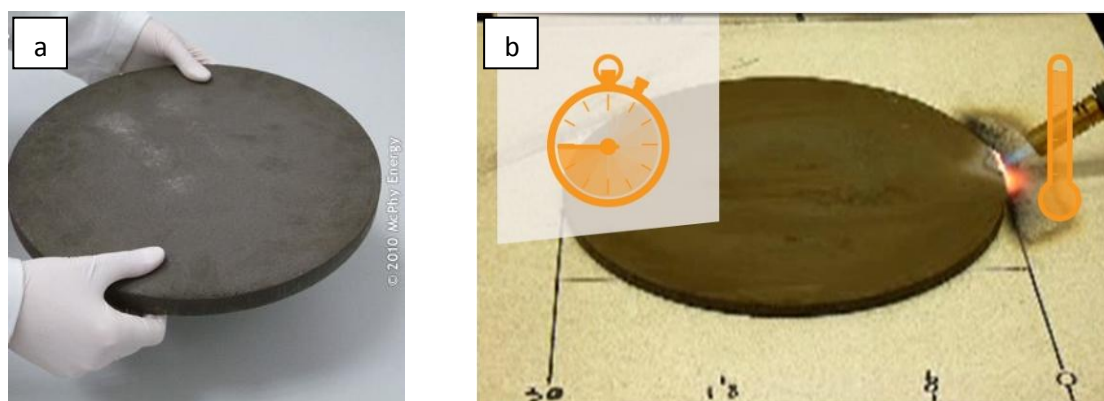


Figure I.13. Pastille (ou galette) de MgH_2 développée par McPhy avant (a) et après soumission au chalumeau pendant 5 minutes (b)

Afin de valider cette technologie, cette société a réalisé, fin 2011, des "petits" stockages d'hydrogène de 4 Kg. Vers fin 2012, ce sont des stockages de 25 et 100 kgs qu'elle proposait. Cependant, les températures de décomposition de ces hydrures sont trop élevées et la cinétique

de déshydrogénation est lente [92, 93]. Ces deux paramètres constituaient les principales limitations de ce mode de stockage pour des différentes applications. Par exemple, la libération de l'hydrogène contenu dans l'hydruire de magnésium pur (MgH_2) nécessite quelques heures à une température supérieure à 300°C [94].

Différentes stratégies ont été mises en place pour palier à ces inconvénients. La réduction de la taille des particules à l'échelle submicronique par plusieurs techniques, telles que le broyage mécanique [95, 96] et la réduction chimique [97], peut aider à la diminution de la température de décomposition et à l'amélioration de la cinétique. Ces nanoparticules sont toutefois généralement instables et ont tendance à s'agréger. En outre, beaucoup d'énergie est utilisée pour leur élaboration.

L'amélioration de la cinétique de déshydrogénation peut être obtenue par l'addition des catalyseurs ou des activateurs [98 – 105]. La société Mcphy a choisi d'ajouter des catalyseurs et/ou des activateurs afin d'améliorer les cinétiques de réaction. Les problèmes de température de réaction sont réduits d'un part par (i) l'utilisation des conducteurs thermiques mélangés au magnésium et d'autre part par (ii) l'utilisation des matériaux à changement de phase pour stocker/restituer la chaleur de réaction.

III.2. Déshydrogénation assistée par micro-ondes

Le chauffage micro-ondes pourrait être une solution efficace pour la désorption de l'hydrogène. Il est bien établi que les micro-ondes peuvent chauffer rapidement les matériaux avec une efficacité énergétique beaucoup plus élevée que le chauffage électrique classique. Cependant, il n'y a seulement que quelques travaux sur le chauffage des hydrures par micro-ondes.

III.2.a. Déshydrogénation de MgH_2 assistée par micro-ondes

La déshydrogénation de l'hydruire de magnésium sous l'effet des ondes électromagnétiques (chauffage micro-onde) est rarement étudiée. Seulement, deux études ont été trouvées dans la littérature. Cela peut être dû à la mauvaise absorption de ces ondes par cet hydruire. L'hydruire de magnésium est un mauvais conducteur électrique (il peut être considéré comme un matériau isolant électrique), d'où l'absence d'espèces chargées qui peuvent interagir avec le champ électromagnétique. Nakamori *et al.* [106] ont appliqué des irradiations micro-ondes sur une série

d'hydrures métalliques (LiH , NaH , MgH_2 , CaH_2 et TiH_2) et de complexes métalliques (LiBH_4 , NaBH_4 et KBH_4). Parmi ces hydrures, LiH et MgH_2 ne présentent aucune interaction et la température mesurée reste identique à celle du réacteur vide.

Quatre ans plus tard, Zhang et *al.* [107] ont conçu un réacteur spécifique en matériau composite (céramique en nid d'abeille revêtue par une couche de nickel nommée Ni-HCM) (figure I.14). Ce réacteur Ni-HCM peut être rapidement chauffé sous les irradiations micro-ondes. Il est toutefois important de noter que dans ce cas, le chauffage reste un chauffage indirect (comme le serait un chauffage électrique classique mais avec une montée en température très rapide). L'efficacité du chauffage par micro-ondes (capacité d'absorption des ondes électromagnétiques) de réacteur est étroitement liée à la présence de la couche métallique de nickel.

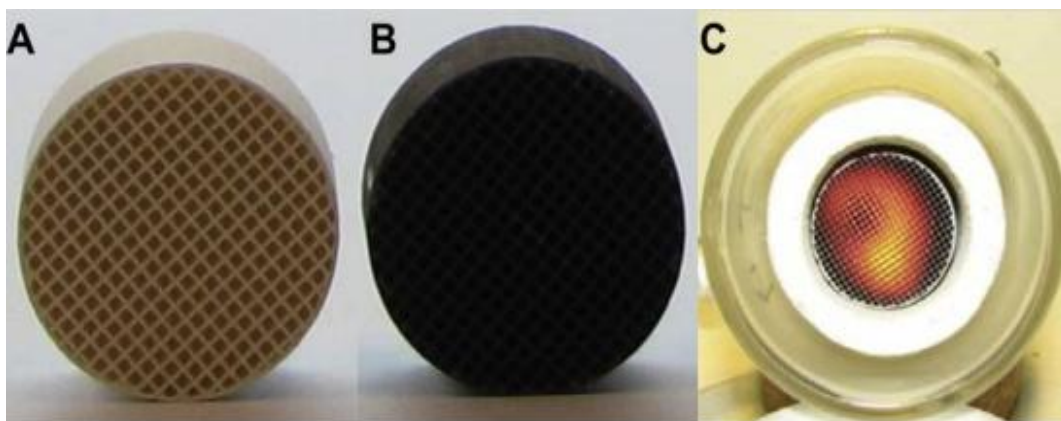


Figure I.14. a- Réacteur HCM ; b- réacteur Ni-HCM ; c- réacteur Ni-HCM après chauffage par micro-onde (1000 W)

L'épaisseur optimale de celle-ci est d'environ 0,2 microns ce qui correspond à 0,5 jusqu'à 0,7 % en masse de Ni. Au-delà de cette épaisseur, la couche métallique reflète les micro-ondes ce qui diminue sa capacité d'absorption des micro-ondes et limite ainsi le chauffage.

Les hydrures métalliques (MgH_2 et LiH) et d'autres hydrures complexes (NaAlH_4 et NaBH_4) sont ainsi chauffés indirectement par les micro-ondes, et peuvent alors libérer complètement leur hydrogène après 2 à 3 minutes avec une puissance micro-ondes de 200 W (Tableau I.4).

	MgH ₂	NaAlH ₄	NaBH ₄	LiH
Capacité massique en hydrogène (%)	7,6	7,5	10,6	12,5
Température de décomposition (°C)	375	>400	580	720
Taux de déshydrogénation	100	100	100	90
Temps de déshydrogénation (min)	2	2	2	3

Tableau I.4. Déshydrogénation de différents hydrures chargés dans un réacteur Ni-HCM sous une puissance micro-ondes de 200 W.

Le chauffage induit par micro-ondes et donc la cinétique de déshydrogénation sont fortement dépendants de la puissance micro-ondes appliquée. Par exemple, la quantité de gaz libérée lors d'une réaction de déshydrogénation de MgH₂ est de 13,1 et 23,4 mL/s sous 300 et 600 W de puissance micro-onde respectivement.

III.2.b. Déshydrogénation de TiH₂ assistée par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes d'une poudre de titane est étudié en utilisant un absorbeur de micro-ondes dans la mesure où le Ti est un métal paramagnétique (3d² 4s²) [108, 109]. De ce fait, il interagit faiblement avec les rayonnements d'hyperfréquence (gamme des micro-ondes). Seulement, quelques études dans la littérature sur le couplage TiH₂/micro-ondes existent.

Parmi les hydrures que Nakamori *et al.* [106] ont irradié (500 W de puissance et fréquence de 2450 GHz), seuls TiH₂ et LiBH₄ démontrent un chauffage rapide. L'hydruire de titane a été chauffé jusqu'à 600 K par ces irradiations après 3,5 min. Pour des temps d'irradiation plus longs, la température se stabilise à 650 K (figure I.15).

Nakamori *et al.* rapportent qu'une seule partie du TiH₂ a été transformée en TiH_{1.92}. Dans un autre travail de ces mêmes auteurs [110], la température (puissance de micro-ondes de 400 W et fréquence de 2450 GHz) de ce même hydruire atteint 650 K après 1 min puis elle se stabilise à 750 K. Dans ce cas, seulement 0,3 % en masse d'hydrogène a été relâché. Cette différence ainsi

que la faible libération d'hydrogène peuvent être expliquées par la taille des particules (100 μm) qui est plus grande que la profondeur de pénétration des micro-ondes.

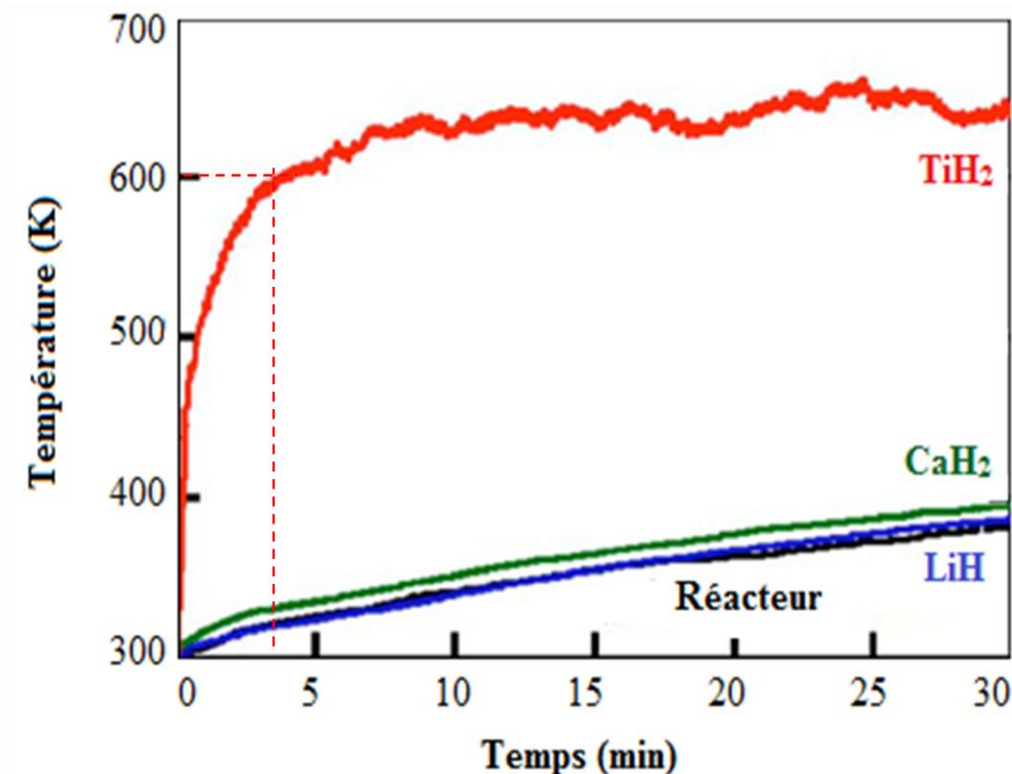


Figure I.15. Chauffage par micro-ondes de TiH_2 (400 W)[106]

Par ailleurs, S.D Luo et *al.* [111] ont démontré que la poudre de TiH_2 commerciale (compactée sous forme des pastilles) présente une réponse potentielle aux irradiations micro-onde (500 W de puissance et fréquence de 2450 GHz). La température atteint 850 °C après 5 min et quand la poudre a été complètement déshydrogénée, elle peut être rapidement chauffée jusqu'à 1300 °C sans l'utilisation d'un récepteur.

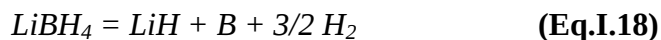
Le tableau I.5 fait apparaître que l'hydruire de titane fritté par micro-ondes pendant 30 min à 1300 °C présente une densité plus élevée, des pores résiduels plus fins et une meilleure résistance à la traction et à l'allongement qu'une poudre de titane hydruré puis déhydruré (*i.e.* Ti-HDH) fritté sous micro-ondes (mais avec un récepteur en *sic*) pendant 60 min à 1300 °C. Un chauffage aussi important permet d'obtenir le frittage de ces poudres (Field Assisted Sintering Technique). Le tableau I.5 rassemble quelques caractéristiques de pastilles de titane frittées par micro-ondes.

Poudre de départ	Temps (min)	Densité (%)	Propriétés mécaniques			Impureté H (ppm)
			Résistance à la traction (MPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Elongation (%)	
HDH-Ti	30	93,4	466	374	13,1	10
HDH-Ti	60	94,7	479	384	15,6	10
TiH ₂	30	97	643	512	16,3	10
TiH ₂	60	97,5	625	522	19	10

Tableau. I.5. Comparaison des propriétés mécaniques de HDH-Ti et TiH₂ après un traitement micro-ondes à 1300 °C

III.2.c. Déshydrogénation des hydrures complexes assistée par micro-ondes

La réaction de déshydrogénation des hydrures complexes sous l'effet des irradiations micro-ondes a également fait l'objet de quelques travaux scientifiques. Tout d'abord, le chauffage par micro-ondes de MBH₄ (M = Li, Na et K) a été signalé en 2007 par un groupe japonais (Nakamori *et al.*) [106]. Le chauffage est inefficace dans le cas de NaBH₄ et KBH₄ avec une température maximale de chauffage atteinte de l'ordre de 380 K uniquement. LiBH₄ subit quant à lui un chauffage rapide et bien supérieur. Ainsi, le LiBH₄ libère 13 à 13,5 % massique d'hydrogène selon l'équation suivante :



Cependant, un temps d'incubation de l'ordre de 60 min est nécessaire pour commencer le chauffage rapide (*i.e.* au-delà de 380 K). Pour améliorer la cinétique initiale de désorption (chauffage), des absorbeurs micro-ondes sont ajoutés [112]. Les mélanges (1-x)LiBH₄ – xM (M = TiH₂, B et C) permettent un chauffage beaucoup plus rapide que dans le cas de LiBH₄ pur. Le temps d'induction de chauffage diminue avec l'augmentation des fractions molaires de ces absorbeurs (tableau I.6).

X (fraction molaire)	Temps d'induction (min)			Température maximale (K)		
	TiH ₂	B	C	TiH ₂	B	C
0	60	60	60	900	900	900
0,33	x	16	16	x	900	900
0,5	30	5	3	900	900	900
0,67	6	4	0	900	900	900
0,8	4	x	x	700	x	x
1	0	0	0	700	900	900

*Tableau I.6. Chauffage par micro-ondes des mélanges $(1-x)\text{LiBH}_4 - xM$ ($M = \text{TiH}_2, \text{B}$ and C)
 $X = \text{échantillon n'a été pas étudié par les auteurs}$*

L'ajout de B et de C permet une absorption des micro-ondes plus importante que l'ajout de TiH₂. Cela conduit à une température maximale plus importante reliée également à une libération d'hydrogène plus grande (6 % en 5 min).

D'autre part, LiBH₄ lui-même est utilisé comme absorbeur micro-onde pour chauffer l'hydruure de magnésium (*i.e.* mélange MgH₂ – x LiBH₄ avec x = 0 – 30 % en masse) [113]. Sous l'effet des irradiations micro-ondes, LiBH₄ dispersé dans la poudre de MgH₂ se chauffe rapidement au delà de 380 K et l'hydruure de magnésium est alors chauffé par conduction.

Ainsi, le mélange MgH₂ + 10LiBH₄ libère une quantité d'hydrogène cinq fois plus importante que par chauffage classique à 300 °C, ce qui indique que la cinétique de désorption est améliorée de manière significative (figure I.16). Bien que le mécanisme d'amélioration ne soit pas encore très clair, cette étude a également montré que les mélanges MgH₂ – LiBH₄ présentent de très bonnes propriétés en cyclage.

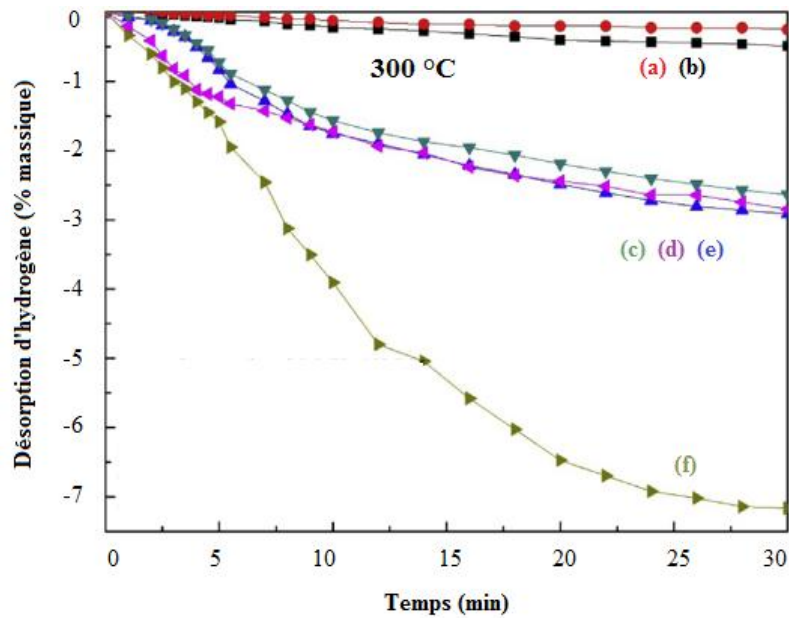


Figure I.16. Déshydrogénation des mélanges $MgH_2 - LiBH_4$: (a) conventionnelle $MgH_2-10LiBH_4$; (b) conventionnelle $MgH_2-30LiBH_4$; (c) micro-ondes $MgH_2-30LiBH_4$; (d) micro-ondes $MgH_2-10LiBH_4$; (e) conventionnelle $MgH_2-10LiBH_4 - 1Nb_2O_5$; (f) micro-ondes $MgH_2-10LiBH_4 - 1Nb_2O_5$ [113]

III.3. Synthèse de matériaux à base de Ti assistée par micro-ondes

Les alliages à base de Ti (i.e. TA6V pour Ti + 6% Al + % V) sont beaucoup utilisés dans le domaine aéronautique et biomédical [114]. Ces alliages se caractérisent par une résistance mécanique élevée, une masse volumique faible, une bonne résistance à la corrosion et de plus ils sont biocompatibles. Récemment, l'application de micro-ondes (synthèse et/ou frittage) a mis en évidence une amélioration des propriétés mécaniques. En outre, ce type de processus (traitement micro-ondes) permet de s'affranchir partiellement des conditions sévères des processus conventionnels (i.e. vide poussé et atmosphère inerte). Nous ne citerons que deux applications de ces irradiations sur les matériaux à base de Ti :

La première concerne le composite TA6V/nanotubes de carbone [115]. Les espèces carbonées jouent un double rôle : (i) récepteur micro-ondes à température ambiante et (ii) précurseur pour la formation insitu du renfort TiC. Le matériau est fritté par la méthode micro-ondes en deux minutes seulement et l'effet de ce renforcement est significatif en ce qui concerne les propriétés mécaniques.

La seconde a trait à la synthèse rapide d'intermétalliques Ti-Al à partir de poudres élémentaires de Ti et Al [116, 117]. Dans ce cas, un récepteur micro-ondes est nécessaire pour coupler avec les micro-ondes et par suite chauffer par conduction les poudres. Au cours de l'irradiation micro-ondes, une réaction entre Al et Ti est déclenchée rapidement (en quelques secondes) précédée d'une fusion de l'aluminium. La phase quadratique de $TiAl_3$ commence à croître (germination à l'interface entre le titane solide et l'aluminium fondu).

III.4- Une utilisation plus "exotique" des micro-ondes

Les irradiations micro-ondes ont été largement utilisées dans de nombreux domaines tels que l'extraction de principe actif des plantes [118]. Récemment, le prétraitement de compost de tige de maïs par irradiations micro-ondes constitue une nouvelle application pour la production de bio-hydrogène. Le prétraitement acide associé à un prétraitement micro-onde est un procédé efficace pour la production d'hydrogène à partir de tiges de maïs par fermentation thermophile [119].

Le rendement en hydrogène est augmenté de 65,1% par rapport à un prétraitement acide associé à un prétraitement thermique classique. Toutefois, les irradiations micro-ondes peuvent endommager la structure des cellules végétales en raison de l'augmentation rapide de la température et de la pression à l'intérieur de ces tiges (figure I.17).

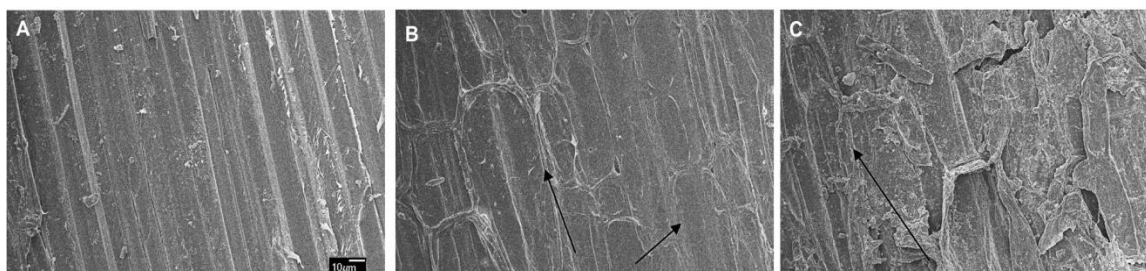


Figure I.17. Images MEB de tige de maïs: A- original sans aucun traitement ; B- traitement acide thermique ; C- traitement acide associé par un traitement micro-onde

Les micro-ondes sont aussi utilisées pour améliorer la fermentation dans l'obscurité du composite (ou compost !) tiges de maïs/bouse de vache. La production de bio-hydrogène à partir de ces tiges a été significativement améliorée quand la bouse de vache a subi un prétraitement

micro-ondes. Le rendement maximal en hydrogène augmente de 71,1 mL/g à 144,3 mL/g après le prétraitement micro-ondes [120].

Références Bibliographiques du Chapitre I

- [1] AFHYPAC, Mémento de l'Hydrogène, FICHE 2.1, Révision: 14 mars 2013
- [2] Key World Energy Statistics, IEA – 2012
- [3] Mémentos sur l'énergie, CEA – Edition 2014
- [4] Protocole de Kyoto : la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques Nations Unies 1998, <http://unfccc.int>
- [5] T. Toufic, "*Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène*," thèse de doctorat, L'Université Bordeaux 1 et L'Ecole Doctorale des Sciences et Technologie (Université Libanaise), 2014
- [6] M. Ni, M. K.H. Leung, K. Sumathy, D. Y.C. Leung, *Potential of renewable hydrogen production for energy supply in HongKong*, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1401 – 1412
- [7] S. Dutta, *A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource*, Journal of Industrial Engineering Chemistry 20 (2014) 1148–1156
- [8] <http://www.mcphy.com/en/markets/hydrogen-energy/> consulté le 17/02/2015
- [9] G. Cipriani, V. Dio, F. Genduso, D. La Cascia, R. Liga, R. Miceli, G. Ricco Galluzzo, *Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 8482-8494
- [10] R. Roldaan, *Technical and economic feasibility of adapting an industrial steam reforming unit for production of hydrogen from renewable ethanol*, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 2035-2046
- [11] E. A. Sanchez, R. A. Comelli, *Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 8650-8655
- [12] E. Newson, T.B. Truong, *Low-temperature catalytic partial oxidation of hydrocarbons (C1–C10) for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1379 – 1386
- [13] R. Chaubey, S. Sahu, O. James, S. Maity, *A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 23 (2013) 443–462

- [14] R. Bhandari, C. A. Trudewind, P. Zapp, *Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis e a review*, Journal of Cleaner Production 85 (2014) 151-163
- [15] F. Rossi, A. Nicolini, *An experimental investigation to improve the hydrogen production by water photoelectrolysis when cyanin-chloride is used as sensibilizer*, Applied Energy 97 (2012) 763–770
- [16] R.K. Karn, O.N. Srivastava, *On the synthesis and photochemical studies of nanostructured TiO₂ and TiO₂ admixed VO₂ photoelectrodes in regard to hydrogen production through photoelectrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy 13 (1999) 965-971
- [17] C. Wang, Q. Hu, J. Huang, L. Wu, Z. Deng, Z. Liu, Y. Liu, Y. Cao, *Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO₂ film*, Applied Surface Science 283 (2013) 188– 192
- [18] J. Hanikaa, J. Lederer, V. Tukac, V. Vesely, D. Kovac, *Hydrogen production via synthetic gas by biomass/oil partial oxidation*, Chemical Engineering Journal 176– 177 (2011) 286– 290
- [19] G. Claudet, *Production de Bio-Hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse*, Mémento de l'hydrogène, Fiche 3.3.1, AFH2, Octobre 2003.
- [20] R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y-P. Jeon, C. W. Lee, *A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 27 (2015) 12 - 24
- [21] X-Y. Wei, E. Ogata, Z-M. Zong, E. Niki, *Effects of iron catalyst precursors, sulfur, hydrogen pressure and solvent type on the hydrocracking of di(1 -naphthyl)methane*, Fuel 72 (1993) 1547-1552
- [22] B.-G. Sun, D.-S. Zhang, F.-S. Liu, *Investigation of the characteristics of hydrogen injector using experiment and simulation in hydrogen internal combustion engine*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 13118-13124
- [23] M. A. Ceviz, A. K. Sen, A. K. Küleri, I. V. Öner, *Engine performance, exhaust emissions, and cyclic variations in a lean-burn SI engine fueled by gasoline-hydrogen blends*, Applied Thermal Engineering 36 (2012) 314-324
- [24] X. Zhang, Y. Rui, Z. Tong, X. Sichuan, S. Yong, Ni Huaisheng, *The characteristics of voltage degradation of a proton exchange membrane fuel cell under a road operating environment*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 9420-9429

- [25] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 810–853
- [26] J. Tollefson, *US Congress revives hydrogen vehicle research*, Nature 460 (2009) 442–443
- [27] B. M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, M. J. Mølnvik, *Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2350–2360
- [28] S. K. Das, A. Reis, K.J. Berry, *Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources 193 (2009) 691–698
- [29] A. Hagen, G. B. Johnson, P. Hjalmarsson, *Electrochemical evaluation of sulfur poisoning in a methane-fuelled solid oxide fuel cell: Effect of current density and sulfur concentration*, Journal of Power Sources 272 (2014) 776–785
- [30] Z. Y. Vahc, C-Y. Jung, S. C. Yi, *Performance degradation of solid oxide fuel cells due to sulfur poisoning of the electrochemical reaction and internal reforming reaction*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 17275–17283
- [31] S. Aceves, G. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, *Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels*, International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) 2274–2283
- [32] D. Perreux, *Stockage de l'hydrogène sous forme de gaz pressurisé*, Mémento de l'hydrogène, Fiche 4.2, AFH2, Juin 2008
- [33] S. Shi, J.-Y. Hwang, *Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage*, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 224–228
- [34] Liquéfaction, *Stockage et Transport de l'hydrogène sous forme cryogénique*, Mémento de l'hydrogène, Fiche 4.3, AFH2, Novembre 2003
- [35] S. Srinivasa Murthy, E. Anil Kumar, *Advanced materials for solid state hydrogen storage: “Thermal engineering issues”*, Applied Thermal Engineering 72 (2014) 176–189
- [36] R. Bhattacharyya, S. Mohan, *Solid state storage of hydrogen and its isotopes: An engineering overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 41 (2015) 872–883
- [37] D. Bellotti, M. Rivarolo, L. Magistri, A.F. Massardo, *Thermo-economic comparison of hydrogen and hydro-methane produced from hydroelectric energy for land transportation*, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 2433–2444

- [38] C. Agrafiotis, H. v. Storch, M. Roeb, C. Sattler, *Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 29 (2014) 656–682
- [39] www.mcphy.com
- [40] <http://www.pragma-industries.com/fr/about-us/press-releases/alter-bike/consultéle> 20//02/2015
- [41] C. Li, P. Peng, D.W. Zhou, L. Wan, *Research progress in LiBH_4 for hydrogen storage: A review*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 14512-14526
- [42] R. Aiello, M.A. Matthews, D.L. Reger, J.E. Collins, *Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 1103-1108
- [43] B.C. Weng, Z. Wu, Z.L. Li, H. Yang, H.Y. Leng, *Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of LiBH_4 doped with multiwalled carbon nanotubes for micro proton exchange membrane fuel cell application*, Journal of Power Sources 196 (2011) 5095-5101
- [44] Y. Kojima, K.I. Suzuki, Y. Kawai. *Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO_2* , Journal of Power Sources 155 (2006) 325-328
- [45] S. Murugesan, V. Subramanian, *Effect of acid accelerators on hydrogen from solid sodium borohydride using small scale devices*, Journal of Power Sources, 187 (2009) 216-223
- [46] H.B. Dai, Y. Liang, P. Wang, H.M. Cheng, *Amorphous cobalt boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution*, Journal of Power Sources 177 (2008) 17-23
- [47] F. Baydaroglu, E. Ozdemir, A. Hasimoglu, *An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH_4* , International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 1516-1522
- [48] J. D. Ocon, T. N. Tuan, Y. Yi, R. L. de Leon, J. K. Lee, J. Lee, *Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe-B nanoparticles*, Journal of Power Sources 243 (2013) 444-450
- [49] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, *A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 845–853

- [50] M-q Fan, L-X. Sun, F. Xu, *Feasibility study of hydrogen production for micro fuel cell from activated Al-In mixture in water*, Energy 35 (2010) 1333–1337
- [51] K. Eom, E.A. Cho, H.S. Kwon, *Feasibility of on-board hydrogen production from hydrolysis of Al-Fe alloy for PEMFCs*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 12338-12342
- [52] M.J. Kim, K.S. Eom, J.Y. Kwon, E.A. Cho, H.S. Kwon, *On-board hydrogen production by hydrolysis from designed Al-Cu alloys and the application of this technology to polymer electrolyte membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 217 (2012) 345-350
- [53] E. David, *An overview of advanced materials for hydrogen storage*, Journal of Materials Processing Technology 162–163 (2005) 169–177
- [54] M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J. Huot, R. Schulz, *Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media*, Electrochimica Acta 49 (2004) 2461–2470
- [55] T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J.-F. Silvain, J.-L. Bobet, *Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 3109-3117
- [56] M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, *Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling*, Journal of Alloys and Compounds 404–406 (2005) 712–715
- [57] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Magnesium-based nanocomposites chemical hydrides*, Journal of Alloys and Compounds 353 (2003) L12–L15
- [58] J.-P. Tessier, P. Palau, J. Huot, R. Schulz, D. Guay, *Hydrogen production and crystal structure of ball-milled MgH_2 -Ca and MgH_2 -CaH₂ mixtures*, Journal of Alloys and Compounds 376 (2004) 180–185
- [59] Y. Liu, X. Wang, Z. Dong, H. Liu, S. Li, H. Ge, M. Yan, *Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with $AlCl_3$* , Energy 53 (2013) 147 - 152
- [60] S. Wang, L.-X. Sun, F. Xu, C.-L. Jiao, J. Zhang, H.-Y. Zhou, F.-L. Huang, *Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 6771 – 6775
- [61] M.-S. Zou, R.-J. Yang, X.-Y. Guo, H.-T. Huang, J.-Y. He, P. Zhang, *The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 6478 – 6483

- [62] O.V. Kravchenko, L.G. Sevastyanova, S.A. Urvanov, B.M. Bulychev, *Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 5522 -5527
- [63] S.-H. Hong, H.-J. Kim, M. Y. Song, *Rate enhancement of hydrogen generation through the reaction of magnesium hydride with water by MgO addition and ball milling*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 405–408
- [64] G. L. Makar, J. Kruger, *Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys*, Journal Electrochemical Society 137 (1990) 414-421
- [65] G. Song and A. Atrens, *Corrosion mechanisms of magnesium alloys*, Advanced Engineering Materials 1 (1990) 11-33
- [66] S.D. Kushch, N.S. Kuyunko, R.S. Nazarov, B.P. Tarasov, *Hydrogen-generating compositions based on magnesium*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 1321 – 1325
- [67] J. R. Ares, F. Leardini, P. Diaz-Chao, J. Bodega, J. F. Fernandez, I. J. Ferrer, *Ultrasonic irradiation as a tool to modify the H-desorption from hydrides: MgH₂ suspended in decane*, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 810-816
- [68] S. Hiroi, S. Hosokai, T. Akiyama, *Ultrasonic irradiation on hydrolysis of magnesium hydride to enhance hydrogen generation*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 1442-7
- [69] J.-Y. Uan, C.-Y. Cho, K.-T. Liu, *Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2337 – 2343
- [70] C.Y. Cho, K.W. Wang, J.Y. Uan, *Evaluation of a new hydrogen generating system: Ni-rich magnesium alloy catalyzed by platinum wire in sodium chloride solution*, Materials Transactions 46 (2005) 2074–2078
- [71] J.-Y. Uan, M.-C. Lin, C.-Y. Cho, K.-T. Liu, H.-I. Lin, *Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 1677 – 1687
- [72] J.-Y. Uan, S.-H. Yu, M.-C. Lin, L.-F. Chen, H.-I. Lin, *Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 6137 – 6142

- [73] S.-H. Yu, J.-Y. Uan, T.-L. Hsu, *Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 3033 – 3040
- [74] L.Z. Ouyang, Y.J. Xu, H.W. Dong, L.X. Sun, M. Zhu, *Production of hydrogen via hydrolysis of hydrides in Mg–La system*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9671 – 9676
- [75] L.Z. Ouyang, Y.J. Wen, Y.J. Xu, X.S. Yang, L.X. Sun, M. Zhu, *The effect of Ni and Al addition on hydrogen generation of Mg₃La hydrides via hydrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 8161 – 8165
- [76] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, C.J. Fang, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, *The controllable hydrolysis rate for LaMg₁₂ hydride*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 12358 – 12364
- [77] Y. Xiao, C.g Wu, H. Wu, Y. Chen, *Hydrogen generation by CaH₂-induced hydrolysis of Mg₁₇Al₁₂ hydride*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 15698 – 15703
- [78] F. Li, L. Sun, J. Zhao, F. Xu, H.-Y. Zhou, Q.-M. Zhang, F.-L. Huang, *Mechanisms of H₂ generation for metal doped Al₁₆M (M = Mg and Bi) clusters in water*, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 6930 – 6937
- [79] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, C.J. Fang, H. Wang, J.W. Liu, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, *The high capacity and controllable hydrolysis rate of Mg₃La hydride*, Journal of Alloys and Compounds 580 S1 (2013) S317–S319
- [80] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, H. Wang, Y.J. Wen, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, *Excellent hydrolysis performances of Mg₃RE hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 2973 – 2978
- [81] J.M. Huang, R.M. Duan, L.Z. Ouyang, Y.J. Wen, H. Wang, M. Zhu, *The effect of particle size on hydrolysis properties of Mg₃La hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 13564-13568
- [82] J.M. Huang, L.Z. Ouyang, Y.J. Wen, H. Wang, J.W. Liu, Z.L. Chen, M. Zhu, *Improved hydrolysis properties of Mg₃RE hydrides alloyed with Ni*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 6813-6818
- [83] M. F. Simpson, S. D. Herrmann, B. D. Boyle, *A hybrid thermochemical electrolytic process for hydrogen production based on the reverse Deacon reaction*, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1241 – 1246

- [84] M. Tolga Balta, Ibrahim Dincer, Arif Hepbasli, *Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4855 – 4862
- [85] H. Ozcan, I. Dincer, *Energy and exergy analyses of a solar driven Mg-Cl hybrid thermochemical cycle for co-production of power and hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 15330 – 15341
- [86] <https://www.medicines.org.uk/emc/medicine/27491>
- [87] H. Balakrishnan, A. Hassan, N. A. Isitman, C. Kaynak, *On the use of magnesium hydroxide towards halogen-free flame-retarded polyamide-6/polypropylene blends*, Polymer Degradation and Stability 97 (2012) 1447-1457
- [88] H. Tang, X.-b. Zhou, X.-l. Liu, *Effect of magnesium hydroxide on the flame retardant properties of unsaturated polyester resin*, Procedia Engineering 52 (2013) 336 – 341
- [89] G. Fei, Y. Liu, Q. Wang, *Synergistic effects of novolac-based char former with magnesium hydroxide in flame retardant polyamide-6*, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1351–1356
- [90] S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers*, Progress in Polymer Science 27 (2002) 1661–1712
- [91] <http://www.mcphy.com/fr/produits/stockage-hydrogene-solide/> consulté le 20/02/2015
- [92] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1121 – 1140
- [93] R. A. Varin, L. Zbroniec, M. Polanski, J. Bystrzycki, *A Review of recent advances on the effects of microstructural refinement and nano-catalytic additives on the hydrogen storage properties of metal and complex hydrides*, Energies 4 (2011) 1-25
- [94] H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuhara, H. Katsumoto, T. Sumi, Y. Sakata, *High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling*, Journal of Alloys and Compounds, 386 (2005) 211–216.
- [95] R.A. Varin, T. Czujko, C.H. Chiu, Z. Wronski, *Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)*, Journal of Alloys and Compounds 424 (2006) 356–364.

- [96] C. Milanese, A. Girella, S. Garroni, G. Bruni, V. Berbenni, P. Matteazzi, A. Marini, *Synergetic effect of C (graphite) and Nb₂O₅ on the H₂ sorption properties of the Mg-MgH₂ system*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9027-9037.
- [97] M. Paskevicius, H.-Y. Tian, D. A. Sheppard, C. J. Webb, M. P. Pitt, E. Mac, A. Gray, N. M. Kirby, C. E. Buckley, *Magnesium hydride formation within carbon aerogel*, Journal of Physics Chemistry C 115 (2011) 1757–1766
- [98] J. Bystrzycki, T. Czujko, R.A. Varin, *Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg + X (X = Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties*, Journal of Alloys and Compounds 404–406 (2005) 507–510
- [99] N. Mahmoudi, A. Kaflou, A. Simchi, *Hydrogen desorption properties of MgH₂-TiCr_{1.2}FeO₆ nanocomposite prepared by high-energy mechanical alloying*, Journal of Power Sources 196 (2011) 4604–4608
- [100] K.S. Jung, E.Y. Lee, K.S. Lee, *Catalytic effects of metal oxide on hydrogen absorption of magnesium metal hydride*, Journal of Alloys and Compounds 421 (2006) 179–184
- [101] T. Czujko, R.A. Varin, Z. Wronski, Z. Zaranski, T. Durejko, *Synthesis and hydrogen desorption properties of nanocomposite magnesium hydride with sodium borohydride (MgH₂ + NaBH₄)*, Journal of Alloys and Compounds 427 (2007) 291–299
- [102] A.D. Rud, A.M. Lakhnik, *Effect of carbon allotropes on the structure and hydrogen sorption during reactive ball-milling of Mg-C powder mixtures*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4179-4187
- [103] T. Spassov, Z. Zlatanova, M. Spassova, Stanislava Todorova. *Hydrogen sorption properties of ball-milled Mg-C nanocomposites*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 10396-10403
- [104] J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, P. Stefanov, P. Peshev, D. Radev, *Hydrogen sorption properties of graphite-modified magnesium nanocomposites prepared by ball-milling*, Journal of Alloys and Compounds 366 (2004) 298–302
- [105] H. Shao, M. Felderhoff, F. Schüth, *Hydrogen storage properties of nanostructured MgH₂/TiH₂ composite prepared by ball milling under high hydrogen pressure*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 10828-10833
- [106] Y. Nakamori, S. Orimi, *Dehydriding reaction of metal hydrides and alkali borohydrides enhanced by microwave irradiation*, Applied Physics Letters 88 (2006) 112104

- [107] H. Zhang, H. Geerlings, J. Lin, W.S. Chin, *Rapid microwave hydrogen release from MgH_2 and other hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 7580 – 7586
- [108] M. Tanaka, H. Kono, K. Maruyama. *Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field*, Physics Review B 79 (2009) 104420
- [109] V. D. Buchelnikov, D. V. Louzguine-Luzgin, G. Xie, S. Li, N. Yoshikawa. *Heating of metallic powders by microwaves: Experiment and theory*, Journal of Applied Physics 104 (2008) 113505
- [110] Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka, S. Orimo, *Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides*, Journal of Alloys and Compounds 446 (2007) 698-702
- [111] S.D. Luo, Y.F. Yang, G.B. Schaffer and M. Qian, *Novel fabrication of titanium by pure microwave radiation of titanium hydride powder*, Scripta Materialia 69 (2013) 69–72
- [112] M. Matsuo, Y. Nakamori, K. Yamada, S. Orimo, *Effects of microwave irradiation on the dehydriding reaction of the composites of lithium borohydride and microwave absorber*, Applied Physics Letters 90 (2007) 223907
- [113] H.Y. Leng, J. Wei, Q. Li, K.C. Chou, *Effect of microwave irradiation on the hydrogen desorption properties of $MgH_2/LiBH_4$ composite*, Journal of Alloys and Compounds 597 (2014) 136–141
- [114] A. Rodríguez-Cano, P. Cintas, M.-C. Fernández-Calderón, M.-Á. Pacha-Olivenza, L. Crespo, L. Saldaña, N. Vilaboa, M.-L. González-Martín, R. Babiano, *Controlled silanization–amination reactions on the Ti6Al4V surface for biomedical applications*, Colloids and Surfaces B: BioInterfaces 106 (2013) 248– 257
- [115] C.Y. Tang, C.T. Wong, L.N. Zhang, M.T. Choy, T.W. Chow, K.C. Chan, T.M. Yue, Q. Chen, *In situ formation of Ti alloy/TiC porous composites by rapid microwave sintering of Ti6Al4V/MWCNTs powder*, Journal of Alloys and Compounds 557 (2013) 67–72
- [116] K. Naplocha, K. Granat, *Microwave activated combustion synthesis of porous Al–Ti structures for composite reinforcing*, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 178–184
- [117] S. Vaucher, M. Stir, K. Ishizaki, J.-M. Catala-Civera, R. Nicula, *Reactive synthesis of Ti–Al intermetallics during microwave heating in an E-field maximum*, Thermochemica Acta 522 (2011) 151– 154

- [118] J. Azmir, I.S.M. Zaidul, M.M. Rahman, K.M. Sharif, A. Mohamed, F. Sahena, M.H.A. Jahurul, K. Ghafoor, N.A.N. Norulaini, A.K.M. Omar, *Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review*, Journal of Food Engineering 117 (2013) 426–436
- [119] C.-z. Liu, X.-y. Cheng, *Improved hydrogen production via thermophilic fermentation of corn stover by microwave-assisted acid pretreatment*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 8945-8952
- [120] Z.-X. Song, Z.-Y. Wang, L.-Y. Wu, Y.-T. Fan, H.-W. Hou, *Effect of microwave irradiation pretreatment of cow dung compost on bio-hydrogen process from corn stalk by dark fermentation*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 6554-6561

Chapitre II : Méthodes et Techniques Expérimentales

II. Introduction

Afin de mener à bien notre projet de recherche, plusieurs méthodes ont été utilisées pour broyer et déformer le magnésium et l'hydruure de titane, synthétiser des matériaux composites ainsi que pour désorber l'hydrogène de ces matériaux. Dans ce chapitre, une première partie présentera la méthode micro-ondes. Dans un second temps, le broyage mécanique sera abordé en montrant ses intérêts. Puis une dernière partie portera sur les techniques de caractérisation qui ont servi à l'étude des propriétés des matériaux obtenus.

II.1. La "méthode micro-ondes"

Les procédés basés sur l'application d'un rayonnement électromagnétique (*e.g.* chauffage par micro-ondes) apparaissent être de bonnes alternatives aux traitements thermiques conventionnels. Chaque fois que nous réchauffons des matériaux (*i.e.* des aliments), nous n'imaginons pas la complexité du dispositif mis en œuvre et des phénomènes physiques engendrés par une simple pression sur le bouton « *on* » d'un four à micro-ondes. Notre but dans cette partie est de décrire ce qui se passe dans ce four, et de donner la vision la plus précise et la plus claire possible de ce que sont les micro-ondes.

II.1.a. Le rayonnement électromagnétique

Une onde électromagnétique peut être assimilée à un flux de particules sans masse appelées photons. Cette onde est caractérisée (i) par la distance qu'elle parcourt à chaque oscillation, c'est à dire sa longueur d'onde ou (ii) par sa fréquence.

Les micro-ondes font partie du spectre électromagnétique (figure II.1) avec une longueur d'onde allant de 1mm à 1m (*i.e.* 300 MHz à 300 GHz). Les principales bandes utilisées pour le chauffage micro-ondes sont centrées sur: 28 GHz, 2,45 GHz, 915 MHz et 434 MHz. La majorité des recherches sur le chauffage micro-ondes sont réalisées à $2,45 \pm 0,5$ GHz [1]. Cette fréquence sera celle utilisée au cours de notre étude.

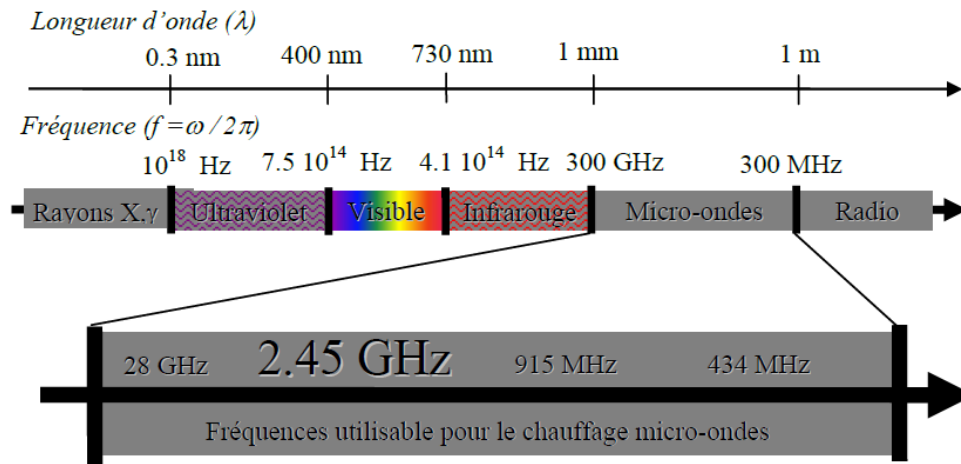


Figure II.1. Spectre électromagnétique

II.1.b. Fours micro-ondes

Les fours micro-ondes sont constitués de trois composants majeurs: le générateur (ou magnétron) qui transforme l'énergie électrique en énergie micro-ondes, la ligne de transmission (guide d'onde ou transporteur) et l'applicateur (cavité) où le matériau à traiter est placé [2]. La source génère les irradianations électromagnétiques qui sont conduites par les lignes de transmission jusqu'à l'applicateur. Dans ce dernier, le matériau absorbe ou reflète l'énergie électromagnétique.

A ces 3 éléments peuvent s'ajouter (figure II.2-a) :

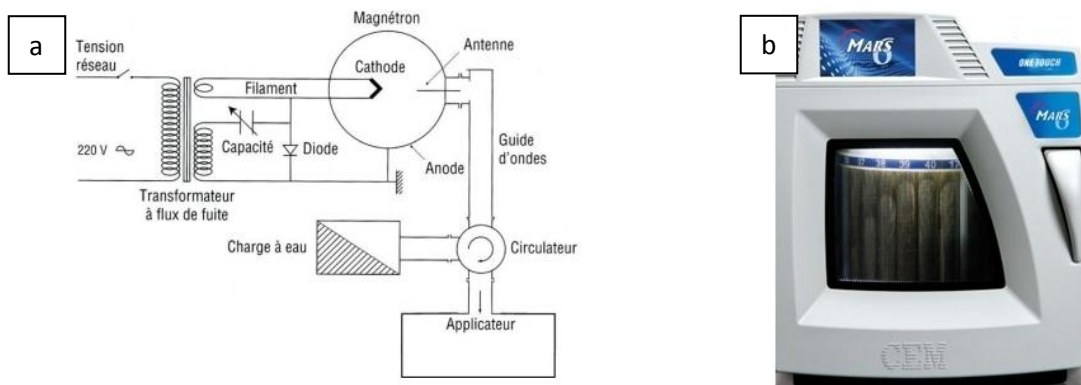


Figure II.2.a- Schéma de principe d'un dispositif micro-onde [3]; b- four à micro-ondes modèle CEM-MARS 6 utilisé pour nos études

- une charge à eau ou un absorbeur d'ondes refroidi à l'eau ou à l'air, permettant d'absorber les ondes résiduelles.
- Un circulateur, qui est un dispositif permettant de diriger les ondes réfléchies vers la charge à eau. C'est un élément de protection du magnétron.

Générateurs micro-ondes : Les micro-ondes peuvent être générées à l'aide de différents appareils tel que le Magnétron, Klystron, power grid tubes, traveling wave tubes et gyrotrons. L'utilisation la plus aisée ainsi que le faible coût d'achat et d'utilisation du magnétron par rapport aux autres dispositifs en font le moyen le plus utilisé dans le domaine des fours micro-ondes [4].

Le transporteur d'ondes : Ainsi appelé « guide d'ondes » est généralement un simple tuyau métallique à section rectangulaire qui réfléchit les ondes sur ses parois, comme serait réfléchi la lumière par les jets d'eau dans une fontaine.

Applicateur : Un applicateur électromagnétique est une cavité fermée qui permet le transfert de l'énergie électromagnétique véhiculée par un guide d'onde (lignes de transmission) vers l'objet à traiter. Ce dernier doit être étanche aux micro-ondes pour des raisons évidentes de sécurité.

II.1.c. Les différents types d'applicateurs

L'applicateur est l'élément essentiel du dispositif. Il permet le transfert de l'énergie électromagnétique provenant du générateur vers le matériau à traiter. Sa conception dépend non seulement de la nature, de la forme, et des dimensions du produit à traiter mais aussi de la fréquence du travail ainsi que de la puissance mise en œuvre. Il existe deux types d'applicateurs : les applicateurs monomodes et les applicateurs multi-modes. Dans cette thèse, nous citerons seulement l'applicateur multi-mode utilisé dans notre travail

Cavité multi-mode : Les applicateurs multi-modes sont des grands volumes métalliques (*i.e.* de quelques litres) fermés. Les ondes électromagnétiques passent d'une propagation guidée à une propagation libre lors de leur entrée dans la cavité. La présence des ondes incidentes et réfléchies et leurs superpositions conduisent à la coexistence de différents modes de propagation, d'où le terme de multi-modes. La non reproductibilité, la sensibilité à la forme et à la position de l'échantillon, ainsi que la distribution non homogène du champ électromagnétique constituent les limitations majeures de ce type d'applicateur. La présence d'un "brasseur" d'ondes est souvent indispensable afin d'améliorer l'homogénéité du champ hyperfréquence [1].

II.1.d. Le four CEM MARS 6

Un four à micro-ondes CEM MARS 6 est utilisé dans cette thèse. Ce four fonctionne à une fréquence de 2,45 GHz. Il peut générer une puissance maximale d'énergie micro-onde de l'ordre de 1800 W répartie entre deux magnétrons de 1000 et 800 W.

Deux paramètres importants doivent préalablement être déterminés avant l'utilisation d'un tel four :

1. La cartographie du four (*i.e.* les zones chaudes). Il faut déterminer l'endroit où il y a une densité maximale d'ondes électromagnétiques. Il suffit pour cela de placer un bécher rempli d'eau (distillée) à différents endroits du plateau, chauffer pendant 120 secondes à la puissance maximale, et localiser à quels endroits la vaporisation a commencé en premier.
2. Connaître le taux de fonctionnement du magnétron pour s'assurer que les deux magnétrons envoient la puissance normale des impulsions micro-ondes.

II.1.e. Théorie des interactions micro-ondes / matière

Quand un matériau est soumis à une onde électromagnétique, on observe une interaction entre le champ électromagnétique et les constituants du matériau qui se traduit souvent par une absorption d'énergie.

II.1.e.i. Les types de matériaux

Les matériaux peuvent être classés en trois types en se basant sur leurs interactions avec les ondes électromagnétiques [5]:

- 1- Les matériaux transparents (ou matériaux à faible perte diélectrique) : l'onde électromagnétique n'est ni réfléchi ni absorbée. Elle est transmise à travers le matériau sans perte d'énergie. C'est le cas d'une large gamme de matériaux céramiques diélectriques (isolant électrique tel que SiO_2) et de la majorité des verres minéraux.
- 2- Les matériaux absorbants (ou matériaux à grande perte diélectrique) : une fraction plus ou moins importante de l'énergie des micro-ondes est absorbée par le matériau et convertie en chaleur. La quantité d'énergie absorbée dépend alors des facteurs de pertes diélectriques et des propriétés de conduction du matériau.

- 3- Les matériaux opaques : l'onde est réfléchi et n'est pas absorbée. Elle ne pénètre pas dans le matériau.

II.1.e.ii. Chauffage micro-ondes

Le chauffage micro-ondes est causé par l' capacité du matériau d'absorber les ondes électromagnétiques. Ce type de chauffage est dû à la polarisation-relaxation créée au niveau moléculaire par un champ électromagnétique à haute fréquence [6]. Les entités dipolaires, ioniques et électroniques sont sensibles au champ électrique et réagissent en effectuant des mouvements (rotation, translation) limités par les forces de liaison du milieu. Le mécanisme mis en jeu peut s'expliquer comme suit : lorsqu'une molécule polaire est soumise à un champ micro-ondes, celle-ci cherche à s'aligner sur le champ électrique de l'onde. Ce champ étant alternatif (2450 MHz), la molécule cherchera à tourner à la même fréquence afin de rester alignée sur le champ. On parle de couplage entre la molécule et le champ. Si la molécule se trouve dans un milieu condensé (liquide, solide) elle sera en interaction avec ses voisines et ne pourra donc pas tourner sans entraves. Le frottement engendré par la rotation de toutes ces molécules cherchant à s'aligner sur le champ électrique va générer de la chaleur. Ce phénomène est aussi appelé perte par relaxation diélectrique. Pour les matériaux qui ont des électrons libres (*i.e.* les métaux) et les ions dans les solutions ioniques, l'énergie absorbée se transforme en chaleur par effet joule. Cette déperdition est notamment fonction de la conductance σ du matériau et de sa charge [7, 8].

II.1.f. Mesure de la température [1, 5]

La mesure de la température durant les processus micro-ondes constitue un problème important. Deux raisons peuvent contribuer à cette problématique : la haute température générée durant le processus et la présence d'ondes électromagnétiques. Parmi tous les dispositifs de mesure de haute température, celles à l'aide de thermocouples et par pyrométrie optique sont couramment utilisées.

L'utilisation d'un thermocouple dans un environnement micro-ondes présente certaines difficultés. La sonde métallique du thermocouple peut interagir (absorption ou réflexion) avec les micro-ondes, ce qui aboutit à un échauffement supplémentaire auquel se rajoute une modification de la répartition des ondes électromagnétiques et donc une perturbation de la mesure elle-même. De plus, la plupart des fours micro-ondes ne sont pas équipés d'un thermocouple à haute température intégré (*i.e.* cas de notre four CEM MARS 6). La température

peut être mesurée en insérant la sonde dans le matériau juste après l'arrêt de l'émission des ondes électromagnétiques mais ceci ne constituera pas la température réelle de l'échantillon.

Pour toutes ces raisons, nous avons, ainsi que d'autres expérimentateurs, recours à des mesures sans contact telles que les mesures par pyrométrie. Ce type de mesure se base sur la mesure de la luminance d'une longueur d'onde donnée pour déterminer la température sans contact selon l'équation de Planck. Cependant la mesure de la température par pyrométrie permet de mesurer, seulement, la température à la surface de l'échantillon. Cette dernière ne décrit pas toujours correctement la température de l'échantillon. De plus, l'interaction micro-ondes – matériau génère des flammes qui enrobent l'échantillon. Le pyromètre mesure alors la température de ces flammes au lieu de la température de la surface.

II.1.g. Les différents types de chauffage

Le chauffage micro-ondes dépend de la nature des matériaux à chauffer et de leur habilité à absorber les ondes électromagnétiques. Deux configurations et donc trois modes de chauffage sont alors possibles (figure II.3):

- Chauffage sans suscepteur : chauffage micro-ondes direct
- Chauffage avec suscepteur : chauffage micro-ondes indirect ou hybride

Chauffage direct : Le chauffage résulte de la seule interaction entre les micro-ondes et la matière. Le matériau exposé directement aux micro-ondes absorbe ces irradiations. La chaleur est alors générée par le matériau lui-même. Ce type de chauffage est utilisé pour chauffer les matériaux absorbants [9].

Chauffage indirect : A l'opposé du chauffage direct, le chauffage indirect chauffe les matériaux opaques, transparents ou à faible perte diélectrique. Ces matériaux n'ont pas l'habilité d'absorber les micro-ondes et par suite la capacité de générer la chaleur. Le chauffage indirect consiste à utiliser un matériau absorbant appelé suscepteur. Ce dernier absorbe les micro-ondes, s'échauffe et transmet par conduction l'énergie thermique générée à l'échantillon. Ce type de chauffage peut donc s'assimiler à un chauffage traditionnel. Toutefois, la montée en température peut être extrêmement rapide. Le suscepteur doit être introduit dans la cavité et placé autour de l'échantillon. Le suscepteur peut aussi être un composant ajouté au mélange réactionnel tel qu'un réactif ou bien un catalyseur [10, 11]. Cela permettra alors d'avoir une source de chaleur *in situ*.

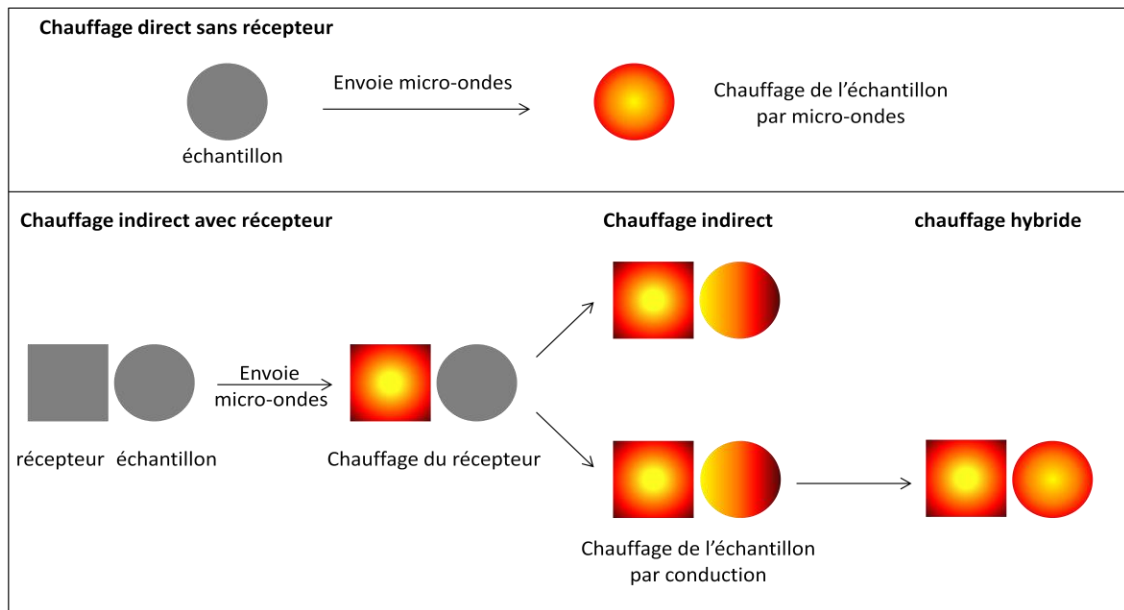


Figure II.3. Types de chauffage par micro-ondes

Chauffage hybride : La capacité d'un matériau à absorber les micro-ondes dépend de la température du matériau. Un matériau opaque ou transparent peut devenir absorbant à partir d'une certaine température, dite température critique. Le suscepteur peut alors servir à préchauffer les échantillons jusqu'à cette température. A partir de celle-ci, le facteur de perte diélectrique augmente et l'échantillon commence à coupler plus fortement avec les micro-ondes. Le chauffage hybride se produit lorsque l'échantillon couple directement avec les micro-ondes en bénéficiant d'un apport d'énergie supplémentaire *via* le suscepteur [12].

II.1.h. Intérêt de la méthode

Le chauffage micro-onde attire de nombreuses attentions car il constitue un processus économique et propre. Il offre de nombreux avantages en comparaison avec le chauffage conventionnel tels que: (i) chauffage sans contact ; (ii) transfert de l'énergie et pas de la chaleur ; (iii) chauffage rapide en volume et sélectif ; (iv) le chauffage commence au cœur de la matière avec une absence de gradient thermique et (v) avec un grand niveau de sécurité, le démarrage et l'arrêt se font en quelques millisecondes. Par contre, la moindre connaissance des propriétés diélectriques dans la gamme des fréquences micro-ondes en fonction de la température consiste la principale limitation à l'utilisation de l'énergie micro-onde.

II.1.i. Facteurs influençant le chauffage

De nombreux paramètres vont influencer le chauffage micro-ondes tels que: le choix de la fréquence du travail, de la puissance, du type de cavité et de son mode et de beaucoup d'autres facteurs présentés dans la figure II.4.

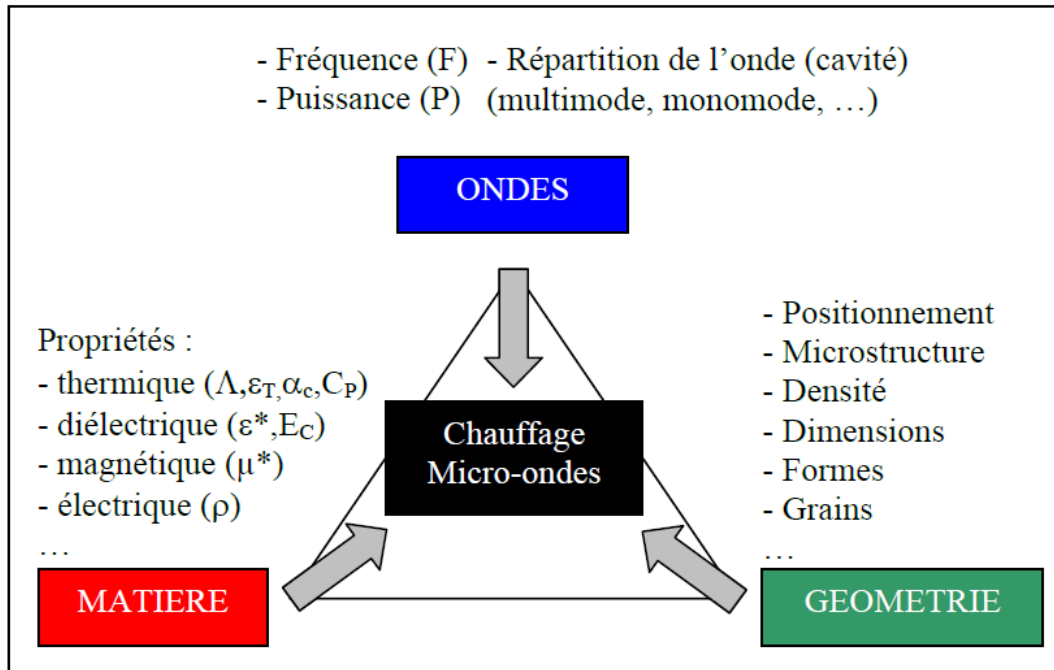


Figure II.4. Paramètres influençant le chauffage micro-ondes

La forme et les dimensions de l'échantillon jouent également un rôle important. Les gros échantillons absorbent plus l'énergie micro-ondes que les petits. La puissance micro-ondes absorbée est proportionnelle à la surface de contact matériau/micro-ondes. Une attention toute particulière au positionnement de l'échantillon dans la cavité doit être portée surtout dans le cas des cavités multi-modes. D'autre part, les propriétés électromagnétiques, diélectriques ainsi que les propriétés thermiques du matériau et leurs évolutions pendant l'expérience (*i.e.* en fonction de la température) vont directement influencer l'absorption ainsi que la pénétration de l'onde dans la matière. La différence de puissance absorbée et dissipée traduit le chauffage effectif de l'échantillon [5].

Pour résumer, le chauffage micro-ondes possède de nombreux paramètres qui peuvent être regroupés en trois familles:

«ONDES» : Les paramètres liés à la répartition de l'onde, son intensité et sa fréquence.

«MATIERE» : Les paramètres liés aux propriétés intrinsèques du/des constituant(s)

«GEOMETRIE» : Les paramètres liés à la taille, la forme et le positionnement de l'échantillon.

II.2. Le broyage mécanique (mécanosynthèse)

La mécanosynthèse consiste à former un alliage métallique à partir d'éléments purs sous forme de poudre, à élaborer un composite ou un mélange intime de deux ou plusieurs matériaux ou de réduire la taille des particules grâce à l'apport d'une énergie mécanique (dans ces deux derniers cas, on parle souvent du broyage énergétique plutôt que de mécanosynthèse).

II.2.a Description de la méthode

Le type de broyeur utilisé dans ces travaux de thèse, surtout pour la synthèse de l'hydrure de titane nanostructuré et des composites à base de magnésium, est un broyeur planétaire (type RETSCH PM100 au LCPM et Fritsch Pulverisette ® 5 à l'ICMCB) présentés tous les deux en figure II.5.



Figure II.5.a- Broyeur planétaire type RETSCH PM100 utilisé au LCPM (Liban) ; b- Broyeur planétaire type FRITSCH pulverisette 5 utilisé à l'ICMCB (France)

La poudre à broyer est placée avec des billes dans un conteneur et ce dernier sera fixé à l'intérieur de la machine. Dans ce type de broyeur, les jarres tournent en sens opposé au plateau sur lequel elles se trouvent (figure II.6). Cette double rotation engendre deux forces ($\vec{f}$ et $\vec{F}$) dont la résultante est alternativement centrifuge ou centripète. Quand leur résultante est centrifuge, les

billes restent collées aux parois du container (en rotation et en glissement sur celles-ci) et la poudre est soumise à des frictions entre les billes et les parois, ce qui tend à souder les grains. Lorsque la résultante est centripète, les billes quittent la paroi et entrent en collision entre elles ou avec la paroi opposée ; la poudre est alors soumise à des chocs billes/billes et billes/parois, ce qui peut créer des fractures au sein des grains.

On parle alors d'un procédé fracture/soudure idéal pour synthétiser des matériaux nanostructurés.

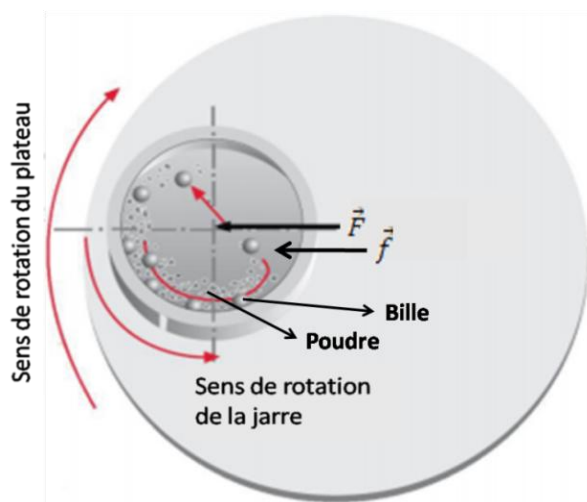


Figure II.6. Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire.

L'énergie mise en jeu lors du broyage dépend de nombreux paramètres :

- Vitesse de rotation du disque : plus elle augmente plus l'énergie augmente,
- Rapport masse échantillon / masse billes (variant de 1/6 à 1/26),
- Volume libre à l'intérieur de la jarre,
- Durée de broyage,
- Nature et diamètre des billes,
- ...

Les jarres de broyage utilisées sont en acier inoxydable et permettent, par un système de vannes, de contrôler l'atmosphère de broyage (argon, hydrogène). Les billes utilisées sont également en acier, avec un diamètre de 10 mm (soit une masse unitaire de 4 g). La quantité de poudre placée dans la jarre a été fixée à 8 g, avec un rapport masse de l'échantillon/masse des billes 1/17 (ce qui correspond à 34 billes).

II.2.b. Intérêts de la méthode pour nos travaux

Les cinétiques d'absorption-désorption de l'hydrogène dans le cas du magnésium ainsi que la cinétique d'hydrolyse dans le cas des matériaux à base de ce métal peuvent être améliorées par broyage mécanique. Lors du broyage, la taille des particules diminue. Les surfaces irrégulières, les nanocristallites de Mg formées et les déformations ont un effet bénéfique important sur les cinétiques d'hydrogénation et d'hydrolyse [13, 14]. D'autre part, la diminution de la taille des particules (et donc l'augmentation de la surface) améliore la capacité d'absorption des micro-ondes.

Le broyage sous atmosphère réactive (RMG – Reactive Mechanical Grinding) peut permettre la réaction chimique entre un solide (une poudre) et un gaz, la création des défauts structuraux et l'homogénéisation de la distribution des additifs dans la matrice. Le broyage ne conduit à aucune perte de magnésium par vaporisation (réaction à l'état solide) ou de grosses pertes par oxydation (broyage sous atmosphère contrôlée). Il permet d'obtenir de grandes quantités d'échantillon à moindre coût. Par contre, l'un des défauts majeurs de ce mode de synthèse peut être la pollution (par le fer) de l'échantillon induite par la jarre et par les billes. Toutefois, ce phénomène n'est que faiblement observé dans le cas du magnésium en raison de sa grande ductilité.

II.3. Pile à combustible

Une pile à combustible consiste en un générateur électrochimique capable de convertir directement et en continu l'énergie de la réaction de combustion du combustible « hydrogène » et du comburant « oxygène » en énergie électrique [15].

Le module élémentaire de cette pile est constitué d'une anode alimentée en combustible et d'une cathode alimentée en comburant. Ces deux parties sont séparées par un électrolyte (liquide ou solide) qui doit assurer entre elles la liaison ionique. La pile est composée d'un empilement de modules disposés en série ou en parallèle et les gaz doivent alors être distribués vers chacun de ces modules. Dans le cas de notre projet, on a utilisé une pile à combustible mono cellulaire à membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC) (figure II.7).

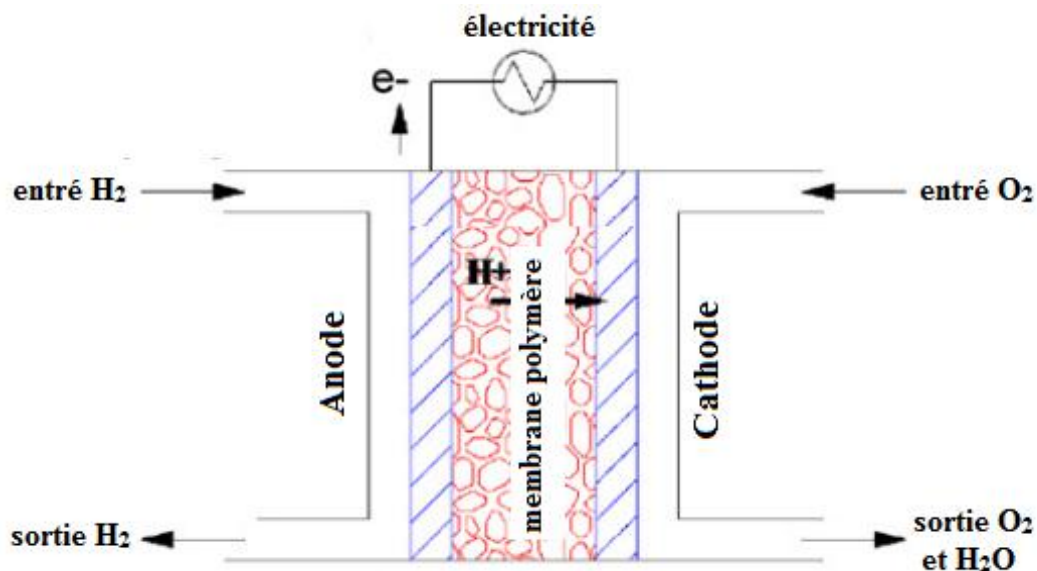


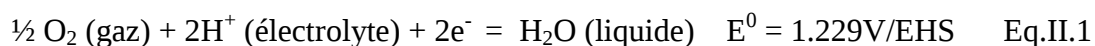
Figure II.7. Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible basse température

Le schéma de fonctionnement est illustré sur la figure II.7. Aux interfaces électrode – électrolyte, les deux demi-réactions suivantes se produisent :

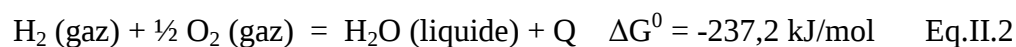
Oxydation anodique de l'hydrogène :



Réduction cathodique de l'oxygène :



La réaction globale est alors la formation de l'eau liquide à partir des gaz « hydrogène et oxygène » accompagnée d'un dégagement de chaleur selon la réaction suivante :



La courbe de polarisation (I-E) est mesurée à l'aide d'un potentiostat de type AUTOLAB PGSTAT302N.

II.4. Caractérisations physico-chimiques

II.4.a. Diffraction des rayons X (DRX)

Tous les échantillons et les matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X après synthèse. Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence les éléments et les phases en présence dans un échantillon et de déterminer les paramètres structuraux.

II.4.a.i. Appareillage et méthode

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert de type PW1820 (ICMCB) ou Brucker D8 (Plateforme Hadath - LCPM). Les diffractomètres utilisent un montage θ - 2θ en géométrie Bragg-Brentano. Les rayons X sont produits par l'interaction entre un faisceau d'électrons fourni par un filament de tungstène chauffé et une cible appelée communément anticathode (Cu, Co, Cr, Mo, ...). L'arrachement des électrons de la cible métallique s'accompagne d'une désexcitation radiative. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha1}=1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha2}=1,5443 \text{ \AA}$). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre 8° et 80° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ (en 2θ) et un temps d'acquisition de 30s/pas.

Les poudres sont placées sur des porte-échantillons en aluminium ou en PVC.

II.4.a.ii. Principe de la mesure

Soit une base de trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Le groupe de translation engendré par l'opération $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est l'ensemble des translations définies par les vecteurs : $\vec{t} = u.\vec{a} + v.\vec{b} + w.\vec{c}$ où u, v et w sont des entiers. En menant tous ces vecteurs $\vec{t}$ depuis une origine commune 0 , leurs extrémités constituent un réseau tridimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés «nœuds». A toute structure périodique peut être associé un réseau de nœuds tel que tout vecteur joignant deux nœuds est un vecteur de translation de la structure. Par trois nœuds non colinéaires passe un plan réticulaire. L'ensemble des nœuds se répartit alors dans une famille de plans parallèles équidistants d'une distance inter-réticulaire notée « d_{hkl} ». Chaque famille de plans réticulaires est identifiée par les indices de Miller, notés (hkl) . Le principe de la mesure repose sur le phénomène d'interférence constructive, qui apparaît lorsque deux plans réticulaires

consécutifs d'une même famille réfléchissent les rayons et que la différence de marche est égale à un nombre de fois entier leur longueur d'onde (loi de Bragg) :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (Eq.II.3)$$

où : d_{hkl} est la distance inter-réticulaire (entre deux plans de la même famille (hkl)), θ_{hkl} l'angle d'incidence entre le faisceau de rayons X incident et le plan atomique considéré, λ la longueur d'onde et n (un entier naturel) l'ordre de la réflexion.

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données *Powder Diffraction File* (anciennement Joint Committee of Powder Diffraction Society). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position $2\theta_{hkl}$ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic.

Le diffractogramme RX donne les renseignements suivants sur la phase identifiée :

- La position des raies ($2\theta_{hkl}$ ou d_{hkl}) donne les valeurs des paramètres de maille de la structure.
- L'intensité des pics de diffraction renseigne sur la position des atomes dans la structure. La modélisation de l'intensité de ces pics se fait généralement par affinement de type Rietveld.
- La largeur des pics renseigne sur la cristallinité de la phase et le taux de microcontraintes (*e.g.* Loi de Scherrer-Laüé, Warren-Averbach ou Williamson-Hall).

Le logiciel EVA® a été utilisé pour traiter les données et les résultats.

II.4.b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe: un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une

image de la zone balayée. Le traitement des signaux X (émis par la désexcitation des atomes ionisés suite à une interaction inélastique) permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique ce qui permet une analyse qualitative.

Le microscope utilisé à l'ICMCB est un TESCAN VEGA3 SB à canon d'électrons à émission de champ - FEG (Field Emission Gun), avec une résolution de 1,2 nm et un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur le support à l'aide de collant carbone et les observations sont faites sous un vide secondaire.

Les échantillons non-conducteurs ont été métallisés avec une fine couche d'or.

II.4.c. Granulométrie Laser

La granulométrie consiste à étudier la distribution de la taille des particules présentes au sein d'un échantillon sec (poudre) ou liquide (émulsions, suspensions,...)

La majorité des méthodes de mesure de taille des particules (comptage, sédimentation, séparation,...) suppose que les particules sont sphériques. La taille d'une particule sphérique est définie par son diamètre. Il est important de noter que les poudres qui ont subi un broyage mécanique ne contiennent pas que des particules sphériques. Mais nous ferons quand même l'hypothèse de particules sphériques.

Notre étude a été effectuée à l'aide d'un granulomètre Laser de type Mastersizer 2000S. Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule (figure II.9).

Les particules passent devant un rayon laser. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille (angle de diffraction d'autant plus importante que les particules sont plus petites). La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés (théorie de Mie). Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules (diamètre de la sphère de volume équivalent) en volume qui est transformable en distribution en nombre (toujours en faisant l'hypothèse de « particules sphériques »). En voie liquide, la gamme de mesure s'étend de 20 nm à 2 mm. Ce

type de granulométrie offre aussi la possibilité de travailler en voie solide mais pour une gamme de mesure entre 100 nm et 2 mm.

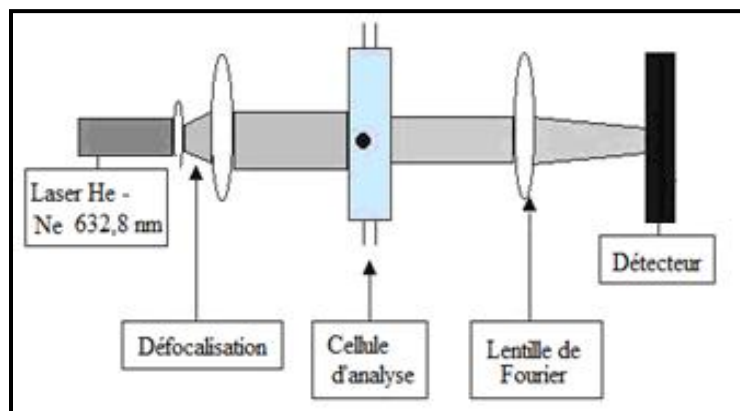


Figure II.9. Schéma du principe de la granulométrie Laser.

En plus, il est possible de générer *in situ* des ultrasons qui peuvent casser les agglomérations formées lors de la mise en solution de poudre afin d'obtenir des résultats plus proches de la réalité.

II.4.d. Analyses élémentaires "CHNS"

L'appareil utilisé est un THERMO Instruments, modèle Flash EA 1112. Le logiciel Eager300 est utilisé pour traiter les spectres. Une masse d'échantillon comprise entre 1 et 1,5 mg environ est pesée et introduite dans une nacelle en étain qui est ensuite placée dans un passeur automatique. L'échantillon est alors brûlé à 1000°C en présence d'oxygène dans l'hélium. Les gaz de combustion sont ensuite oxydés par un catalyseur d'oxyde de tungstène puis réduits par du cuivre ($\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$ et $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2$). Les gaz formés (N_2 , CO_2 , H_2O et SO_2) sont alors séparés sur une colonne chromatographique et analysés au moyen d'un Détecteur à Conductivité Thermique (TCD).

La figure II.10 montre le schéma de principe de la méthode. Les données brutes obtenues sont fournies en % massique. L'erreur relative sur la mesure est voisine de 5%. Deux prélèvements de chaque échantillon sont analysés à chaque fois.

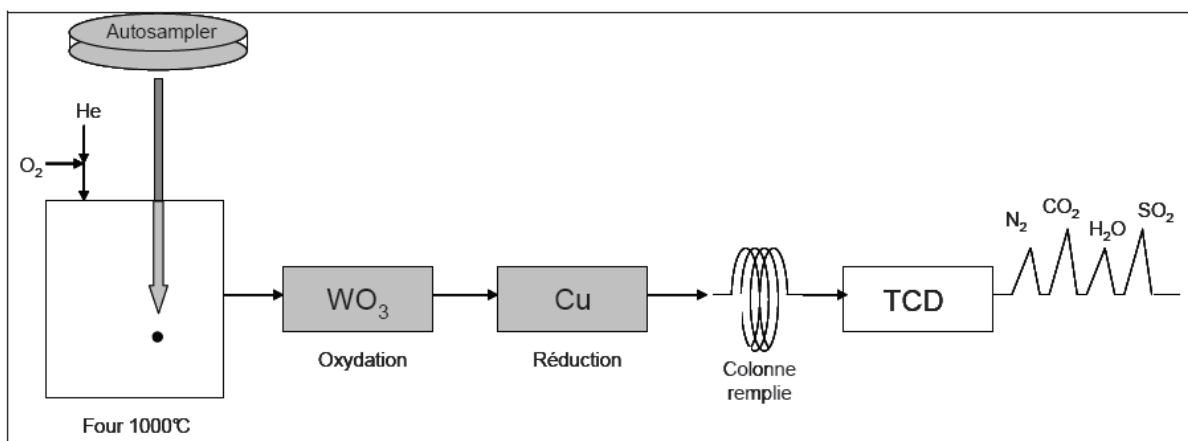


Figure II.10. Schéma du principe de l'analyseur CHNS

II.3.e. Sorption d'hydrogène

Deux méthodes peuvent être utilisées pour suivre et quantifier la réaction d'hydruration d'un composé. La première est gravimétrique et consiste à suivre le gain (ou la perte) de masse lors de l'hydruration (ou de la déshydruration). La seconde est volumétrique et est basée sur la méthode de Sieverts. Cette méthode consiste à mesurer la différence de pression (ΔP), dans un volume étalon (V), induite par l'absorption d'hydrogène d'un échantillon. Le nombre n de moles d'atomes d'hydrogène absorbé est alors calculé par la formule :

$$n = 2 \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{Eq.II.4}$$

Avec R = constante des gaz parfaits et T = température à l'intérieur du réacteur. Le volume du réacteur était estimé en condition de gaz réel.

Une masse d'échantillon comprise entre 100 et 120 mg est utilisée pour chaque mesure. L'échantillon ainsi préparé est préalablement placé sous vide dynamique à 200°C pendant 2h. Cette étape permet d'éliminer les traces d'oxydes de surface et rend la surface de l'échantillon plus réactive à l'hydrogène. Une fois l'échantillon est activé, la mesure des cinétiques d'absorption peut être réalisée. Cette mesure permet de suivre la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée en fonction du temps pour un couple température-pression choisi. Un pas de mesure de 2 secondes permet de suivre la cinétique de sorption en fonction du temps. Une photo de l'appareil est présentée en figure II.11.

Pour de plus grandes quantités de matière à hydrurer (synthèse de TiH_2 et de MgH_2), un système plus classique est utilisé. Jusqu'à 50 g d'échantillon sont introduits dans un réacteur étanche (étanchéité assurée par un joint "graph-foil") placé dans un four tubulaire ($T_{\text{max}} = 550^\circ\text{C}$). Une pression d'hydrogène allant jusqu'à 60 bars peut être introduite.



Figure II.11. Appareillage utilisé pour l'hydruration de petites quantités de matière

II.4.f. Microsonde de Castaing

Cette analyse permet de cartographier la surface d'un échantillon et de déterminer la composition chimique des phases présentes. Elle est basée sur l'émission de photons X par les atomes excités par des électrons, selon le schéma de la figure II.12 : un électron incident peut arracher un électron de cœur d'un atome (électron secondaire) tandis que ce premier est ralenti et dévié de sa trajectoire (électron rétrodiffusé). La désexcitation se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure et s'accompagne de l'émission d'un photon X. Ce photon X peut soit arracher un électron de l'atome (électron Auger) soit être émis hors de l'atome et être détecté. L'énergie (et donc la longueur d'onde) de ce photon dépend de la différence d'énergie entre les couches où se produit la désexcitation, elles-mêmes étant dépendantes de la nature de l'atome. Chaque élément chimique possède ainsi ses propres longueurs d'onde d'émission X.

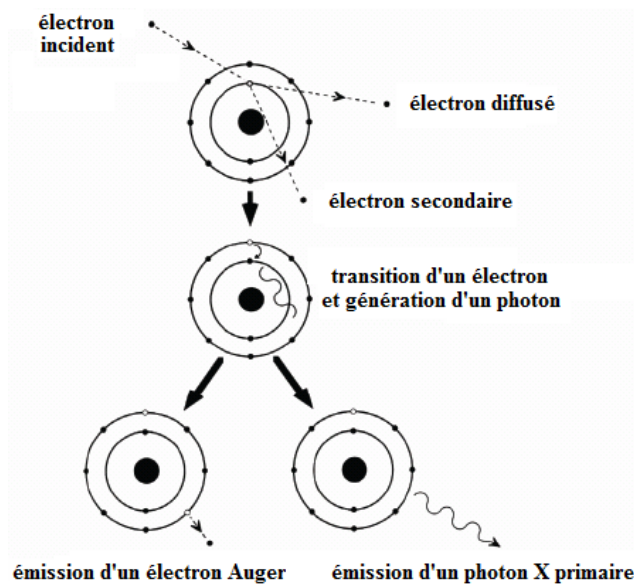


Figure II.12. Schéma du processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons [16])

II.4.g. Spectroscopie Auger

La spectroscopie des électrons Auger est une technique analytique sensible aux surfaces qui utilise un faisceau électronique à haute énergie comme source d'excitation. Les atomes sont excités par le faisceau électronique et peuvent devenir libres, entraînant l'émission d'électrons « Auger ». Les énergies cinétiques des électrons Auger émis sont caractéristiques des éléments présents dans les premiers 5 à 10 nm de l'échantillon. Le faisceau électronique peut être balayé sur une zone de taille variable. Utilisée en combinaison avec des sources de pulvérisation d'ions (*i.e.* décapage), la spectroscopie Auger permet d'effectuer un profil de composition en profondeur (*i.e.* ce qui est fait dans notre cas).

Références Bibliographiques du Chapitre II

- [1] S. Chandrasekaran, Srinivasan Ramanathan, Tanmay Basak, *Microwave Material Processing—A Review*, AIChE Journal 58 (2012) 330-363
- [2] S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, D. Basu, *Prospects of microwave processing: An overview*, Bulletin of Materials Science 32 (2009) 1-13
- [3] Lara Hanna Wakim, *Effet d'un chauffage micro-ondes et conventionnel sur la thermorésistance d'une Salmonelle traitée dans un produit à basse activité d'eau. Conséquences sur la qualité du produit*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Industries Agricoles et Alimentaires (ENSIA) (2008)
- [4] K. E. Haque, *Microwave energy for mineral treatment processes —a brief review*, International Journal of Mineral Processing 57 (1999) 1–24
- [5] D. Grossin, *Développement d'un procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières*, U.F.R. de Sciences, Ecole doctorale SIMEM et Laboratoire CRISMAT / ENSICAEN (Université de Caen / Basse-Normandie) (2006)
- [6] D. E. Clark, D. C. Folz, J. K. West, *Processing materials with microwave energy*, Materials Science and Engineering A287 (2000) 153–158
- [7] A. Zlotorzynski, *The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry*, Critical Reviews in Analytical Chemistry 25 (1995) 43–76
- [8] R. Meredith, *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*, the Institution of Electrical Engineers, London, UK, 1998.
- [9] S.D. Luo, Y.F. Yang, G.B. Schaffer, M. Qian, *Novel fabrication of titanium by pure microwave radiation of titanium hydride powder*, Scripta Materialia 69 (2013) 69–72
- [10] Y.B. Feng, T. Qiu, C.Y. Shen, *Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 318 (2007) 8–13
- [11] K. Naplocha, K. Granat, *Microwave activated combustion synthesis of porous Al–Ti structures for composite reinforcing*, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 178–184

- [12] M. Matsuo, Y. Nakamori, K. Yamada, S. Orimo, *Effects of microwave irradiation on the dehydrating reaction of the composites of lithium borohydride and microwave absorber*, Applied Physics Letters 90 (2007) 232907- 232909
- [13] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni*, Journal of Alloys and Compounds 289 (1999) 197–206
- [14] T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J.-F. Silvain, J.-L. Bobet, *Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 3109-3117
- [15] Omar Z. Sharaf, Mehmet F. Orhan, *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 810–853
- [16] J-L. Martin, A. George, *Traité des matériaux 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes(1998).

Chapitre III : Production d'hydrogène par la méthode « Hydrolyse »

III. Introduction

Le magnésium et son hydrure peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs pour la production d'hydrogène par hydrolyse. Les réactions (d'oxydo-réduction) qui prennent place sont les suivantes :



L'avantage principal de cette méthode est le faible coût des poudres initiales et du procédé. Par contre, cette réaction est souvent incomplète en raison de la formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium à la surface du métal ou de son hydrure rendant ainsi la cinétique très lente (pouvant aller jusqu'à l'arrêt de la réaction).

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur l'effet des additifs sur la réaction d'hydrolyse du magnésium. Nous présenterons les résultats obtenus sur des mélanges composites à base de magnésium synthétisés par broyage réactif sous hydrogène. Nous discuterons le rendement et la cinétique de la production d'hydrogène par hydrolyse des poudres synthétisées, en les corrélant aux propriétés physico-chimiques. D'autre part, la possibilité de produire de l'électricité à partir de l'hydrogène obtenu par la réaction d'hydrolyse de magnésium sera aussi présentée.

III.1. Description du montage utilisé pour cette étude

A l'aide du montage expérimental présenté à la figure III.1, la cinétique et le rendement en hydrogène de la réaction d'hydrolyse du magnésium ont été étudiés. Le montage se compose de trois sections, la première nommée réacteur (où se déroule la réaction d'hydrolyse), la deuxième nommée collecteur pour la mesure du taux de gaz dégagé et la troisième nommée générateur d'électricité (où se fait la transformation d'énergie chimique en électricité). Le réacteur est composé d'un ballon de 100 cm³ où la poudre, l'eau et les additifs sont mélangés. Le ballon est placé dans un bain d'eau thermostaté. Le collecteur est constitué d'une éprouvette graduée de 100 cm³ remplie d'eau ; cette partie est aussi plongée dans un bain d'eau. Le générateur d'électricité est un dispositif électrochimique (pile à combustible à membrane électrolyte polymère « PEMFC ») qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique. La puissance

maximale de la pile utilisée est de 200 mW (si l'air est utilisé comme source d'oxygène). La mesure de la tension et de l'intensité du courant généré par la pile à combustible est réalisée à l'aide d'un potentiostat de type AUTOLAB PGSTAT302N. Ce dispositif permet de mesurer la tension en circuit ouvert (*i.e.* potentiel de la réaction) et la courbe de polarisation (*i.e.* tension – intensité) de la pile. De plus, il permet de mesurer la tension tout en fixant une intensité ou *vice-versa*. Le réacteur, le collecteur et le générateur d'électricité sont reliés par des tubes en verre ayant un diamètre interne de 2 mm et une longueur de 500 mm.

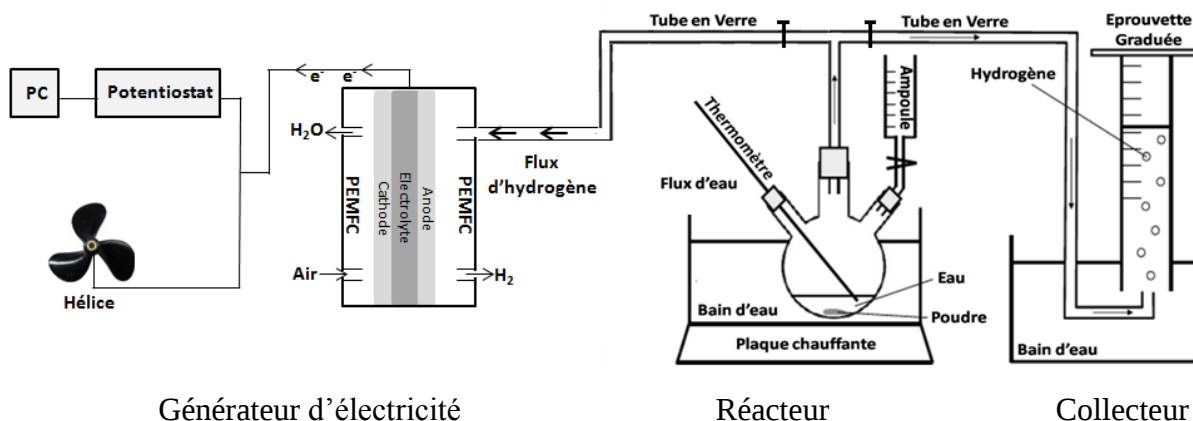


Figure III.1. Montage utilisé pour étudier la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydrure.

L'hydrogène généré au cours de l'expérience dans le réacteur traverse le tube en verre et est collecté dans l'éprouvette. La quantité d'hydrogène produite est évaluée à partir du volume d'eau déplacé. Le changement de volume est étudié en fonction du temps de façon manuelle. La variation de pression due au déplacement d'eau est suffisamment faible pour être négligée.

Le degré d'avancement (*i.e.* rendement) de la réaction dans le cas de Mg, noté 'f', peut être calculé par l'équation suivante:

$$\text{Degré d'avancement de la réaction; } f(\%) = \frac{V(H_2) \cdot P \cdot M(Mg)}{2\theta(Mg) \cdot m(Mg) \cdot R \cdot T} \times 100 \quad \text{Eq III.1}$$

Où $V(H_2)$, P , $M(Mg)$, $\theta(Mg)$, $m(Mg)$, R et T représentent respectivement le volume du gaz mesuré (m^3), la pression normale ($\sim 1.10^5$ Pa), la masse molaire de Mg (*e.g.* $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$), la teneur de Mg (=1 sauf dans le cas des mélanges Mg/additifs), la masse de poudre introduite (g),

la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et la température du gaz (*i.e.* température ambiante en K).

Nous avons utilisé à chaque fois 20 mg de poudre (pesée précisément), ce qui correspond au maximum à $19,7 \text{ cm}^3$ d'hydrogène dégagé théoriquement à température ambiante dans le cas de Mg pur et à $36,47 \text{ cm}^3$ dans le cas de MgH_2 . La production d'électricité à partir du gaz dégagé par l'intermédiaire d'une pile à combustible permet notamment de vérifier la nature du gaz.

III.2. Effet des métaux de transition

Nous avons broyé 8 g de poudre au total (*e.g.* 7,2 g de Mg + 0,8 g de métal), pour préparer des matériaux composites Mg/10 % en masse MT (Mg/10MT), dans un broyeur planétaire en utilisant 34 billes en acier de 10 mm de diamètre ($m_{\text{poudre}}/m_{\text{billes}}$: 1/17) sous 10 bars d' H_2 pendant 5h. Nous avons appliqué des cycles de 30 minutes de broyage entrecoupé de 2 minutes de repos.

III.2.a. Caractérisations physico-chimiques des poudres

La figure III.2 montre les diffractogrammes de rayons X de la poudre de Mg - 10 % en masse MT (MT = Ni, Fe, Co et Al), nommée Mg/10MT, après 5h de broyage mécanique.

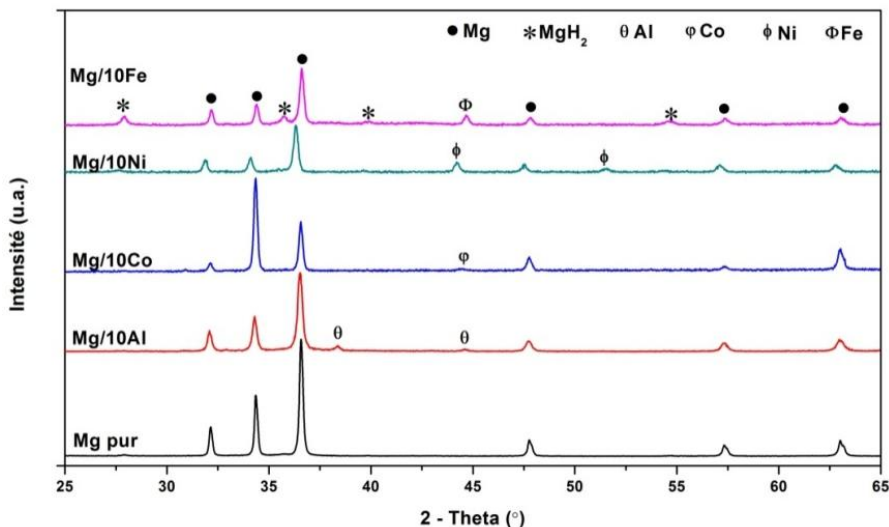


Figure III.2. Diffractogrammes de rayons X de Mg pur et des mélanges Mg – 10 % en masse de différents métaux de transition (Aluminium, Cobalt, Nickel et Fer) broyés pendant 5h

Ces diffractogrammes montrent, pour les différents mélanges, la présence des pics caractéristiques de Mg (*i.e.* pic (001) situé à 32°, (002) situé à 34° et le pic (101) situé à 36°). En outre, nous pouvons observer des petits pics relatifs aux métaux de transition ajoutés (*i.e.* Ni, Fe, Co et Al). Les pics relatifs à MgH₂ sont aussi détectés dans les diffractogrammes des mélanges Mg/10 Ni et Mg/10 Fe, ce qui correspond à un début de transformation du Mg en MgH₂ lors du broyage réactif.

Les métaux de transition sont connus comme étant de bons catalyseurs de la réaction de sorption d'hydrogène et de bons agents de broyage mécanique. La présence d'éléments métalliques améliore l'efficacité du processus mécanique (*e.g.* la diminution de la taille des particules et la création de défauts microstructuraux), ce qui conduit à une amélioration du taux de conversion de Mg en MgH₂ sous atmosphère réactive. Le tableau III.1 montre le pourcentage massique relatif en hydrure, pour les différents mélanges, estimé par EVA® (avec une erreur d'estimation d'environ 5%). Il apparaît que ces pourcentages massiques relatifs, après 5h de broyage, sont de 24, 4, 0, 0 et 0 % pour les mélanges Mg/Fe, Mg/Ni, et Mg/10Al, Mg/10Co et Mg pur respectivement.

Mélanges	% massique de MgH ₂	Taille des particules (µm)
Mg/10Fe	24	5 – 30
Mg/10Ni	4	30 – 40
Mg/10Co	0	300 – 500
Mg/10Al	0	100
Mg pur	0	100

Tableau III.1. Pourcentage massique de MgH₂ et taille des particules pour les mélanges Mg/métal de transition broyés 5h

Une analyse au microscope électronique à balayage a été réalisée sur ces différents mélanges. Les micrographies MEB sont présentées sur la figure III.3. Les tailles moyennes des particules des poudres mesurées par granulométrie laser sont résumées dans le tableau III.1. Pour le magnésium pur (Figure III.2-a), le broyage mécanique conduit à la déformation des particules

(sphériques) de magnésium qui deviennent des plaquettes plus ou moins aplaties de diamètre moyen d'environ 100 μm .

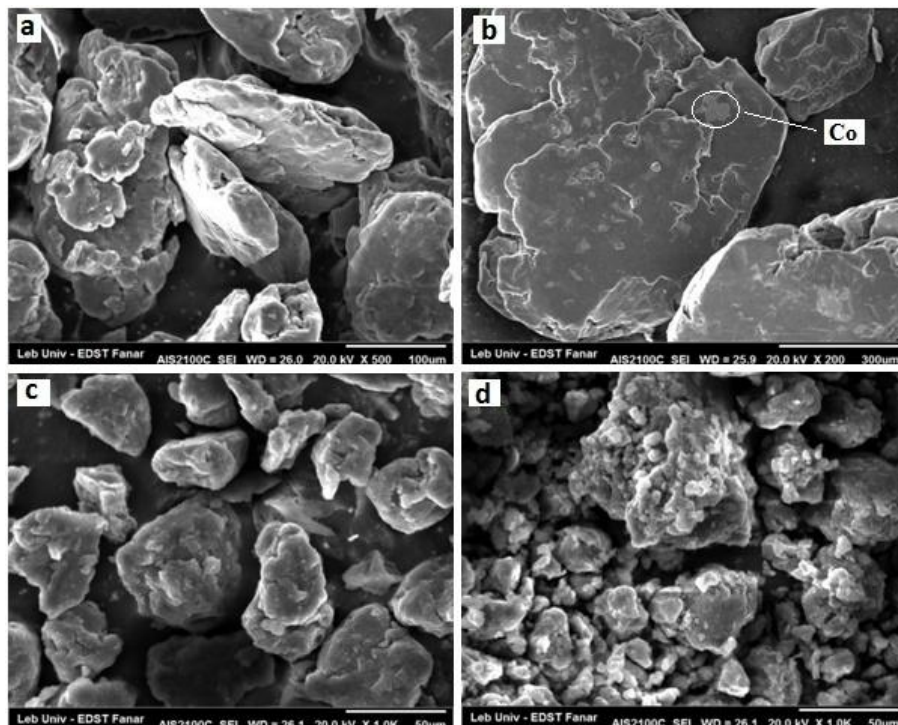


Figure III.3. Micrographies MEB de : Mg pur (a), Mg/10Co (b), Mg/10Ni (c) et Mg/10Fe (d) après 5h de broyage réactif

Il est aussi important de souligner la tendance à l'agglomération par le phénomène de soudure à froid pendant le processus de broyage. Ceci est prévisible car le magnésium est un métal ductile. Ce phénomène est plus important après l'ajout de cobalt (*i.e.* Mg/Co – figure III.2-b) où le diamètre moyen des plaquettes a augmenté jusqu'à 500 μm . La poudre du mélange Mg/10Ni broyé 5h présente des particules plutôt sphériques de surface rugueuse. Nous pouvons remarquer la diminution de la taille moyenne des particules (*i.e.* 30 à 40 μm après broyage). Cette diminution peut être attribuée à l'effet de l'hydrogène (*i.e.* formation d'hydrure de magnésium qui est fragile) pendant le broyage mécanique en présence de nickel. Pour le mélange contenant du Fe (Figure III.2-d), la taille des particules est considérablement réduite (*i.e.* de 5 à 30 μm). La poudre finale est constituée d'un mélange de magnésium et de son hydrure ($\sim 24\%$ en masse de MgH_2).

Les petites particules métalliques de Fe ou Ni, permettent de diminuer davantage la taille des particules, ce qui augmente la densité de défauts et la surface de contact avec le gaz, conduisant ainsi à la conversion de Mg en MgH_2 (prouvée par l'analyse de diffraction de rayons X). Ajoutons enfin que la poudre de fer présente une forme irrégulière (diamètre moyen de 30 μm) avec une surface très rugueuse ; tandis que les poudres de Ni et de Co sont sphériques avec un diamètre moyen de 30 et 150 μm respectivement. Cette différence de morphologie permet d'améliorer l'efficacité du broyage et la diminution de la taille des particules.

III.2.b. Hydrolyse de Mg-Métal de transition

La réaction d'hydrolyse du magnésium (avec de l'eau pure, des acides (forts et faibles) et des solutions de chlorure) a été largement étudiée [1, 2]. Pour cette raison et pour concentrer notre étude sur l'effet de différents additifs, nous avons choisi de fixer la composition de la solution aqueuse : ce sera une solution contenant 3,5 % en masse (35g/L) de chlorure de sodium (simulation de l'eau de mer). La figure III.4 montre que la cinétique et le rendement de la réaction d'hydrolyse sont fonction de la nature du métal ajouté.

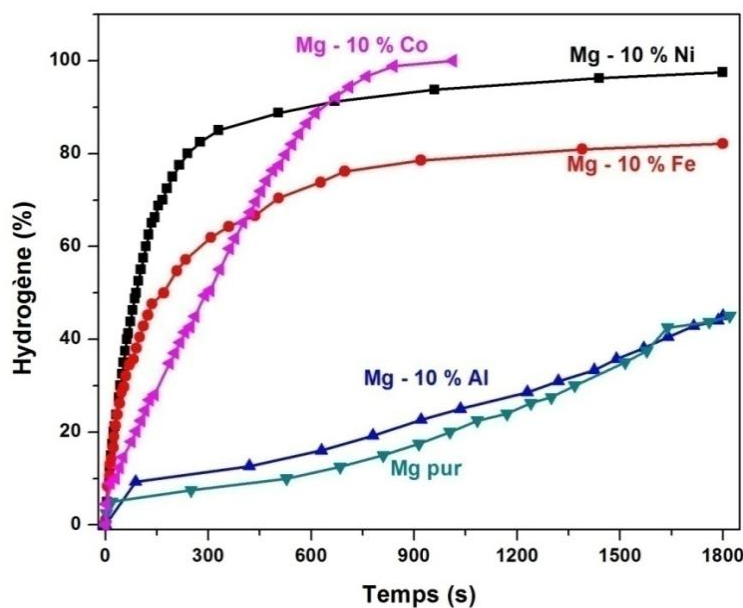


Figure III.4. Production d' H_2 en fonction du temps par la réaction d'hydrolyse (e.g. dans une solution aqueuse à 35g/L de NaCl), de Mg pur et Mg/10 métal de transition broyés pendant 5h

On remarque que l'ajout de Ni permet une vitesse initiale d'hydrolyse plus rapide, avec un rendement en hydrogène plus important. Après 5 min, le rendement de la réaction est 85, 60 et

50 % pour les mélanges avec Ni, Fe et Co respectivement. Un rendement de 100 % est obtenu après 18 min dans le cas de Mg/10Co (réaction d'hydrolyse complète). Le rendement maximal est de 97 et 81 % pour les mélanges avec Ni et Fe respectivement ce qui indique que la réaction d'hydrolyse est bloquée.

A ce point nous pouvons établir que (i) le mélange de Mg/10Ni a la meilleure cinétique d'hydrolyse ; (ii) le mélange Mg/10Fe a le plus faible rendement et (iii) le mélange Mg/10Co a la cinétique la plus lente et le meilleur rendement.

La cinétique et le rendement de la réaction d'hydrolyse pour Mg pur et Mg/10Al sont très proches et plutôt faible (45% après 30 min). Cette observation suggère que la vitesse de réaction et le rendement global en hydrogène dépendent de la nature des métaux de transition et pas seulement de l'aspect morphologique.

Le ralentissement de la réaction d'hydrolyse après l'ajout de l'aluminium est expliqué par le fait que ce dernier métal améliore la résistance à la corrosion des matériaux à base de magnésium [3].

L'amélioration de l'hydrolyse de Mg/10MT (MT = Ni, Fe et Co) par rapport à celle de Mg pur et Mg/10Al peut être expliquée par l'interaction électrochimique entre le magnésium et les éléments métalliques dans un milieu conducteur. Ceci conduit à la formation des microcellules galvaniques entre le Mg et l'élément métallique [4, 5]. Le magnésium a une haute affinité de réduction avec un potentiel d'électrode standard à hydrogène de -2.37 V/ESH (*i.e.* le magnésium perd facilement des électrons). Comme les autres métaux (*i.e.* Fe et Ni) ont un potentiel plus élevé -0.44 V et -0,23 V/ESH respectivement, ils peuvent être considérés comme des cathodes dans un processus électrochimique ce qui facilite l'oxydation de Mg ($Mg \Rightarrow Mg^{2+}$) et par conséquent son hydrolyse (qui est une réaction d'oxydo-réduction).

D'autre part, l'augmentation de la surface spécifique du matériau et la formation de défauts structuraux permettent d'expliquer les différences entre les cinétiques d'hydrolyse des mélanges avec les divers éléments de transition (*i.e.* Ni, Fe et Co). Les poudres de Mg/10Ni et Mg/10Fe broyées 5h présente une surface spécifique et une densité de défaut plus élevées que celle de Mg/10Co, ce qui conduit à l'amélioration de la cinétique d'hydrolyse de ces mélanges.

Par contre, les changements de valeur de surface spécifique ne permettent pas d'expliquer la différence de performance d'hydrolyse dans le cas des ajouts de Ni et de Fe. Le mélange Mg/10Ni (*i.e.* 30 – 40 μm) présente une meilleure performance d'hydrolyse que le mélange Mg/10Fe (*i.e.* 5 – 50 μm). Dans ce cas, l'évolution du rendement en hydrogène doit être corrélée au pourcentage de MgH_2 formé lors du broyage. En effet, la poudre qui présente le plus faible rendement (Mg/10Fe) contient le plus grand pourcentage en hydrure (24%). Le mélange Mg/10Ni contenant un faible pourcentage de MgH_2 (traces) montre un rendement intermédiaire avec la cinétique la plus élevée. Le rendement le plus élevé (100 %) est trouvé pour le mélange ne contenant pas d'hydrure (Mg/10Co). En revanche, la faible cinétique de ce dernier est expliquée par la faible surface spécifique (*i.e.* grande taille des particules).

Grosjean et *al* [4, 6] ont montré que dans une solution salée, l'hydrure de magnésium présente un rendement beaucoup moins important que celui du magnésium. De plus, ils ont montré que l'ajout de Ni n'a aucun effet sur la réaction d'hydrolyse de MgH_2 (même dans un milieu conducteur). Cela peut être attribué au fait que l'hydrure de magnésium est un matériau mauvais conducteur électrique avec un gap de 5eV [7], ce qui conduit à une limitation pour le processus de corrosion galvanique. La diminution de la cinétique et le blocage de la réaction d'hydrolyse de Mg/10Fe peuvent donc être expliqués par la présence de l'hydrure de magnésium. Sa présence en surface des particules de magnésium empêche le contact entre les trois composants de la microcellule galvanique : Mg – Métal – Electrolyte.

On peut ainsi conclure que la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la surface spécifique ne sont pas les seuls facteurs importants qui contrôlent la réaction d'hydrolyse de magnésium.

Malgré le blocage de la réaction d'hydrolyse dans le cas des mélanges Mg/10Fe et Mg/10Ni (81% et 97% respectivement), le volume de gaz dégagé (19,5 et 20 mL respectivement) est proche du volume d'hydrogène théorique généré par le magnésium pur (20 mL). Ceci s'explique par le fait que la quantité d'hydrogène théorique contenue dans ces mélanges est augmentée par la présence de MgH_2 (*e.g.* elle devient 23,93 et 20,65 mL pour Mg/10Fe et Mg/10Ni respectivement).

III.2.c. Effet du broyage mécanique sur l'hydrolyse

Le broyage réactif avec des additifs (*i.e.* métaux de transition) permet de modifier la taille des particules, donc la surface spécifique du magnésium. D'autre part, il permet d'améliorer la dispersion de ces additifs dans la matrice de magnésium. Le magnésium a été broyé pendant 1, 3 et 5h dans les mêmes conditions que précédemment avec du nickel (Ni), du fer (Fe) et du cobalt (Co). Les cartographies EDS (non présentées dans ce manuscrit) montrent qu'après 5h de broyage, les métaux se dispersent plus ou moins homogènement sur la surface des particules de Mg (*c.f.* figure III.3). Nous observons que le cobalt est présent sous forme de petites plaquettes sur la surface des grandes plaquettes de Mg. La dispersion est plus homogène (pas d'agglomération) dans le cas des autres métaux.

Les tests d'hydrolyse ont été effectués sur ces mélanges à température ambiante. Les temps nécessaires pour dégager deux tiers de la quantité d'hydrogène théorique ($t_{2/3}$) sont présentés sur la figure III.5.

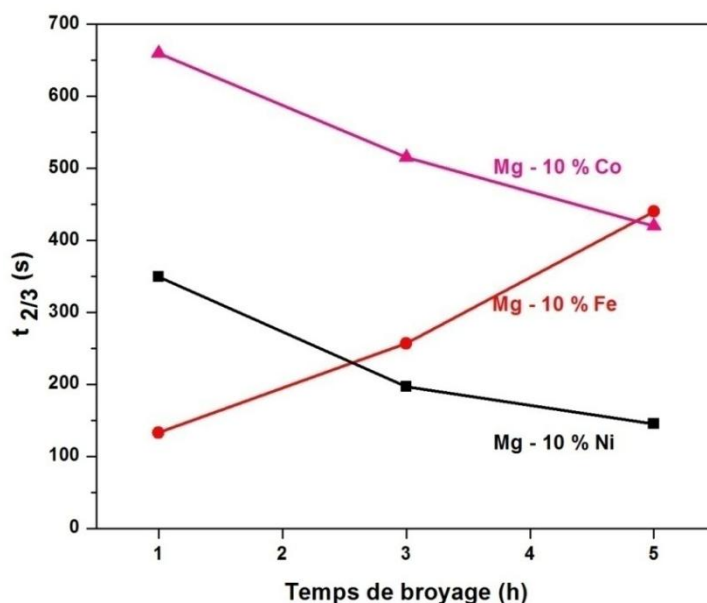


Figure III.5. Temps nécessaire pour dégager deux tiers ($t_{2/3}$) de la quantité d'hydrogène théorique pour différents mélanges Mg/métal de transition en fonction du temps de broyage

La diminution de la taille des particules et l'amélioration de la distribution du métal induite par le broyage conduit à une diminution de $t_{2/3}$ dans le cas de Mg/10Ni. Dans le cas de Mg/10Co, l'amélioration de la distribution du métal constitue le seul facteur qui contrôle la cinétique d'hydrolyse. Ainsi, $t_{2/3}$ diminue malgré l'augmentation de la taille des particules (*i.e.* 500 μm).

D'autre part, $t_{2/3}$ augmente (diminution de la cinétique) lorsque la taille des particules diminue pour Mg/10Fe. Cette diminution est attribuée à la formation d'hydruure de magnésium. Ces résultats confirment à nouveau que : « **la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la surface spécifique ne sont pas les seuls facteurs importants qui contrôlent la réaction d'hydrolyse du magnésium.** »

III.2.d. Produit final d'hydrolyse

Le produit final de la réaction est une poudre fine blanche (quel que soit l'additif : Ni, Fe ou Co). Les diffractogrammes de rayons X des produits obtenus sont présentés en figure III.6 et montrent la présence d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ mal cristallisé.

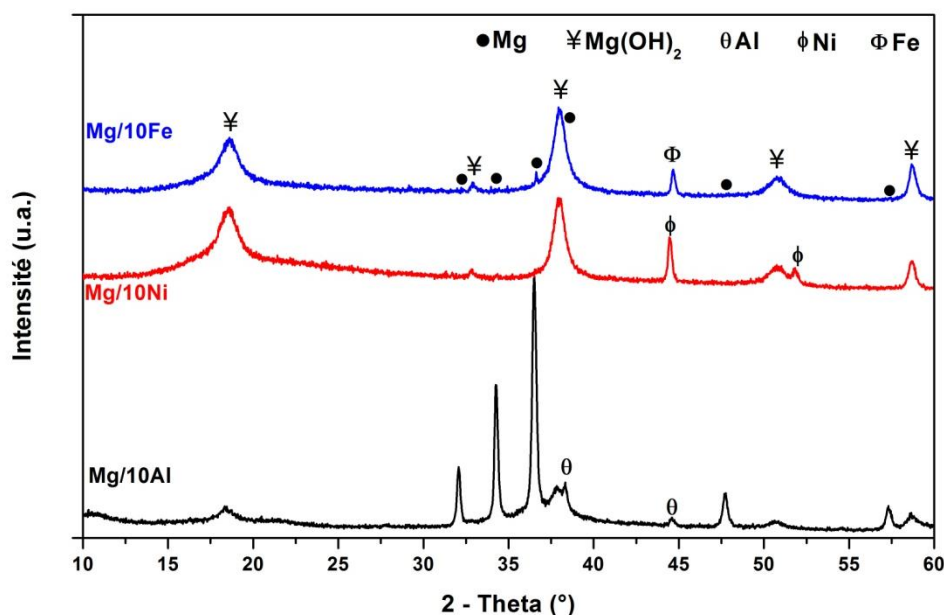


Figure III.6. Diffractogrammes de rayons X des poudres de Mg/10X (X = Al, Ni et Fe) après 30 min d'hydrolyse. Diffractogramme de Mg/10Al est très similaire à celle de Mg pur

Nous pouvons remarquer la présence de petits pics caractéristiques du Mg dans le cas de Mg/Fe, ce qui confirme que la réaction n'est pas complète. Par contre, les pics de $Mg(OH)_2$ sont de faibles intensités dans le cas de Mg pur et Mg/10Al, ce qui confirme les faibles rendements d'hydrolyse. Les micrographies MEB, présentées en figure III.7, mettent en évidence des petites particules dans le cas de Mg/10Al (morphologie similaire pour la poudre de Mg pur), et la

transformation totale des grandes particules de Mg en d'autres beaucoup plus petites de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ quelque soit le métal (*i.e.* Ni, Fe ou Co).

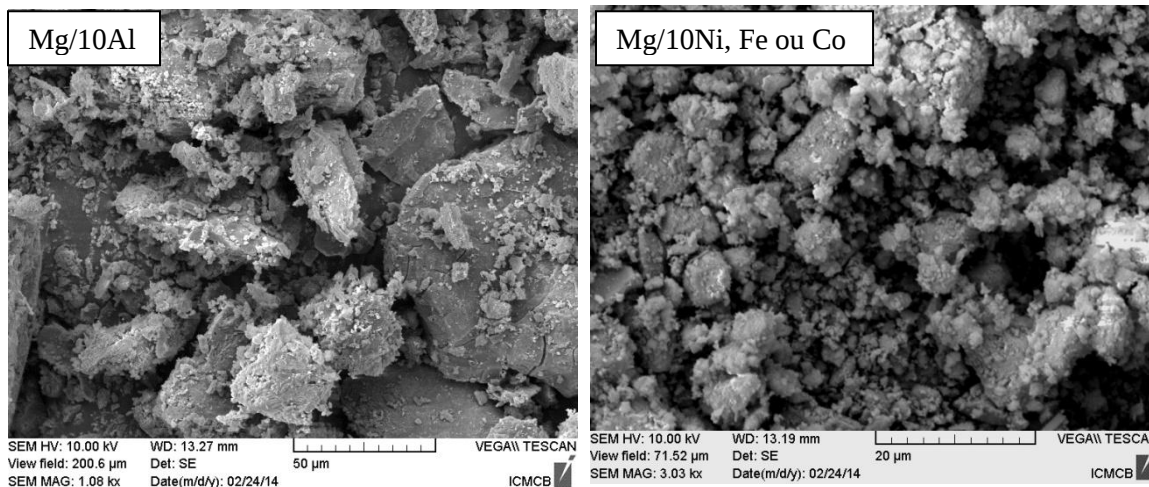


Figure III.7. Micrographies MEB de Mg/10Al et Mg/10X (X = Ni ou Fe ou Co) après 30 min d'hydrolyse

III.3. Effet du carbone

L'effet du carbone sur les propriétés d'hydrolyse a également été étudié. Dans un travail précédent [2], nous avons constaté que l'ajout de carbone par broyage, conduit à de meilleures propriétés d'hydrolyse de MgH_2 . Cette amélioration est due à la diminution de la taille des particules et à l'absence de processus de soudage (grande surface spécifique et meilleur contact entre l'hydrure et l'eau).

III.3.a. Caractérisations physico-chimiques

En utilisant la même procédure que précédemment, nous avons synthétisé les mélanges Mg/10 carbone (Mg/10C (C = Graphite (G) ou Fibres de carbone (FCs))). Les diffractogrammes de rayons X du mélange Mg/10G sont présentés en figure III.8 pour différentes durées de broyage.

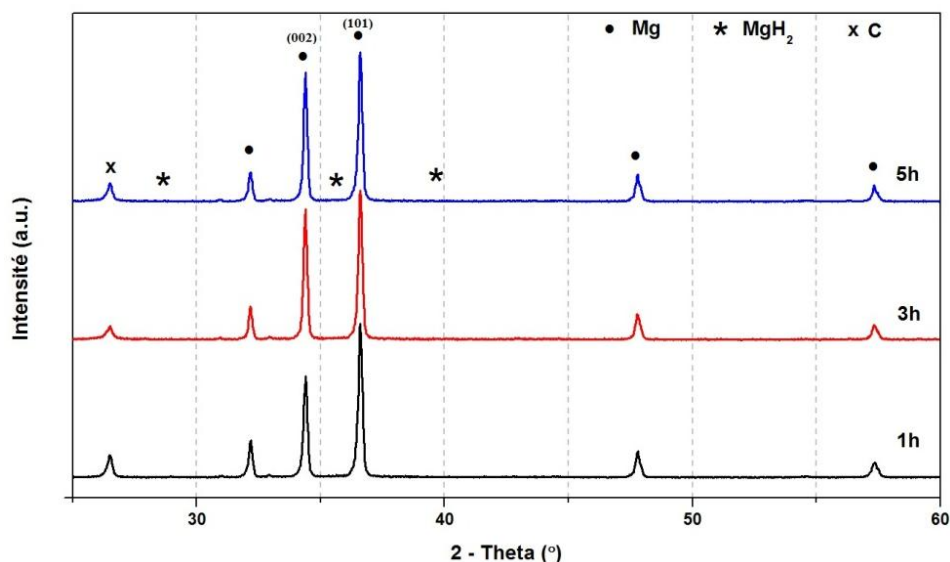


Figure III.8. Diffractogrammes de rayons X de la poudre de Mg/10 G pour différentes durées de broyage sous hydrogène. A noter que des diffractogrammes identiques à ceux présentés dans cette figure sont obtenus dans le cas de Mg/10FCs

Ces diffractogrammes montrent la présence des pics relatifs à Mg et carbone. Par contre, aucun pic relatif à MgH₂ n'a été détecté. Nous remarquons aussi une modification concernant l'intensité relative des pics de Mg pour les plans réticulaires (101) et (002). Ceci est observé après 1h de broyage et cela traduit l'existence d'une orientation préférentielle induite le long de l'axe c [8]. L'énergie requise pour effectuer la déformation par glissement perpendiculaire à l'axe c est nettement plus faible que celle dans les autres directions. Une telle orientation peut être expliquée par l'effet lubrifiant du carbone.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre une morphologie (figure III.9) différente de celle observée pour les mélanges Mg/métal de transition (*c.f.* figure III.3). En comparant les micrographies des figures III.3 et III.9, nous remarquons une importante différence de taille des particules. La taille moyenne des plaquettes de Mg/10G est de l'ordre de 150 μm . L'observation au MEB combinée avec l'analyse EDX montrent des fines particules de carbone « fixées » en surface du magnésium et d'autres réparties entre les particules de magnésium. L'analyse EDX (non représentée dans cette étude) prouve aussi la présence d'une fine couche de carbone sur toute la surface des particules de Mg. Ceci est aussi une conséquence de l'effet lubrifiant du graphite.

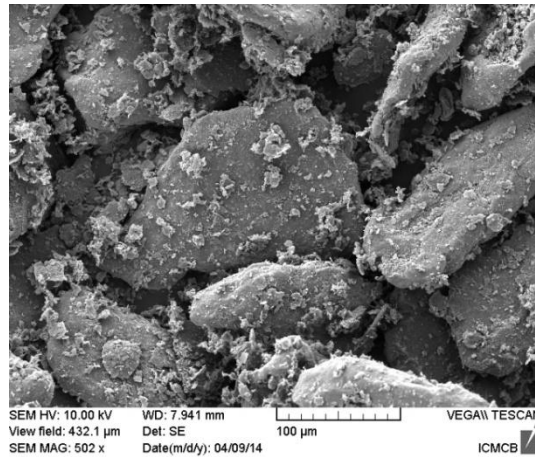


Figure III.9. Micrographie MEB de Mg/10G après 5h de broyage sous hydrogène

III.3.b. Hydrolyse des mélanges Mg – carbone

Les tests d'hydrolyse ont été effectués pour les mélanges Mg/10C (C = graphite et fibres de carbone) dans les mêmes conditions que précédemment (*i.e.* à température ambiante dans une solution salée). Les résultats obtenus pour les différentes durées de broyage du mélange Mg/10G sont présentés sur la figure III.10.

Pour le mélange Mg/10FCs, les fibres se cassent lors du broyage mécanique pour devenir des feuillets graphitiques (comme les fibres sont formées des feuillets en graphène) et le mélange broyé ressemble au mélange Mg/G. Ceci explique les résultats obtenus (*i.e.* cinétiques similaires quelque soit le type de carbone).

A l'opposé des mélanges MgH₂/G broyés, la taille des particules augmente après le traitement mécanique et une distribution plus homogène de carbone est obtenue après broyage. L'amélioration de la cinétique peut être alors liée à la présence du carbone. Il est clair que le mélange Mg/C (broyé 5h) a une meilleure performance d'hydrolyse que celui de Mg/10MT (*Cf.* figures III.4 et III.10). 95 % du volume d'hydrogène théorique est dégagé après seulement 3 min (85, 60 et 50 % pour les mélanges avec du Ni, Fe et Co, respectivement, après 5 min).

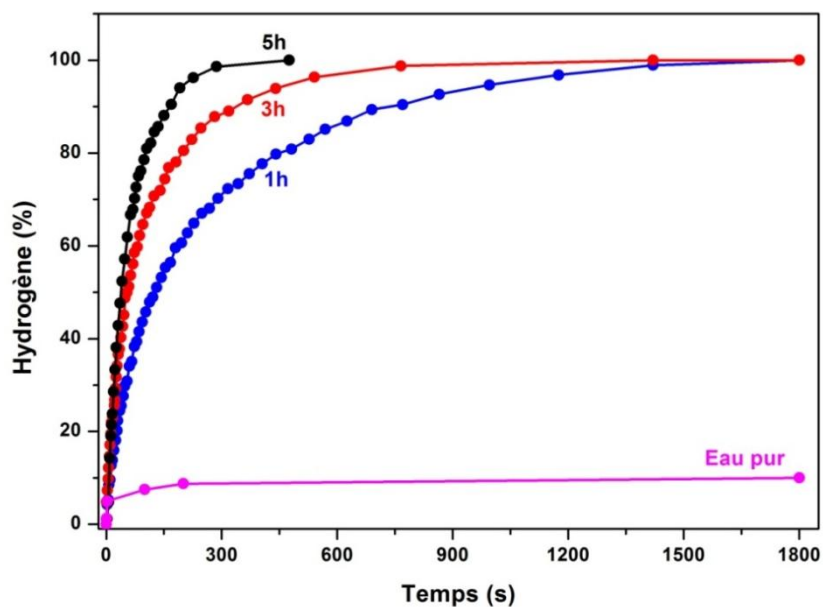


Figure III.10. Production d' H_2 en fonction du temps pour le mélange Mg/10G broyé pendant 1, 3 et 5 h sous hydrogène (des cinétiques très similaires sont obtenues dans le cas de Mg/FCs)

Le diffractogramme du produit final, présenté en figure III.11, confirme la transformation totale du magnésium en hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) à la fin de la réaction.

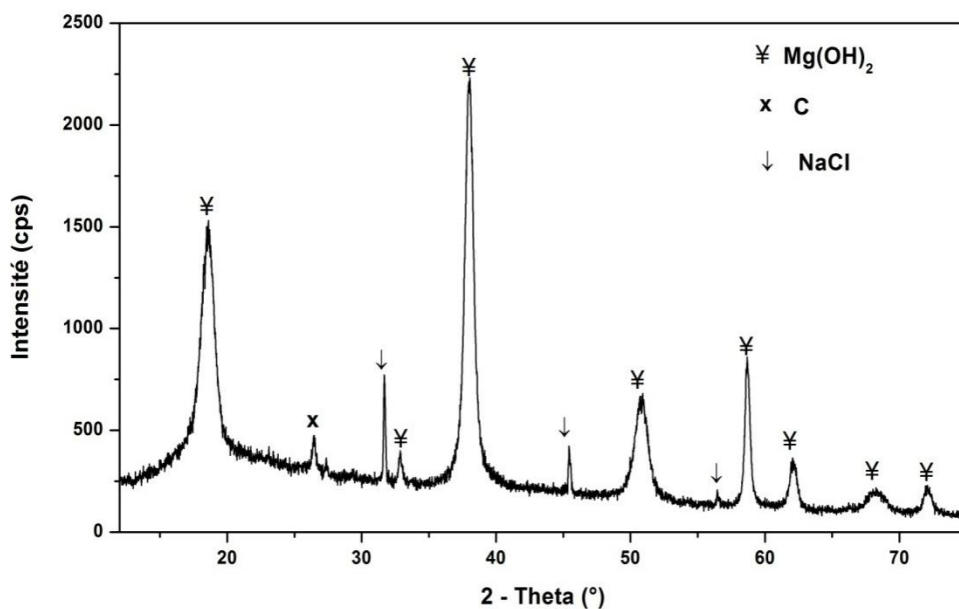


Figure III.11. Diffractogramme de rayons X de la poudre de Mg/10G broyée pendant 5h après hydrolyse

Dans ce travail, nous remarquons de nouveau que les grandes particules (obtenues en présence du carbone) démontrent une meilleure performance que les petites particules obtenues avec l'ajout d'autres additifs (*i.e.* Ni, Fe, Co et Al). Dans ce dernier cas, l'effet électrochimique, (*i.e.* présence de microcellules galvaniques), contrôle la cinétique d'hydrolyse.

On peut donc en déduire que, dans un milieu chloré, l'effet du carbone est plus important que l'effet électrochimique (*e.g.* effet des métaux de transition). D'autre part, ces résultats reconfirment de nouveau que : « ***la petite taille des particules et la grande surface spécifique ne sont pas les facteurs principaux contrôlant la réaction d'hydrolyse*** ».

L'allure de la courbe cinétique (figure III.10) montre que l'hydrolyse n'est pas retardée par l'accumulation d'hydroxyde de magnésium dans le milieu réactionnel. L'effet antiadhésif du carbone, qui protège les particules de Mg, est probablement la raison de ce comportement. La protection de la surface du Mg par le carbone limite l'oxydation surfacique du magnésium ce qui retarde l'hydrolyse.

D'autre part, la présence de carbone, qui a un effet lubrifiant, lors du broyage empêche la formation de l'hydrure de magnésium qui limiterait la réaction d'hydrolyse. Enfin, l'effet antiadhésif du carbone pourrait empêcher l'adhésion entre la surface réactive de magnésium et son hydroxyde solide formé au fur et à mesure. Après l'hydrolyse, une solution colloïdale blanche est obtenue, ce qui indique la présence de petites particules de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (confirmée par la figure III.11) dispersées dans le milieu réactionnel.

L'observation MEB couplée à l'analyse granulométrique du produit d'hydrolyse (figure III.12) montre la diminution de la taille des particules de magnésium d'environ 150 μm à moins de quelques micromètres pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

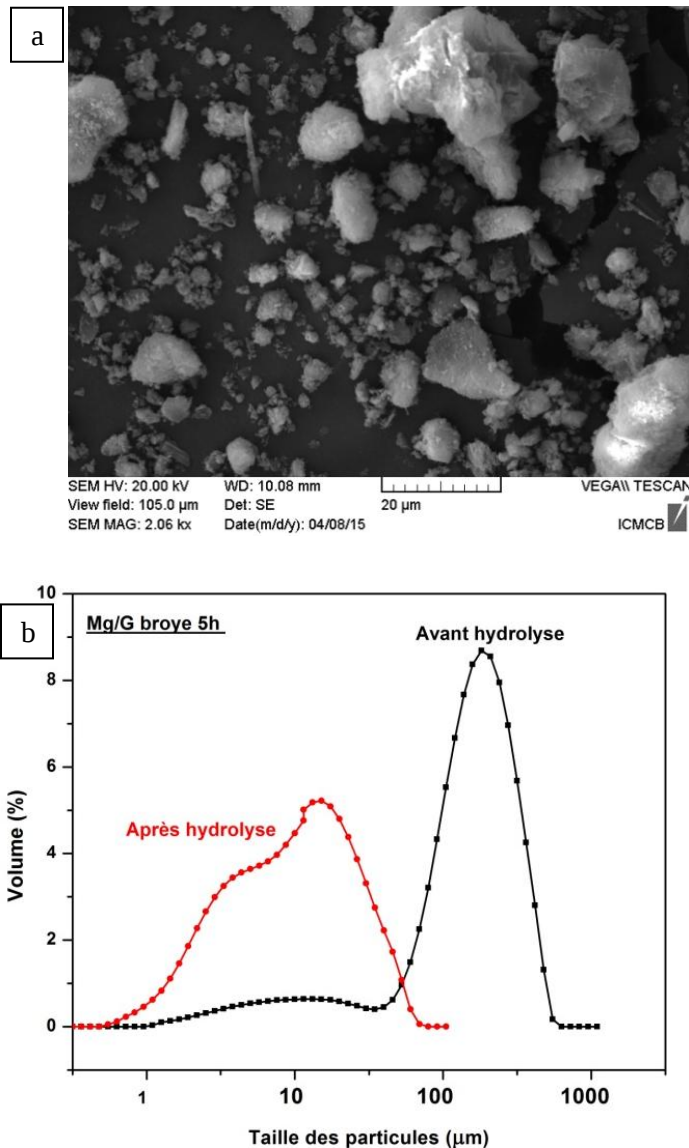


Figure III.12. Micrographie MEB (a) et taille des particules (b) de la poudre de Mg/10G broyé pendant 5h après hydrolyse

III.4. Effet des oxydes

Les propriétés de sorption d'hydrogène de matériaux à base de magnésium sont améliorées par l'addition d'oxydes métalliques [9, 10]. Les oxydes de niobium (Nb_2O_5) et de vanadium (V_2O_5) sont considérés comme les meilleurs activateurs de la réaction de sorption d'hydrogène. Dans ce cadre, l'effet de ces deux oxydes métalliques sur la réaction d'hydrolyse de magnésium est rapporté ci-dessous.

III.4.a. Caractérisations physico-chimiques

Deux composés ont été élaborés : Mg/10% en masse V_2O_5 (Mg/10 V_2O_5) et Mg/10% en masse Nb_2O_5 (Mg/10 Nb_2O_5), en conservant toujours les conditions de broyage précédemment définies. La figure III.13 présente les diffractogrammes des mélanges de Mg/10 Nb_2O_5 obtenus après 1 h, 3 h et 5 h de broyage. Les largeurs des pics relatifs au Mg augmentent avec le temps de broyage, ce qui indique la diminution de la taille des cristallites et l'accumulation de défauts structuraux.

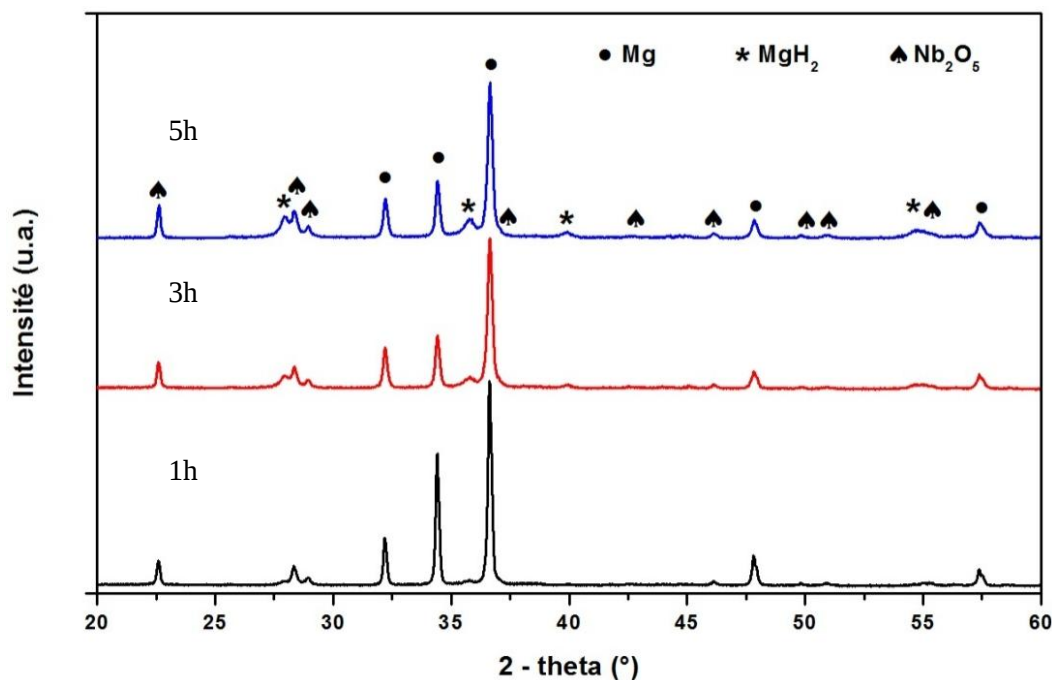


Figure III.13. Diffractogrammes de rayons X de Mg/10 Nb_2O_5 broyé pendant 1, 3 et 5h sous H_2

De plus, nous pouvons remarquer l'apparition des pics relatifs à l'hydruure de magnésium (surtout après 3 h de broyage), ce qui indique le début du processus d'hydrogénation lors du broyage sous hydrogène (transformation du magnésium en son hydruure). La poudre nanométrique d'oxydes métalliques peut être ainsi considérée comme un agent de broyage. La figure III.14 montre le pourcentage en masse de MgH_2 (estimé par EVA®) après 1 h, 3 h et 5 h de broyage réactif pour les mélanges Mg/10 oxydes.

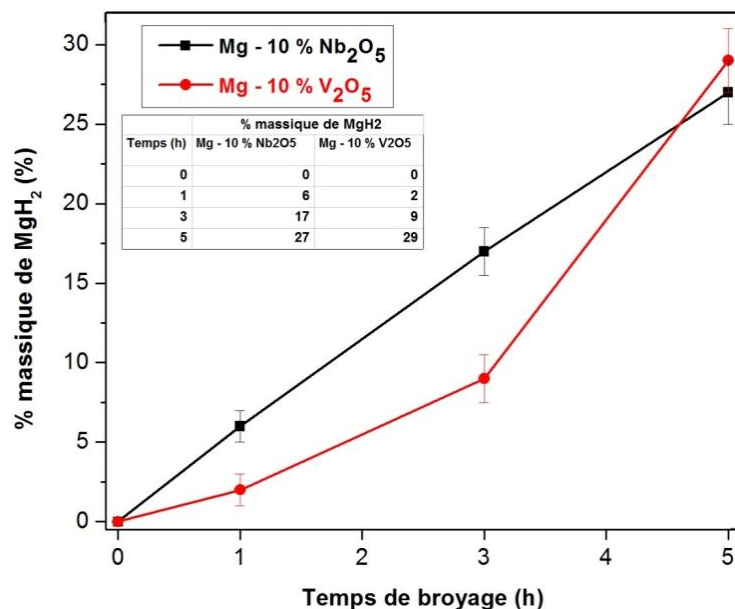


Figure III.14. Pourcentage massique de MgH_2 dans les mélanges de Mg/oxydes en fonction de la durée de broyage sous H_2

Pour le mélange $Mg/10Nb_2O_5$, la quantité relative de MgH_2 augmente de 0 à 6, 17 et 27 % en masse après respectivement 1, 3 et 5 h de broyage. Le même comportement est observé pour le mélange $Mg/10V_2O_5$ dans lequel la quantité d'hydrure augmente de 0 à 2, 9 et 29 % après les mêmes durées de broyage.

Ces deux oxydes (Nb_2O_5 , V_2O_5) favorisent donc la transformation du Mg en MgH_2 lors du broyage. Pour mémoire 4 et 24% de MgH_2 était formé après 5h de broyage avec l'ajout de Ni et de Fe. Les micrographies MEB de $Mg/10Nb_2O_5$ et $Mg/10V_2O_5$ sont présentées en figure III.15. Après 1 h de broyage, les particules initiales de Mg se transforment en grosses plaquettes de diamètre moyen compris entre 100 et 150 μm .

Les figures III.15-a et III.15-b montrent la présence de fractures et de fissures au niveau de ces plaquettes. Ces défauts morphologiques sont plus remarquables dans le cas du mélange $Mg/10Nb_2O_5$. Après 5h de broyage, (i) les plaquettes deviennent des particules sphériques avec une taille moyenne de l'ordre de 5 μm et (ii) la poudre $Mg/10V_2O_5$ montre des particules plus fines que celles de $Mg/10Nb_2O_5$

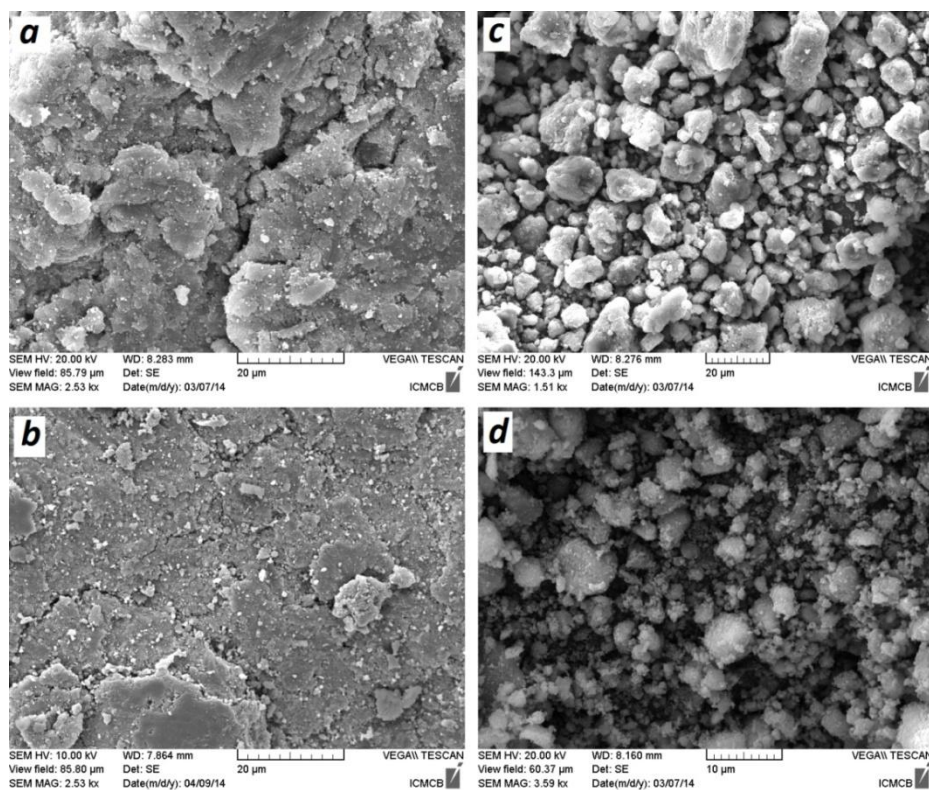


Figure III.15. Micrographies MEB de la poudre de Mg/10Nb₂O₅ broyée 1 et 5h ((a) et (b) respectivement) et de Mg/10V₂O₅ broyée 1 et 5h ((c) et (d) respectivement)

III.4.b. Hydrolyse des mélanges Mg – oxydes

Les tests d'hydrolyse des mélanges Mg/oxydes métalliques broyés ont été faits dans les conditions précédemment définies. La figure III.16 montre la production d'hydrogène en fonction de la durée de broyage (*i.e.* 1, 3 et 5 h) par la réaction d'hydrolyse des mélanges Mg/10 oxyde (oxyde = Nb₂O₅ et V₂O₅).

Il apparaît clairement que la cinétique et le rendement de la réaction sont améliorés en diminuant la durée de broyage. Quelle que soit la nature de l'oxyde, les mélanges broyés pendant une heure, libèrent expérimentalement le rendement théorique en hydrogène. En outre, le mélange Mg/10Nb₂O₅ broyé 1h montre une meilleure cinétique d'hydrolyse, avec un rendement 95% après 8 min, en comparaison avec celui de Mg/10V₂O₅ broyé 1 h (17 min sont nécessaires pour atteindre 95 %).

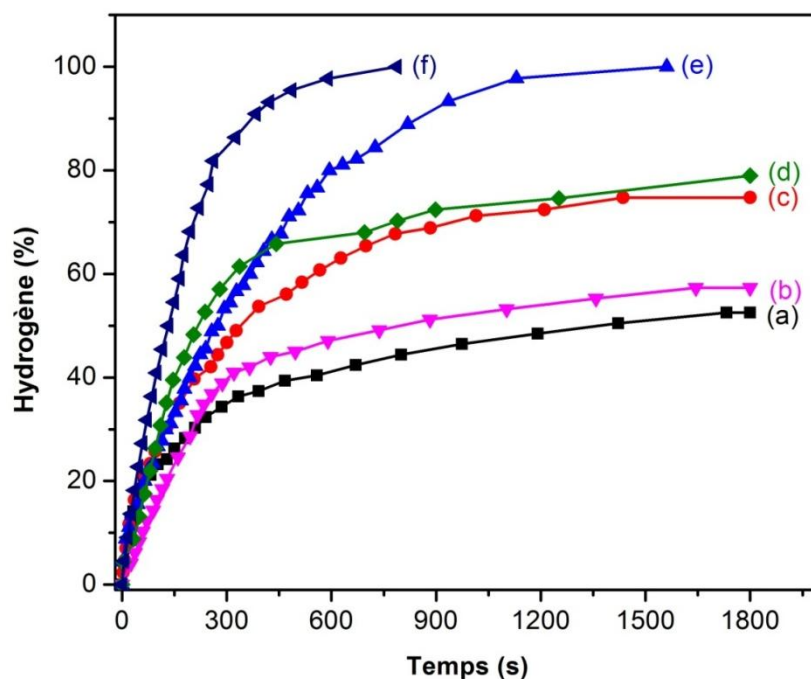


Figure III.16. Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse des mélanges Mg/ $10V_2O_5$ et Mg/ $10Nb_2O_5$ broyés sous H_2 pendant : 5h ((a) et (b) respectivement), 3h ((c) et (d) respectivement) et 1h ((e) et (f) respectivement)

Cette amélioration est attribuée à la densité élevée de défauts (*i.e.* fractures et fissures) obtenue dans le cas de Mg/ $10Nb_2O_5$ broyé pendant 1h. La quantité hydrogène théorique contenue dans les poudres et celle générée expérimentalement ainsi que le rendement en hydrogène sont reportés dans le tableau III.2.

Temps (h)	Mg/ $10Nb_2O_5$			Mg/ $10V_2O_5$		
	H_2 (%)	Volume d' H_2 (mL)		H_2 (%)	Volume d' H_2 (mL)	
		Expérimental	Théorique		Expérimental	Théorique
1	100	21	21	100	20,25	20,5
3	79	18	22,5	74,5	16	21,5
5	57,3	14	24,42	52,5	13	24,75

Tableau III.2. Rendements expérimental et théorique en H_2 pour les mélanges de Mg/oxydes broyés 1, 3 et 5h sous hydrogène

Pour les mélanges broyés pendant 3 et 5 h ($\text{Mg}/10\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Mg}/10\text{V}_2\text{O}_5$), la cinétique d'hydrolyse diminue considérablement après 5 min. Le rendement maximal en hydrogène était de l'ordre de 75-78% et 52-57% après 3 et 5h respectivement. La diminution de la vitesse et du rendement en fonction de la durée de broyage peut être expliquée par la formation d'hydrure de magnésium durant le processus de broyage.

En comparaison avec les métaux de transition, nous trouvons que le mélange de $\text{Mg}/10\text{Nb}_2\text{O}_5$ broyé 1h (*e.g.* contenant 6% MgH_2) a généré toute la quantité théorique d'hydrogène avec une vitesse plus grande que le mélange $\text{Mg}/10\text{Ni}$ broyé 5h (contenant 4% MgH_2). Les deux mélanges ayant à peu près le même contenu en hydrure, l'explication de cette variation est ailleurs. Dans le cas de Mg/Ni , la formation des microcellules galvaniques entre le magnésium et le nickel améliore la performance de l'hydrolyse. Toutefois, malgré l'effet électrochimique et la petite taille des particules (*i.e.* 30 - 40 μm pour $\text{Mg}/10\text{Ni}$), le mélange de $\text{Mg}/10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (*i.e.* 100 - 150 μm), montre la meilleure cinétique d'hydrolyse. Ceci est lié à la morphologie et à la texture du mélange $\text{Mg}/10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (*i.e.* la densité élevée de défauts, les fissures et les fractures générées après 1h de broyage (figure III.15-a)). Nous pouvons ainsi en déduire que ces propriétés morphologiques et texturales vont probablement dominer l'effet de taille des particules et l'effet électrochimique.

En comparant l'effet des deux oxydes, le mélange avec de l'oxyde de niobium présente, après 1h de broyage, une meilleure cinétique d'hydrolyse (figure III.16). Cette différence est attribuée à la densité élevée de défauts, fractures et fissures dans le cas de $\text{Mg}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figure III.15-a et b). Après 3h de broyage, les mélanges ont à peu près le même rendement en hydrogène avec une meilleure cinétique pour le $\text{Mg}/10\text{Nb}_2\text{O}_5$. En revanche, le mélange $\text{Mg}/10\text{V}_2\text{O}_5$ présente une vitesse initiale de production d'hydrogène plus élevée, ce qui peut être expliqué par la plus petite taille des particules (figure III.14-c et d). La diminution de la taille des particules permet d'augmenter la surface spécifique conduisant à un meilleur contact (réaction) avec l'eau.

D'autre part, les mélanges $\text{Mg}/10$ oxydes et $\text{Mg}/10\text{Fe}$ broyés 5h ont également presque la même teneur en hydrure. Malgré la plus petite taille des particules dans le cas des mélanges avec les oxydes (*i.e.* $\text{Mg}/10\text{Nb}_2\text{O}_5$: 1 – 5 μm , $\text{Mg}/10\text{V}_2\text{O}_5$: 1 – 10 μm), le mélange de Mg/Fe (*i.e.* 30 – 40 μm) présente une meilleure cinétique d'hydrolyse, ce qui est dû à l'interaction électrochimique. Ceci confirme à nouveau que : « *l'effet électrochimique est plus important que la taille des particules* ».

Le produit solide en fin d'hydrolyse est caractérisé par DRX. La figure III.17 présente le diffractogramme de rayons X de la poudre de $\text{Mg}/10\text{V}_2\text{O}_5$ broyée 5 heures avant et après 30 min d'hydrolyse (rendement de l'ordre de 50%). Avant hydrolyse, le magnésium et son hydrure sont détectés. Les larges pics relatifs de MgH_2 sont caractéristiques d'un matériau fragile broyé (*i.e.* amorphisation plus rapide). Les pics liés à l'oxyde sont masqués par le bruit de fond.

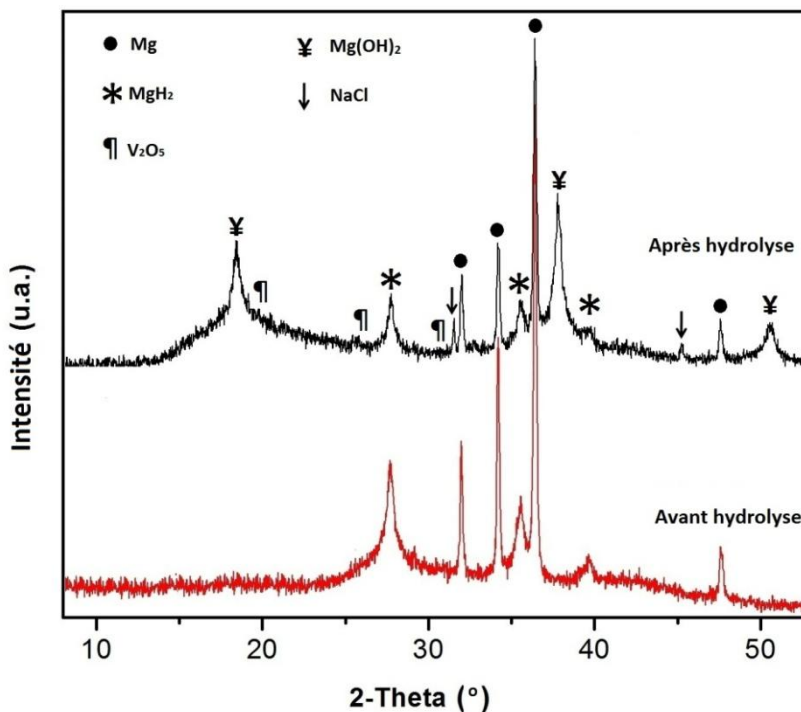


Figure III.17. Diffractogrammes de rayons X des mélanges $\text{Mg}/10\text{V}_2\text{O}_5$ broyés 5h sous H_2 avant et après 30 min d'hydrolyse

Après l'hydrolyse, nous remarquons l'apparition des pics relatifs à l'hydroxyde de magnésium ainsi que ceux de NaCl. La détection du magnésium et de son hydrure dans le produit final de l'hydrolyse confirme que la réaction n'est pas complète. En se référant à la Figure III.16, la forte diminution du taux de production d'hydrogène après 8 min indique que la réaction d'hydrolyse a été presque arrêtée (bloquée) par la formation d'une couche protectrice (*i.e.* inhibitrice) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

III.5. Effet des ions chlorures « Cl⁻ »

L'effet électrochimique, celui du carbone, la formation d'hydrure lors du broyage et la taille des particules ne sont pas les seuls paramètres qui contrôlent l'hydrolyse. Lorsque l'hydrolyse est effectuée dans l'eau pure (au lieu d'une solution de NaCl), le résultat est radicalement différent pour la poudre de Mg (comme pour MgH₂). Le rendement et la vitesse de production d'hydrogène sont nettement améliorés en présence d'ions chlorures (Cl⁻) dans le milieu réactionnel.

Le tableau III.3 montre le rendement en hydrogène de différents mélanges après hydrolyse (*e.g.* après 30 minutes) dans l'eau pure et dans une solution de chlorure de sodium.

Mélanges	Composition		Rendement en hydrogène (%)	
	% massique relatif de Mg	% massique relatif de MgH ₂	Dans l'eau pure	Dans NaCl
Mg pur	100	0	10	45
Mg/10G	100	0	10	100
Mg/10Nb₂O₅	71	29	28	52
MgH₂ pur	0	100	18	45

Tableau III.3. Pourcentage massique en MgH₂ et rendement en H₂ après hydrolyse dans l'eau pure et dans l'eau salée (NaCl à 35g/L) de différents mélanges à base de magnésium ou d'hydrure

L'amélioration du rendement de la réaction dans une solution contenant des ions Cl⁻ est associée à la déstabilisation de la couche de passivation de Mg(OH)₂ [11, 12]. Dans la littérature, l'hypothèse formulée est la suivante : les ions Cl⁻ remplacent les ions OH⁻ pour former du chlorure de magnésium (MgCl₂). Ce dernier est un sel beaucoup plus soluble que Mg(OH)₂. Ceci peut détruire localement la couche de passivation conduisant ainsi à une continuation du contact entre la poudre de Mg et l'eau. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse par spectroscopie d'électrons Auger (profil en profondeur) pour le produit d'hydrolyse de Mg/10V₂O₅ broyé 5h a été réalisée (figure III.18).

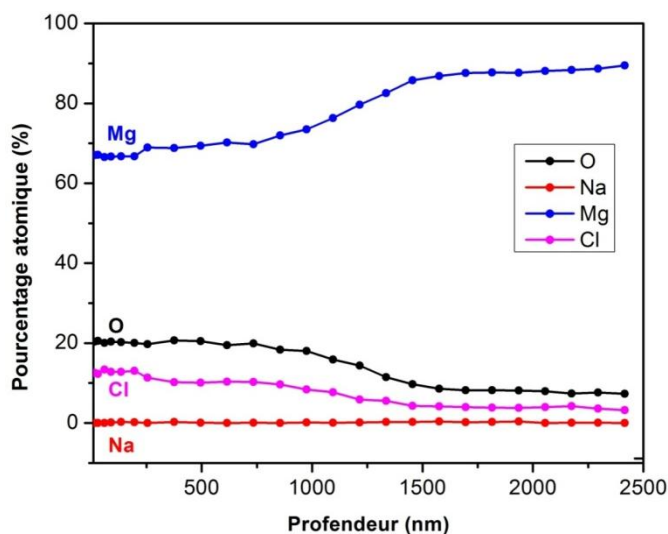


Figure III.18. Spectroscopie d'électrons Auger sur la poudre de $Mg/10V_2O_5$ broyée 5h après 30 min d'hydrolyse dans l'eau salée ($NaCl$ à 35g/L). Mise en évidence de la formation de $Mg(OH)_2$ et de $MgCl_2$

Nous remarquons que le taux d'oxygène diminue au-delà de 1000 nm de profondeur, ce qui confirme la formation, en surface, d'une couche d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ empêchant la réaction de progresser. En présence des ions Cl^- , le taux initial d'oxygène diminue de 34 (1) % [2] (pour l'eau pure) à presque 21 %. D'autre part, environ 11 % de chlore et une très petite quantité de sodium (moins de 1 %) ont aussi été détectés. Ces résultats confirment la formation d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, de chlorure de magnésium $MgCl_2$ (dans la mesure où les 11% de Cl^- ne sont « compensés » que par 1% de Na^+) et une petite quantité de chlorure de sodium $NaCl$.

La présence de $Mg(OH)_2$ et de $NaCl$ ont déjà été mis en évidence par diffraction des rayons X (Figure III.17). Le chlorure de magnésium $MgCl_2$ n'avait pas été détecté, ce qui peut être dû à sa faible cristallinité (*i.e.* presque amorphe). Ces résultats de diffraction de rayons X sont similaires à ceux obtenus dans la littérature (les expériences effectuées dans une solution de chlorure de sels métalliques n'ont jamais montré la formation de $MgCl_2$ dans le produit final d'hydrolyse) [13].

La caractérisation par spectroscopie Auger (*i.e.* présence de Cl^- largement supérieure à celle de Na) permet de confirmer que les ions Cl^- remplacent les ions OH^- pour former le chlorure de magnésium $MgCl_2$ (qui est soluble). Le taux d'oxygène est à peu près stable jusqu'à 1000 nm de

profondeur, tandis que celui du chlore commence à diminuer après 200 nm. Cette première diminution est accompagnée d'une augmentation du taux de Mg. Une deuxième diminution du taux de chlore est observée après 1000 nm de profondeur (simultanément avec la disparition de l'oxygène), ce qui est la signature de l'arrêt de la réaction d'hydrolyse. La profondeur de pénétration (diffusion) du chlore (donc de MgCl_2) peut expliquer l'amélioration de la performance de l'hydrolyse en présence d'ions chlorure, et clarifie ainsi le rôle de ces ions dans la réaction d'hydrolyse du magnésium.

III.6. Proposition de mécanisme

L'ensemble de ces analyses physico-chimiques nous permet de proposer un mécanisme de réaction (illustré en figure III.19) :

- Au début, la réaction d'hydrolyse est bloquée par la formation d'une couche de passivation d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Cet hydroxyde insoluble se forme en surface du Mg et empêche le contact entre l'eau et le magnésium n'ayant pas encore réagi.

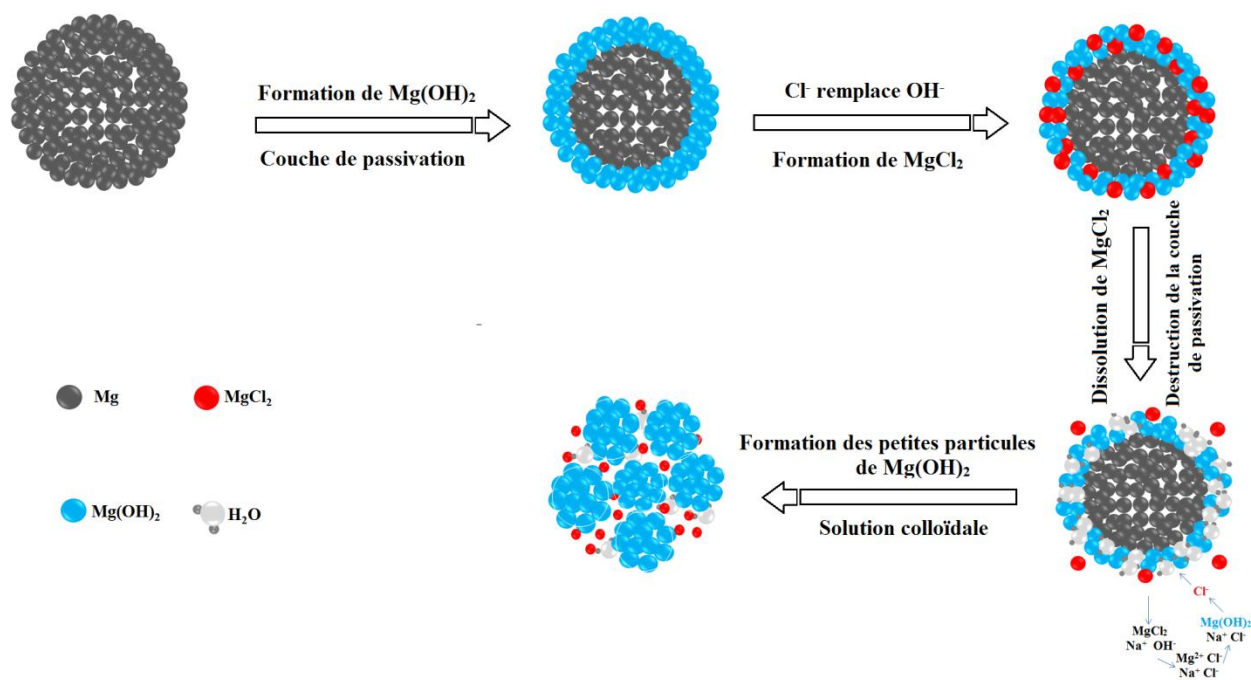


Figure III.19. Schéma d'un mécanisme pour l'hydrolyse du Mg dans une solution chlorée

- Dans un deuxième temps, des ions chlorures remplacent des ions OH^- de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conduisant à la formation de chlorure de magnésium MgCl_2 (qui est soluble). Ce remplacement a lieu à deux endroits : (i) les ions Cl^- de la solution remplacent les ions OH^- de la couche externe de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ menant à une couche de passivation plus fine et aussi à la dispersion des ions OH^- (remplacement à la surface); (ii) ces ions Cl^- remplacent les ions OH^- au cœur de la couche de passivation. La formation de MgCl_2 soluble à l'intérieur de la couche de passivation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entraîne une fragilisation de cette dernière conduisant ainsi à sa destruction.
- Troisièmement, la dissolution du MgCl_2 va, en plus de la destruction de la couche de passivation, créer des canaux qui permettront de laisser pénétrer l'eau. L'eau diffuse ainsi à travers ces canaux pour réagir plus rapidement avec le magnésium qui n'a pas encore réagi.
- Enfin, la présence d'ions Cl^- empêche l'adhésion de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en surface des particules de Mg. Les ions hydroxydes se dispersent dans la solution et interagissent avec les ions Mg^{2+} (issu de la dissociation de MgCl_2) pour former des petites particules en suspension d'hydroxyde de magnésium (solution colloïdale). Ceci signifie que l'hydroxyde de magnésium disperse dans la solution et ne colle pas à la surface des particules de Mg. Un tel phénomène permet d'éviter la formation de la couche de passivation qui ralentit et bloque la réaction.

D'autre part, la formation des particules dispersées de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est accompagnée d'une régénération des ions chlorures dans le milieu réactionnel. Ces ions attaquent de nouveau la couche de passivation. Cela peut signifier que l'ion chlorure reste libre et prêt à remplacer un autre ion OH^- , ce qui peut permettre d'assimiler le rôle de l'ion chlorure à celui d'un catalyseur.

III.7. Effet synergique

Nous avons vu que l'ajout de carbone ou de nickel améliorerait de façon significative la performance de la réaction d'hydrolyse. Il est ainsi envisageable de cumuler les effets de ces deux additifs. Dans ce contexte, deux mélanges ont été préparés : Mg – 5 % G – 5 % M (M = Ni et Fe) notés Mg/5G/5M. La figure III.20 montre le diffractogramme de rayons X de Mg/5G/5Ni broyé pendant 1h.

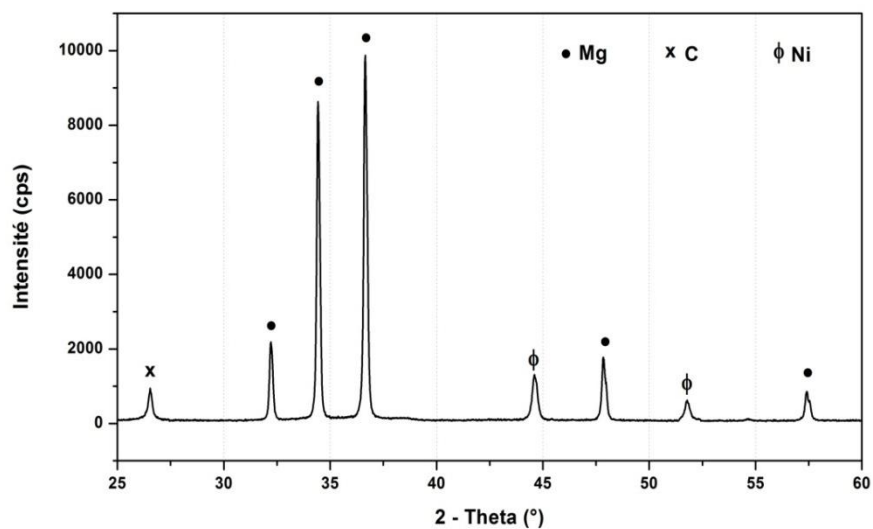


Figure III.20. Diffractogramme de rayons X de la poudre de Mg/5G/5Ni après 1h de broyage sous hydrogène

Des diffractogrammes similaires sont obtenus quelque soit la durée de broyage (*i.e.* 1, 3 et 5) et la nature du métal (*i.e.* Ni ou Fe). Ces diffractogrammes montrent la présence des pics relatifs au Mg, au carbone et aux métaux. Ceux relatifs à l'hydrure de magnésium ne sont pas détectés.

Les cinétiques d'hydrolyse de Mg/5G/5M broyés sont présentés en figure III.21.

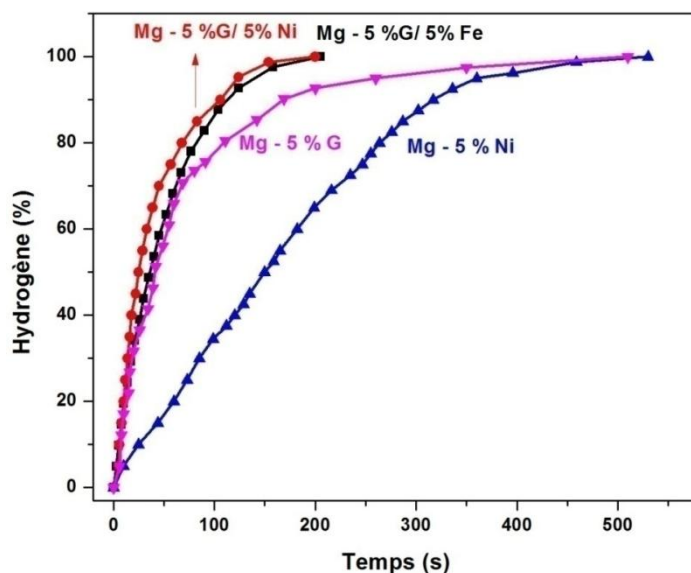


Figure III.21. Production d' H_2 en fonction du temps par hydrolyse (dans NaCl 35g/L) de Mg/5G/5MT (MT = Ni et Fe) broyé 1h et de Mg/5X (X = G et Ni) broyé 5h sous H_2

Nous notons une amélioration de la cinétique d'hydrolyse après l'ajout simultané de ces deux additifs. Un rendement de 95 % en hydrogène est obtenu après 2 min d'hydrolyse pour la poudre Mg/5G/5Ni broyée pendant 1h. Presque le même comportement a été obtenu pour le mélange Mg/5G/5Fe. Il est important de noter qu'il n'y a pas de changement notable de cinétique pour les mélanges broyés 3 et 5h. Afin de mieux comprendre l'effet synergique du graphite et des métaux de transition, nous résumons dans le tableau III.4 les durées nécessaires pour produire 80% du volume théorique d'hydrogène pour différents mélanges.

L'amélioration de la cinétique est reliée à la combinaison de l'effet de carbone et de l'effet électrochimique (*i.e.* microcellules galvaniques causées par la présence des éléments métalliques).

Mélanges	Temps de broyage (h)	T 80 % (s)
Mg/10G	5	100
Mg/10Ni	5	276
Mg/10Fe	5	1390
Mg/5G/5Ni	1	70
Mg/5G/5Fe	1	90

Tableau III.4. Comparaison de la cinétique de production de 80 % d'H₂ théorique par Mg/10X (X = G et Ni et Fe) broyé 5h et Mg/5G/5MT (MT = Ni et Fe) broyé 1h sous H₂

D'autre part, l'absence de MgH₂, qui ralentit la cinétique (*c.f.* partie III.3), joue également un rôle positif. Pour vérifier la distribution des additifs dans la matrice de magnésium, l'observation au MEB couplée à l'analyse EDX a été réalisée. La micrographie ainsi que les cartographies, représentées en figure III.22, montrent que le nickel est réparti, sous forme de petites particules, sur la surface des particules de Mg, qui sont protégées par une couche de carbone.

Ce meilleur contact entre le magnésium et les additifs peut être considéré comme une raison supplémentaire de l'amélioration de la cinétique d'hydrolyse. De plus, la présence de graphite renforce la conductivité électrique du milieu, ce qui est également favorable pour le processus électrochimique.

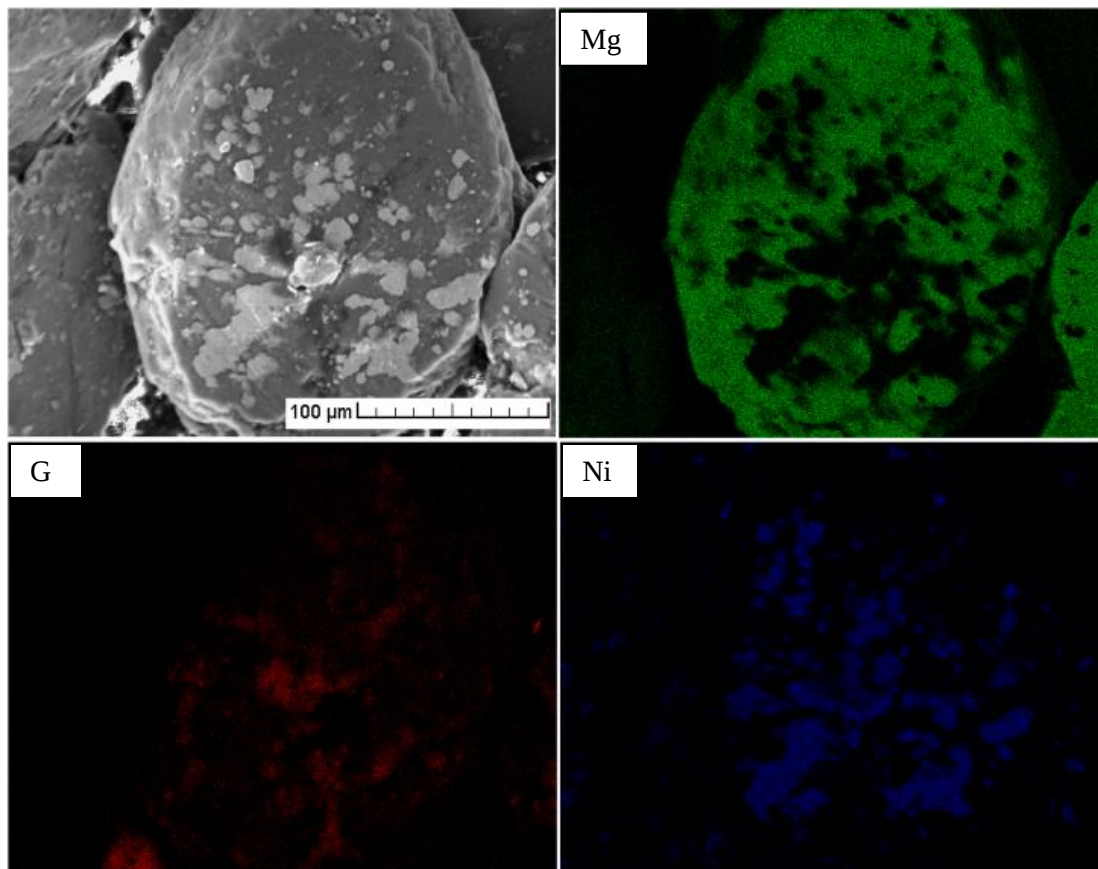


Figure III.22. Micrographie MEB et cartographies EDX de la poudre de Mg/5G/5Ni broyée 1h

III.8. Effet de température et d'énergie d'activation

La réaction d'hydrolyse est exothermique (*i.e.* augmentation de la température) et l'augmentation de la température du milieu réactionnel peut avoir un effet positif sur la cinétique de la réaction [14, 15]. En effet, l'augmentation de l'énergie cinétique et vibrationnelle de l'eau chaude aide à briser la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formée avant qu'elle ne devienne trop épaisse et incassable.

Nous avons choisi, pour cette étude, deux échantillons ayant deux cinétiques différentes : Mg/5G/5Ni broyé 1h (cinétique rapide) et Mg/10Nb₂O₅ broyé 1h (cinétique modérée). La figure III.23-a et b montrent une comparaison des cinétiques d'hydrolyse à différentes températures pour ces deux échantillons.

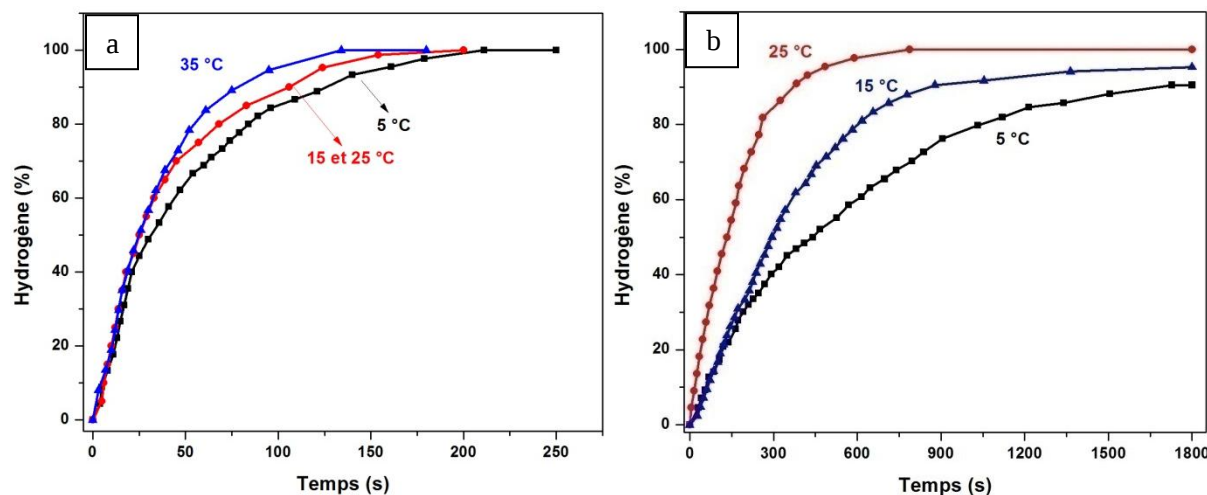


Figure III.23. Production d' H_2 en fonction du temps pour la réaction d'hydrolyse (dans NaCl 35g/L) de Mg/5G/5Ni (a) et Mg/10Nb₂O₅ (b) (broyé 1h) à différentes températures.

Nous pouvons clairement remarquer que l'élévation de la température améliore très légèrement la cinétique de Mg/5G/5Ni et plus significativement celle de Mg/10Nb₂O₅. Ceci est relié au fait que le premier mélange (*i.e* Mg/5G/5Ni) a une faible énergie d'activation à l'opposé du second (*i.e* Mg/10Nb₂O₅).

Ces courbes expérimentales peuvent être décrites par l'équation d'Avrami-Erofeev (Eq. III.4)[16], qui est déduite du processus de germination et de croissance:

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Eq. III.2}$$

où F est la fraction d'hydrogène générée, k la constante de réaction à la température considérée et n une constante liée au mécanisme de réaction. Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\ln[-\ln(1-F)] = \ln k + n \ln t \quad \text{Eq. III.3}$$

La courbe $\ln(-\ln(1-F)) = f(\ln(t))$ correspond à une droite de pente n dont l'ordonnée à l'origine dépend de la constante de vitesse k (*i.e.* $\ln k$). Cette dernière, si elle est obtenue à différentes températures, permet d'obtenir l'énergie d'activation.

Pour chacune des températures d'hydrolyse étudiées, les courbes $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ ont été tracées. Pour permettre un bon lissage de la courbe obtenue, seul le domaine $0,2 \leq F \leq 0,8$ est considéré. Pour chaque température d'hydrolyse, une droite a été obtenue.

A titre d'exemple, les courbes tracées à partir des données expérimentales de Mg/10G à 25°C dans une solution salée sont reportées en figure III.24.

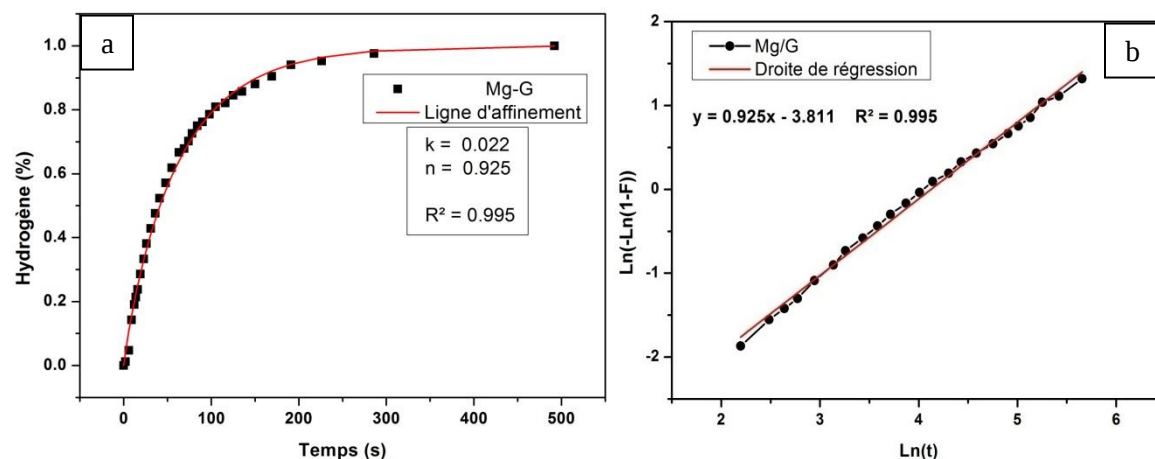


Figure III.24. Allure d'une cinétique d'hydrolyse et exploitation à l'aide du modèle cinétique d'Avrami-Erofeev (a) et l'évolution des valeurs $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ relatives à la cinétique d'hydrolyse pour la poudre de Mg/10G

L'incertitude est estimée à partir du coefficient de corrélation R^2 , donné en figure III.24-a. Ce paramètre permet d'évaluer l'accord entre les données expérimentales et l'affinement de la courbe selon l'équation d'Avrami-Erofeev. La valeur de ce coefficient confirme que la réaction d'hydrolyse respecte bien le mécanisme de germination et de croissance.

A partir des valeurs de k obtenues, l'énergie d'activation du mécanisme d'hydrolyse a pu être déterminée à l'aide d'une loi de type Arrhénius (équation III.4). Les droites d'équation $\ln k = f(1/T)$ de quelques mélanges Mg/additifs, données en figure III.25, permettent de calculer des énergies d'activation, qui sont reportées sur la figure III.26.

L'énergie d'activation correspondante aux mélanges contenant du carbone est plus faible que celles obtenues pour les autres mélanges. Au mélange Mg/5G/5Ni correspond la plus faible énergie d'activation (*i.e.* 14,34 kJ/mol H_2) ce qui est en bon accord avec les excellentes performances de ce mélange reportées ci-haut. Notons que les énergies d'activation obtenues ici (*i.e.* dans une solution salée avec NaCl à 3,5 %) sont plus faibles que celles obtenues pour le mécanisme d'hydrolyse de $NaBH_4$ catalysé par le borure de cobalt (*i.e.* 35,6 - 53,3 kJ/mol H_2) [17, 18].

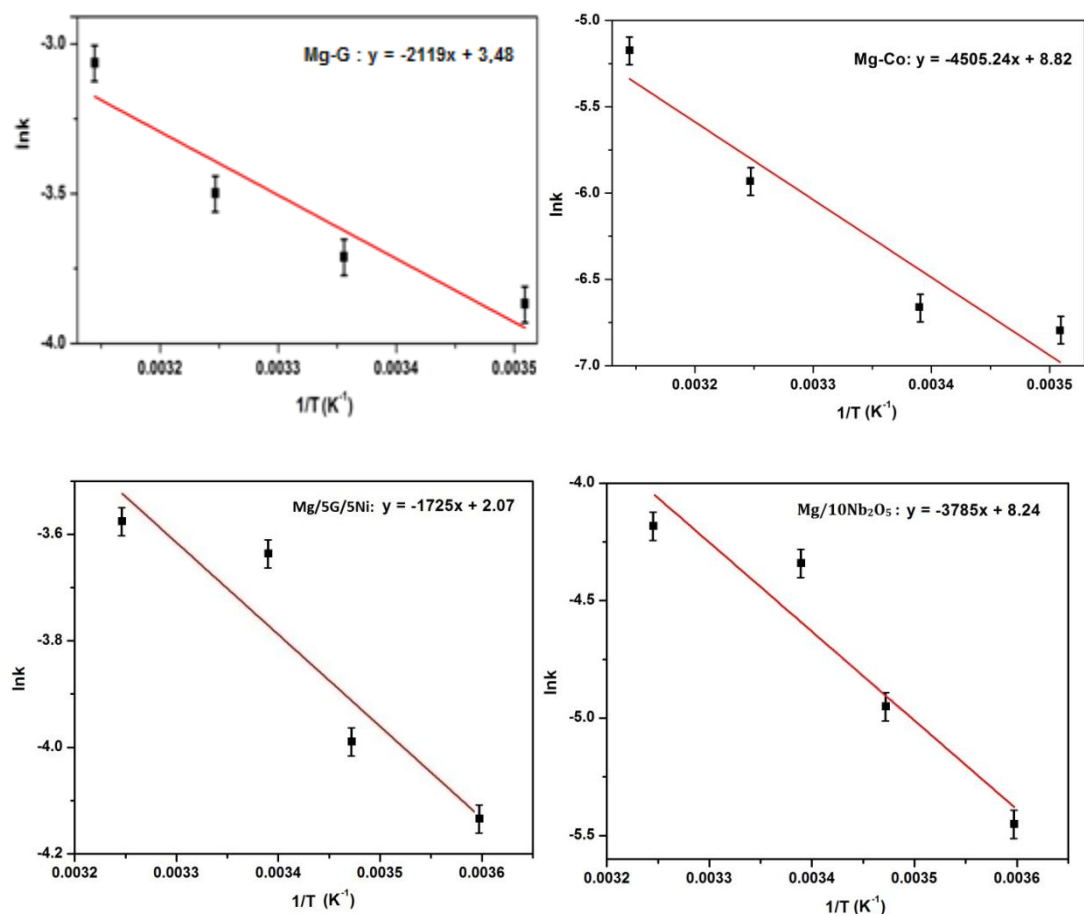


Figure III.25. Détermination des énergies d'activation correspondantes à l'hydrolyse de quelques mélanges à base de magnésium

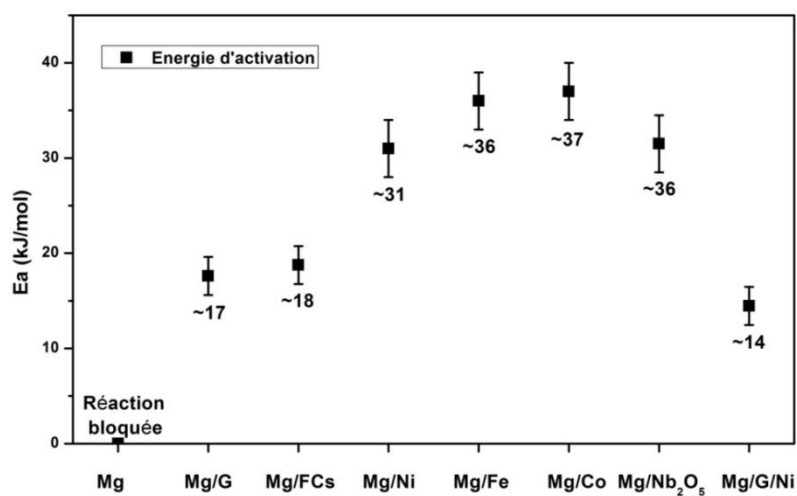


Figure III.26. Energies d'activation pour la réaction d'hydrolyse de différents mélanges à base de magnésium

III.9. Comparaison entre l'effet de HCl et de NaCl

La performance de la réaction d'hydrolyse est améliorée en diminuant le pH du milieu réactionnel (*i.e.* en augmentant la concentration d'acide) ou bien en présence d'un sel de chlorure métallique (*i.e.* ions Cl^-). Afin de mieux comprendre la différence entre l'effet du pH (HCl) et de l'ajout de NaCl, différentes hydrolyses de Mg/10G ont été réalisées dans des milieux (*i.e.* NaCl et HCl) ayant une même concentration en ions Cl^- (*e.g.* 0,01M et 0,003M) (figure III.27).

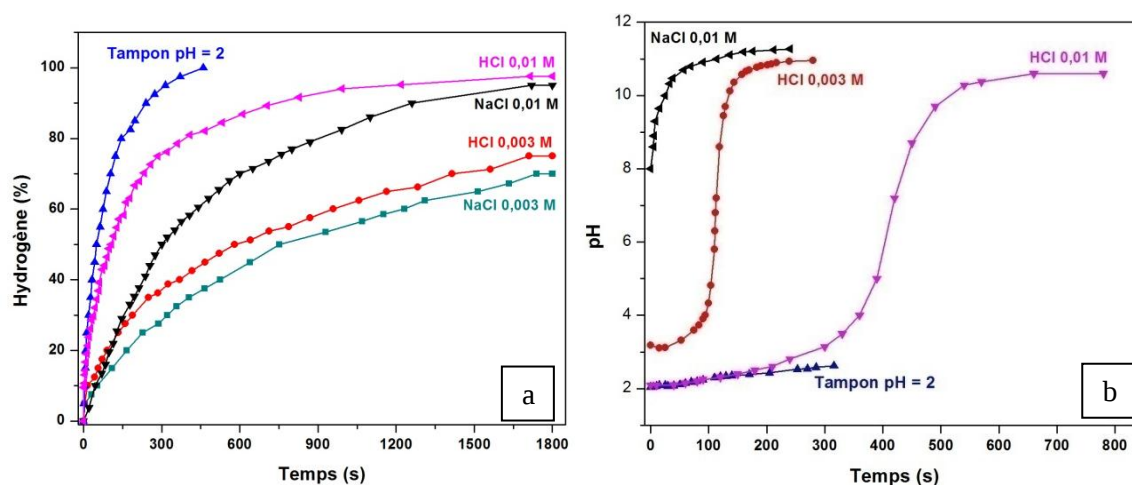


Figure III.27. Rendement en H_2 (a) et variation du pH(b) en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange Mg/10G dans différentes solutions d'HCl, de NaCl et de solution tampon

Il est clair que le rendement et la cinétique sont fonction de la concentration en acide (*i.e.* du pH) et en ions Cl^- . Pour une même concentration en ions Cl^- , un milieu acide permet d'obtenir une meilleure cinétique qu'une solution d'eau salée. Ceci est lié à la présence des protons (ions H_3O^+), qui neutralisent les ions d'hydroxyde et détruisent, par conséquent, la couche de passivation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La diminution de la cinétique, dans le cas des solutions acides, observée après un temps plus long (*e.g.* après 100 et 400 s pour $[\text{HCl}] = 0,003$ et 0,01 respectivement) est corrélée à l'augmentation du pH du milieu réactionnel (*i.e.* disparition des ions H^+) représentée en figure III.27-b.

En milieu basique (*i.e.* solution NaCl ou HCl 0,003 M après 120 s), la cinétique est contrôlée par la présence des ions Cl^- (*c.f.* section III.6). Ainsi, il est possible de conclure que ce sont principalement les protons qui possèdent un effet dominant sur la réaction d'hydrolyse. Nous

avons confirmé cette hypothèse avec l'utilisation d'une solution acide tampon ($\text{pH}=2$) qui a montré la meilleure performance. En effet, dans ce dernier cas, le pH reste constant durant toute la réaction d'hydrolyse (et il est favorable à la dissolution du $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Ces résultats confirment que le pH a un rôle prédominant sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse.

Toutefois, dans la mesure où une solution d'acide est plus coûteuse qu'une solution salée et que sa manipulation est plus dangereuse (ou moins plus contraignante), son utilisation en tant que milieu réactionnel, est considérée comme étant défavorable.

III.10. Matériau compacté

L'utilisation d'un matériau sous forme de poudre (non compacté) conduit à une perte au niveau de la densité volumique de stockage d'hydrogène et à une tenue mécanique médiocre du matériau. De plus, en vue d'une utilisation industrielle, la poudre libre doit être bannie. Toutefois une compaction totale (*i.e.* dense à 100%) élimine tout chemin facilitant l'entrée de l'eau (*i.e.* contact Mg/eau) ce qui pourrait conduire à une diminution des cinétiques de réaction. Un compromis entre ces 2 situations extrêmes est donc souhaité.

III.10.a. Elaboration des matériaux compacts

Les poudres broyées des mélanges Mg/5G, Mg/10G et Mg/5G/5Ni ont été compactées en appliquant une pression uni-axiale à température ambiante (*e.g.* pressage à froid). Nous avons mesuré, en utilisant la méthode géométrique, la densité de chaque pastille élaborée afin d'optimiser les conditions de compaction.

Cette méthode géométrique de mesure de densité consiste à mesurer les dimensions de la pastille formée (généralement cylindrique), à calculer son volume et sa densité massique théorique afin de calculer sa masse théorique (à 100% de densité). Cette même pastille sera ensuite pesée sur une balance analytique ; le rapport, $[\text{masse (pesée)} / \text{masse (théorique)}] \times 100$, nous donne le pourcentage de densification.

Un exemple est donné ci-dessous :

Soit une pastille de diamètre 6,00 mm (soit $r = 3$ mm) et 2,197 mm d'épaisseur (notée h), son volume est :

$$V = \Pi . r^2 . h \quad \text{EqIII.5}$$

$$V = \Pi . (3,00)^2 . 2,197 = 62.325 \text{ mm}^3$$

La densité théorique d'un matériau composite peut se calculer à partir de l'équation III.8:

$$d = \frac{1}{\frac{\% \text{ (matrice)}}{d \text{ (matrice)}} + \frac{\% \text{ (renfort)}}{d \text{ (renfort)}}} \quad \text{EqIII.6}$$

Soit dans notre cas

$$d = \frac{1}{\frac{0,9}{1,738} + \frac{0,1}{2}} = 1,761 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Où d est la densité du matériau.

La masse théorique du matériau sera ainsi :

$$m_{th} = d . V \quad \text{Eq III.7}$$

$$m_{th} = 0.109 \text{ g.}$$

Or la masse pesée de cet échantillon est de 0,101 g.

Le pourcentage de densification est donc :

$$\% \text{ densification} = [m \text{ (pesée)} / m \text{ (théorique)}] * 100 \quad \text{Eq III.8}$$

$$\% \text{ densification} = 92,66 \%$$

Le tableau III.5 rassemble l'ensemble des résultats en fonction des conditions de densification utilisées. Comme escompté, ce tableau fait apparaître que le taux de densification est fonction du temps et de la pression appliquée. Les pastilles obtenues sous 480 MPa montrent un très bon taux de compaction (*i.e.* 92 à 97 %). Enfin, la tenue mécanique de nos pastilles est convenable puisque ces dernières peuvent être manipulées aisément.

Le frittage libre des pastilles (élaborées par pressage à froid) à une température comprise entre 300 et 350°C sous un vide dynamique n'améliore pas les densités du matériau. Ceci est relié à la présence du carbone (qui protège les plaquettes de magnésium) qui empêche le phénomène de frittage.

Matériau	Pression (MPa)	Temps (min)	Densité
Mg – 5 % G	160	1 - 3	85 – 88
		5	88 – 90
		5	90 – 92
		5	92 – 94
		10	94 – 95
		15 - 20	95 – 97
Mg – 10 % G	480	5	92 – 94
Mg – 5 % G – 5 % Ni	480	5	92 – 93

Tableau III.5. Taux de densification de différentes poudres à base de Mg en fonction du temps et de la pression appliquée

La figure III.28 présente 3 micrographies MEB d'un matériau formé par pression à froid et observé dans le sens axial (*e.g.* électrons secondaires) (a)) et radial (*e.g.* en électrons secondaires et rétrodiffusés (b et c respectivement)).

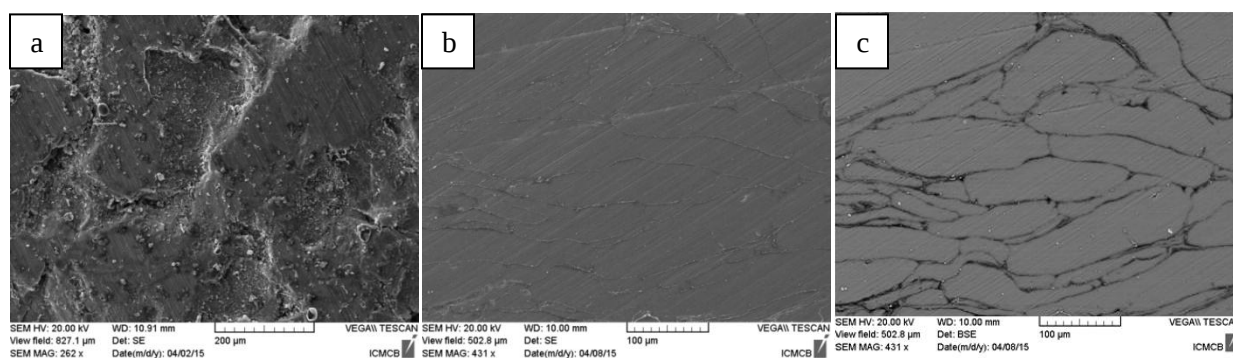


Figure III.28. Micrographes MEB de la poudre Mg/5G compactée sous 480 MPa observée axialement (*e.g.* électrons secondaires, SE, (a)) et radialement (*e.g.* en électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) (b et c respectivement)).

Nous pouvons clairement remarquer que les plaquettes de magnésium sont entassées les unes au dessus des autres et que le carbone, qui les protège, se situe entre elles. La présence du carbone entre les plaquettes conduit à la disparition des pores, ce qui se traduit par un taux de compaction élevé. Ceci est directement corrélé aux propriétés tribologiques exceptionnelles du carbone

graphitique. Au cœur des plaquettes de magnésium, nous pouvons remarquer la présence de petites tâches blanches relatives aux éléments métalliques. Une morphologie similaire est obtenue dans le cas de Mg/5G/5Ni avec la présence de Ni entre les plaquettes de Mg (figure III.29). L'analyse chimique par EDS (figure III.30) selon la ligne représentée en figure III.29-b, nous permet d'identifier la contamination par le fer (tâches brillantes au cœur des plaquettes de Mg). Cette contamination provient de la phase de compaction et/ou de broyage sont réalisées dans des outils en acier inoxydable. De plus, cette analyse confirme la présence de C (zones noires) et Ni (tâches brillantes) entre les plaquettes de Mg.

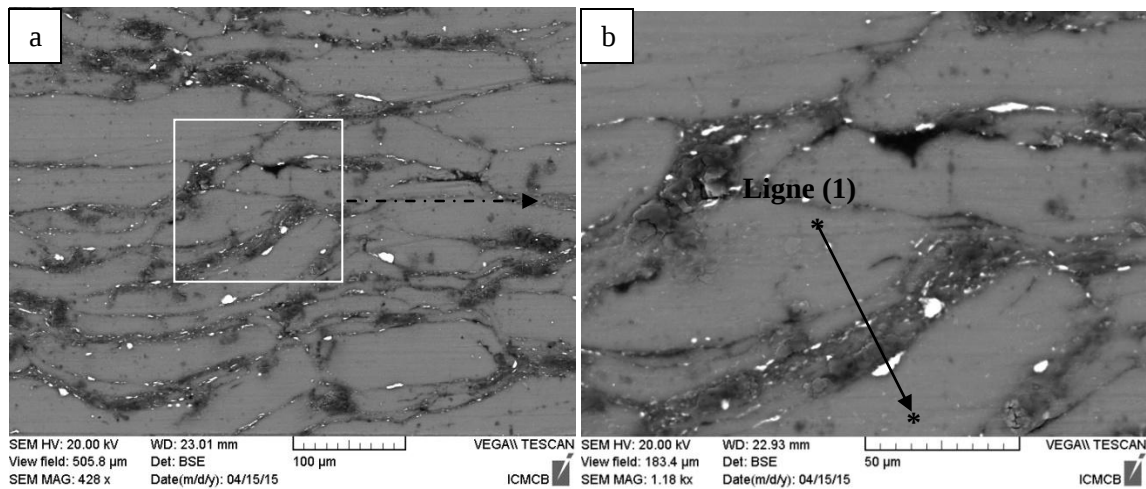


Figure III.29. Micrographies MEB en mode BSE de la poudre de Mg/5G/5Ni (a) en montrant la ligne(1) de l'analyse chimique par EDS (b)

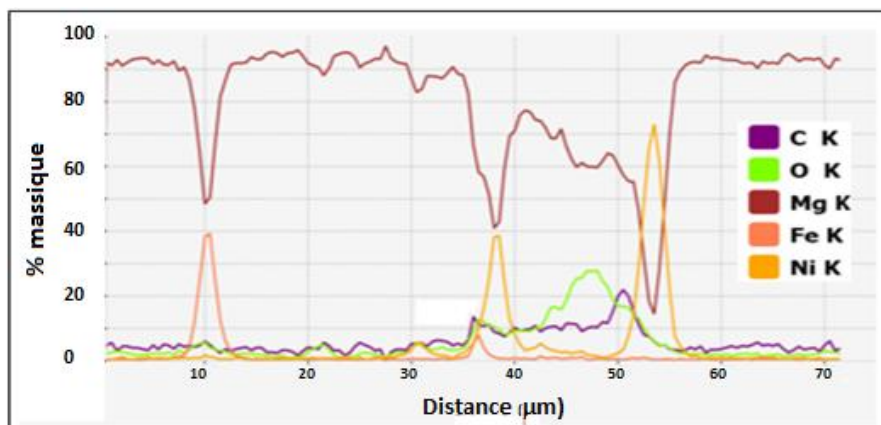


Figure III.30. Pourcentage massique des éléments analysés par EDS selon la ligne (1) représentée en figure III.29-b

III.10.b. Cinétique d'hydrolyse

Afin d'étudier les aspects cinétiques de l'hydrolyse d'un matériau compacté, l'hydrolyse de ce dernier est comparée à l'hydrolyse d'une poudre (matériau non compacté). Les résultats sont présentés aux figures III.31 et III.32.

L'évolution du volume d'hydrogène généré peut se décomposer en trois étapes :

- L'étape I de l'hydrolyse est le « temps d'incubation ». Il correspond à une étape pour laquelle le volume d'hydrogène généré est très faible. Ce phénomène est clairement visible pour les matériaux pressés à haute pression (480 MPa) (figure III.31). Sa durée augmente avec la pression. A noter que cette étape n'est plus observée dans le cas des poudres libres. Cette étape est attribuée à une hydrolyse de surface du matériau compacté, comme cela est illustré en figure III.31.
- L'étape II est caractéristique de la réaction d'hydrolyse. Le volume d'hydrogène généré augmente linéairement avec le temps. Dans cette étape, le matériau compacté s'écrase, s'éclate et redevient pulvérulent (C.f. photo en insert de la figure III.32), ce qui augmente la surface de contact avec l'eau. La majorité du volume d'hydrogène est généré durant cette étape. Comme nous l'avons vu précédemment, la présence du carbone et du nickel conduit à une meilleure cinétique. De même, l'augmentation de la teneur en carbone accélère la cinétique de la réaction et diminue le temps d'incubation en facilitant le processus d'écrasement. A titre d'exemple, il faut 240 s (~ 4 min) à température ambiante pour produire 80 % de l'hydrogène total (*i.e.* de 5 à 85 %) dans le cas de Mg/5G sous 480 MPa, ce qui correspond à une quantité d'hydrogène générée de $190 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Mg}}^{-1}$. Si on ajoute 5 % supplémentaire de Ni, le temps nécessaire pour produire ces 80 % diminue à ~ 120 s pour une quantité d'hydrogène générée de $380 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Mg}}^{-1}$ (Figure III.32).
- L'étape III se caractérise par une diminution de la vitesse de génération d'hydrogène allant jusqu'à l'arrêt de son dégagement d'hydrogène. Cette étape représente la fin de la réaction d'hydrolyse.

La réaction d'hydrolyse complète (non bloquée) des matériaux compactés à base de Mg montre bien l'effet et l'importance du carbone sur la réaction d'hydrolyse.

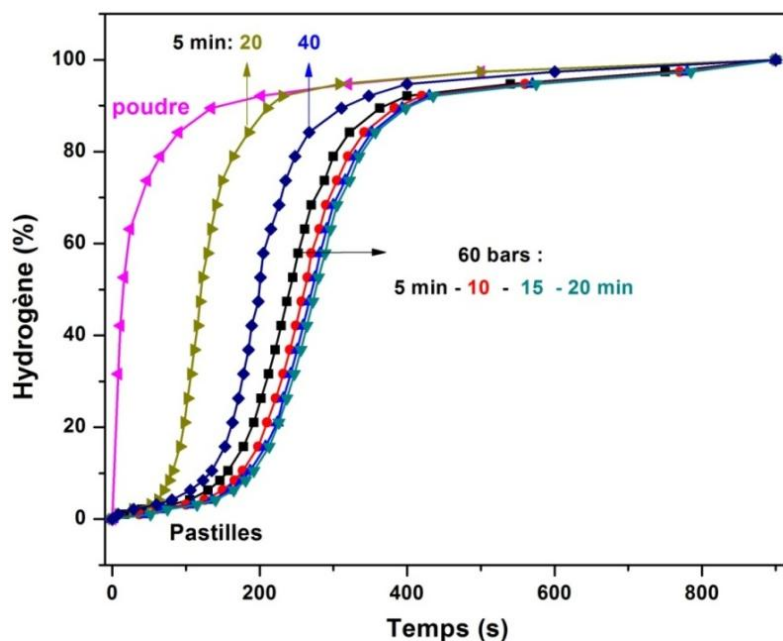


Figure III.31. Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse (dans $NaCl$ 35g/L) de la poudre compactée de Mg/5G sous différentes conditions de compaction

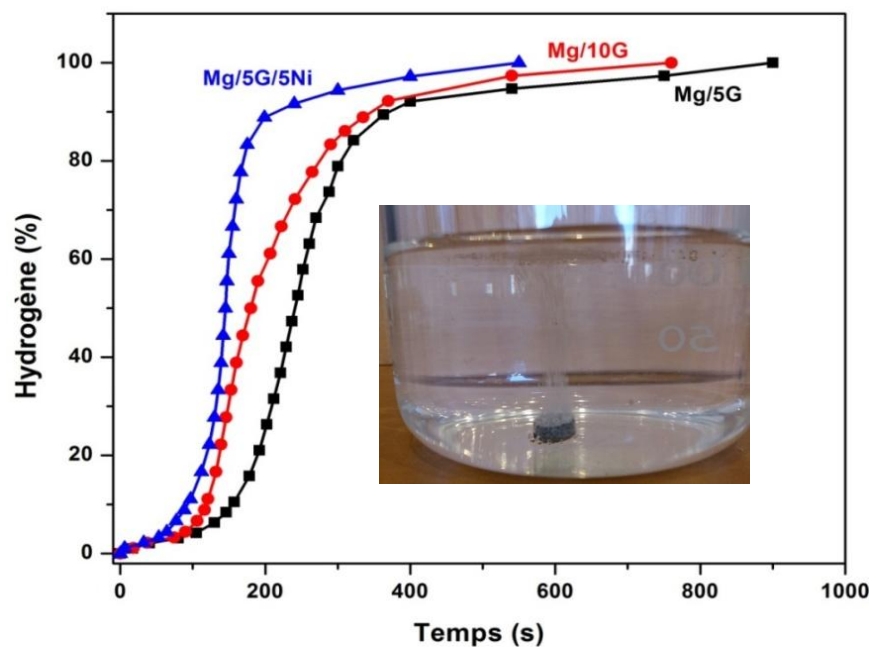


Figure III.32. Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse (dans $NaCl$ 35g/L) de la poudre compactée pendant 5 min sous 480 MPa de Mg/5G, Mg/10G et Mg/5G/5Ni.
En insertion : photo montrant le début de l'hydrolyse à la surface du matériau compacté

Ces données expérimentales confirment que le carbone empêche l'adhésion de l'hydroxyde de magnésium, qui arrête la réaction. D'autre part, le carbone évite aussi la collision des plaquettes de Mg lors de la compaction, ce qui facilite son écrasement et l'entrée d'eau. Le nickel aide à l'amélioration de la cinétique (microcellules galvaniques). De plus, il contribue à la tenue mécanique des pastilles initiales.

L'hydrolyse totale de grandes quantités d'un matériau compact avec une cinétique rapide et dans une solution liquide disponible et gratuite (eau de mer) ouvre la porte à l'application industrielle de ces matériaux à base de magnésium pour une production délocalisée d'hydrogène.

III.11. Production d'électricité

Dans les travaux de notre équipe (au Liban et à Bordeaux), nous avons produit l'hydrogène à partir de (i) Mg, (ii) mélange Mg/MgH₂ et parfois de (iii) MgH₂. Les travaux réalisés par Jun-Yen Uan et *al.* [19] ont démontré que l'hydrogène généré à partir du magnésium par réaction d'hydrolyse peut directement servir à alimenter une pile à combustible pour produire de l'électricité.

Nous examinons dans cette dernière partie la faisabilité de la production d'électricité à partir du gaz produit par la poudre de MgH₂. Les travaux précédents ont porté sur les mélanges à base de magnésium. Toutefois, dans cette dernière partie, nos essais se sont focalisés sur les mélanges à base de MgH₂. La production d'électricité se fait selon l'équation III.11.



Pour cela, le réacteur d'hydrolyse (contenant du MgH₂) a été directement connecté à une pile à combustible (monocellule) à membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC).

La tension initiale est celle de la pile à combustible en circuit ouvert ne débitant pas. Lorsque l'on relie les bornes de la pile à combustible en circuit ouvert à la charge, traversée par un courant d'intensité *I*, la tension aux bornes de la pile diminue par rapport à la tension initiale en raison des phénomènes de polarisation. Les courbes de polarisation (*E* – *I*) de la pile à combustible sont présentées en figure III.33. Cette pile est alimentée par l'hydrogène généré par l'hydrolyse de 50 mg de MgH₂ (correspondant à 0,0038 mole H₂) avec et sans débit d'oxygène

(courbes PAC1 et PAC2 respectivement). Les mesures électrochimiques (*i.e.* $E = f(I)$) ont été également effectuées avec de l'hydrogène généré par un générateur d'hydrogène commercial (courbe PAC1*).

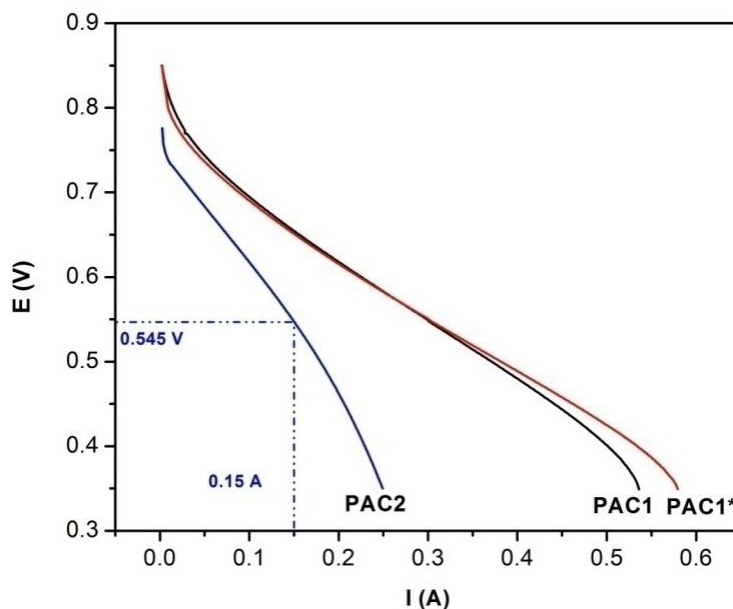


Figure III.33. Courbe de polarisation de la pile à combustible en utilisant le gaz produit par la réaction d'hydrolyse comme combustible (sauf PAC1* qui utilise l'hydrogène généré par un électrolyseur)

La tension initiale de la réaction est de 0,85 V et 0,77 V avec et sans débit d'oxygène respectivement. Quelle que soit la source d'hydrogène utilisé (H_2 produit par l'hydrolyse de MgH_2 : PAC1 ou hydrogène généré par le générateur: PAC1*), les mêmes courbes $E - I$ ont été obtenues. Ceci prouve la bonne pureté de l'hydrogène produit par hydrolyse.

En raison de l'absence probable d'un débit d'oxygène dans l'application mobile, nous avons continué l'expérience sous air (*i.e.* sans débit d'oxygène). Le courant est alors fixé à 0,15 A et la tension aux bornes de la pile a été mesurée en fonction du temps (figure III.34). La pile produit une tension stable ($\sim 0,52$ V) pendant 35 min (de 5 à 40 min). Lorsque le flux d'hydrogène diminue (fin de la réaction), la tension de la pile diminue rapidement jusqu'à 0V.

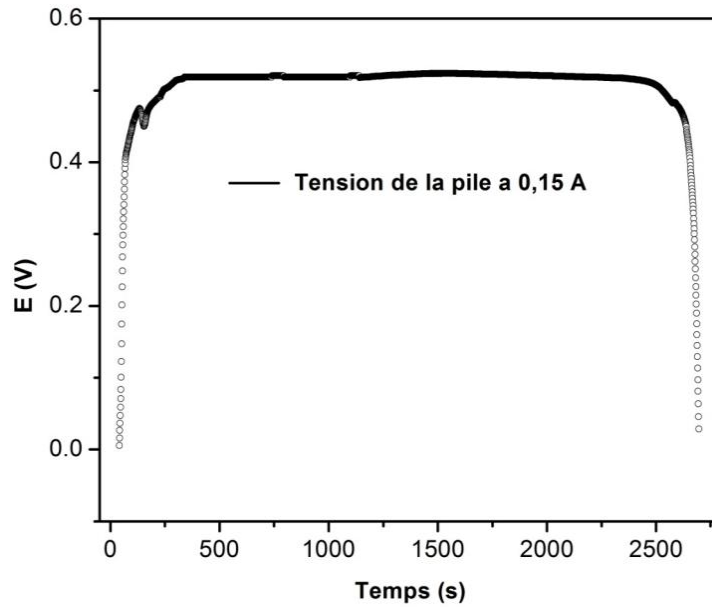


Figure III.34. Tension de la pile en fonction du temps à une intensité fixe (i.e. 0,15 A)

Le rendement est le rapport entre la quantité d'énergie électrique produite par la pile et l'énergie théorique contenue (i.e. libérée par combustion) dans 0,0038 mole d' H_2 .

L'énergie théorique est :

$$nH_2. \Delta G_r = 0,0038 \times 273,1000 = 1037 \text{ J} \quad \text{Eq III.10}$$

Où ΔG_r est la variation d'énergie libre de la réaction de combustion d'hydrogène.

L'énergie électrique produite est :

$$U \times I \times t = 0,52 \times 0,15 \times (35 \times 60) = 163,8 \text{ J} \quad \text{Eq III.11}$$

Où U est la tension aux bornes de la pile, I l'intensité et t le temps de fonctionnement.

Le rendement est exprimé alors par la relation:

$$\eta\% = 100 \times [\text{Energie électrique produite}]/[\text{Energie théorique}] = 100.[163,8/1037] = 15,79 \%$$

Ce faible rendement est lié uniquement à la performance de la pile. Cette génération d'électricité permet, dans un premier temps, de vérifier la nature du gaz dégagé par la réaction d'hydrolyse : « l'hydrogène **pur** ». Dans un second temps, la coïncidence des courbes de polarisation obtenues en utilisant l'hydrogène de l'hydrolyse et celui de l'électrolyseur commercial prouve la haute

pureté de ce gaz. Ceci est d'ailleurs confirmé par le calcul de la pression partielle d'oxygène (selon l'équation de Nernst) dans le gaz dégagé qui est de l'ordre de 10^{-27} bars.

Conclusions

L'effet de divers additifs (métaux de transition, carbone et oxydes) sur la réaction d'hydrolyse de matériaux à base de Mg a été étudié dans ce chapitre. Une solution de chlorure de sodium similaire à l'eau de mer (3,5 % en masse de NaCl) a été utilisée comme milieu réactionnel pour bénéficier de l'effet des ions chlorures. Cette étude est focalisée sur l'effet de ces différents additifs et pas sur les autres paramètres comme le traitement mécanique par broyage, l'effet de l'acide et de température, etc, ...

D'après cette étude, on peut déduire que la réaction d'hydrolyse peut être contrôlée par quatre facteurs importants :

- **La nature des additifs:** l'ajout de carbone permet d'obtenir la cinétique d'hydrolyse la plus élevée. Le carbone protège les particules de magnésium, ce qui limite son oxydation surfacique. D'autre part, l'effet anti-adhésif (tribologique) du carbone empêche l'adhésion de l'hydroxyde de magnésium, formé au fur et à mesure, à la surface des particules réactives de Mg, ce qui évite le ralentissement et le blocage de l'hydrolyse. L'effet des métaux de transition est expliqué par l'interaction électrochimique (création de microcellules galvaniques) entre le magnésium et les éléments métalliques. La performance (cinétique et production totale) de la réaction d'hydrolyse est fonction de la nature des métaux et des oxydes.
- **L'hydrure de magnésium :** le MgH_2 formé à la surface des particules de Mg lors du broyage mécanique ralentit la réaction d'hydrolyse. Cet hydrure est un mauvais conducteur électrique (c'est presque un isolant électrique). Il empêche alors le contact entre les trois composants de la microcellule galvanique (Mg-métal-solution conductrice). Ainsi plus la teneur en hydrure est faible dans un mélange meilleure est la performance d'hydrolyse.
- **La taille des particules:** contrairement à l'hypothèse classiquement admise disant que la cinétique augmente avec la diminution de la taille des particules (*i.e.* augmentation de la surface spécifique), la poudre ayant une grande taille de particules permet de meilleures

performances (cinétique plus rapide et rendement plus élevé). Nous pensons que cela provient de: (i) la présence de défauts, de fractures et de fissures qui est clairement mise en évidence dans le cas du mélange Mg/oxyde broyé pendant 1 h. Le mélange Mg/Nb₂O₅ (Taille de particules ~ 100 - 150 µm) dégage son volume théorique d'hydrogène plus rapidement que le mélange Mg/Ni (taille de particules ~ 30 - 40 µm) ; (ii) la présence d'hydruure de magnésium formé au cours du broyage mécanique. Les petites particules sont associables au processus d'hydrogénation *in situ*. La diminution de la taille des particules lors du processus de broyage réactif favorise le processus d'hydrogénation *in situ*. La formation d'hydruure (matériau fragile) aide à diminuer aussi la taille des particules (augmente l'efficacité du broyage), ce qui améliore la conversion de Mg en MgH₂ induisant ainsi un ralentissement et/ou blocage de la réaction.

- **La solution de chlorure:** les ions Cl⁻ remplacent les ions OH⁻ pour former le chlorure de magnésium MgCl₂. Ce sel est beaucoup plus soluble que Mg(OH)₂ ce qui conduit à une destruction (localement) de la couche de passivation. Le chlorure de magnésium se dissout dans l'eau en créant des canaux permettant à l'eau de pénétrer dans le matériau. L'eau diffuse à travers ces canaux pour réagir avec le magnésium qui n'a pas encore réagi.

Les énergies d'activation ont été calculées en utilisant le modèle d'Avrami-Erofeev. Le mélange Mg/5G/5Ni présente l'énergie d'activation la plus basse (14,34 kJ / mol). A noter que ce mélange démontre également la meilleure cinétique d'hydrolyse.

Pour la mise en forme du matériau Mg/G et Mg/G/Ni, nous avons utilisé la méthode classique de pression uni-axiale à froid. Nous avons ainsi pu réussir à compacter notre matériau. Les tests de cinétique sur les matériaux compactés montrent une réaction d'hydrolyse complète avec une cinétique rapide. Les résultats obtenus sur poudre libre sont donc utilisables pour des pastilles compactées de poudres libres.

L'hydrogène libéré par la réaction d'hydrolyse de 50 mg de MgH₂ (environ 90 ml de H₂) est utilisé directement pour alimenter une pile à combustible à membrane électrolytique polymère. Cette dernière produit environ 164 J (0,52V pendant 35 min à 0,15A). Ceci permet de prouver la faisabilité de produire l'électricité à partir de l'hydrogène produit par l'hydrolyse de magnésium (et/ou de son hydruure).

Ces résultats montrent que l'étude de l'hydrolyse des matériaux compactés reste à poursuivre en testant notamment la possibilité de mettre en forme de grandes quantités de Mg afin de les utiliser dans des applications mobiles. D'autre part, le vieillissement du matériau stocké sous différentes conditions (température et atmosphère) est indispensable pour envisager une application grand public.

Références Bibliographiques du Chapitre III

- [1] S.D. Kushch, N.S. Kuyunko, R.S. Nazarov, *Hydrogen-generating compositions based on magnesium*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 1321-1325
- [2] T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J.-F. Silvain, J.-L. Bobet, *Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis*, International journal of hydrogen energy 39 (2014) 3109-3117
- [3] G. Song, A. Atrens, *Understanding magnesium corrosion – a framework for improved alloy performance*, Advanced Engineering Materials 5 (2003) 837–858
- [4] M.-H. Grosjean, L. Roué, *Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production*, Journal of Alloys and Compounds 416 (2006) 296-302
- [5] M.-S. Zou, R.-J. Yang, X.-Y. Guo, H.-T. Huang, J.-Y. He, P. Zhang, *The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 6478 – 6483
- [6] M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.-Y. Huot, *Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials*, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 109-119
- [7] R. Yu, P.K. Lam, *Electronic and structural properties of MgH₂*, Physical Review B 37 (1988) 8730–8737
- [8] Y. Liu, X. Wang, Z. Dong, H. Liu, S. Li, H. Ge, M. Yan, *Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl₃*, Energy 53 (2013) 147 - 152
- [9] K.S. Jung, E.Y. Lee, K.S. Lee, *Catalytic effects of metal oxide on hydrogen absorption of magnesium metal hydride*, Journal of alloys and Compounds 421 (2006) 179–184
- [10] M.P. Pitt, M. Paskevicius, C.J. Webb, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, E. M. Gray, *The synthesis of nanoscopic Ti based alloys and their effects on the MgH₂ system compared with the MgH₂-0.01Nb₂O₅ benchmark*. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4227-4237
- [11] S. Wang, L.X. Sun, F. Xu, C.-L. Jiao, J. Zhang, H.-Y. Zhou, F.-L. Huang, *Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 6771-6775

- [12] O.V. Kravchenko, L.G. Sevastyanova, S.A. Urvanov, B.M. Bulychev, *Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions*. International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 5522-5527
- [13] J.-Y. Uan, C.-Y. Cho, K.-T. Liu, *Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2337 – 2343
- [14] M. Bilen, M. Guru, C. Cakanyildirim, *Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis*, Energy Conversion and Management 72 (2013) 134–140
- [15] M.S. Zou, H.-T. Huang, Q. Sun, X.-Y. Guo, R.-J. Yang, *Effect of the storage environment on hydrogen production via hydrolysis reaction from activated Mg-based materials*, Energy 76 (2014) 673 - 678
- [16] T.J.W. De Bruijn, W.A. De Jong, P.J. Van den berg, *Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments*, Thermochimica acta 45 (1981) 315-325
- [17] Y. Guo, Q. Feng, Z. Dong, J. Ma, *Electrodeposited amorphous Co–P catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 378 (2013) 273–278
- [18] M.Q. Fan, Y. Wang, R. Tang, D. Chen, W. Liu, C. L. Tian, C. J. Lv, K.-Y. Shu, *Hydrogen generation from Al/NaBH₄ hydrolysis promoted by Co nanoparticles and NaAlO₂ solution*, Renewable Energy 60 (2013) 637-642
- [19] J.Y. Uan, M.C. Lin, C.Y. Cho, *Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 1677-1687

Chapitre IV : Production d'hydrogène par la méthode « Micro-ondes »

Chapitre IV – Partie I : Production d'Hydrogène à partir de MgH_2

IV.I. Introduction

Comme nous le précisons dans l'introduction de ce mémoire, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problèmes liés à sa production en masse et à son stockage seront résolus. Le dihydrogène gazeux peut être stocké réversiblement dans un solide. Ce mode de stockage, appelé stockage solide, permet de contourner les contraintes induites par les stockages gazeux et liquide. En effet, l'hydrogène est stocké avec de bonnes capacités volumiques (*i.e.* diminution du volume du réservoir) et de manière sécurisée.

L'hydrure de magnésium MgH_2 est, à ce jour, le candidat qui offre les meilleurs résultats en terme de capacité massique de stockage (7,6% massique). Cependant, il est défavorisé par des cinétiques d'hydruration et de déshydruration lentes et une température d'utilisation élevée (*i.e.* hydrure très stable).

De nombreuses études ont déjà démontré que les cinétiques d'hydruration et de déshydruration des composés à base de magnésium peuvent être améliorées par la modification de la surface du magnésium par broyage mécanique et/ou par ajouts de différents éléments ou composés. Cette présente étude vise à améliorer la cinétique de déshydrogénation de l'hydrure de magnésium en utilisant une nouvelle méthode : « les micro-ondes ».

IV.I.1. Déshydrogénation de MgH_2 assistée par micro-ondes

L'hydrure de magnésium est un mauvais conducteur métallique [1]. Par conséquent, il ne peut pas absorber les irradiations micro-ondes pour les convertir en chaleur. Il est donc nécessaire d'ajouter un élément qui absorbera les micro-ondes. Le carbone a été choisi pour permettre cette absorption de l'énergie micro-ondes et pour servir de conducteur thermique (servant à « éliminer » la chaleur générée ou nécessaire lors de la réaction d'absorption ou de désorption). La figure IV. 1 montre les diffractogrammes de rayons X de MgH_2 pur et de mélanges MgH_2 – 10 % en masse de différents types de matériaux carbonés irradiés 20 secondes par des micro-ondes avec une puissance de 1500W.

D'après cette figure, il est bien confirmé qu'il n'y a pas de libération d'hydrogène dans le cas de l'hydrure de magnésium pur (*i.e.* sans additif). Après 20 secondes d'irradiation, il n'y a pas

d'augmentation des intensités des pics spécifiques du magnésium (*i.e.* les pics de Mg sont ceux correspondant au magnésium de départ). Cela signifie qu'il n'y a pas de conversion de l'hydruure de magnésium en son métal.

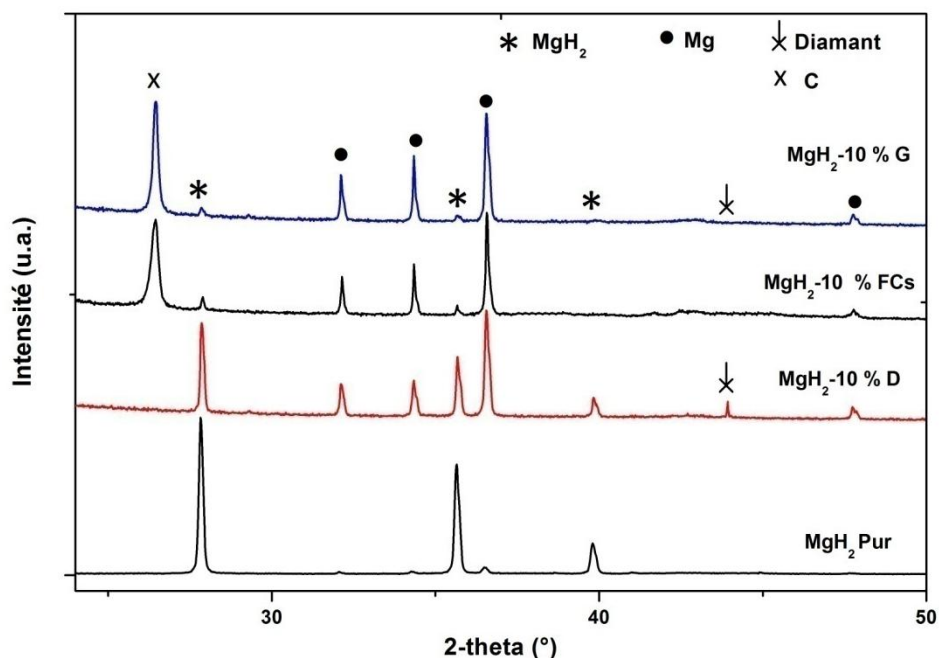


Figure IV. 1. Diffractogrammes de rayons X de MgH_2 pur et de mélanges $MgH_2 - 10\%$ en masse de différents types de matériaux carbonés : Diamant (D), Fibres de carbone (FCs) et Graphite (G) irradiés pendant 20 s à 1500W de puissance micro-onde.

L'ajout de carbone permet une désorption rapide d'hydrogène. L'apparition des pics relatifs au magnésium dans les diffractogrammes des mélanges $MgH_2 - 10\%$ C (figure IV. 1) démontre clairement l'efficacité des additifs carbonés sur la réaction de déshydrogénation de l'hydruure de magnésium assistée par micro-ondes. Par exemple, seulement 20 secondes d'irradiation micro-ondes à 1500 W sont suffisantes pour obtenir un taux de conversion de 98 % en présence de 10 % en masse de graphite.

IV.I.2. Effet de différents types de carbone

Il ressort également et toujours d'après la figure IV. 1 que tous les types de carbone (*i.e.* Graphite (G), fibres de carbone (FCs) et diamant (D)) n'ont pas le même effet sur la réaction de déshydrogénation de MgH_2 . Le pourcentage massique relatif de Magnésium (*i.e.* le taux de

transformation de MgH_2 en Mg), obtenu à partir des affinements des diffractogrammes de rayons X, après l'irradiation micro-ondes est présenté dans le tableau IV. 1.

Matériaux	Exposition aux micro-ondes	% massique relatif de Mg
MgH_2 initial	Non	4
$\text{MgH}_2 - 10\% \text{ D}$	20 s à 1500 W	50
$\text{MgH}_2 - 10\% \text{ FCs}$	20 s à 1500 W	92
$\text{MgH}_2 - 10\% \text{ G}$	20 s à 1500 W	98

Tableau IV. I. Pourcentage massique relatif de Mg (estimé par EVA® avec une erreur d'estimation d'environ 5%) dans un mélange $\text{MgH}_2 - 10\%$ (en masse) de carbone après une irradiation micro-ondes de 20 secondes à 1500 W

Après 20 secondes d'irradiation micro-ondes à 1500 W, le taux de déshydrogénation augmente de 4 % pour l'hydruire de départ à 50, 92 et 98 % dans le cas des mélanges $\text{MgH}_2 - 10\%$ diamant, fibres de carbone et graphite respectivement. On peut ainsi en déduire que le graphite a l'effet le plus important. D'autre part, le diamant montre le taux de déshydrogénation le plus faible.

La différence d'effet des différentes formes de carbone sur la réaction de déshydrogénation de MgH_2 est liée essentiellement à la distribution du carbone dans la matrice de MgH_2 . La figure IV. 2 montre les micrographes MEB des mélanges initiaux de $\text{MgH}_2 - 10\%$ en masse C (C = graphite, fibres de carbone et diamant).

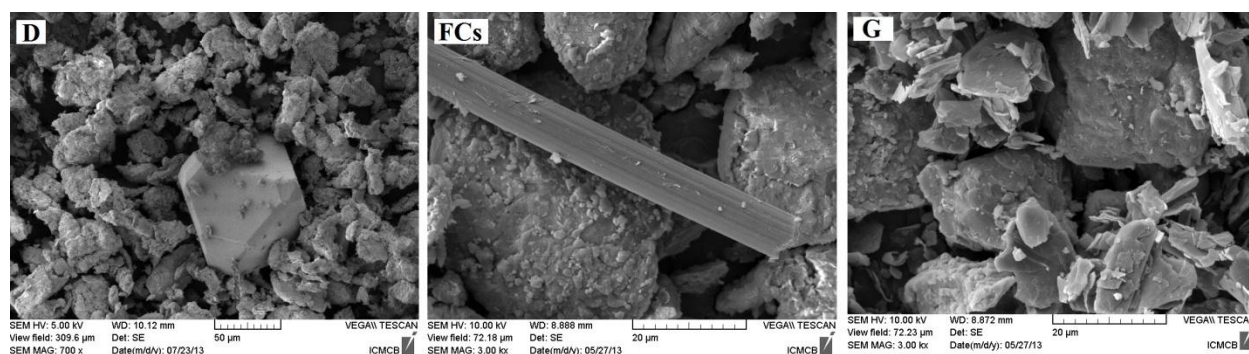


Figure IV. 2. Micrographes MEB des mélanges initiaux de : $\text{MgH}_2 - 10\%$ en masse D (à gauche), $\text{MgH}_2 - 10\%$ en masse FCs (au milieu) et $\text{MgH}_2 - 10\%$ en masse G (à droite)

La distribution la plus homogène est obtenue dans le cas du graphite. Les fibres sont aussi bien réparties dans la matrice de magnésium et forment un réseau de carbone qui est interconnecté dans la plupart des cas. Dans le cas du diamant, on ne voit pas de réseau de carbone connecté. Vu la grande taille des particules de diamant, elles sont éloignées les unes des autres ce qui conduit à l'absence d'un réseau interconnecté. Lors de l'irradiation micro-ondes, chaque particule de diamant va pouvoir chauffer seulement son entourage proche. D'autre part, le diamant est connu comme étant un matériau isolant thermique et électrique ce qui limite la diffusion de chaleur vers l'hydruure de magnésium et probablement l'absorption des micro-ondes.

IV.I.3. Mécanisme de chauffage

Le mécanisme d'interaction des micro-ondes avec la matière a été décrit par DE Clark et *al* [2]. En résumé, l'absorption des micro-ondes est fonction de l'intensité du champ électromagnétique (E), des propriétés diélectriques du matériau (permittivité diélectrique relative (ϵ'_r) et du facteur de perte du milieu (ϵ''_{eff})) (voir partie II). D'autre part, elle est aussi fonction de la conductance du matériau et du nombre de ses électrons libres (cas du carbone).

Comme déjà vu, l'hydruure de magnésium n'absorbe pas l'énergie micro-ondes. C'est donc le carbone qui absorbe les ondes électromagnétiques, chauffe et transfère la chaleur, par conduction à la matrice de MgH_2 . Pour mieux comprendre le mécanisme de chauffage des mélanges $MgH_2 - C$ par micro-ondes, une fibre de carbone (formée de plusieurs feuillets de graphite) dans une matrice de MgH_2 est illustrée sur la figure IV. 3. Le carbone (*i.e.* feuille de graphite) est un matériau conducteur électrique. Les électrons π délocalisés des feuillets graphitiques couplent avec le champ électromagnétique. Cette délocalisation est due à deux types de déplacement des électrons résultants de deux types de conductivité : (i) la conductance de migration : les électrons migrent, dans le sens opposé au champ électromagnétique, donc dans le plan d'un feuillet ; (ii) la conductance de saut : l'électron saute d'un feuillet à un autre. La conductivité électrique d'une fibre de carbone ou du graphite est la somme de ces deux types de conductivité. En outre, elle augmente avec la température. La source de chaleur provient alors des additifs de carbone qui jouent le rôle d'absorbeur micro-ondes.

La chaleur générée est transférée à la matrice de MgH_2 comme illustré dans la figure IV. 3. Cette élévation de température locale va induire la désorption de l'hydrogène.

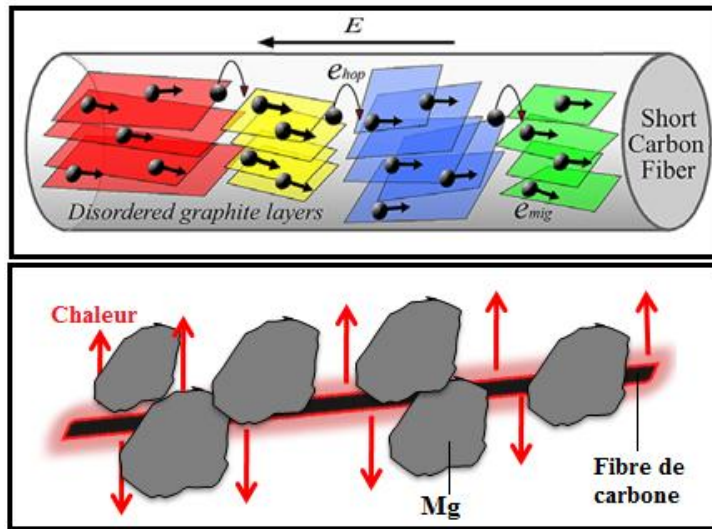


Figure IV. 3. Illustration schématisant montrant (i) les deux types de conductivité électronique qui se produisent dans et entre les feuillets graphitiques dans une fibre de carbone [3] (en haut) et (ii) le transfert de chaleur des fibres de carbone vers la poudre de Mg (en bas).

IV.I.4. Effet du taux de carbone

Le taux de magnésium formé (*i.e.* taux de déshydrogénation) après un chauffage par micro-ondes (20 secondes à 1500 W) est fonction du taux de carbone. La figure IV. 4 montre le pourcentage massique relatif de Mg formé à partir de MgH_2 pour différentes teneurs en fibres de carbone (0, 2, 5 et 10% en masse). La quantité relative de Mg est considérablement augmentée (*i.e.* de 2 – 5% de Mg initialement présent à 50%) après l'addition de seulement 2% en masse de fibres. Cette augmentation rapide du taux de déshydrogénation est liée à la génération de chaleur par les fibres de carbone après l'absorption des irradiations micro-ondes.

L'augmentation du taux de fibres de carbone (de 2 à 10%) conduit à une augmentation presque linéaire de la conversion de MgH_2 en Mg. Pour $x = 2, 5$ et 10% en masse de FCs, la quantité relative du magnésium formé est de 50, 60 et 92% respectivement. En insert de la figure IV. 4, on peut observer que l'intensité des pics relatifs de MgH_2 diminue avec l'augmentation du taux initial en carbone.

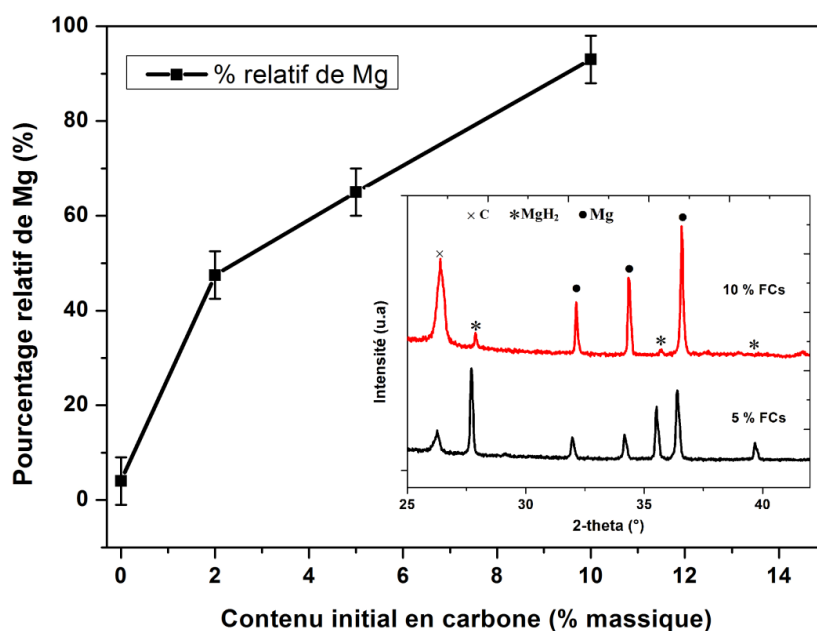


Figure IV. 4. Pourcentage massique relative de Mg formé à partir de MgH_2 en fonction du taux de FCs (en %) après 20 s à 1500 W. En insert: Diffractogrammes de rayons X de $MgH_2 - x$ % en masse de FCs ($x = 5$ et 10) après 20 s d'irradiation micro-ondes à 1500 W.

Un taux de carbone plus élevé aurait probablement permis d'augmenter davantage le rendement de désorption mais afin de conserver des capacités de sorption élevées, nous nous sommes limités à une teneur de 10% (dans ce cas, la capacité maximale théorique de sorption passe de 7,6% pour le MgH_2 pur à 6,84% pour le mélange MgH_2 -10% FC).

IV.I.5. Effet de la puissance micro-ondes

L'effet de la puissance micro-ondes sur la réaction de déshydrogénation a aussi été étudié. La puissance micro-ondes absorbée dépend du champ électromagnétique. L'intensité de ce dernier a été changée en modifiant la puissance micro-ondes (e.g. de 750 à 1500 W). L'évolution de la quantité relative de Mg formée en fonction de la puissance micro-ondes est présentée sur la figure IV.5. Après 20 secondes d'irradiation, le taux de déshydrogénation augmente de 50 à 92 % en augmentant la puissance de 750 à 1500 W. Une augmentation de la puissance conduit à une augmentation de la quantité d'énergie absorbée ce qui induit une génération plus importante de chaleur améliorant de ce fait le taux de déshydrogénation.

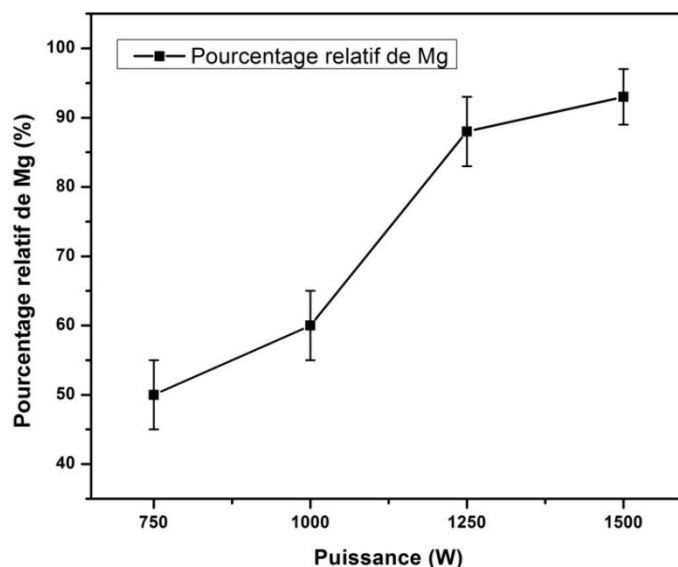


Figure IV. 5. Pourcentage massique relatif de Mg formé à partir du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après 20 s en fonction de la puissance micro-ondes

Dans ce qui suit, nous ne considérons pas la puissance de 1250 W car la cinétique obtenue est très proche de celle obtenue à 1500 W. La puissance micro-ondes est un facteur important, mais la durée d'exposition aux irradiations en est un également. Par exemple, la puissance micro-ondes a été fixée à 750 W pour des durées entre 20 et 40 s. Les profils de diffraction de rayons X des poudres obtenues après 20, 30 et 40 secondes sont représentés sur la figure IV. 6. L'intensité des pics relatifs à l'hydrure de magnésium diminue avec l'augmentation de la durée d'exposition micro-ondes.

La figure IV.7 présente la quantité relative du magnésium formé en fonction du temps pour différentes puissances micro-ondes (*i.e.* de 750 à 1500 par pas de 250 W). On constate que la puissance influe de manière significative sur le taux de désorption d'hydrogène. Il ressort clairement de cette figure que pour les faibles puissances (soit 750 et 1000 W), il y a une période d'incubation (2 et 7 secondes pour une puissance de 1000 et 750 W respectivement) où rien ne se produit. Pour les puissances plus élevées (soit 1250 et 1500 W), la désorption de l'hydrogène commence immédiatement. En outre, la quantité de Mg augmente plus rapidement avec le temps d'exposition pour ces puissances que pour les plus basses. Le temps nécessaire pour obtenir une désorption complète de l'hydrogène est de 50, 40 et 25 secondes en appliquant une puissance de 750, 1000 et 1500 W respectivement. D'après ces résultats, il est clair que la puissance micro-

ondes joue un rôle primordial dans l'amélioration de la désorption d'hydrogène à partir de l'hydruure de magnésium.

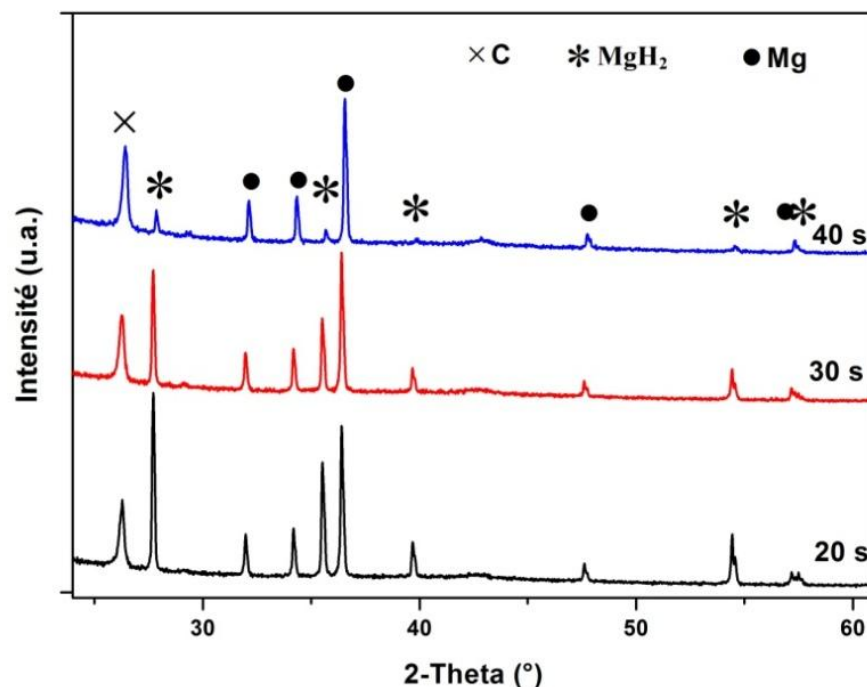


Figure IV. 6. Diffractogramme de rayons X de MgH_2 – 10 % en masse de FCs en fonction du temps d'exposition pour une puissance d'irradiation de 750 W

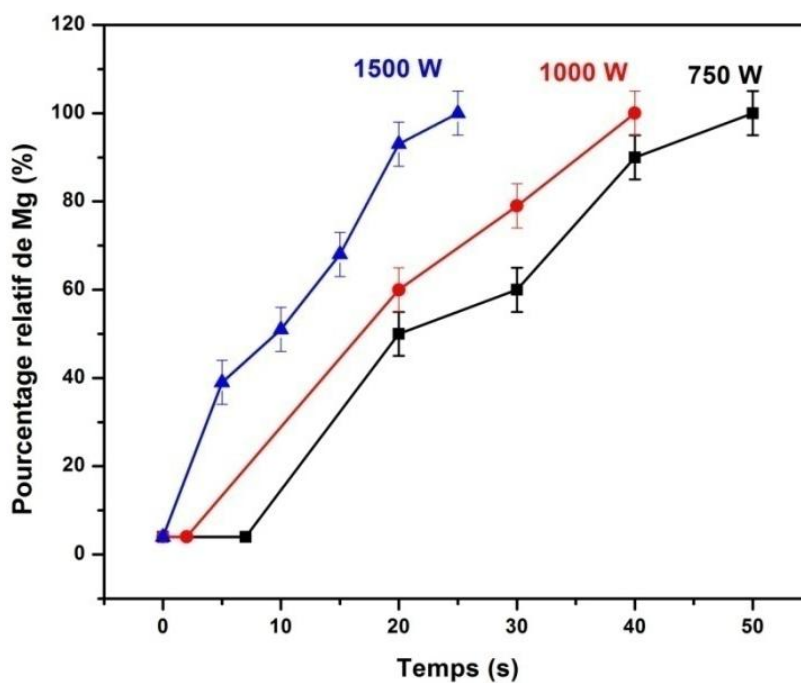


Figure IV. 7. Pourcentage massique relatif de Mg formé à partir du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs pour 3 puissances micro-ondes en fonction du temps d'irradiation

IV.I.6. Morphologie après déshydrogénation micro-ondes

Afin de souligner l'effet du chauffage et de la désorption induit par les micro-ondes sur les propriétés morphologiques de l'hydruure de magnésium, une observation au microscope électronique à balayage avant et après exposition aux micro-ondes a été réalisée. La poudre d'hydruure du mélange initial de MgH_2 – 10 % FCs est caractérisée par la présence de grandes particules de forme irrégulière (figure IV.2). La figure IV.8 montre les morphologies après 20 secondes d'irradiations micro-ondes à 1500, 1000 et 750 W (Figure IV.8a, b et c, respectivement). En outre, le mélange irradié pendant 40 secondes à 750 W est également représenté (figure 8d).

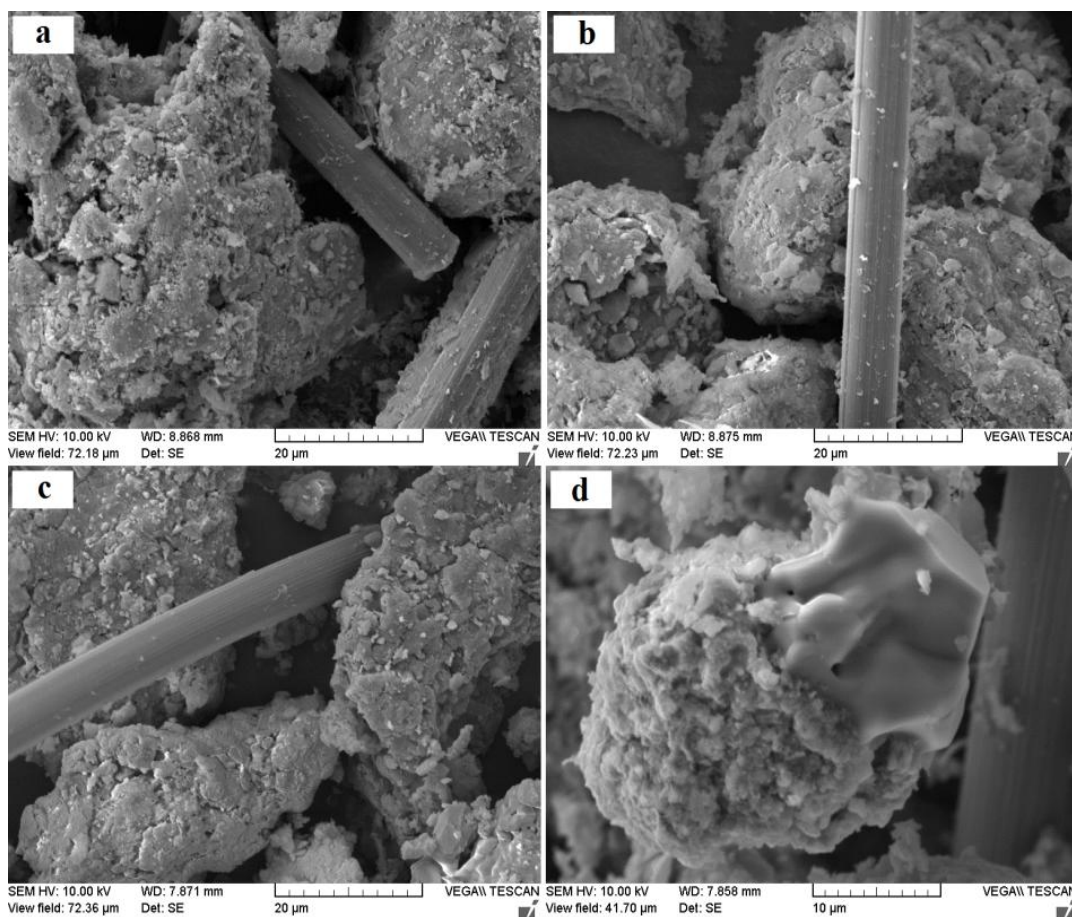


Figure IV. 8. Micrographies MEB du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après un chauffage micro-ondes de: a) 20 s à 1500 W, b)- 20 s à 1000 W, c) 20 s à 750W et d) 40 s à 750W.

Après 20 secondes d'irradiation à 1500 W, l'effet des micro-ondes sur la morphologie est très clair. Il peut être résumé ainsi :

- 1- Une légère augmentation de taille des particules est observée (*i.e.* de 30 à 50 μm).
 - 2- Les particules de magnésium présentent une surface plus ridée et rugueuse à l'opposé de la surface lisse des particules de MgH_2 du mélange initial.
 - 3- Une densité plus élevée de défauts, ainsi que des fissures et des fractures sont observées.
- Une telle texture ou morphologie est due à la réaction rapide de désorption [4].

Pour une même durée d'irradiation, la densité de fractures et de fissures ainsi que la densité de pores diminuent avec la diminution de la puissance micro-ondes (*i.e.* 750 et 1000 W – figure IV.8-b et c). Par contre, une morphologie plus ou moins similaire est obtenue pour la poudre irradiée à une faible puissance et pendant une durée plus longue (*i.e.* 40 secondes à 750 W) par rapport à celle observée après 20 secondes à 1500W (non présentée dans ce manuscrit).

La mesure directe de la température de l'échantillon n'est pas aisée. La température locale à proximité ou au voisinage des fibres de carbone est celle qui devrait être mesurée. Dans notre étude, nous n'avons eu accès qu'à la température globale de l'échantillon (avec un pyromètre). La température maximale mesurée est comprise entre 700 et 800°C en fonction de la puissance et de la durée d'exposition micro-ondes.

Après 40 secondes de chauffage micro-ondes à 750 W (figure IV.8-d), la poudre commence à fondre. Après désorption complète de l'hydrogène, nous observons une partie des particules qui ressemble à du magnésium fondu. Vu que le processus est relativement court (40 secondes), seulement quelques particules ont été complètement ou partiellement fondues. Un résultat similaire a été obtenu quand l'hydrure de magnésium a été traité à haute température en utilisant le réacteur Ni-HCM [5].

De plus, il est mis en évidence (figure 8) que les fibres de carbone ne sont pas affectées (d'un point de vue morphologique) par l'irradiation, ni endommagées après le chauffage micro-ondes. Les fibres de carbone peuvent donc être considérées comme des récepteurs micro-ondes recyclables. Elles peuvent servir à chauffer la matrice de magnésium plusieurs fois.

La distribution granulométrique de la poudre du mélange MgH_2 – 10 % FCs avant et après 20 secondes d'irradiation micro-ondes est représentée en figure IV.9.

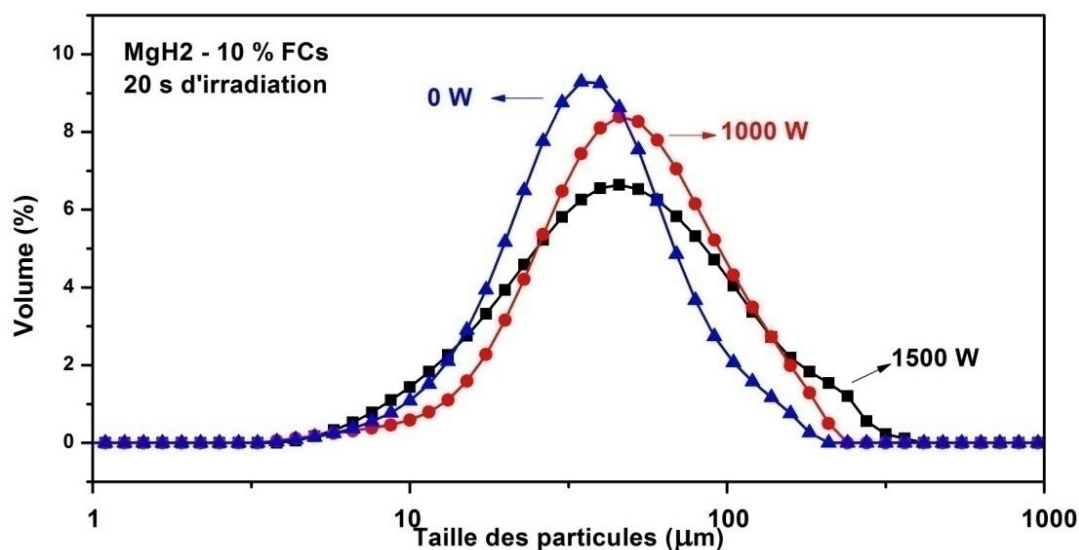


Figure IV. 9. Distribution de taille des particules en volume de MgH₂ – 10 % en masse FCs après 20 s à différentes puissances micro-ondes

Il est confirmé que la taille moyenne des particules après irradiation micro-ondes est légèrement supérieure à celle de la poudre de départ (*i.e.* de 30 à 50 μm). En outre, la distribution de taille des particules obtenue est similaire quelle que soit la puissance appliquée (*i.e.* 1000 et 1500 W). Pour des durées d'irradiations plus longues (*i.e.* plus que 20 secondes), la taille des particules augmente suite au phénomène de soudure après la fusion de magnésium.

La taille des cristallites est estimée à partir des diffractogrammes de rayons X en utilisant l'équation de Scherrer. La taille des cristallites passe d'environ 75 nm (pour l'hydruide de départ) à 105 nm après le processus de chauffage micro-ondes (pour la poudre finale de Mg). Ceci est en accord avec les observations morphologiques précédentes.

IV.I.7. Effet du broyage mécanique

Le broyage mécanique à haute énergie est couramment utilisé pour synthétiser, déformer et activer l'hydruide de magnésium. L'un des avantages de ce procédé est l'obtention d'un matériau nanostructuré, favorable pour l'optimisation des propriétés de sorption d'hydrogène. Durant le broyage, les particules de matière piégées entre les billes et les parois de l'enceinte de broyage sont successivement fracturées, mélangées et soudées. La microstructure finale et les performances associées dépendent de nombreux paramètres comme la nature des billes, l'atmosphère de broyage et la vitesse de rotation. La micro ou nanostructuration de l'hydruide de

magnésium influence directement les propriétés de sorption d'hydrogène en facilitant la diffusion de l'hydrogène (*e.g.* en diminuant la longueur des chemins de diffusion). Ainsi, la taille des cristallites, la densité de joints de grains ou encore les microdéformations sont des paramètres qui influencent directement les propriétés de sorption du matériau.

D'autre part, le procédé de broyage mécanique est aussi utilisé pour distribuer les additifs de manière homogène dans la matrice. Dans notre cas par exemple, nous cherchons à obtenir la répartition la plus homogène possible de carbone dans la matrice du magnésium afin d'optimiser le processus de chauffage *in situ* (cf. partie IV.I.3).

4g de MgH_2 sont broyés dans un broyeur planétaire sous 10 bars d'hydrogène (N50) à 250 tours/min en utilisant 17 billes en acier de 10 mm de diamètre (*i.e.* rapport $m_{\text{poudre}}/m_{\text{billes}} = 1/17$), pendant 5 heures. La figure IV.10 présente une comparaison des diffractogrammes de rayons X du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs non irradiée et broyée 5 h, non broyée et irradiée pendant 10 secondes à 1500 W et broyée 5h puis irradiée 10 secondes.

Après broyage, nous observons un élargissement des pics relatifs à MgH_2 et une diminution de leur intensité maximale, ce qui indique une diminution de la cristallinité de l'hydruire et une densité élevée de défauts.

Après l'irradiation, on constate une diminution remarquable de l'intensité des pics relatifs de MgH_2 (*i.e.* disparition de la phase). Cela indique que le traitement mécanique (*i.e.* broyage) améliore la réaction de déshydrogénation assistée par micro-ondes. Les fibres de carbone ont été cassées par broyage mécanique, ce qui favorise l'homogénéisation et l'intimité entre le magnésium et l'absorbeur micro-ondes (*i.e.* le carbone).

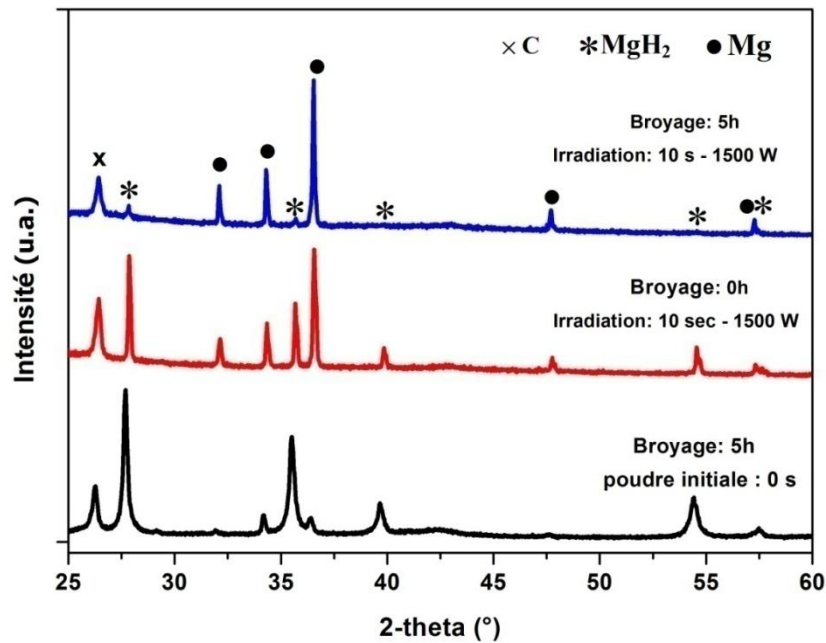


Figure IV. 10. Diffractogrammes de rayons X du mélange MgH_2 – 10 % en masse de FCs avant et après 5 h du broyage mécanique après 10 s d'irradiation micro-ondes à 1500 W

La figure IV. 11 représente le pourcentage massique relatif de Mg formé à partir du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs broyé pendant 5h en fonction du temps d'exposition aux micro-ondes.

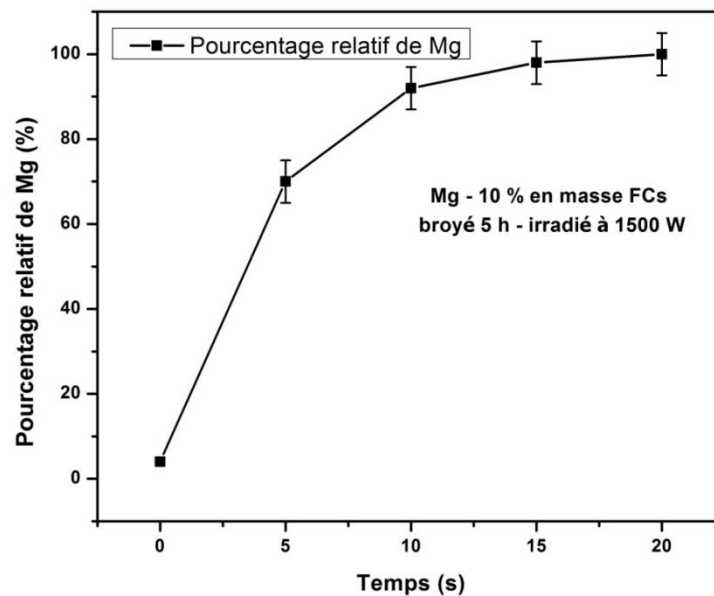


Figure IV. 11. Pourcentage massique relatif de Mg formé à partir du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs broyé 5h en fonction du temps d'irradiation micro-ondes à 1500 W

Le taux de déshydrogénation (*i.e.* pourcentage de Mg formé) augmente rapidement après quelques secondes d'irradiation à 1500 W (*i.e.* 70 et 90 % pour 5 et 10 sec d'exposition respectivement). Le taux de déshydrogénation après 10 secondes dans le cas de la poudre broyée est bien plus important que celui obtenu pour la poudre non broyée (respectivement 90 et 50 %). Par conséquent, pour la poudre broyée, quinze secondes sont suffisantes pour avoir une réaction de déshydrogénation complète.

L'amélioration de la réaction de déshydrogénation assistée par micro-ondes dans le cas de la poudre broyée peut être expliquée ainsi :

- 1- Dans un premier temps, la désorption de l'hydrogène est liée à la surface spécifique du matériau. Comme la poudre broyée présente une surface plus élevée (*e.g.* les particules sont plus petites), le taux de conversion initiale sera plus élevé ce qui explique l'amélioration de la cinétique au cours des premières secondes.
- 2- Dans un deuxième temps, les fibres de carbone aident à l'obtention de particules plus fines lors du broyage et créent ainsi de nouveaux chemins pour la sortie de l'hydrogène.
- 3- Après cette période initiale, le paramètre clé est le contact entre le carbone (qui est la source de chauffage) et le magnésium (ou MgH_2). Le broyage permet de casser les fibres et améliore la distribution du carbone dans la matrice de magnésium. Cela conduit à une meilleure distribution de la chaleur générée. Par conséquent, le taux de désorption de l'hydrogène est encore amélioré.

La combinaison de la petite taille des particules (surface spécifique élevée), du meilleur contact entre le carbone et le magnésium, de la meilleure distribution du carbone dans la matrice de magnésium (observée par l'analyse microsonde de Casting) et de la densité de défauts élevée contribuent à un effet synergique pour améliorer la désorption de l'hydrogène.

Après le broyage (figure IV.12a), la taille de particules est considérablement réduite par rapport à la taille initiale de poudre (*c.f.* figure IV.2). La surface des particules broyées devient plus rugueuse. Après 10 secondes d'irradiation à 1500 W, aucun changement remarquable au niveau de la rugosité et de l'agglomération n'est observable (figure IV.12b). Par contre, une augmentation de la taille des particules est observée. Ceci est probablement dû à la fusion et/ou soudure du magnésium lors de l'irradiation micro-ondes (*i.e.* chauffage). Cette observation est confirmée par l'analyse granulométrique (figure IV.13).

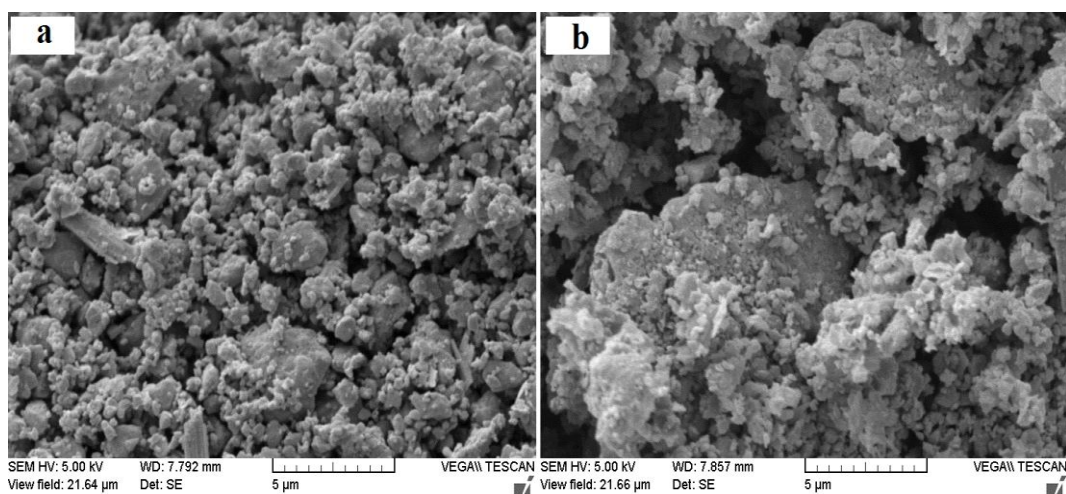


Figure IV. 12. Micrographies MEB du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs broyé 5 h : a- avant chauffage micro-onde et b- après 10 s d'exposition aux micro-ondes à 1500 W

La taille moyenne des particules de magnésium après la déshydrogénation micro-ondes est plus grande que celle du mélange initial broyé. Il est remarquable de noter qu'après le chauffage micro-ondes, il y a une diminution du pourcentage en volume des petites particules (jusqu'à 1 μm) accompagnée d'une augmentation de celui des plus grandes (*i.e.* agglomérats). Ces résultats confirment l'observation morphologique précédente (MEB – figure IV.12) et le comportement spécifique pour la libération d'hydrogène. En outre, la taille des cristallites diminue de 90 nm à 28 nm après 5 h de broyage puis elle augmente de nouveau à 80 nm après 10 secondes d'irradiation micro-ondes.

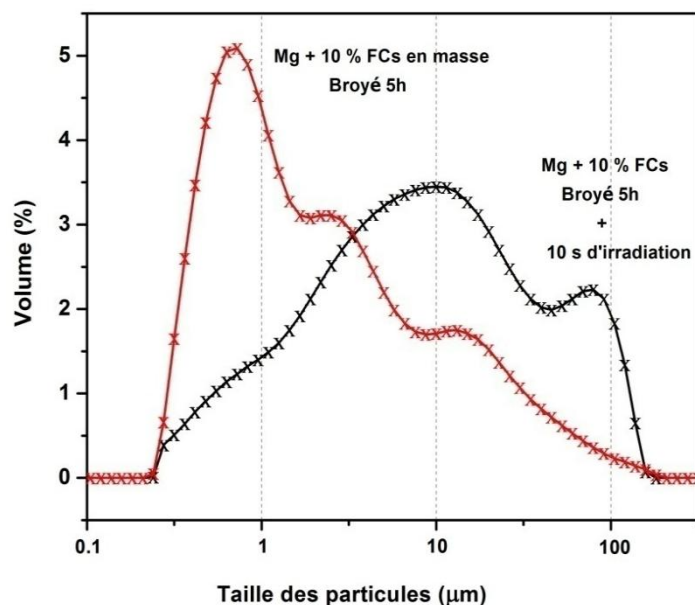


Figure IV. 13. Distribution volumique des tailles des particules dans MgH_2 – 10 % en masse FCs broyé 5h avant et après 10 s d'irradiation micro-ondes à 1500 W

IV.I.8. Propriétés de la poudre après traitement micro-ondes

Nous avons vu précédemment qu'il est possible de libérer l'hydrogène, par voie solide-gaz, à partir de l'hydruide de magnésium en utilisant les micro-ondes. Cette méthode montre une amélioration assez remarquable en termes de cinétique de désorption lors du premier cycle par rapport à une désorption classique. L'utilisation de l'énergie micro-ondes dans le domaine du stockage de l'hydrogène ne sera envisageable que lorsque le produit final (*i.e.* le magnésium résultant de la déshydrogénation de son hydruide) ne sera pas dégradé. Pour cela, nous allons étudier les propriétés de sorption de la poudre issue du traitement micro-ondes selon la stratégie illustrée en figure IV.14.

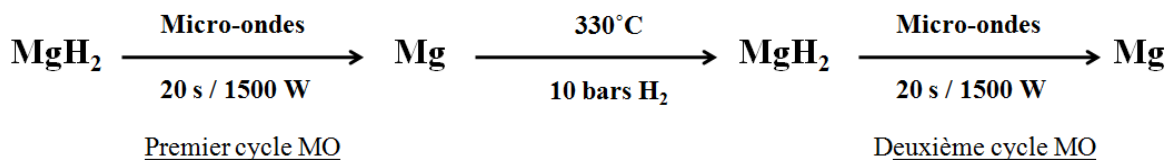


Figure IV. 14. Traitement de la poudre de magnésium après un traitement micro-ondes

Après le premier cycle de déshydrogénation par voie micro-onde (20 secondes à 1500 W), la possibilité de régénérer de nouveau l'hydruire par voie solide-gaz à partir du métal obtenu (à 330°C sous 10 bars d'H₂) sera étudiée. Finalement, la poudre d'hydruire sera de nouveau traitée par voie micro-ondes (deuxième cycle de déshydrogénation micro-ondes) pour libérer à nouveau l'hydrogène.

IV.1.8.a. Cinétique de sorption

A l'aide d'un banc d'hydruration volumétrique de type Sievert, nous avons mesuré, à différentes températures, les cinétiques de sorption du mélange MgH₂ – 10 % en masse de fibres de carbone obtenu après une déshydrogénation micro-ondes (cette poudre ayant subi un traitement micro-ondes sera notée par la suite – MgH₂/MO). Les figures IV.15 et IV.16 présentent les cinétiques d'absorption à 280, 300 et 330°C sous 10 bars d'H₂ et de désorption à 300 et 330°C sous 0,3 bar. A titre de comparaison, les cinétiques de sorption, dans les mêmes conditions expérimentales, de la poudre d'hydruire de magnésium avec 10 % en masse de fibre de carbone n'ayant subi aucun traitement micro-ondes sont indiquées également. Il est à noter que la poudre utilisée dans cette partie n'a subi aucun traitement mécanique (*i.e.* mélange MgH₂ – 10 % en masse fibres de carbone **non broyé**).

La poudre de magnésium obtenue après déshydrogénation micro-ondes montre une bonne habilité d'absorption d'hydrogène à 330, 300 et même à 280°C par rapport à la poudre non traitée. La poudre ayant fait l'objet d'un traitement micro-ondes absorbe l'hydrogène avec une cinétique plus rapide que la poudre initiale (sorption classique). Après deux heures d'hydruration à 300°C, la capacité maximale d'absorption augmente de 4,6 % (poudre non traitée) à 5,3 % (poudre après traitement micro-ondes). Il est à noter que la cinétique de sorption dans le cas de poudre non traitée est celle mesurée après 4 cycles d'activation, tandis qu'un seul cycle est suffisant pour la poudre ayant fait l'objet du traitement micro-ondes. Pour la poudre irradiée, la capacité maximale d'absorption augmente avec la température (tableau IV.2). La plus petite valeur obtenue à 280°C (*i.e.* 3,5 % en masse d'hydrogène) est due au fait que la poudre n'était pas totalement déshydrogénée dans le cycle précédent (cycle 4).

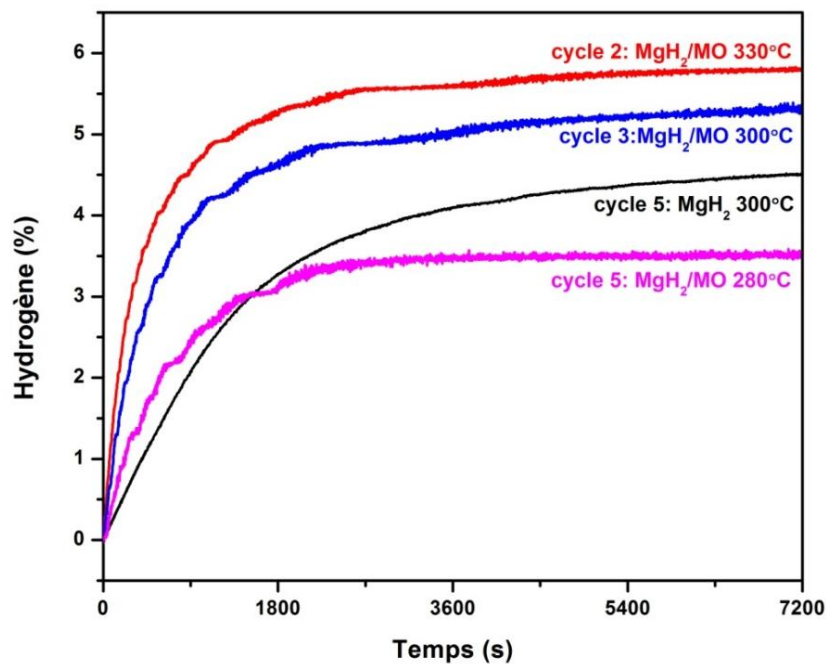


Figure IV. 15. Cinétiques d'absorption de l'hydrogène à différentes température du mélange initial de MgH_2 – 10 % en masse FCs après un traitement micro-ondes de 20 s à 1500 W

Le même comportement est observé pour la désorption. La poudre irradiée sous micro-ondes est capable de se déshydrogéner avec une bonne cinétique et la capacité maximale de désorption est fonction de la température.

	Absorption	Désorption
$\text{MgH}_2/\text{MO } 330^\circ\text{C}$	5,8	5,8
$\text{MgH}_2/\text{MO } 300^\circ\text{C}$	5,3	5,1
$\text{MgH}_2 \text{ } 300^\circ\text{C}$	4,6	4,4
$\text{MgH}_2/\text{MO } 280^\circ\text{C}$	3,5	2

Tableau IV. 2. Capacité massique de sorption d'hydrogène du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après un traitement micro-ondes de 20 s à 1500 W

A 330°C , la poudre qui a subi un traitement micro-ondes montre une capacité de désorption plus importante (5,8 % en masse d'hydrogène après deux heures après un cycle d'activation) que la poudre non irradiée (5,1 % en six heures après 4 cycles d'activation).

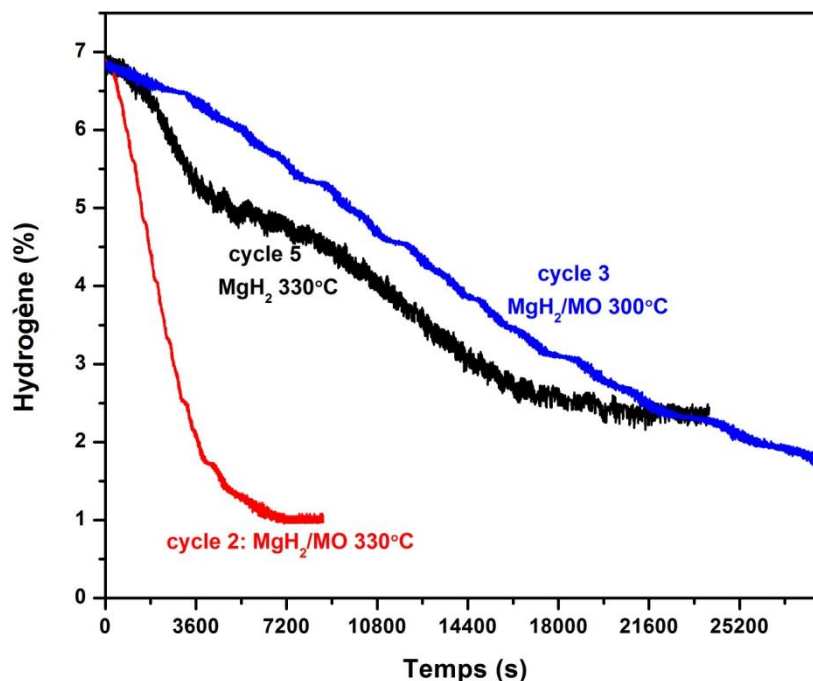


Figure IV. 16. Cinétiques de désorption de l'hydrogène à 300 et 330 °C du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après un traitement micro-ondes de 20 s à 1500 W

Notons que les manipulations effectuées hors boîte à gants conduisent à une augmentation du taux d'oxyde de magnésium ce qui diminue le pourcentage massique maximal d'hydrogène absorbé et désorbé. On peut déduire d'après les figures IV.15 et IV.16 que le traitement micro-ondes améliore la cinétique de sorption (en absorption et en désorption). L'ajout de fibres de carbone constitue le facteur clé qui conduit à cette amélioration. Toutefois, cet ajout se traduit également par une diminution de la capacité maximale de stockage (*e.g.* proportionnellement à la quantité de carbone ajoutée).

Dans la littérature, le carbone est considéré comme un bon activateur de la réaction de sorption. Toutefois, cette amélioration nécessite une bonne distribution et un bon contact entre le magnésium et l'additif concerné ce qui est souvent assuré par un traitement mécanique (*i.e.* broyage). Dans notre cas, le mélange étudié n'a pas subi de traitements mécaniques. L'amélioration attribuée aux fibres de carbone est liée à leurs propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques qui permettent de générer la chaleur au cœur du matériau (*in-situ*). On peut parler alors d'un double rôle du carbone pour la voie micro-ondes : (i) absorbeur micro-ondes et (ii) activateur des propriétés de sorption (cf. cas de la poudre broyée – paragraphe IV.I.8). Comme nous l'avons déjà vu dans la partie IV.I.7, la poudre de magnésium obtenue

après un traitement micro-ondes (20 sec à 1500 W) présente une densité élevée de défauts de type fracture et fissure. Ces morphologies particulières sont induites par le processus de désorption rapide et contribuent à augmenter la surface spécifique du matériau et par conséquent la surface de contact métal/gaz. Ceci explique l'amélioration en termes de cinétique de sorption qui peut être alors résumée comme suit :

- 1- Le carbone génère très rapidement une grande quantité de chaleur avec une vitesse de montée très rapide ($\sim 700^{\circ}\text{C}$ après 10 secondes – soit 70°C/s). Cette chaleur est suffisante pour un processus de désorption rapide
- 2- La morphologie et la texture résultantes de ce processus rapide aident à augmenter la surface de contact métal/gaz et à créer de nouveaux chemins pour la diffusion de l'hydrogène (*i.e.* pénétration et sortie).

Une analyse par microsonde de Casting a été effectuée sur la poudre (non broyée) du mélange MgH_2 – 10 % fibres de carbone obtenue après une déshydrogénation micro-ondes. La cartographie de la même zone de l'échantillon, représentée dans la figure IV. 17, montre des traces de silice dispersées dans la matrice de magnésium et notamment sur les particules de Mg. Cette contamination vient du réacteur (*e.g.* tube de quartz).

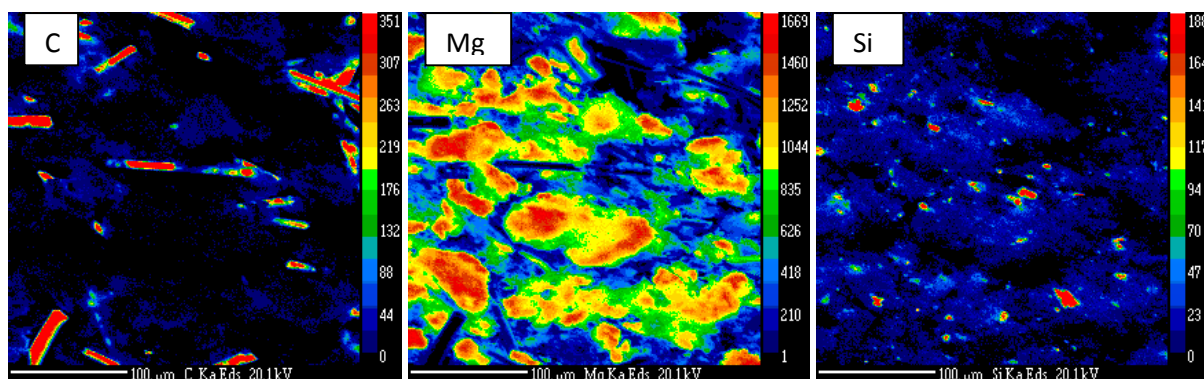


Figure IV. 17. Cartographie élémentaire par microsonde du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après un traitement micro-onde de 20 s à 1500 W

Cette observation nous permet de formuler l'hypothèse suivante : la contamination en SiO_2 est une cause supplémentaire d'amélioration des cinétiques de sorption. Comme les particules de silice sont localisées sur les particules de magnésium, elles peuvent aider à créer les fissures et les fractures.

IV.1.8.b. Morphologie après sorption

La poudre de magnésium après différents cycles de sorption a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X.

L'image MEB, présentée en figure IV.18-a, montre des particules de forme et de taille inhomogènes. Au contraire de la morphologie de poudre avant les cycles de sorption (Mg obtenu après le traitement micro-ondes), nous observons la présence de petites particules qui se dispersent entre et sur des grandes particules. Ces dernières ont aussi une surface très rugueuse. L'analyse granulométrique de cette poudre confirme les résultats MEB. En effet, la figure IV.18-b montre des petites particules (*i.e.* entre 0,3 et 10 μm). Cette gamme de particules n'est pas présente ni dans la poudre de départ ni après la déshydrogénation micro-ondes. D'autre part, la taille des grandes particules diminue de 50 à 30 μm après les cycles de sorption classique.

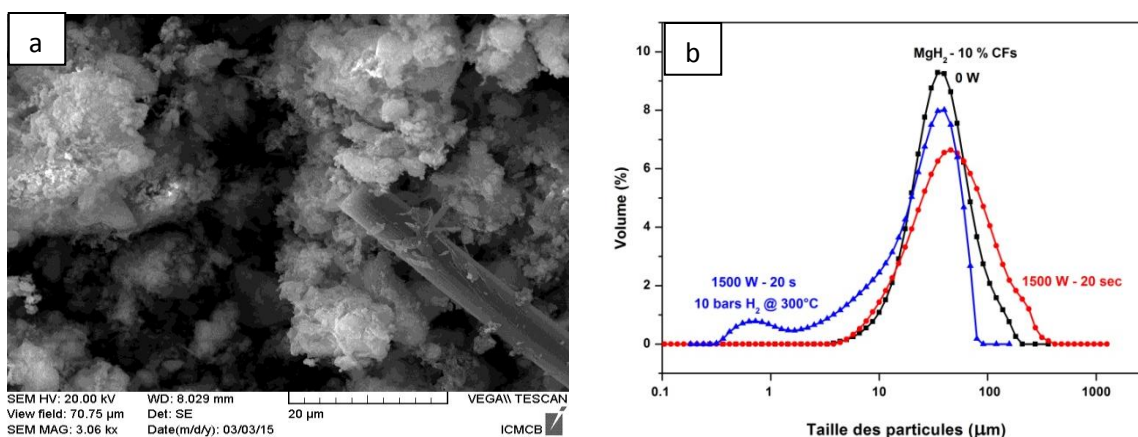


Figure IV. 18. Micrographie MEB du mélange MgH_2 – 10 % en masse après une déshydrogénation micro-onde/ hydrogénation classique (a) et distribution des tailles des particules après une déshydrogénation micro-onde et une hydrogénation en voie solide-gaz(b)

Un phénomène similaire est observé par S. Couillaud dans le cas de LaCuMg_8 [6]. Il a reporté, au fur et à mesure des cycles d'absorption, l'apparition de nombreuses fissures, libérant de nouvelles surfaces « propres » et actives pour l'hydruration. Cette constatation explique pourquoi les cinétiques d'hydruration après quelques cycles sont sensiblement améliorées.

Dans notre cas, les fissures sont déjà présentes suite à la déshydrogénation rapide par voie micro-ondes. Lors des cycles de sorption, le nombre et la dimension des fissures et des fractures

augmentent formant ainsi un réseau interconnecté et par conséquent des petites particules indépendantes. Ceci peut expliquer:

- 1- Pourquoi les propriétés de sorption de la poudre après un traitement micro-ondes sont supérieures à la poudre commerciale
- 2- Pourquoi un seul cycle de sorption est suffisant pour activer la poudre qui a subi un traitement micro-onde

IV.I.9. Deuxième cycle micro-ondes

La méthode micro-ondes semble être une solution efficace pour la déshydrogénation de l'hydruure de magnésium. De plus, cette nouvelle technique permet une amélioration des cinétiques de sorption d'hydrogène. Il était donc intéressant de réhydrurer (par voie solide-gaz) le composé déshydrogéné par voie micro-ondes pour le déshyrurer une deuxième fois par le même traitement (*i.e.* micro-ondes).

La figure IV.19 représente les diffractogrammes de rayons X obtenus. Nous observons une disparition des pics relatifs à l'hydruure de magnésium après 20 secondes d'irradiation à 1500 W. La quantité de Mg formée après le deuxième cycle est estimée à 99% (transformation de MgH_2 en Mg presque totale) tandis qu'elle était de seulement 92% après le premier cycle (dans les mêmes conditions (*c.f.* figure IV.1 et tableau IV.1)).

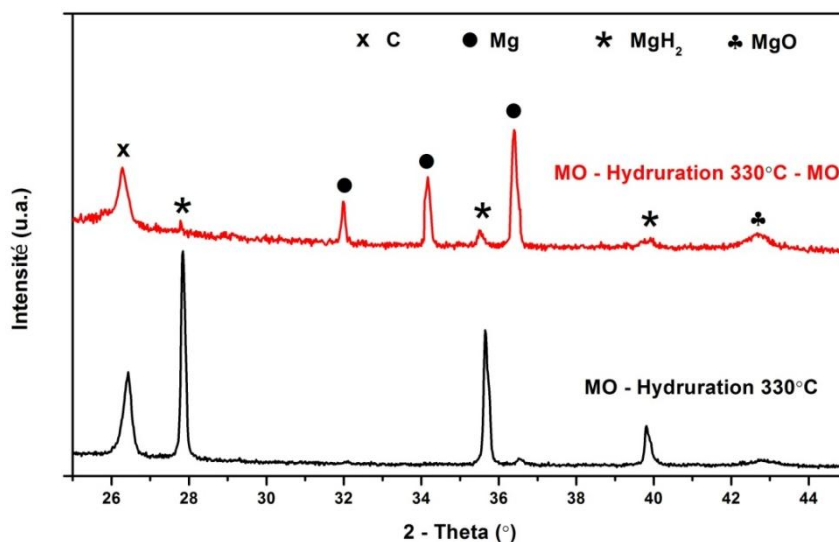


Figure IV. 19. Diffractogrammes de rayons X de MgH_2 – 10 % en masse de FCs après une hydrogénation classique et une re-déshydrogénation micro-onde

La comparaison de la cinétique de désorption (taux de transformation de MgH_2 en Mg) entre le premier et le deuxième cycle de déshydrogénation micro-ondes est représentée sur la figure IV.20.

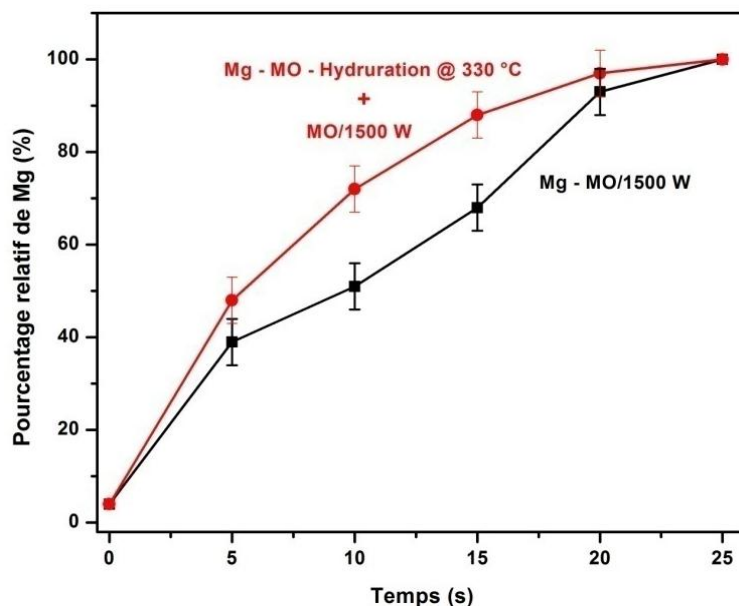


Figure IV. 20. Pourcentage massique de Mg formé à partir du mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après un deuxième cycle de déshydrogénation micro-ondes à 1500 W

La cinétique de déshydrogénation micro-ondes a été nettement améliorée après le premier cycle. Après 10 secondes d'irradiation, le taux de conversion de MgH_2 en Mg augmente de 50 % (premier cycle) à 70 % (second cycle). La diminution de la taille des particules après l'hydruration par voie solide-gaz est à l'origine de cette amélioration.

Pour obtenir plus d'informations sur l'effet des micro-ondes sur le cyclage du magnésium, la morphologie de la poudre après le deuxième cycle de déshydrogénation micro-ondes a été étudiée (figure IV.21). La figure IV.21 ne permet pas de mettre en évidence une augmentation de la taille des particules. Par contre, nous observons toujours la présence de petites particules. Il semble donc que les grosses particules diminuent en taille (se transforment en d'autres plus petites) et que leurs surfaces deviennent de plus en plus rugueuses.

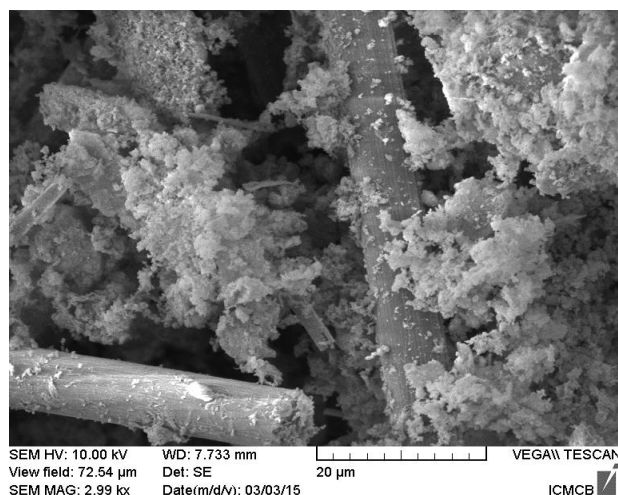


Figure IV. 21. Micrographie MEB de MgH_2 – 10 % en masse FCs après re-déshydrogénation micro-onde à 1500 W (i.e. second cycle micro-ondes)

Ce dernier résultat est lié au phénomène de désorption ultra rapide (où les particules fissurées se cassent pour former des plus petites). D'autre part, il est intéressant de noter que les fibres de carbone (i.e. l'absorbeur micro-ondes) restent toujours intactes après le deuxième cycle d'irradiation. Ceci confirme l'idée déjà mentionnée : les fibres de carbone constituent un activateur « recyclable ».

Pour résumer, nous avons regroupé les résultats de la stratégie illustrée en figure IV.14 dans le tableau récapitulatif suivant (tableau IV.3).

Traitement	Aucun		MO		MO – Hyd.		MO – Hyd. - MO	
Conditions	-		20 sec 1500 W		330°C10 bars		1500 W	
	H ₂							
Composition	Mg	MgH ₂	Mg	MgH ₂	Mg	MgH ₂	Mg	MgH ₂
% massique	4	96	92	8	1	99	98	2

Tableau IV. 3. Récapitulatif des pourcentages massiques relatifs (estimés par EVA ®) de Mg et MgH_2 dans le mélange MgH_2 – 10 % en masse FCs après différents traitements

La quantité de MgH_2 est d'environ 96 % dans la poudre de départ (poudre de référence). Cette quantité diminue à 8 % après une déshydrogénation micro-ondes (20 secondes à 1500 W). A l'issue d'une hydrogénation classique (330°C sous 10 bars d' H_2), cette quantité augmente de nouveau à 99 %. Après un deuxième traitement micro-ondes, l'hydruide de magnésium se transforme presque totalement en Mg (la quantité restante de MgH_2 est d'environ 1 %).

Ces résultats nous permettent d'affirmer que la déshydrogénation de MgH_2 par voie micro-ondes est une nouvelle et encourageante solution.

IV.I.10. Effet des irradiations discontinues

Nous avons déjà observé qu'après la déshydrogénation prolongée par micro-ondes (i) la taille des particules augmente légèrement (i.e. de 30 à 50 μm) et (ii) quelques particules commencent à fondre. Ceci peut être un problème et afin d'éviter cela, nous avons étudié l'effet d'irradiation micro-ondes discontinues. Dans cette étude, nous avons utilisé des séquences de 2 et 5 secondes d'irradiation à 1500 W (noté disc 2s et disc 5s). Après chaque séquence, un temps de refroidissement de 60 secondes est appliqué (e.g. 0 W pendant 60 secondes). Les courbes de désorption sont comparées à celles obtenues lors de l'irradiation continue et reportées sur la figure IV.22.

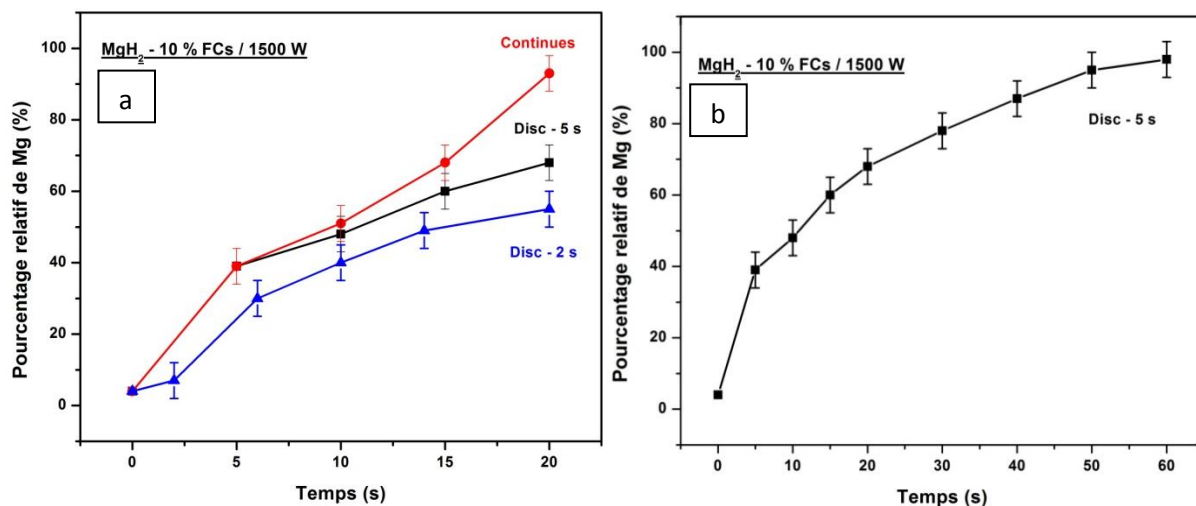


Figure IV. 22. Pourcentage massique relatif de Mg formé après des séquences micro-ondes discontinues de 2 s et 5 s (a), idem mais uniquement pour une séquence de 5 sec poursuivie jusqu'à 1 minute (b)

La cinétique de déshydrogénation micro-ondes diminue (i) avec l'application des irradiations discontinues et (ii) avec la diminution de la durée de la séquence (figure IV.22-a). Après 20 secondes d'irradiation à 1500 W, le taux de déshydrogénation diminue de 92 % dans le cas d'irradiations continues à 65 et 55 % dans le cas de séquence d'irradiation de 5 et 2 secondes respectivement. Dans le cas des séquences de 5 secondes, la déshydruration totale nécessite 60 secondes (figure IV.22b).

Le diffractogramme de rayons X de la poudre représenté en figure IV.23 (après 20 secondes d'irradiation discontinue – soit 4 séquences de 5 secondes), montre la présence de deux phases : le magnésium et son hydrure (en plus du carbone).

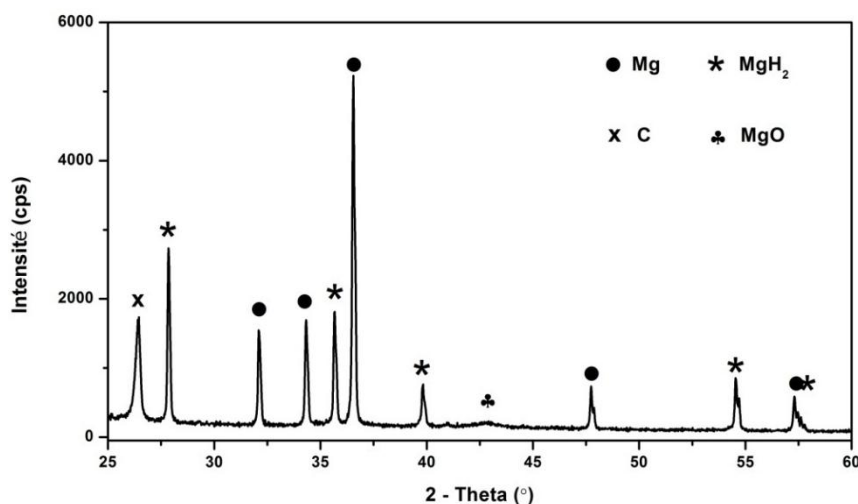


Figure IV. 23. Diffractogramme de rayons X de MgH_2 – 10 % en masse FCs après 20 s de traitement micro-ondes discontinu (i.e. 4 séquences de 5 s) à 1500 W

Notons que dans le cas des séquences de 2 secondes, nous n'avons pas pu obtenir des résultats totalement reproductibles. En effet, le four a besoin de quelques dizaines de millisecondes pour donner la puissance concernée ce qui entraîne un retard de couplage entre le matériau et les micro-ondes. Un décalage de quelques millimètres sur la position de l'échantillon entraînera alors des résultats relativement différents.

Les observations au microscope électronique à balayage (figure IV.25) montrent :

- une augmentation de la rugosité de la surface des particules après 20 secondes (i.e. 4 séquences – figure IV.24-a), mais une absence de fractures et de fissures.

- des particules qui ressemblent à des agglomérats bien frittées (figure IV.24-b et c) après 50 secondes d'irradiations discontinues (ce qui correspond à un taux de déshydrogénation obtenu après 20 secondes d'irradiations continues).
- Quelques fibres de carbone sont revêtues par du magnésium après 50 secondes d'irradiation (figure IV.24-d).

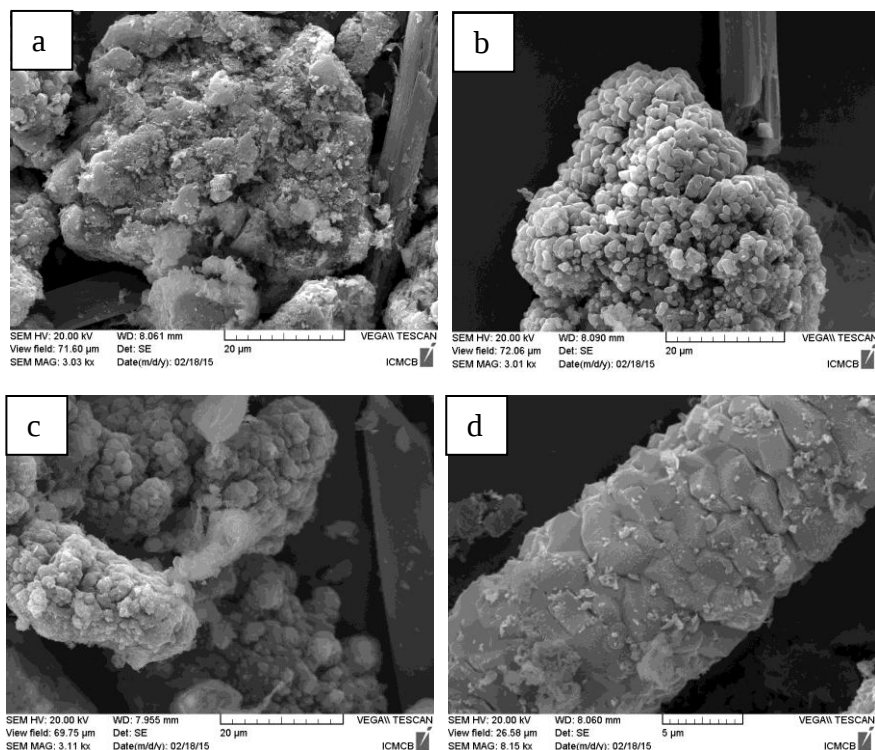


Figure IV. 24. Micrographies MEB de MgH_2 – 10 % en masse FCs à 1500 W après un traitement micro-ondes discontinue de séquence de 5 s en fonction du temps : a- 20 sec, b et c- 50 s et d- fibre de carbone après 50 s

Ces résultats nous permettent de formuler l'hypothèse suivante : dans un premier temps, la désorption rapide (induisant des fractures et des fissures) est obtenue après 20 secondes d'irradiations discontinues. Dans un second temps, la poudre de magnésium fond et le frittage commence en raison du long chauffage à haute température.

Il est ainsi possible de conclure que la déshydrogénation par voie micro-ondes doit être conduite de manière continue pour avoir des résultats optimaux.

IV.I.11. Réaction d'hydrolyse

Dans le chapitre III, nous avons vu que les fractures et les fissures (*i.e.* Mg – 10 % en masse Nb₂O₅ broyé 1 heure) améliorent nettement la réaction d'hydrolyse. La morphologie observée après une déshydrogénation micro-ondes (figure IV.8-a – présence de fractures et de fissures) nous incite à étudier l'effet de la voie micro-ondes sur la réaction d'hydrolyse du magnésium. Les cinétiques d'hydrolyse du Mg obtenu par déshydrogénation micro-ondes (et comparées à celles du Mg commercial) sont représentées en figure IV.25. L'hydrolyse se fait dans une solution contenant 3,5 % en masse de NaCl.

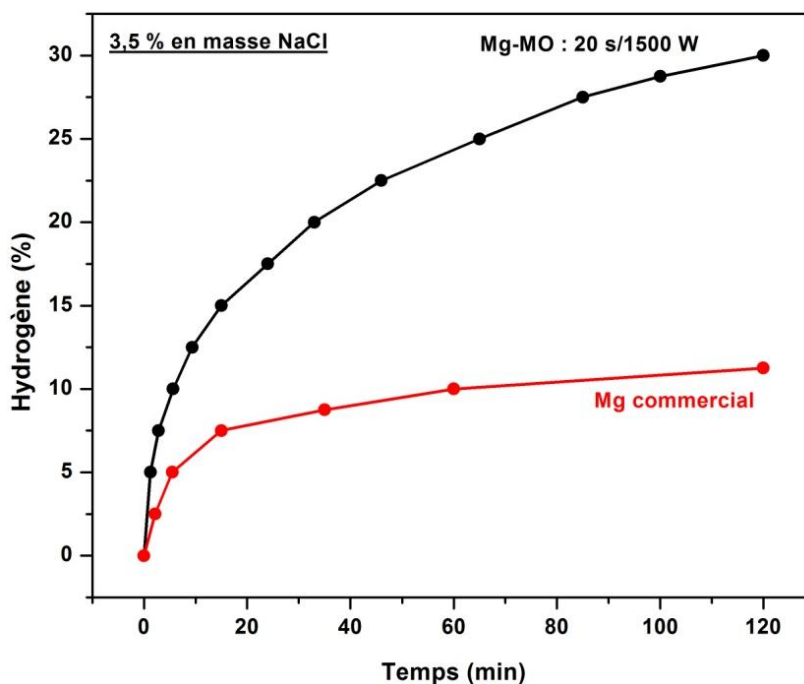


Figure IV. 25. Cinétique d'hydrolyse de Mg formé à partir de MgH₂ – 10 % en masse FCs après un traitement micro-ondes de 20 s à 1500 W

En comparant les rendements d'hydrogène libéré, nous remarquons que la cinétique de la réaction d'hydrolyse de Mg traité par voie micro-ondes est plus importante que celle du Mg commercial. Ceci est attribuable à la présence des défauts (*cf.* figure IV.8-a).

Le taux d'hydrogène produit dans le cas du Mg traité par voie micro-ondes est trois fois supérieur à celui du magnésium commercial. On note également une saturation plus rapide (*i.e.* blocage de la réaction d'hydrolyse) dans le cas du magnésium commercial. Le traitement micro-

ondes permet donc d'améliorer le rendement et la cinétique de la réaction d'hydrolyse (*e.g.* autant que la réaction de sorption d'hydrogène).

IV.I.12. Déshydrogénation de MgH_2 pur

Après le chauffage micro-ondes du mélange MgH_2 – 10 % en masse carbone, nous avons remarqué que les parois du réacteur (*i.e.* tube en quartz) deviennent noires. Ce phénomène est relié à la présence de carbone qui se dépose sur les parois du réacteur (figure IV.26). Comme le carbone est l'élément responsable du chauffage (absorbeur micro-ondes), cette présence de carbone doit avoir une influence sur la réaction de déshydrogénation. Pour vérifier cela, nous avons irradié l'hydruure de magnésium pur en utilisant un réacteur « pollué » (*i.e.* avec un dépôt de carbone).

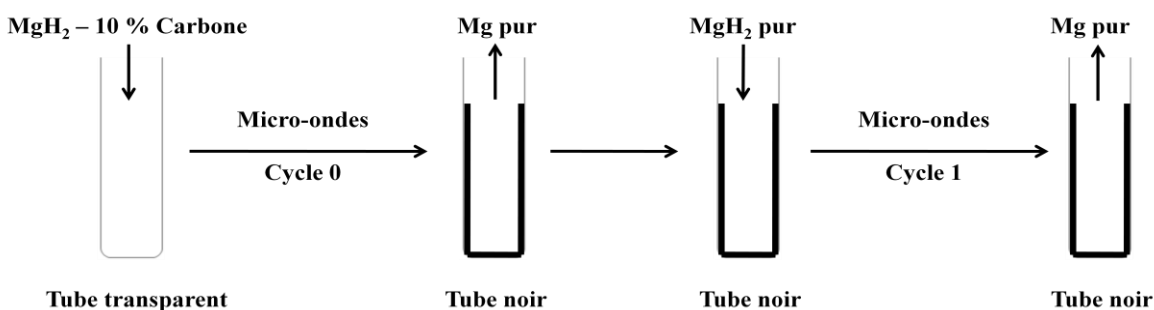


Figure IV. 26. Schéma représentatif du réacteur après la première utilisation puis utilisé pour la déshydrogénation de MgH_2 pur

Nous avons cherché à utiliser plusieurs fois ce réacteur. Le pourcentage de magnésium formé après 20 secondes d'irradiations à 1500 W à chaque nouvelle utilisation est représenté en figure IV.27.

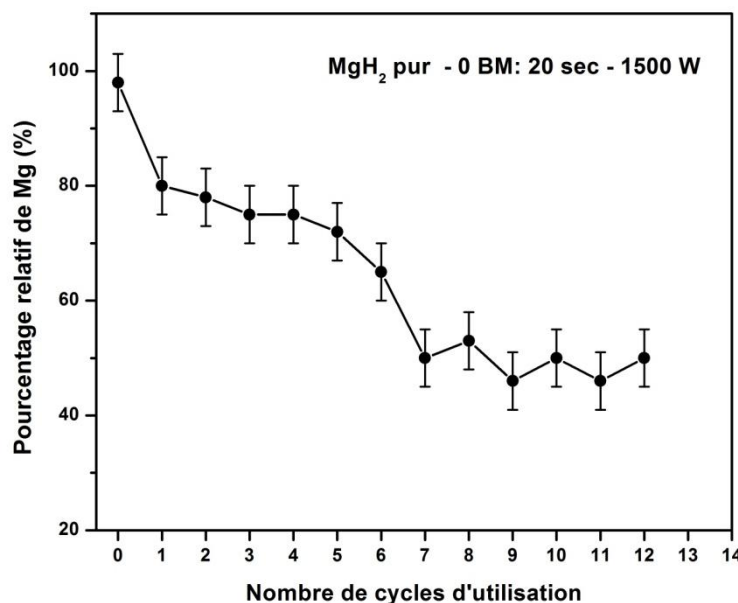


Figure IV. 27. Pourcentage massique relatif de Mg formé à partir de MgH_2 pur déshydrogéné dans un réacteur carboné en fonction du nombre d'utilisation du réacteur

Le cycle zéro correspond à la première déshydrogénation micro-ondes du mélange Mg – 10 % carbone. Les autres cycles correspondent aux utilisations successives du réacteur pour déshydrogéner de l'**hydrure de magnésium pur (i.e. sans ajout de carbone)**. Le taux de Mg diminue légèrement à 80 % après la première utilisation. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu avec un réacteur « vierge » soit 0% ! Ainsi, il est clair que le réacteur absorbe les ondes électromagnétiques et les convertit en chaleur. Toutefois, dans ce cas, le chauffage se fait par l'extérieur et n'est plus un chauffage *in situ*. Entre la seconde et la cinquième utilisation, l'efficacité diminue légèrement (de 80 à 75). Entre la cinquième et la septième utilisation, l'efficacité du réacteur diminue très nettement puis se stabilise autour de 45 %.

L'analyse de la poudre, après le premier cycle d'utilisation, par diffraction de rayons X présentée sur la figure IV.28 montre :

- 1- l'apparition des pics relatifs au Mg ce qui confirme la déshydrogénation de MgH_2
- 2- l'apparition du pic relatif au carbone à $2\theta = 27^\circ$.

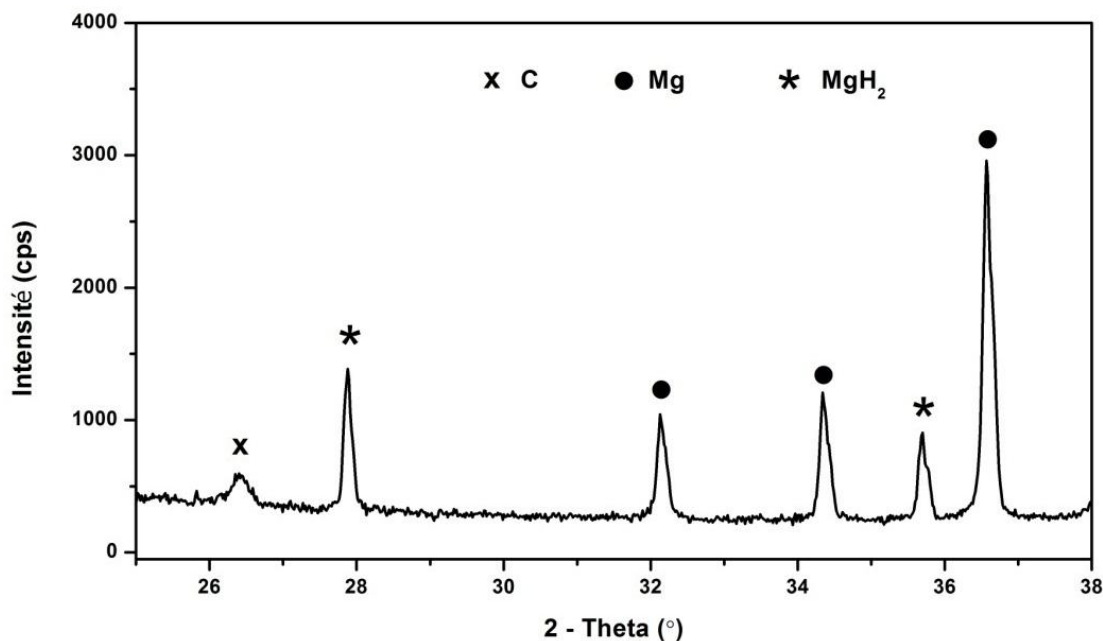


Figure IV. 28. Diffractogramme de rayons X de MgH_2 après le deuxième cycle d'utilisation d'un réacteur « carboné »

Au fil des utilisations, le carbone collé sur la paroi du réacteur se décolle, ce qui conduit à la diminution de la quantité d'absorbeur micro-ondes. Ceci explique pourquoi l'efficacité du réacteur diminue en fonction du nombre de cycle d'utilisation. Après le septième cycle, le taux de carbone devient constant (le carbone restant est lié plus fortement avec le quartz) et ainsi, l'efficacité du réacteur devient constante.

Afin de confirmer ces résultats, la paroi du réacteur est observée par microscopie électronique (figure IV.29-a). Les figures IV.29-b et IV.29-c représentent l'observation MEB d'une coupe transversale du réacteur après 2 et 8 cycles d'utilisation respectivement. Nous remarquons clairement la diminution de l'épaisseur du dépôt (de 40 μm après le deuxième cycle à moins de 20 μm après le huitième). Ce dernier résultat est dû au décollage du dépôt lors du chauffage.

La diminution importante du rendement de déshydrogénation observée entre la 5^{ème} et la 7^{ème} utilisation est liée à la destruction de la couche de carbone qui n'intervient qu'après une certaine durée d'exposition aux micro-ondes (*i.e.* environ 2 minutes à 1500 W).

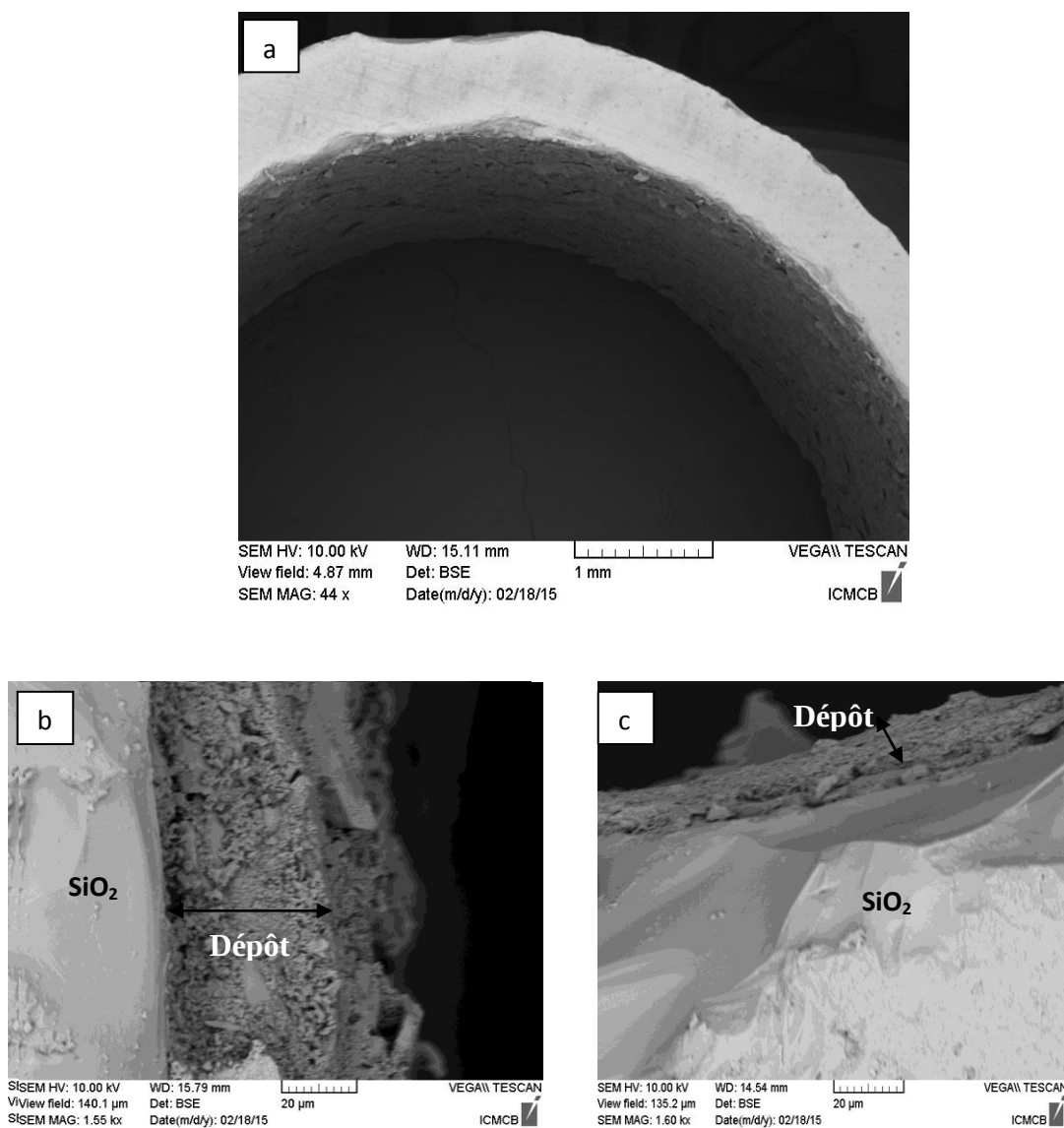


Figure IV. 29. Micrographies MEB du réacteur (e.g. section transversale) (a), après deux cycles (b) et huit cycles (c)

Dans le but de confirmer la composition de ce dépôt, une analyse microsonde a été effectuée (figure IV.30). Il apparaît que ce dépôt est formé d'une composition similaire à celle du mélange utilisé : carbone dispersé dans une matrice de magnésium. Nous remarquons aussi que le carbone est dispersé de façon homogène. Cette analyse montre aussi la présence de silice due à la contamination par le quartz.

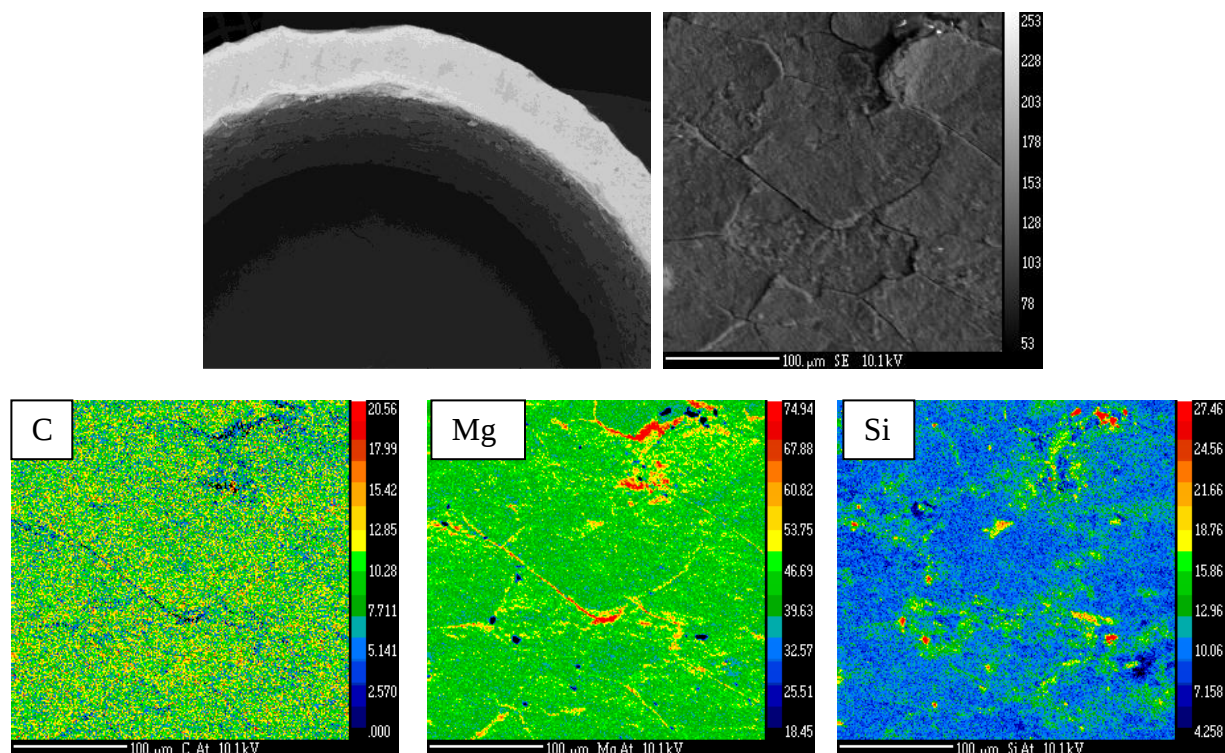


Figure IV. 30. Image et cartographie microsonde du réacteur après deux utilisations

Conclusion

L'effet de l'irradiation micro-ondes sur la réaction de déshydruration de $\text{MgH}_2 + x\%$ en masse de carbone ($x = 0, 2, 5$ et 10 pour les fibres et 10 pour le graphite et le diamant) a été étudié. En raison de l'incapacité de l'hydruure de magnésium à absorber les micro-ondes, la déshydruration n'est pas possible. L'ajout de carbone (récepteur micro-ondes) est nécessaire pour désorber l'hydrogène de l'hydruure de magnésium.

Le type de carbone influence la libération de l'hydrogène. Le taux de déshydrogénation obtenu est principalement relié au degré de distribution de l'additif dans la matrice de Mg. La meilleure distribution (cas du graphite) conduit au taux de désorption le plus élevé. La conversion de MgH_2 en Mg augmente avec l'augmentation du contenu initial de récepteurs micro-ondes et de la puissance micro-ondes. L'amélioration de la cinétique de déshydrogénation est reliée à l'augmentation de la densité d'énergie (micro-ondes) absorbée et par conséquent à l'augmentation de la chaleur générée.

D'autre part, le broyage mécanique réduit la taille des particules de MgH_2 et génère une densité de défauts élevée, casse les fibres de carbone et améliore leur distribution dans la matrice ce qui conduit à une amélioration du contact Mg/carbone. Tous ces paramètres contribuent à l'amélioration de la cinétique de déshydrogénation.

Le traitement micro-ondes améliore la cinétique de sorption d'hydrogène par voie solide/gaz. Cette amélioration est expliquée par la présence des fractures et des fissures obtenues suite à la déshydrogénation rapide induite par les micro-ondes. En outre, le deuxième cycle de déshydrogénation micro-ondes a une cinétique encore plus importante que le premier en raison de la diminution de la taille des particules après les cycles d'absorption.

Enfin, l'utilisation d'un réacteur recouvert d'une fine pellicule de carbone peut permettre la déshydrogénation de l'hydruire de magnésium pur. Dans ce dernier cas, le chauffage se fait par l'extérieur et non plus *in-situ* ce qui pourrait être problématique dans le cas de déshydrogénation de grandes quantités de matière.

Chapitre IV – Partie II : Production de poudre de Ti à partir de TiH_2

IV.II. Introduction

Le titane a une excellente résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique à des températures de fonctionnement élevées. Cependant, le coût élevé de traitement et d'usinage est l'un des principaux inconvénients qui empêchent une utilisation plus large. L'objectif de cette partie de ce chapitre consiste à mettre en évidence la possibilité de remplacer le chauffage conventionnel par le chauffage micro-ondes dans le processus de production de fine poudre de titane à partir de son hydrure (TiH_2) selon la stratégie illustrée en figure IV.31.

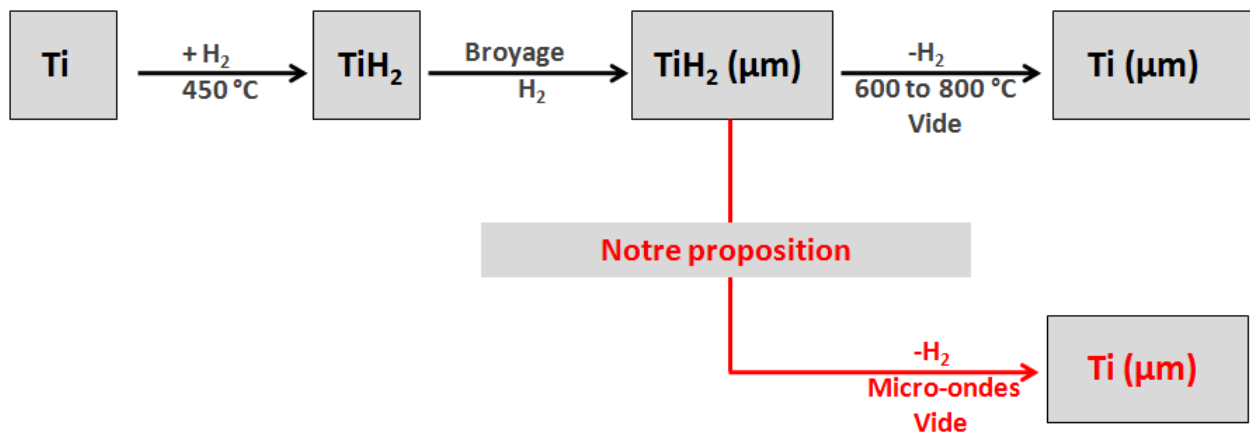


Figure IV. 31. Remplacement du chauffage conventionnel par un chauffage micro-ondes pour élaborer une poudre submicronique de Ti

L'utilisation des méthodes classiques de métallurgie des poudres requiert l'utilisation de poudres fines de titane. Afin de les obtenir, il est nécessaire de passer par une étape de broyage. Toutefois, en raison de la ductilité du titane, l'hydrure de titane (*i.e.* TiH_2) qui est fragile, est sélectionné en tant que matériau de départ.

IV.II.1. TiH_2 micrométrique

15 à 20 g d'éponges de titane commerciales (très ductile) sont placées dans une autoclave étanche (l'étanchéité est assurée par un joint en graphite), et chauffées à 450°C sous 50 bars d'hydrogène pendant environ 2 h. A 450°C, le titane absorbe rapidement l'hydrogène. Lorsque la pression cesse de diminuer, tout le titane s'est transformé en hydrure de titane. Les éponges

obtenues sont alors fragiles, nous pouvons les broyer facilement en utilisant un mortier et un pilon pour obtenir une poudre de TiH_2 .

IV.II.2. TiH_2 micrométrie

L'hydru de titane synthétisé précédemment est utilisé pour l'obtention de TiH_2 micrométrie. 8 g d'éponges d'hydrures sont broyées dans un broyeur planétaire sous 10 bars d' H_2 pendant 180 minutes en utilisant 34 billes en acier de 10 mm de diamètre. L'analyse par diffraction des rayons X (les diffractogrammes ne sont pas présentés) de la poudre initiale d'hydru de titane met en évidence la disparition des pics relatifs au titane après hydruration ce qui démontre la conversion totale de $\alpha\text{-Ti}$ de structure hexagonale en TiH_2 de structure cubique après 2 h de traitement thermique sous H_2 .

Après broyage, l'élargissement des pics caractéristiques de TiH_2 est cohérent avec le processus de broyage (*i.e.* diminution de la taille des cristallites).

IV.II.3. Chauffage micro-ondes

Classiquement, la déshydrogénation de TiH_2 se fait sous vide secondaire à une température comprise entre 600 et 800°C. Cette étape est considérablement coûteuse. Dans ce qui suit, nous utiliserons l'énergie micro-ondes pour l'étape de déshydrogénation.

Il est à noter que l'hydru de titane que nous utilisons (micrométrie) a une meilleure capacité à absorber l'énergie micro-ondes que l'hydru commercial utilisé dans d'autres travaux [7 - 10] en raison de sa plus grande surface spécifique. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'hydru de titane broyée 3 heures après différentes durées d'irradiation micro-ondes à 1500 W sont présentés en figure IV.32.

Après 5 secondes d'irradiation micro-ondes, nous remarquons que les pics relatifs à TiH_2 deviennent légèrement plus étroits. Cet effet est lié à l'augmentation de la température de poudre qui est d'environ 500°C dès les premières secondes. En outre, nous remarquons aussi l'apparition de petits pics à 38° et 40°. L'asymétrie du pic localisé à 40° démontre la formation de Ti. L'augmentation du temps d'irradiation conduit à la diminution de l'intensité maximale des

pics relatifs à TiH_2 accompagnée par une augmentation de celle des pics relatifs à Ti qui sont très étroits, indiquant une cristallinité élevée du métal formé. 20 secondes d'irradiation sont suffisantes pour une conversion totale de TiH_2 en Ti.

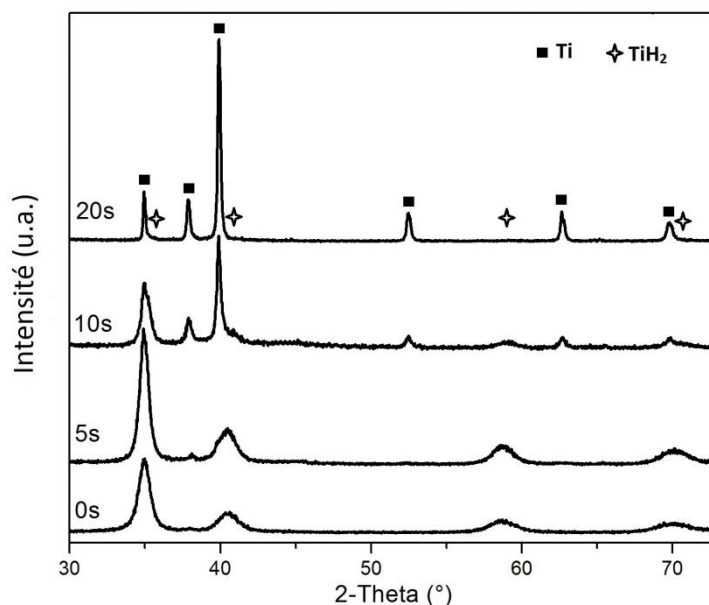


Figure IV. 32. Diffractogrammes de rayons X de TiH_2 pur en fonction de la durée d'irradiations micro-ondes à 1500 W

IV.II.4. Mécanisme du chauffage micro-ondes

L'hydruure de titane est un matériau diélectrique. Nakamori et *al* [7, 9] ont montré que la valeur de perte diélectrique de TiH_2 est inversement proportionnelle à la fréquence. L'hydruure de titane a des électrons libres qui peuvent être déplacés sous un champ électrique externe, ce qui conduit à des polarisations interfaciales qui déterminent les propriétés diélectriques. Au niveau microscopique, les entités électroniques sont sensibles au champ électrique et réagissent en effectuant des mouvements (rotations et translations avec une fréquence de 2,45 milliards de fois par seconde) limités par les forces de liaison du milieu. Ces mécanismes conduisent à l'échauffement du matériau suite à la transformation de l'énergie cinétique en chaleur.

L'augmentation de l'énergie cinétique de certains électrons peut permettre leur sortie du matériau, ce qui entraîne l'ionisation de l'atmosphère environnante. Ce phénomène crée des étincelles (arcs électriques) ou un plasma [11, 12] et est facilement observé au cours des expériences. Les lacunes d'hydrogène présentes dans l'hydruure de titane (c.à.d. TiH_{2-x} avec $x > 0$)

conduisent à une induction de l'aimantation inhérente. Chaque spin électronique de la couche 3d non complète est capable d'interagir avec le champ électromagnétique. Ceci est une raison supplémentaire pour le chauffage micro-ondes. Dès les premières secondes, une désorption partielle d'hydrogène a lieu menant à une augmentation du nombre de lacunes d'hydrogène, ce qui conduit par conséquent à une amélioration de l'absorption micro-ondes. Pour résumer, l'origine de l'absorption des micro-ondes par l'hydruure de titane peut être décrite comme suit :

- 1- La liaison Ti-H de TiH_2 est fortement polarisée avec un angle H-Ti-H de 140° , ce qui indique que la liaison est relativement ionique ($\text{Ti}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$). Le transfert d'électrons de Ti ($4s^2 3d^2$) vers H se produit principalement au niveau de l'orbital 4s du Ti [13].
- 2- Les électrons de la couche 3d de TiH_{2-x} ($x > 0$) induisent une aimantation spontanée entraînant une plus grande sensibilité au champ électromagnétique de l'hydruure de titane (cf. travail théorique de Tanaka et al [14]).
- 3- La profondeur de pénétration des micro-ondes (2,45GHz) dans la particule de TiH_2 est estimée à $11 \mu\text{m}$ [15]. Ainsi des particules de moins de $10 \mu\text{m}$ seront plus sensibles aux irradiations micro-ondes que des grosses particules.

La figure IV.33 représente une micrographie MEB de la poudre de TiH_2 avant et après chauffage micro-ondes à 1500 W.

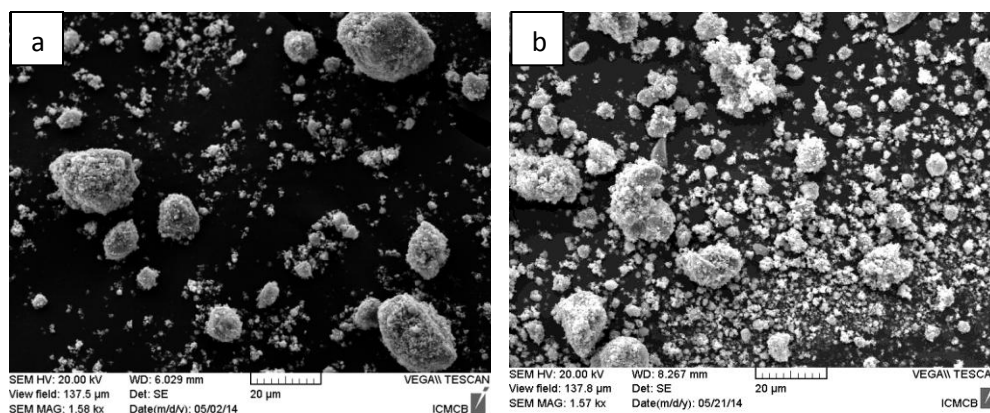


Figure IV. 33. Micrographies MEB de TiH_2 pur : avant (a) et après 20 secondes de chauffage micro-ondes à 1500 W (b)

La poudre présente une distribution granulométrique large (de quelques centaines de nm à $20 \mu\text{m}$) avant l'irradiation. Ceci est confirmé par l'analyse granulométrique. Après chauffage micro-ondes, nous observons une augmentation de la taille des particules (notamment des petites

particules). Il est à noter que les plus grosses particules sont en fait des agglomérats (description dans le paragraphe IV.II.10).

IV.II.5. Effet de la puissance des micro-ondes

Au niveau macroscopique, la puissance électromagnétique absorbée (P_{abs}) par le matériau est proportionnelle au carré du champ électrique. L'expression complète de la puissance absorbée contient deux termes : le premier contient les pertes diélectriques et le second, les pertes par conduction (pour un matériau diélectrique $\sigma = 0$) (Eq.IV.1).

$$P_{\text{abs}} = \sigma_{\text{eff}} E^2 \qquad P_{\text{abs}} = (\omega \epsilon' \tan \delta + \sigma) E^2 \qquad \text{Eq. IV.1 [2]}$$

P_{abs} : Puissance absorbée par unité de volume (W.m^{-3})

σ_{eff} : Conductivité électrique efficace ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)

E : Champ électrique (V.m^{-1})

ω : Pulsation (rad.s^{-1})

ϵ' : partie réelle de la permittivité (F.m^{-1})

$\tan \delta$: Facteur de perte (sans unité)

σ : Conductivité électrique ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)

La figure IV.34 présente la quantité relative de titane formé après un chauffage micro-ondes de la poudre de TiH_2 en fonction de la durée d'irradiation à différentes puissances (*i.e.* de 750 à 1500 par pas de 250W).

On constate que la puissance influence de façon significative l'augmentation de la vitesse de désorption d'hydrogène. L'évolution de la quantité de titane peut être divisée en trois parties : (i) une période d'incubation, (ii) une seconde partie où la transformation rapide de TiH_2 en Ti a lieu et (iii) une dernière partie correspondant à une saturation (*i.e.* lorsque presque tout l'hydruure est transformé en métal).

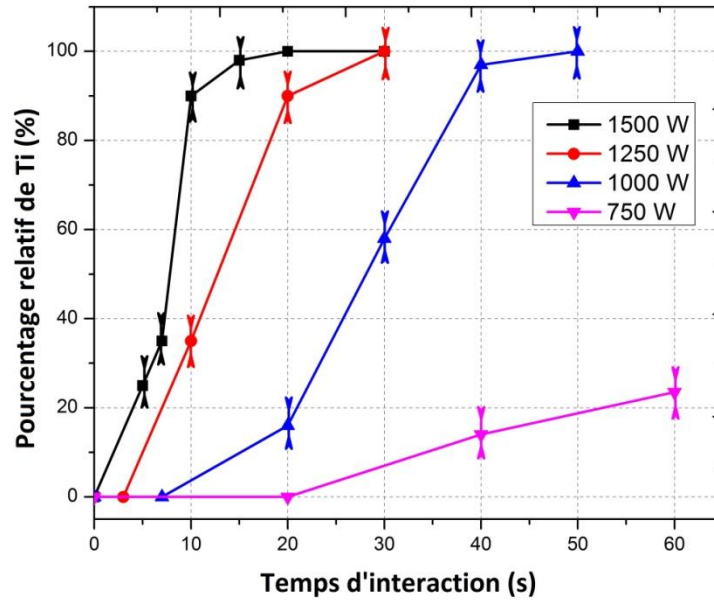


Figure IV. 34. Pourcentage massique relative de Ti formé à partir de TiH_2 – pur pour diverses puissances en fonction de la durée d’irradiation micro-ondes

La première partie est une période d'incubation pendant laquelle rien ne se passe (pas de chauffage). Cette période est de 0 s, 2, 7 et 20 secondes pour des puissances de 1500, 1250, 1000 et 750 W respectivement. La majorité de la puissance micro-ondes absorbée est transformée en chaleur[2] selon l'équation IV.2:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \epsilon_0 \epsilon_{eff}'' |E|^2}{\rho C_p} \quad \text{Eq.IV.2}$$

où T est la température, t est le temps, ϵ_{eff}'' est la partie imaginaire de la permittivité, f est la fréquence, ρ est la masse volumique et C_p est la capacité calorifique du matériau. Cette équation montre que le temps de chauffage est inversement proportionnel à la puissance micro-ondes appliquée, ce qui est en accord avec nos résultats.

La figure IV.35 représente les variations de température (*i.e.* profil thermique) en fonction du temps d’irradiation pour différentes puissances micro-ondes. Nous observons une augmentation très rapide de la température dans le cas des puissances élevées. Ceci démontre que la période d'incubation (partie 1 sur la figure IV.34) correspond à la période où il n’y a aucune génération de chaleur. Cette période est d'environ 0, 2 et 7 secondes pour des puissances de 1500, 1250 et 1000 W respectivement (en parfait accord avec nos observations précédentes). Pour la plus faible

puissance (750 W), des petites étincelles électriques sont observées lors de l'expérience ce qui empêche la détection de la température réelle à l'intérieur de l'échantillon par le pyromètre.

Les puissances élevées (i.e. 1500 et 1250 W) permettent une importante génération de chaleur (selon l'équation. IV.2) qui induit une perte d'hydrogène plus rapide (deuxième partie sur la figure IV.34, pente plus élevée). La température générée atteint rapidement 700°C puis elle augmente plus lentement jusqu'à 820°C après 20 à 25 secondes.

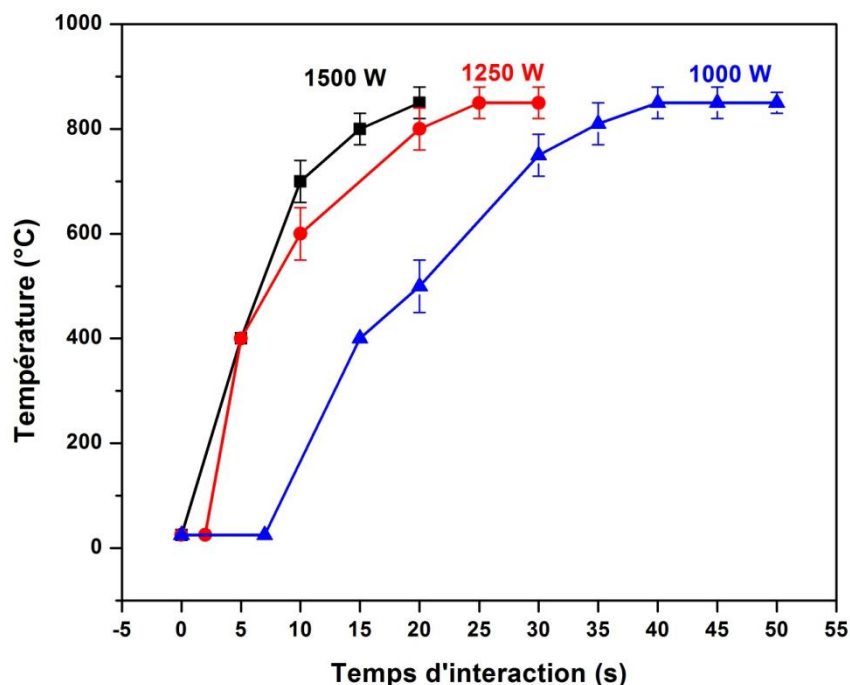


Figure IV. 35. Profil thermique de chauffage micro-ondes de TiH_2 – pur pour diverses puissances en fonction de la durée de l'irradiation

En revanche, pour une puissance de 1000W, la température atteint 820°C après plus de 40 secondes d'irradiation (i.e. ~ 47 secondes). La vitesse de montée de température est en bon accord avec la vitesse de formation de Ti (i.e. vitesse de déshydrogénation). Cette vitesse est plus lente que celles à 1250 et 1500 W. Une fluctuation de température a été observée (820 ± 20 °C) pendant la réaction de déshydruration.

La génération de 90% de Ti pour diverses puissances micro-ondes est de : 5 secondes (i.e. de 5 → 10 secondes) à 1500 W ; 17 secondes à 1250 W et de 33 secondes (i.e. de 7 → 40 secondes) à 1000 W. A 750 W, la vitesse de production de Ti est beaucoup plus faible et l'hydruire a besoin de plus que 300 secondes pour se déshydrogéner complètement. Lors des premières secondes

d'irradiation à une puissance au-delà de 750 W (*i.e.* 1000, 1250 et 1500), une importante génération de chaleur est observée. Cette période correspond à une déshydrogénation partielle de l'hydruure de titane. Cette augmentation de la quantité de TiH_{2-x} (avec $x \geq 0,14$) augmente l'aimantation inhérente de la poudre par rapport à celle de départ. Ceci conduit à une meilleure absorption des micro-ondes, ce qui explique l'augmentation importante de la vitesse de génération de chaleur et par conséquent de production de Ti (*i.e.* seconde partie de la figure IV.34).

Certains auteurs reportent que $\text{TiH}_{1.86}$ est un conducteur métallique, et tous les hydrures métalliques qui présentent un comportement similaire (*i.e.* conducteur métallique ; par exemple RH_3 ($R = \text{terre rare}$), ZrH_2 , VH_2 , NbH_2 , $\text{TaH}_{0.5}$ et PdH) peuvent également être chauffés rapidement par irradiation micro-ondes [7, 9]. De plus, le transfert de chaleur de la surface des particules vers le cœur du matériau, où les micro-ondes ne peuvent pas pénétrer, augmente en fonction de la chaleur générée et de la conductivité du matériau, ce qui conduit à une augmentation supplémentaire de la quantité d'hydrogène désorbé (*i.e.* quantité de Ti formé).

La troisième et dernière partie de l'évolution de la formation de Ti en fonction du temps consiste en une légère augmentation de la quantité de Ti formé. Ceci est lié à la diminution de la quantité d'hydruure présent dans l'échantillon. En même temps, une légère augmentation de chaleur est observée. Une deuxième raison de la diminution de la vitesse de formation de Ti peut être liée à l'augmentation de la taille des particules et des cristallites. En effet, l'hydrogène est désorbé moins rapidement lorsque les particules sont plus grosses et mieux cristallisées. Dans le tableau IV.4, la quantité relative de TiH_2 restant ainsi que la taille des cristallites en fonction du temps de chauffage à 1500 W sont reportées.

Ce tableau montre que la taille des cristallites de Ti augmente légèrement au début (lorsque le taux de formation de Ti est maximum). Lorsque la quantité de Ti devient suffisamment élevée (après 15 secondes), la chaleur produite par l'irradiation micro-ondes est principalement utilisée pour la croissance cristalline plutôt que pour la déshydrogénation. Un tel phénomène est également observé pour les faibles puissances (*i.e.* 1250 et 1000 W).

Temps (s)	% massique de Ti	% massique de TiH ₂		Taille des cristallites (nm)	
				TiH ₂	Ti
0	0	100	(i.e. 35 % TiH ₂ + 65 TiH _{2-x})	9	-
5	25	75	(i.e. 75 % TiH _{2-x})	10	8
7	35	65	(i.e. 65 % TiH _{2-x})	12	9
10	90	10	(i.e. 10 % TiH _{2-x})	17	15
15	98	2	(i.e. 2 % TiH _{2-x})	30	35
20	100	0		-	53

Tableau IV. 4. Composition massique de la poudre et la taille de cristallites correspondant en fonction du temps d'exposition aux irradiations micro-ondes à 1500 W

*TiH_{2-x} = TiH_{1.97} et TiH_{1.92}

IV.II.6. Effet du broyage mécanique

Le processus de broyage mécanique est largement utilisé pour améliorer les propriétés de sorption d'hydrogène des hydrures. Le but de ce traitement mécanique est de créer une surface fraîche et propre et de diminuer la taille des particules et des cristallites.

Les principaux effets de broyage sont : (i) augmenter la surface spécifique de la poudre ; (ii) former des micro/nanostructures et (iii) créer des défauts sur la surface et au cœur du matériau.

Des mesures calorimétriques (calorimétrie différentielle à balayage (DSC)) ont été réalisées sous vide sur la poudre de TiH₂ broyée 10, 60 et 180 minutes (figure IV.36). Pour un long temps de broyage (i.e. 60 et 180 min), les courbes DSC présentent 2 pics endothermiques [16, 17] : le premier à basse température correspond à la perte de 25% de la quantité d'hydrogène (de TiH₂ (ou TiH_{1.924}) vers δ-TiH_{1.5}) et le second à plus haute température correspond à la formation de Ti (de δ-TiH_{1.5} vers α-Ti). En revanche, la poudre broyée seulement 10 minutes présente uniquement le second pic (le premier étant négligeable).

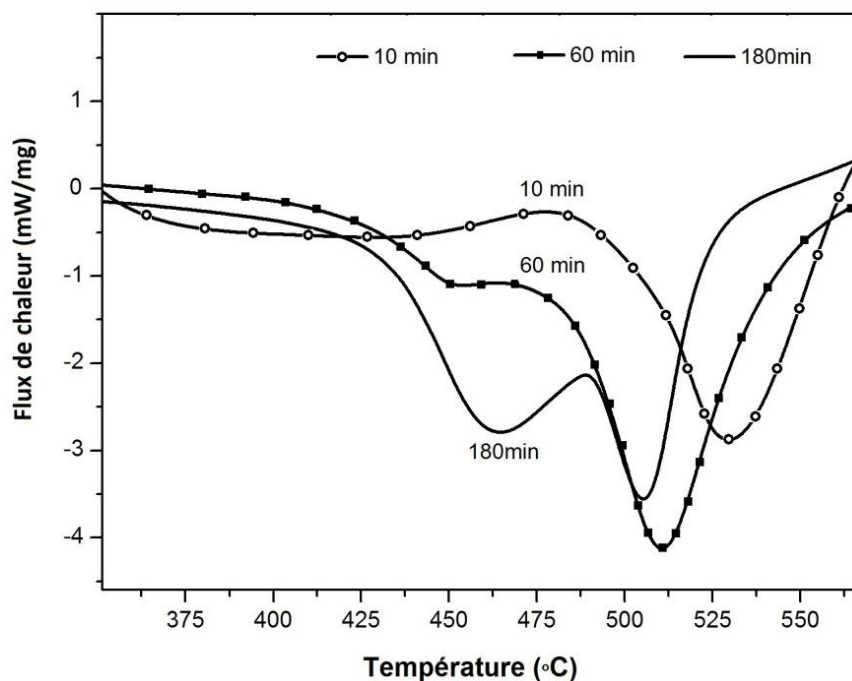


Figure IV. 36. Courbes calorimétriques de la poudre de TiH_2 broyé 10, 60 et 180 min, réalisées sous vide avec une vitesse de montée en température de 10K/min

Avec l'augmentation du temps de broyage, les pics sont déplacés vers les plus basses températures. En outre, l'aire du pic étant proportionnelle à la quantité d'hydrogène libéré, il apparaît que la quantité d'hydrogène libérée lors de la première étape augmente avec le temps de broyage. Un tel résultat est expliqué par la diminution de la taille des particules, l'augmentation de la surface spécifique et de la concentration des défauts [17].

La distribution de la taille des particules et des cristallites des poudres broyées est représentée en figure IV.37. Ces résultats confirment les résultats précédents. Comme prévu, le broyage mécanique d'un matériau fragile conduit à une forte diminution de la taille des cristallites et des particules. La poudre broyée est soumise à l'irradiation micro-ondes afin d'étudier l'effet du broyage et ainsi l'effet de la taille des particules sur le chauffage micro-ondes de l'hydruure de titane.

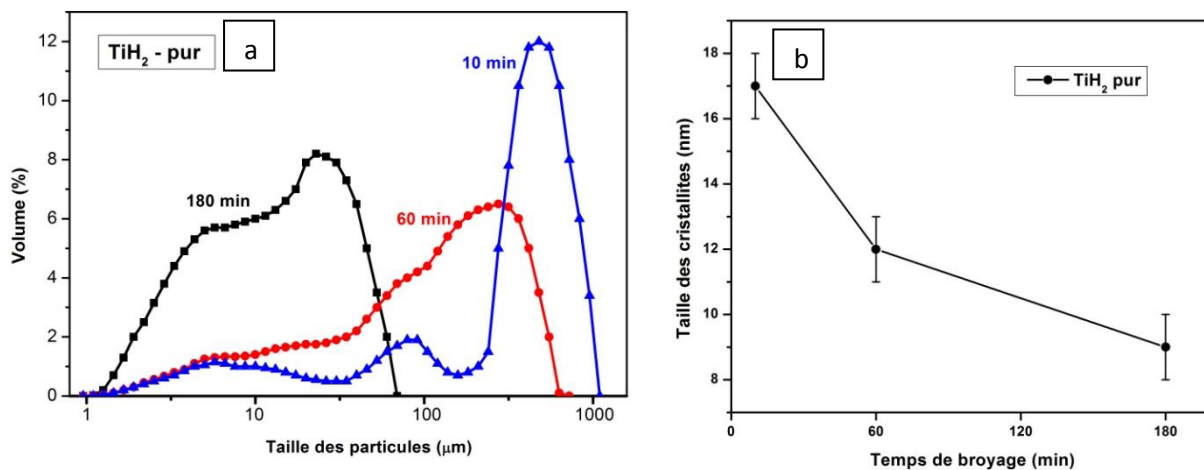


Figure IV. 37. Distribution de la taille des particules en volume (a) et taille des cristallites (b) de TiH_2 – pur en fonction du temps de broyage

La figure IV.38 présente les diffractogrammes X de la poudre irradiée 20 secondes à 1500 W en fonction du temps de broyage. L'intensité maximale des pics relatifs au Ti formé augmente avec le temps de broyage.

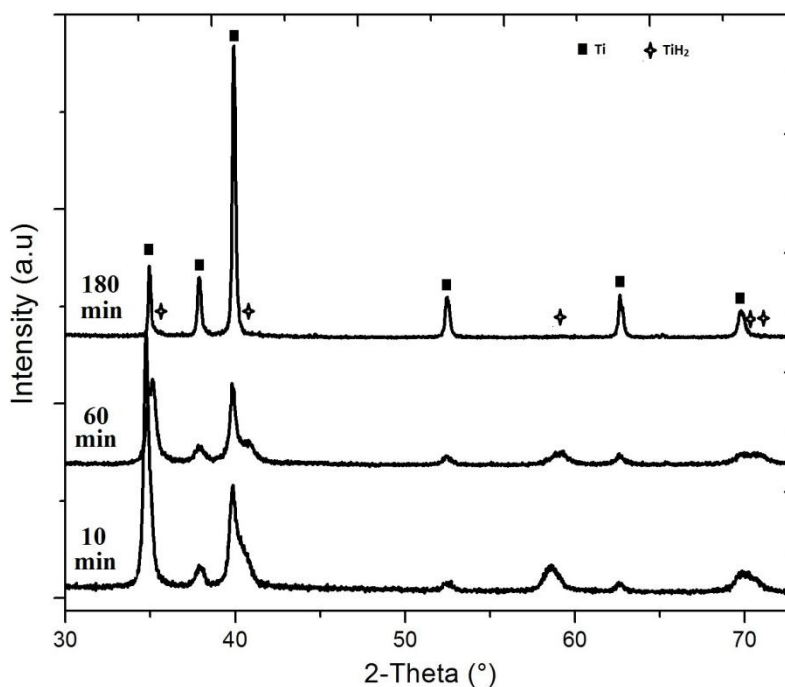


Figure IV. 38. Diffractogramme de rayons X de la poudre de TiH_2 pur exposé 20 s aux irradiations micro-ondes à 1500 W pour 3 durées de broyage différentes

La quantité relative de Ti obtenu a été estimée (selon EVA) à 77, 86 et 100% pour les poudres broyées pendant 10, 60 et 180 min, respectivement (tableau IV.5). L'amélioration de l'absorption de l'énergie micro-ondes (*i.e.* l'augmentation du taux de déshydrogénation) peut être attribuée à (i) la diminution de la taille des particules (le volume total irradié est d'autant plus grand que les particules sont plus petites) et des cristallites (conduisant à une densité élevée de défaut) et (ii) l'amélioration de l'aimantation spontanée due à l'augmentation de la quantité de TiH_{2-x} lors des premières secondes de chauffage.

Temps du broyage (min)	% massique relatif de Ti
10	77
60	86
180	100

Tableau IV. 5. Pourcentage massique relatif de Ti formé à partir de TiH_2 broyé et irradié pendant 20 secondes à 1500 W.

Dans un matériau, les surfaces et joints de grains sont considérés comme des zones isolantes [18]. Elles peuvent être chargées et contenir des porteurs de charge qui peuvent s'orienter sous l'action d'un champ électrique et ainsi contribuer à la polarisation du matériau. Ce phénomène est appelé mécanisme de polarisation interfaciale (nommé polarisation Maxwell-Wagner). Les propriétés diélectriques sont contrôlées par ces espèces chargées et orientées aux interfaces métal/isolant.

L'effet positif de la diminution de la taille des cristallites sur la capacité d'absorption d'énergie micro-ondes est attribué à l'amélioration de la polarisation interfaciale résultant de l'augmentation de la surface spécifique et de la densité de joint de grains, ce qui améliore les propriétés diélectriques du matériau.

IV.II.7. Profondeur de pénétration des micro-ondes

La connaissance de la profondeur de pénétration permet de quantifier les interactions entre les micro-ondes et les matériaux. La profondeur de pénétration est définie comme étant la distance à

laquelle la densité du champ électromagnétique (la puissance) diminue à 37% de sa valeur initiale en surface. La profondeur de pénétration est donnée par l'équation IV.3:

$$D = \frac{3\lambda_0}{8.686\pi \tan \delta \left(\frac{\epsilon_r'}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Eq.IV.3}$$

où D est la profondeur de pénétration et λ_0 est la longueur d'onde incidente. Dans un matériau diélectrique [2], l'énergie électromagnétique pénètre et s'atténue dans le volume en produisant un échauffement dans toute la masse. D'après l'équation IV.3, une fréquence élevée (*e.g.* faible λ) et une valeur élevée de la constante diélectrique conduit à une diminution de la profondeur de pénétration (augmentation de l'absorption des micro-ondes). Comme déjà cité, l'amélioration des propriétés diélectriques du matériau est fonction de la polarisation interfaciale résultant de l'augmentation de la surface spécifique et de la densité de joints des grains causées par le broyage. Ceci explique l'amélioration d'absorption micro-ondes par la poudre broyée.

IV.II.8. Effet des additifs

Le but de cette partie est de comparer les effets de quelques additifs sur le chauffage micro-ondes de TiH_2 . Il est important de savoir quels types d'éléments peuvent par exemple améliorer l'efficacité des micro-ondes ou encore retarder la croissance des grains (*e.g.* l'objectif étant la formation de fine poudre de Ti). Dans ce cadre, nous avons choisi 3 additifs : (i) l'aluminium ; (ii) l'oxyde de niobium et (iii) le carbone.

IV.II.8.a. Effet de l'ajout d'aluminium

Différents pourcentages massiques de poudre d'Al (jusqu'à 10 %) ont été ajoutés à la poudre de TiH_2 lors du broyage mécanique (3h). La figure IV.39 montre l'évolution de la quantité relative de Ti formé à partir du mélange broyé de $\text{TiH}_2 - x$ % en masse Al ($x = 0, 0.1, 0.5, 0.75, 1$ et 10) en fonction du temps de chauffage micro-ondes (1500 W).

Au début de l'irradiation (*i.e.* après 5 secondes) (Figure IV.39 – a et b), la quantité de Ti formé augmente avec l'ajout d'aluminium pour atteindre un maximum autour de 1% massique d'Al ajouté (*e.g.* 24, 40, 52 et 80 % en masse de Ti formé pour les mélanges avec 0,1, 0,5, 0,75 et 1 % d'Al respectivement).

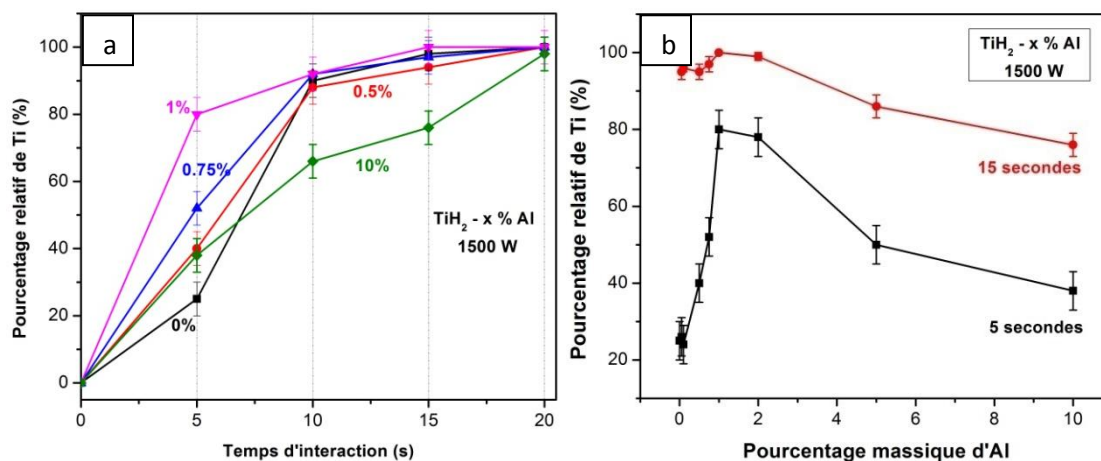


Figure IV. 39. Pourcentage massique relatif de Ti formé à partir du mélange $\text{TiH}_2 - x\%$ en masse Al (a) irradié pendant 20 s à 1500 W en fonction du temps et (b) après 5 et 15 s en fonction du contenu initial en Al dans les mêmes conditions de chauffage micro-ondes

Lorsque la teneur en aluminium dans le mélange dépasse 1 % en masse, la quantité de Ti formé diminue avec l'augmentation du contenu en Al (78, 50 et 38 % de Ti formé pour les mélanges avec 2, 5 et 10% d'Al respectivement). L'Al accélère donc la vitesse initiale de déshydruration avec un contenu optimal de 1 % en masse. Ce résultat reste inexpliqué à ce jour.

Après 15 secondes d'irradiation, la quantité relative de Ti formé pour tous les mélanges dont la teneur en aluminium est inférieure à 2 %, est très proche de celui de TiH_2 pur. Le meilleur résultat est obtenu après l'ajout d'1% Al (i.e. 100 % Ti). Au-dessus de 2 % d'Al, la quantité de Ti formé diminue. La raison de cette diminution peut être liée à la capacité d'absorption d'énergie micro-ondes par l'aluminium. La littérature montre que la température de la poudre d'aluminium atteint environ 577°C après 6 min d'irradiation [19].

Donc, après 20 secondes d'irradiation micro-ondes, la poudre d'Al absorbe une partie de l'énergie micro-ondes mais sans générer une chaleur suffisante pour libérer l'hydrogène de l'hydruire de titane.

IV.II.8.b. Effet de l'ajout de Nb_2O_5

A l'opposé de l'aluminium, l'oxyde de niobium n'absorbe pas les micro-ondes. Cet oxyde est également considéré comme un retardateur de frittage [20]. Ainsi, son ajout pourrait permettre de

contrôler (*i.e.* de limiter) l'évolution de la taille des particules lors du chauffage micro-ondes. L'évolution de la quantité de Ti formé après l'ajout de différentes quantités de Nb_2O_5 est représentée en figure IV.40.

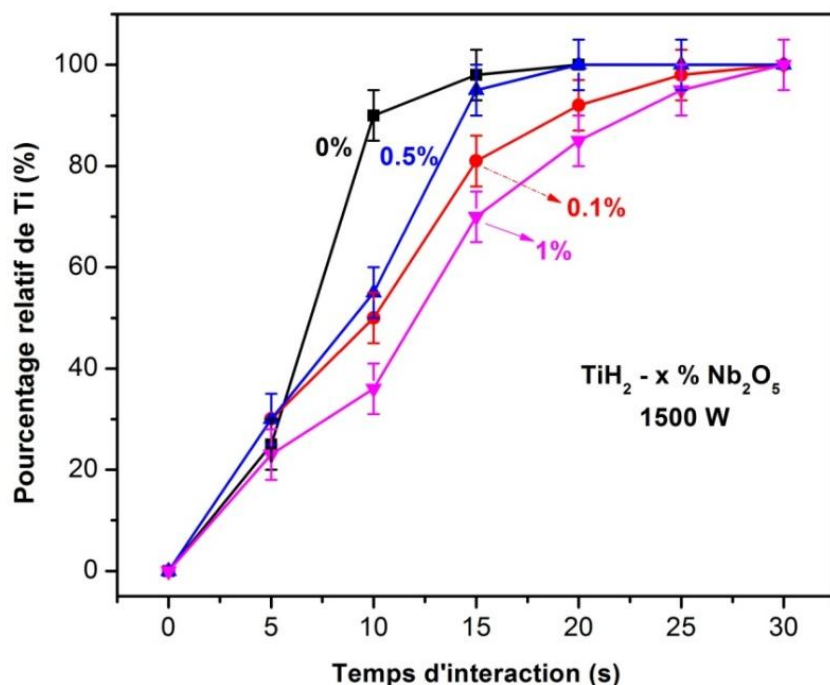


Figure IV. 40. Pourcentage massique relatif de Ti formé à partir de $\text{TiH}_2 - x \%$ en masse Nb_2O_5 ($x = 0 ; 0,1 ; 0,5$ et 1%) irradié à 1500 W en fonction du temps

Il est clair que Nb_2O_5 réduit le taux de conversion de TiH_2 en Ti. Ceci peut être expliqué par le fait que l'oxyde n'absorbe pas les micro-ondes et, que par conséquent, il a un effet d'écrantage entre la poudre de TiH_2 et les ondes électromagnétiques. L'ajout d'1 % de Nb_2O_5 montre le ralentissement de la cinétique de désorption la plus importante. L'effet de ces additifs sur le contrôle des tailles des particules et sur la morphologie est décrit plus en détails dans le paragraphe IV.II.11.

IV.II.8.c. Effet de l'ajout de carbone

Après avoir ajouté un métal (Al) et un retardateur de frittage (et non absorbeur micro-ondes : Nb_2O_5), nous nous sommes intéressés à l'effet d'un excellent absorbeur micro-ondes : le carbone [21]. La figure IV.41 montre une comparaison de la cinétique de production de Ti à partir des

mélanges suivants (pour les % ayant des meilleures cinétiques) : TiH_2 pur, TiH_2 – 0,5 % en masse Nb_2O_5 , TiH_2 – 1 % en masse Al et TiH_2 – 1 % en masse C.

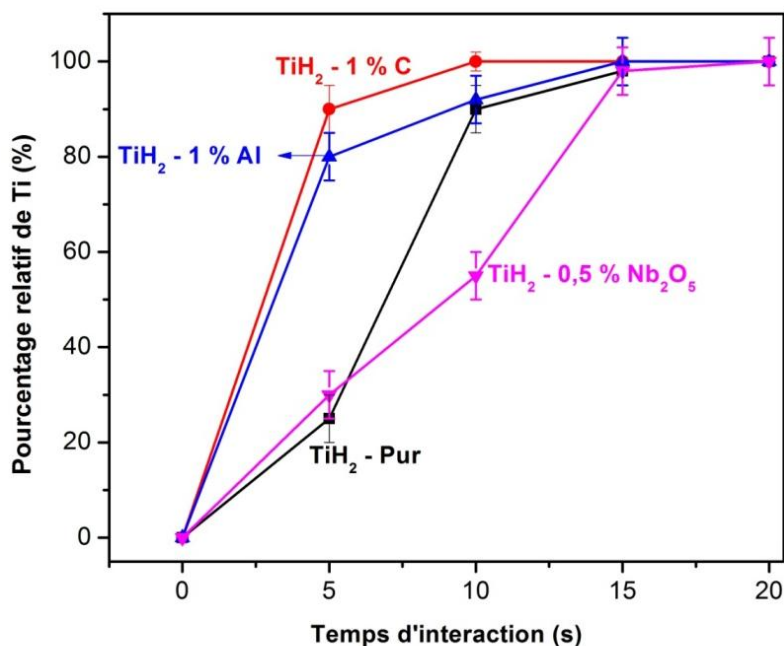


Figure IV. 41. Pourcentage massique relatif de Ti formé à partir de différents matériaux : TiH_2 - pur, TiH_2 – 0.5 % en masse Nb_2O_5 , TiH_2 – 1% en masse Al et TiH_2 – 1% en masse C irradié à 1500 W en fonction du temps

Comme nous pouvons le supposer, le carbone a l'effet le plus important en termes d'amélioration du chauffage micro-ondes. Ceci est lié au fait que le carbone est un excellent absorbeur micro-ondes.

Les diffractogrammes de la figure IV.42 démontrent qu'il n'y a pas de réaction entre le Ti formé et les additifs après l'irradiation micro-ondes dans la mesure où nous n'observons que les pics relatifs au Ti (absence des pics relatifs aux composés binaires Ti-X (X = Al et C)). Notons toutefois que la diffraction des rayons X ne permettrait pas de détecter ces phases binaires si elles étaient présentes en faible quantité ou si elles étaient mal cristallisées.

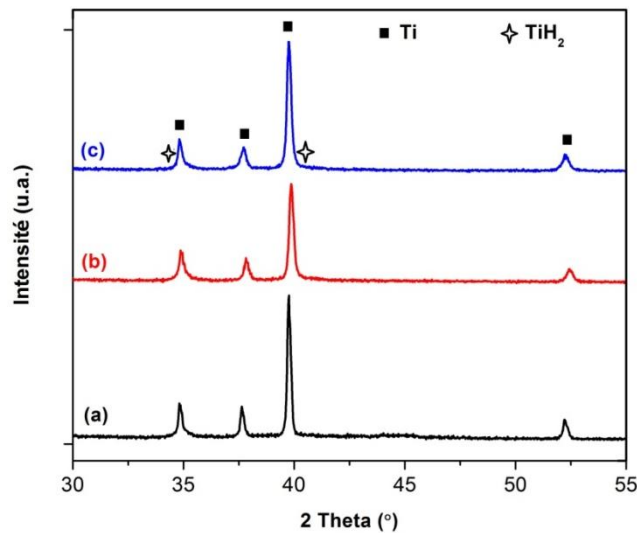


Figure IV. 42. Diffractogrammes de rayons X des mélanges $\text{TiH}_2 - 0.5\%$ en masse Nb_2O_5 (a), $\text{TiH}_2 - 1\%$ en masse Al(a) et $\text{TiH}_2 - 1\%$ en masse C(a) irradiés à 1500 W après 20 s

IV.II.9.Profil thermique

Afin de mieux comprendre l'effet de ces différents additifs, nous avons suivi l'évolution de la température de ces différents échantillons (TiH_2 + additifs) en fonction du temps d'irradiation micro-ondes (1500 W) à l'aide d'un pyromètre. Les profils thermiques sont représentés en figure IV.43-a. La figure IV.43-b représente une photo d'un échantillon au cours de chauffage où le pyromètre affiche une température de 1017°C.

On peut facilement remarquer sur la figure IV.43 que les échantillons contenant 1% en masse de carbone et d'aluminium montrent la vitesse de génération de chaleur la plus importante. La température atteint 950°C après seulement 15 secondes de chauffage. Dans le cas de l'hydru de titane pur, la température générée par l'irradiation micro-ondes était de 820°C et 950°C après 20 et 35 secondes respectivement.

L'échantillon contenant 0,5 % de Nb_2O_5 montre la vitesse d'augmentation de température la plus lente (*i.e.* la plus faible génération de chaleur ; *e.g.* 750 et 900°C après 20 et 60 secondes d'exposition aux micro-ondes respectivement).

Ces résultats sont directement corrélables aux diverses capacités d'absorption des micro-ondes de ces différents additifs. Ceci explique les différentes vitesses de déshydrogénation montrées en figure IV.41. La production de Ti est ainsi reliée directement à la génération de chaleur.

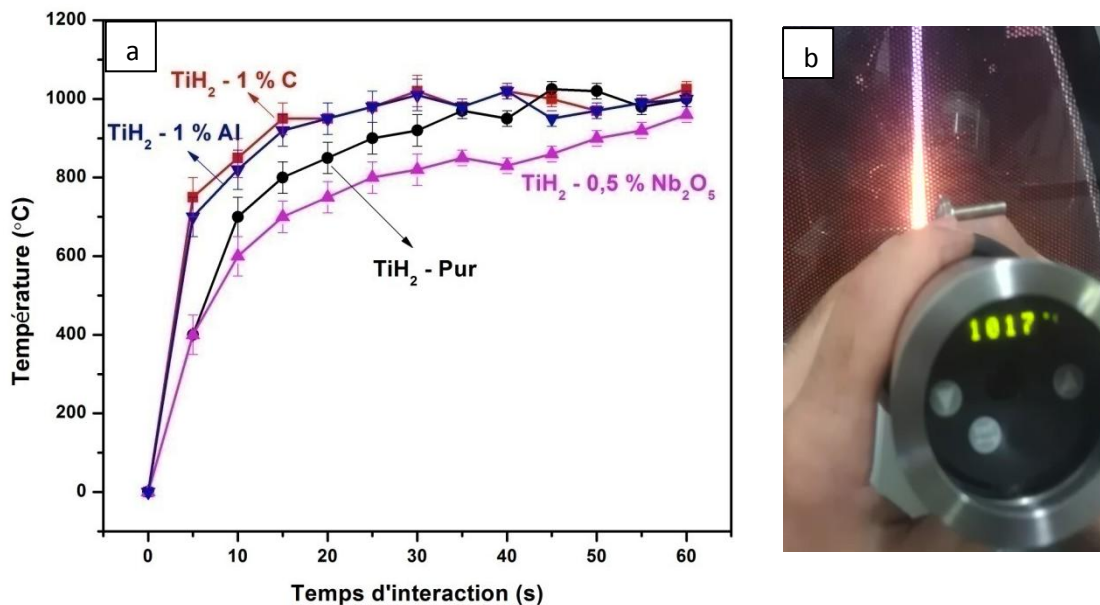


Figure IV. 43 Profil thermique mesuré pour les mélanges $\text{TiH}_2 - 0,5\%$ en masse Nb_2O_5 , $\text{TiH}_2 - 1\%$ en masse Al et $\text{TiH}_2 - 1\%$ en masse C irradiés à 1500 W en fonction du temps de broyage (a) et photographie du dispositif en cours d'utilisation (b)

IV.II.10. Morphologie et taille des particules

Le chauffage micro-ondes est accompagné d'une augmentation de la taille des particules et des cristallites. Cela peut être un inconvénient pour une application industrielle (en métallurgie des poudres particulièrement). L'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps d'irradiation pour les différents mélanges TiH_2 – additifs est représentée en figure IV.44.

L'augmentation de la taille des cristallites est corrélée à l'augmentation de la température reportée ci-avant. Un résultat similaire est obtenu pour les tailles des particules : après chauffage micro-ondes, les tailles des particules augmentent (plus modérément toutefois que dans le cas des cristallites).

La figure IV.45 représente la morphologie de la poudre de TiH_2 pur avant (figure IV.45-a et b) et après 10 et 20 secondes de chauffage (figure IV.45-c et d respectivement).

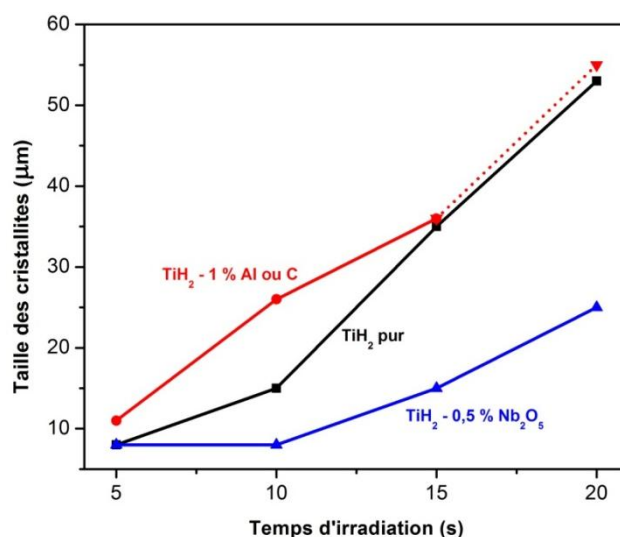


Figure IV. 44. Taille des cristallites en fonction du temps d'irradiation (1500 W) pour différents mélanges TiH_2 – additifs

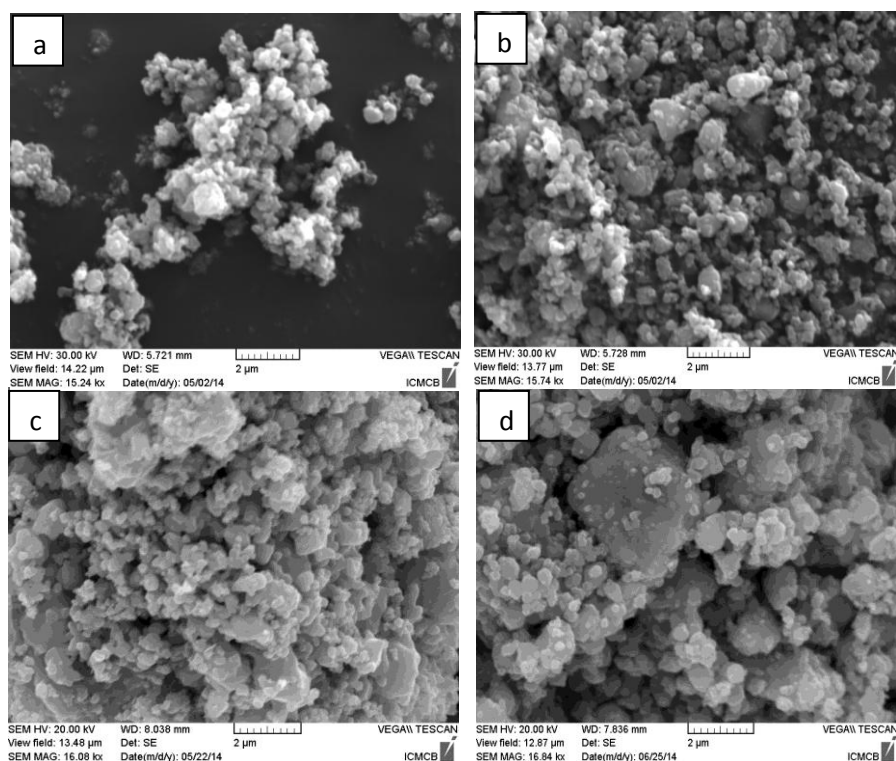


Figure IV. 45. Micrographies MEB de TiH_2 pur : avant (a et b) et après 10 (c) et 20 (d) sec de chauffage micro-ondes à 1500 W

La figure IV.45-a met en évidence des petites particules, tandis que la surface d'une grande particule (agglomérat) est présentée en figure IV.45-b. Les figures IV.45 c et d mettent

parfaitement en évidence la croissance des particules lors de l'irradiation micro-ondes. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'analyse granulométrique présentée en figure IV.46.

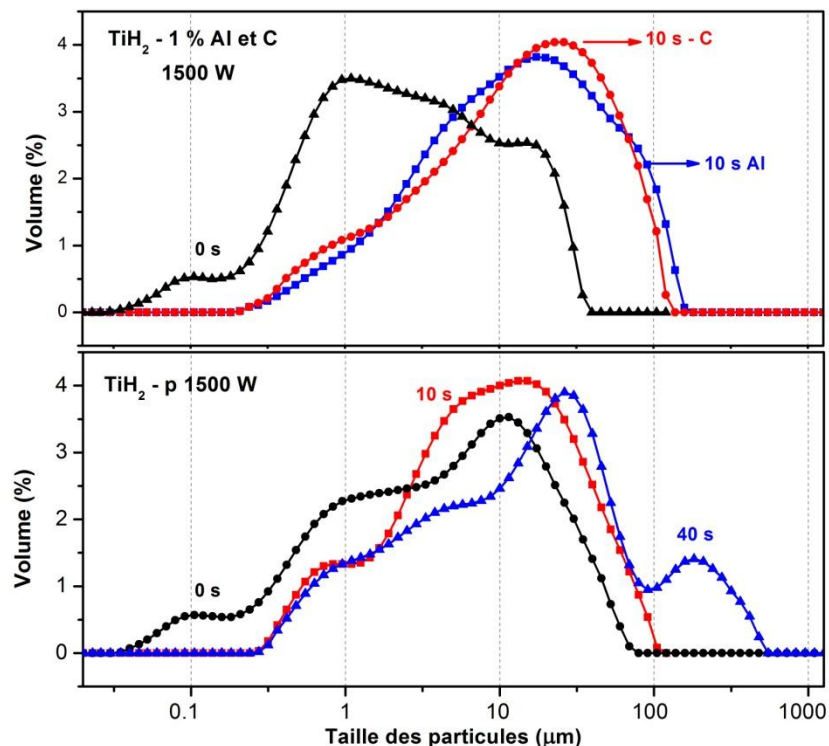


Figure IV. 46. Distribution en volume des tailles des particules de TiH_2 – additif après différents temps d'irradiation micro-ondes

L'effet retardateur de frittage de l'oxyde de niobium est aussi mis en évidence : après 10 secondes d'irradiation (figure IV.47-a et b), les particules sont moins frittées que celle de TiH_2 pur dans les mêmes conditions d'irradiation. Au contraire, le frittage semble beaucoup plus marqué après 10 secondes d'irradiation du mélange TiH_2 – 1 % Al ou carbone (figure IV.47-c et d).

Ce phénomène est encore plus marqué pour une longue durée de chauffage. Après 40 secondes de chauffage du mélange TiH_2 - Nb_2O_5 , une augmentation négligeable de la taille des particules est observée, tandis que seulement 20 secondes de chauffage dans le cas des mélanges TiH_2 – Al ou C sont suffisantes pour avoir une augmentation notable de la taille des particules.

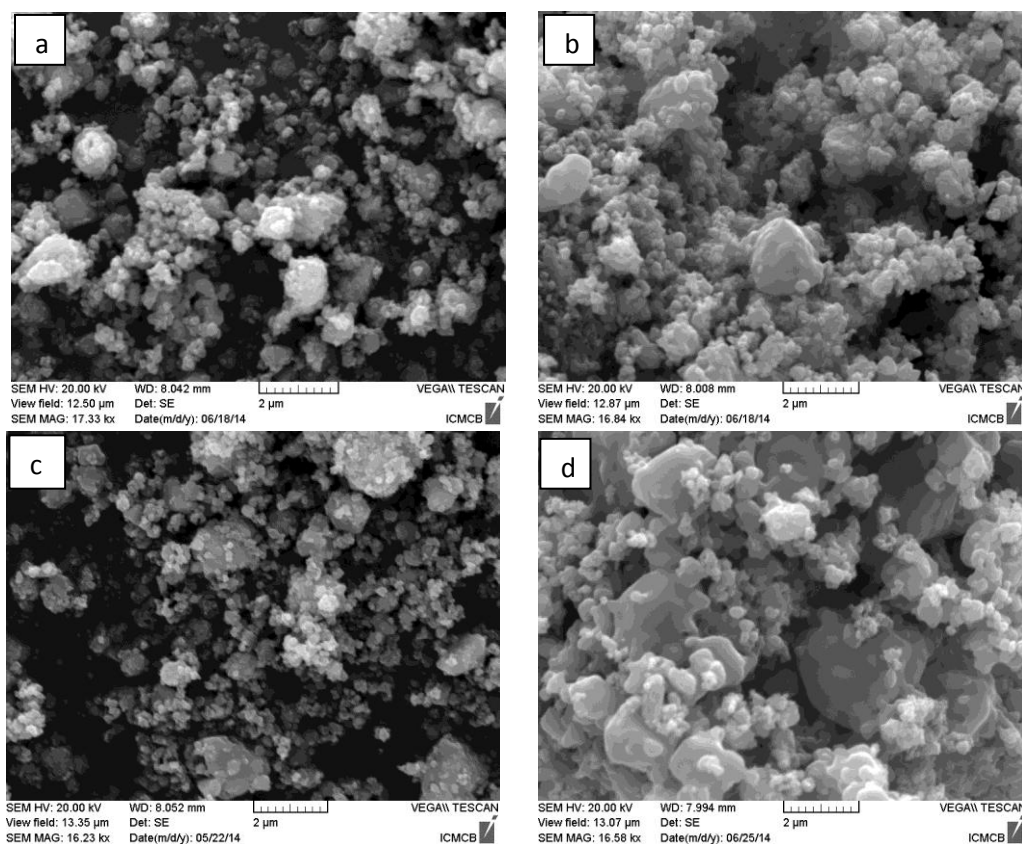


Figure IV. 47. Micrographies MEB après 10 secondes de chauffage micro-ondes à 1500 W de : $TiH_2 - Nb_2O_5$ (a et b) et $TiH_2 - Al$ (c et d).

On observe également une disparition (presque complète) des petites particules et toute la poudre est transformée en agglomérats ayant une taille moyenne comprise entre 10 et 50 μm . Ces agglomérats sont formés de petites particules bien frittées et interconnectées (figure IV.48).

Il apparaît à la lumière de ces résultats expérimentaux (*i.e.* la température élevée et la morphologie) que le chauffage micro-ondes est prometteur pour le frittage de la poudre de Ti pur ou avec des additifs (*i.e.* Al et C). Ces résultats préliminaires nous suggèrent de modifier légèrement les conditions expérimentales en développant le procédé de frittage par chauffage micro-ondes direct (sans besoin de récepteur). A titre d'exemple, nous pouvons élaborer une poudre micrométrique de Ti bien fritté en augmentant la durée du chauffage micro-ondes.

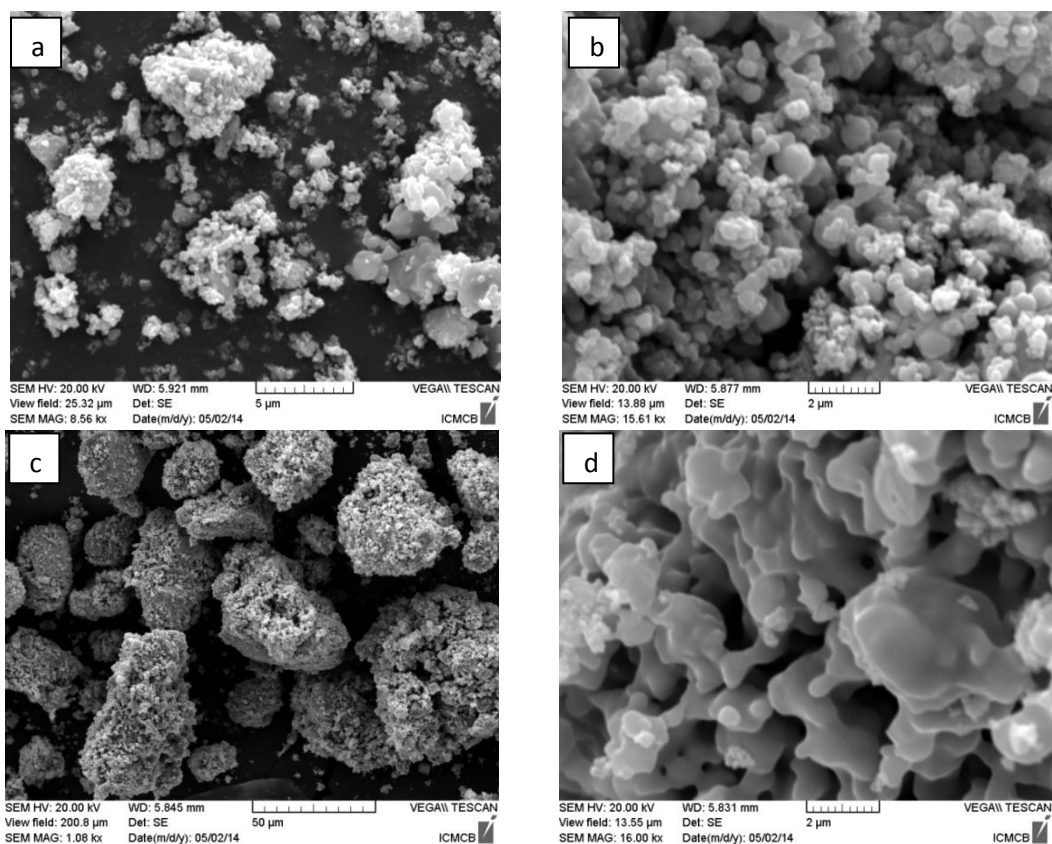


Figure IV. 48. Micrographies MEB après : 40 secondes de chauffage micro-ondes à 1500 W de $TiH_2 - NbO_5$ (a et b) et 20 secondes de $TiH_2 - Al$ ou C (c et d).

L'application des irradiations continues et/ou discontinues peut être considérée comme une idée clé sur le contrôle de la porosité de la poudre finale. D'autre part, il est aussi possible de fritter un matériau dense à base de titane par simple application d'une charge avant et/ou lors du chauffage micro-ondes.

La température obtenue par le chauffage micro-ondes de TiH_2 pur ou avec des additifs ($\sim 950 - 1000^\circ C$) est aussi suffisante pour synthétiser des matériaux binaire à base de Ti. Par exemple, l'intermétallique $TiAl_3$ est élaboré à partir des éléments de Ti et Al à une température de l'ordre de $800^\circ C$ en utilisant un récepteur micro-ondes de saphir [22, 23]. La possibilité de la « synthèse et/ou du frittage réactif » micro-ondes des matériaux à base de Ti est donc envisageable à court ou moyen terme.

IV.II.11. Hydrogène résiduel

La présence d'éléments d'insertion (*e.g.* impuretés introduites lors des processus de traitement et d'élaboration) dans le titane (H, C, N, B,...) influence de manière très significative les propriétés mécaniques du titane. Dans sa forme pure, le titane a une limite d'élasticité de l'ordre de 100 MPa, et ainsi, sans impuretés, il n'est pas applicable pour l'utilisation dans des grandes structures. Les éléments interstitiels induisent des défauts dans la structure cristalline de titane qui empêche le mouvement des dislocations. La déformation causée par le mouvement des dislocations est limitée par ces défauts, ce qui provoque une augmentation de la résistance et une diminution de la ductilité [24]. A titre d'exemple, la présence de Nb, V et Mo permet d'améliorer la ductilité du matériau [25]. L'hydrogène quant à lui permet de passer d'un comportement ductile à un comportement fragile. Le taux d'hydrogène pour lequel la transition se produit est de l'ordre de 25 ppm. Un taux d'hydrogène résiduel élevé conduit à une dégradation du matériau à long terme.

Comme notre matériau de départ est un hydrure, il est indispensable de mesurer la quantité d'hydrogène résiduelle après le traitement utilisé [26]. Les taux d'hydrogène dans nos poudres (par mesure CHNS) après un chauffage micro-ondes sont regroupés dans le tableau suivant (tableau IV.6):

Composé	Temps de chauffage micro-ondes (s)	Taux d'hydrogène résiduel (ppm)
TiH₂ – pur	20	1400 – 1600
TiH₂–pur	40	600 – 800
TiH₂–pur	60 – 120	150 – 200
TiH₂ – 1 % en masse Al ou C	20	600 – 800
TiH₂ – 1 % en masse Al ou C	60 – 120	100 – 120

Tableau I.6. Taux d'hydrogène résiduel après chauffage micro-ondes

Pour le Ti formé à partir de TiH₂ pur, la quantité d'hydrogène est comprise entre 1400 et 1600 ppm après 20 secondes de chauffage à 1500 W. Une augmentation du temps d'irradiation jusqu'à 60 ou 120 secondes permet de réduire la quantité d'hydrogène à 150 – 200 ppm. Dans le cas où la génération de chaleur est améliorée par des additifs (*i.e.* TiH₂ – 1 % Al ou C), le taux

d'hydrogène diminue à 600 – 800 ppm après 20 secondes et à 100 – 120 ppm après 60 à 120 secondes de chauffage.

Ce taux est relativement élevé par rapport à celui obtenu par la méthode classique (*i.e.* chauffage à 800°C pendant plusieurs heures sous vide dynamique) : moins de 25 ppm. Toutefois, la méthode micro-ondes permet de diminuer remarquablement le temps nécessaire à la perte majeure d'hydrogène. Ce taux d'hydrogène résiduel peut être fortement diminué en optimisant nos conditions expérimentales. Il est à noter qu'une minute de chauffage micro-ondes est considérée comme une durée très courte pour éliminer tous les atomes d'hydrogène interstitiel, qui nécessitent une température élevée et un vide dynamique. Notre montage expérimental doit être adapté (à titre d'exemple, nous utilisons un vide primaire de qualité médiocre !). Les améliorations envisagées sont : (i) l'amélioration de la qualité du vide en utilisant un pompage avec un piégeage cryogénique par exemple et/ou une pompe à vide secondaire et (ii) l'utilisation d'un montage beaucoup plus étanche avec un réacteur transparent aux micro-ondes (*i.e.* alumine) et qui résiste à une température élevée et un vide poussé.

Conclusion

Les effets du chauffage micro-ondes sur l'hydrure de titane broyé seul et avec des additifs ont été systématiquement étudiés. Sur la base des résultats obtenus dans notre étude, les conclusions suivantes peuvent être énoncées :

- 1- L'hydrure de Titane pur a l'habilité d'absorber l'énergie micro-ondes et de la convertir en chaleur. La chaleur générée est suffisante pour conduire à la déshydrogénation de l'hydrure et le transformer en titane. La transformation totale (d'un point de vue de la diffraction des rayons X) de TiH_2 en Ti est obtenue après seulement 20 secondes.
- 2- Le chauffage rapide de la poudre de TiH_2 est principalement dû (i) à l'aimantation intrinsèque provoquée par la présence de TiH_{2-x} résultant de défaut d'hydrogène, (ii) à la polarisation de la liaison Ti-H et (iii) aux propriétés diélectriques.
- 3- L'absorption des ondes électromagnétiques par la poudre est améliorée par la réduction de la taille des particules et des cristallites obtenus par un broyage mécanique. Pour les petites particules, l'amélioration de la polarisation interfaciale (*i.e.* l'effet de Maxwell-

Wagner) conduit à une augmentation des propriétés diélectriques qui entraîne l'amélioration de l'absorption des micro-ondes.

- 4- La chaleur générée par le chauffage de TiH_2 est proportionnelle à la puissance micro-ondes appliquée, ce qui est en accord avec le fait que la température générée est directement fonction de l'intensité du champ électromagnétique.
- 5- La température générée (*i.e.* le chauffage) ainsi que la vitesse de transformation de TiH_2 en Ti sont fonction de la nature et de la quantité d'additif choisi. L'ajout de 1% en masse d'aluminium ou de carbone améliore l'efficacité de l'absorption des micro-ondes. L'ajout de l'oxyde de niobium (Nb_2O_5) retarde la vitesse de formation de Ti avec une légère diminution de la chaleur générée. Ceci est en accord avec le fait que (i) le carbone est un absorbeur micro-ondes (génération supplémentaire de chaleur) et (ii) l'oxyde de niobium écrante les micro-ondes et retarde le chauffage. Ces différences de température ont une incidence directe sur la morphologie des particules (frittage plus ou moins marqué).
- 6- Une application discontinue des irradiations permet de contrôler l'augmentation de la taille des particules. Toutefois, dans ce cas, la transformation de l'hydruire de titane en titane nécessite plus de temps.
- 7- Finalement, le taux d'hydrogène résiduel dans le titane formé est fonction de la nature des additifs et du temps d'irradiation. Ce taux reste d'environ 100 ppm après 1 à 2 minutes de chauffage. Des pistes d'améliorations existent et devraient permettre d'abaisser ce taux en dessous du seuil limite de 25 ppm.

Une des perspectives à cette étude serait l'élaboration d'un matériau massif à base de titane. La synthèse directe de composites Ti renforcés par du carbone est une autre perspective. Enfin, certaines observations suggèrent que la synthèse directe par voie micro-ondes de composés binaires Ti – X (X = Al et C) est possible.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] D. Chen, Y.M. Wang, L. Chen, S. Liu, C.X. Ma, L.B. Wang, *Alloying effects of transition metals on chemical bonding in magnesium hydride MgH_2* , Acta Materialia 52 (2004) 521–528
- [2] D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West. *Processing materials with microwave energy*, Materials Science Engineering A 287 (2000) 153–158
- [3] M.-S. Cao, W.-L. Song, Z.-L. Hou, B. Wen, J. Yuan, *The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites*, Carbon 48 (2010) 788 – 796
- [4] C. Milanese, A. Girella, S. Garroni, G. Bruni, V. Berbenni, P. Matteazzi, A. Marini, *Effect of C (graphite) doping on the H_2 sorption performance of the Mg–Ni storage system*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 1285 – 1295
- [5] H. Zhang, H. Geerlings, J. Lin, W.S. Chin, *Rapid microwave hydrogen release from MgH_2 and other hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 7580 – 7586
- [6] S. Couillaud, E. Gaudin, J. Andrieux, S. Gorsse, M. Gayot, J.L. Bobet, *Study of the hydrogenation mechanism of $LaCuMg_8$ ternary phase: The decomposition induces kinetics improvement*, International journal of hydrogen energy 37 (2012) 11824 – 11834
- [7] Y. Nakamori, S. Orimi, *Dehydriding reaction of metal hydrides and alkaliborohydrides enhanced by microwave irradiation*, Applied Physics Letters 88 (2006) 112104-3
- [8] M. Matsuo, Y. Nakamori, K. Yamada, S. Orimo, *Effects of microwave irradiation on the dehydriding reaction of the composites of lithium borohydride and microwave absorber*, Applied Physics Letters 90 (2007) 223907-3
- [9] Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka, S. Orimo, *Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides*, Journals of Alloys and Compounds 446 (2007) 698-702
- [10] S.D. Luo, Y.F. Yang, G.B. Schaffer, M. Qian, *Novel fabrication of titanium by pure microwave radiation of titanium hydride powder*, Scripta Materialia 69 (2013) 69–72

- [11] J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, *Microwave heating processes involving carbon materials*, Fuel Processing Technology 91 (2010) 1–8
- [12] A. Zlotorzynski, *The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry*, Critical Reviews in Analytical Chemistry 25 (1995) 43–76
- [13] T. Kudo, M.S. Gordon, *Molecular and electronic structure of TiH_2* , Journal of Chemical Physics 102 (1995) 6806
- [14] M. Tanaka, H. Kono, K. Maruyama, *Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field*, Physical Review B 79 (2009) 104420
- [15] S.D. Luo, M. Yan, G.B. Schaffer, M. Qian, *Sintering of titanium in vacuum by microwave radiation*, Metallurgical and Materials Transactions A 42 (2011) 2466
- [16] H. Liu, P. He, J.C. Feng, J. Cao, *Kinetic study on non-isothermal dehydrogenation of TiH_2 powders*, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 3018–3025
- [17] V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova, K. Salama, *Dehydrogenation of TiH_2* , Materials and Engineering A356 (2003) 190–199
- [18] J. Yu, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda, *Maxwell-Wagner effect in hexagonal $BaTiO_3$ single crystals grown by containerless processing*, Applied Physics Letters 85 (2004) 2899
- [19] Kazi. E. Haque, *Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review*, International Journal of Mineral Process 57 (1999) 1–24
- [20] H. Li, J. Kang, F. Guo, Y. Qu, D. Yang, *Effect of the Nb_2O_5 content on electrical properties of lead-free $BaTiO_3$ – $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics*, Ceramics International 39 (2013) 7589–7593

- [21] C.Y. Tang, C.T. Wong, L.N. Zhang, M.T. Choy, T.W. Chowb, K.C. Chan, T.M. Yue, Q. Chen, *In situ formation of Ti alloy/TiC porous composites by rapid microwave sintering of Ti6Al4V/MWCNTs powder*, Journal of Alloys and Compounds 557 (2013) 67–72
- [22] K. Naplocha, K. Granat, *Microwave activated combustion synthesis of porous Al–Ti structures for composite reinforcing*, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 178–184
- [23] S. Vaucher, M. Stir, K. Ishizaki, J.-M. Catala-Civera, R. Nicula, *Reactive synthesis of Ti–Al intermetallics during microwave heating in an E-field maximum*, Thermochimica Acta 522 (2011) 151–154
- [24] R.I. Jaffee, N.E. Promisel, *The science, Technology and Application of Titanium*, 1st Edition Proceedings of an International Conference Organized by the Institute of Metals, the Metallurgical Society of Aime, and the American Society for Metals in Association with the Japan Institute of Metals and the Academy of Sciences, U.S.S.R., and Held, eBook ISBN :9781483158815 (Elsevier) 1970
- [25] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications*, 2003 WILEY-VCH, Weinheim
- [26] Y. Bao-guo, L. Chun-feng, Y. Hai-ping, S. Dong-li, *Effect of hydrogen content and stress state on room-temperature mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy*, Transactions of Nanoferrous Metals Society of China 19 (2009) s423-s428

Conclusion générale

L'hydrogène peut être utilisé (et est utilisé depuis peu) comme un vecteur d'énergie propre. Il est deux à trois fois plus énergétique que les combustibles fossiles usuels. De plus, sa combustion ne génère aucun gaz toxique ou à effet de serre ; la vapeur d'eau constitue le seul gaz émis. Il peut être utilisé directement par l'intermédiaire d'un classique moteur à combustion interne ou utilisé pour produire de l'électricité *via* une pile à combustible interne. L'hydrogène permet alors le passage du monde énergétique actuel, basé sur l'énergie fossile, au monde énergétique futur basé sur les énergies renouvelables et le stockage tampon de l'énergie *via* l'hydrogène. Cette transition ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à la production en masse de l'hydrogène et à son stockage seront résolus.

L'objectif de ce travail de thèse est de produire de l'hydrogène à partir de matériaux à base de magnésium en utilisant deux méthodes : (i) l'hydrolyse et (ii) la méthode micro-ondes.

Notre premier objectif était d'élaborer des matériaux pour lesquels le phénomène de passivation du magnésium serait limité et présenteraient ainsi des rendements de production d'hydrogène optimaux. Nous avons focalisé nos travaux sur l'effet des additifs (*i.e.* métaux de transition, carbone et oxydes) sur la réaction d'hydrolyse et nos matériaux ont été préparés par broyage mécanique. Les tests d'hydrolyse ont été faits dans une solution contenant 35 g/L NaCl (similaire à l'eau de mer). L'ajout de ces additifs conduit à une amélioration nette de la réaction d'hydrolyse. L'amélioration induite par l'ajout des métaux de transition est due à l'effet électrochimique causé par la formation des microcellules galvanique entre les métaux de transition et le magnésium. Le ralentissement de la cinétique observé dans le cas du mélange Mg/10Fe s'explique par la présence d'hydrure de magnésium formé lors du broyage réactif. L'hydrure de magnésium (MgH_2) étant un mauvais conducteur électrique, sa présence à la surface des particules de Mg empêche le contact entre les trois composants de la cellule galvanique : Mg – Fe – électrolyte et réduit ainsi l'effet électrochimique.

Les mélanges à base de carbone (*i.e.* Mg/C broyé 5h) présentent de meilleures performances d'hydrolyse que ceux à base de métal de transition (Mg/10MT). Pour les mélanges Mg/10oxydes, la cinétique et le rendement de la réaction sont améliorés en diminuant la durée de broyage. A titre d'exemple, le mélange Mg/10Nb₂O₅ broyé 1h génère sa quantité théorique

d'hydrogène avec une vitesse plus grande (grâce à la densité élevée de défauts) que le mélange Mg/10Ni broyé 5h.

Nos diverses observations nous permettent de conclure que l'effet du carbone et les propriétés morphologiques et texturales vont probablement dominer les effets de la taille des particules et de cellules galvaniques (*i.e.* électrochimique).

Nous avons aussi confirmé que l'amélioration du rendement en hydrogène et de la cinétique d'hydrolyse dans une solution contenant des ions Cl^- est associée à la déstabilisation de la couche de passivation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par les ions chlorures: les ions Cl^- se substituent aux ions OH^- pour former le chlorure de magnésium (MgCl_2), qui est un sel beaucoup plus soluble que $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ceci conduit localement à la destruction de la couche de passivation conduisant ainsi à un contact entre la poudre de Mg et de l'eau (donc à la continuation de la réaction d'hydrolyse).

Nous avons également montré la possibilité de générer de l'électricité à partir de l'hydrogène produit par l'hydrolyse des matériaux à base de magnésium pour des applications mobiles. Ceci offre une alternative très intéressante (*i.e.* recyclage du magnésium) et séduisante pour le futur

Dans un second temps, nous avons appliqué la méthode micro-ondes afin d'avoir une réaction de déshydrogénation rapide de l'hydrure de magnésium. Comme cet hydrure n'absorbe pas les ondes électromagnétiques, du carbone (*i.e.* Diamant (D), Fibres de carbone (FCs) et graphite (G)) est alors ajouté pour jouer le rôle de récepteur micro-ondes. Le carbone absorbe alors les ondes micro-ondes, s'échauffe, et transfère sa chaleur par conduction à la matrice de MgH_2 .

Le taux de déshydrogénation de MgH_2 par voie micro-ondes est fonction de plusieurs facteurs tels que : (i) le type de carbone ajouté ; (ii) sa distribution dans la matrice de Mg ; (iii) la puissance micro-ondes et (iv) la durée du broyage mécanique. En optimisant les conditions expérimentales, il est possible de désorber totalement l'hydrogène en seulement 20 secondes à température ambiante (en ne considérant pas l'échauffement important induit par l'énergie micro-onde). Pour mémoire, la désorption totale la plus rapide est obtenue, pour les mélanges mécano-chimiques de type $\text{Mg}+5\text{wt.}\%\text{Nb}_2\text{O}_5$, après 1 minute à 330°C !

Nous avons également mis en évidence l'amélioration de la cinétique de sorption d'hydrogène par voie solide/gaz après le traitement micro-ondes. En outre, le deuxième cycle de

déshydrogénation micro-ondes a une cinétique plus importante que le premier en raison de la diminution de la taille des particules après les cycles d'absorption.

L'utilisation d'un réacteur recouvert d'une fine pellicule de carbone peut permettre la déshydrogénation de l'hydruure de magnésium pur. Ce résultat peut paraître très prometteur mais dans ce cas, le chauffage se fait par l'extérieur et non plus *in-situ* ce qui pourrait être problématique dans le cas de la déshydrogénation de grandes quantités de matière.

Enfin, les micro-ondes sont également utilisées pour remplacer le chauffage classique pour la production de fine poudre de Ti à partir de son hydruure. Classiquement, la déshydrogénation de TiH_2 est faite à une température comprise entre 600 et 800°C sous vide dynamique. L'exposition de cet hydruure aux micro-ondes montre une bonne capacité d'absorption des ondes électromagnétique. Ainsi, il est possible de désorber totalement l'hydrogène en moins de 10 secondes à température ambiante. Ce résultat représenterait une source d'économie très importante pour la métallurgie du titane.

Le chauffage rapide de la poudre de TiH_2 est principalement dû (i) à l'aimantation intrinsèque provoquée par la présence de TiH_{2-x} résultant de défaut d'hydrogène, (ii) à la polarisation de la liaison Ti-H et (iii) aux propriétés diélectriques.

L'absorption des ondes électromagnétiques par la poudre, la chaleur générée et, par conséquent, la cinétique de déshydrogénation de TiH_2 par voie micro-ondes sont fonction de la taille des particules et des cristallites, de la puissance micro-ondes appliquée et de la nature et de la quantité d'additif choisi.