



**HAL**  
open science

# Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système **Ti-V-Fe**

Jean-Benoît Denis

► **To cite this version:**

Jean-Benoît Denis. Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1105 . tel-01543333

**HAL Id: tel-01543333**

**<https://theses.hal.science/tel-01543333>**

Submitted on 20 Jun 2017

**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.



UNIVERSITÉ —  
— PARIS-EST



## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Soutenue le 22 septembre 2016 par

**JEAN-BENOIT DENIS**

# Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe

Thèse dirigée par **Michel Latroche** et encadrée par **Olivier Gillia**

### Composition du jury :

M <sup>me</sup> Patricia De RANGO	Institut Néel, Grenoble	Examineur
M <sup>f</sup> Jean-Louis BOBET	ICMCB, Bordeaux	Examineur
M <sup>f</sup> Dominique PERREUX	FENTO-ST, Besançon	Examineur
M <sup>f</sup> Michel LATROCHE	ICMPE, Thiais	Directeur de thèse
M <sup>f</sup> Olivier GILLIA	CEA-Liten, Grenoble	Encadrant de thèse



*« Tout ce qui est susceptible de mal tourner, tournera nécessairement mal. »*

— Edward A. Murphy Jr.

*« Ceux qui abandonnent ne sauront jamais  
à quel point ils étaient proches de réussir ... »*

— Thomas A. Edison



# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre le laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares (CMTR) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) et le Laboratoire de Système Hydrogène (LSH) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble. Je remercie M. Michel Latroche, directeur de l'institut, pour avoir dirigé ce doctorat et M. Olivier Gillia, chef du laboratoire LSH pour l'avoir encadré.

Je tiens particulièrement à adresser mes remerciements à Mme Patricia De Rango et M. Jean-Louis Bobet pour avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également M. Dominique Perreux pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury de cette thèse.

Je remercie Claude Chabrol du CEA pour m'avoir accompagné lors de mes analyses de diffraction des rayons X et pour sa bonne humeur. Merci aussi à Thierry Portra et Lionel Longe de m'avoir aidé à monter les bancs de manipulation. Un grand merci à Benoît Sommacal pour avoir continué mes manipulations après la fin de mon contrat. Je remercie aussi le Docteur Moro pour son accompagnement et tout particulièrement Katia Druhet pour son implication autant au niveau professionnel qu'humain durant cette thèse. Son soutien et ses conseils ont été d'une grande importance à la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier Jean-Marc Joubert pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe du CMTR. Mes remerciements vont particulièrement à Valérie Lalanne, Fabrice Couturas et Eric Leroy pour m'avoir formé sur les instruments, aidé à réaliser mes expériences et pour les analyses microsonde de mes échantillons. Un grand merci à Dominique Alain pour sa réactivité administrative, son énergie et sa gentillesse.

Merci aussi à l'équipe du LSH, Manon, Albin, Valérie, Julien, Olivier, Laurent, Sarah et Benjamin. Merci à Bruno, doctorant au LSH, qui connaît comme moi les « affres » de la thèse. Je remercie également tous les membres de l'équipe du CMTR, Benjamin, Olivier,

Claire, Amaury, Marine, Delphine, Fermin, Junxian, Claudia, Julie et Jean-Claude pour leur bonne humeur, et pour avoir fait de mes séjours parisiens de très bons moments.

Un merci à Thibaut Gutel, mon ancien directeur de stage ingénieur et mentor, qui aura été le premier à me donner ma chance et à croire en mes capacités. Il m'aura montré à quel point le métier de chercheur peut être passionnant.

Une thèse ne se limitant pas qu'au laboratoire, ce travail ne serait pas sans le soutien constant de nos proches. Murphy, qui me connaît bien maintenant, aura fait de ces quatre années une véritable croisade. J'adresse un immense merci à toutes les personnes qui m'auront soutenues et accompagnées. Entre-autre, je remercie les copains bordelais et les ex-CBPIens, Mika, Jojo, Martin, Clem, Mylène et tout particulièrement Lisou qui m'aura écouté et conseillé quotidiennement depuis le début de cette thèse. Merci aussi aux amis grenoblois, Aurélie, mon Biquet, Chipie, Olivier, tata Soiz, Romain, Lilou, Jérém, Géraldine et tous les copains OVSiens. Merci beaucoup à Steph, Gweny, Lulu, Sam, Bouclettes, Lucian, Stéphy et Mathilde pour avoir relu ma thèse et m'avoir soutenu dans les moments difficiles. Je n'oublie pas BB et Grand Monsieur, mes amis de toujours, qui ne m'ont jamais laissé tomber. Un grand merci à Jocelyn pour son expertise scientifique lors de la rédaction de cette thèse ainsi qu'à ses conseils pédagogiques qui ont été d'une aide conséquente.

Je présente mes excuses auprès de ceux que j'aurais sans doute oublié de citer et les remercie également.

Je tiens à adresser un remerciement tout particulier à Mathilde qui m'aura accompagné durant les derniers mois de cette thèse. Je lui suis très reconnaissant pour son écoute, sa patience et son soutien. Son sourire (et sa tarte au citron) m'aura permis d'aborder la fin de ce travail avec plus de sérénité.

Enfin je souhaite remercier mes parents Dominique et Patrick Denis ainsi que mon petit frère, Marc-Antoine, qui m'ont toujours soutenu et sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Merci beaucoup à ma mère pour avoir lu, relu et encore relu ma thèse.

J'ai une pensée pour ma grand-mère qui aura toujours cru en moi.

# Résumé

---

Le dérèglement climatique auquel doit faire face la Terre est la conséquence d'un système énergétique basé sur une utilisation intense d'énergie fortement émettrice de dioxyde de carbone. Il devient alors urgent que l'activité humaine s'oriente vers des sources d'énergies moins polluantes. La production d'électricité à partir d'un vecteur énergétique propre tel que l'hydrogène pourrait être une voie exploitable. Ce doctorat s'inscrit dans cette thématique et traite plus particulièrement du stockage de l'hydrogène dans une matrice solide. Les coûts élevés intervenants dans la mise en place de ce type de matériau représentent un frein important. L'objectif principal est la diminution de ces coûts de production. Pour cela il est possible d'optimiser les procédés d'élaboration et d'utiliser des précurseurs de pureté moindre comme le ferro-vanadium. Un axe de recherche apparaît alors quant à l'influence d'éléments d'addition (Si et Al, impuretés majoritairement présentes dans le ferro-vanadium sélectionné) sur les performances d'un hydrure métallique.

Le matériau étudié appartient à la famille des composés intermétalliques Ti-V-Fe de structure cubique centrée. Cette structure est connue pour donner de fortes capacités réversibles d'absorption d'hydrogène durant une utilisation dans des conditions proches de l'ambiante. Grâce à une modélisation des principaux paramètres des hydrures formés à partir de ces alliages, il est apparu que le composé  $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$  présente des pressions d'équilibre intéressantes à température ambiante. Toutes les propriétés de ce matériau de référence ont été mesurées par diffraction des rayons X, microsonde de Castaing, microscopie à balayage électronique et banc d'hydruration. Une petite quantité des éléments d'addition est ajoutée individuellement puis ensemble dans la composition du matériau référent. Les échantillons sont analysés et les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le référent. Il apparaît que l'aluminium forme une solution solide de structure cubique centrée simple et améliore la capacité d'absorption du matériau référent. Il en est de même pour le silicium malgré un comportement plus complexe avec l'apparition de plusieurs phases supplémentaires. En contrepartie la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans le matériau est diminuée.

# Abstract

---

The climatic changes faced by the Earth are the result of an energy system based on intensive use of highly emitting carbon dioxide energy. It becomes urgent that human activity moves towards cleaner energy sources, with lower greenhouse effect. The production of electricity from hydrogen could be relevant. This PhD is part of this theme and specifically on the storage of hydrogen in a solid matrix. The high cost of the production of this kind of material is an important lock. The main objective is the reduction of these production costs. For this, it is possible to optimize the production process and to use precursors of lower purity as the ferro-vanadium. The influence of alloying elements (Si and Al, main impurities in the selected ferro-vanadium) on the performance of a metal hydride has to be studied.

The compound selected belongs to the body centered cubic family consisting of Ti, V and Fe. This structure is known to store reversibly good quantities of hydrogen in conditions close to ambient. Thanks to modeling of the main parameters, it appears that the compound  $\text{Ti}_{15}\text{V}_{71}\text{Fe}_{14}$  presents interesting equilibrium pressure at room temperature. All properties of this reference material are measured by X-ray diffraction, EPMA, scanning electron microscopy and hydriding apparatus. A small amount of alloying elements has then been added individually then together in the composition of the reference material. Samples are analyzed and the results are compared to the referent. It appears that aluminum forms a solid solution of body centered cubic structure and improves the absorption capacity of the reference material. It is the same for silicon despite more complex behavior with the formation of several additional phases. In return the absorption kinetic of the material is reduced.

# Table des matières générales

<b>Introduction</b> .....	25
<b>Chapitre 1. L'hydrogène, un sujet d'actualité</b> .....	29
1. Quelles sont les différentes sources d'énergies ? .....	30
1.1. Quelques définitions. ....	30
1.2. Les énergies fossiles. ....	32
1.2.1. Le charbon .....	32
1.2.2. Le pétrole.....	32
1.2.3. Le gaz.....	33
1.3. Les énergies renouvelables. ....	34
1.3.1. L'énergie hydraulique. ....	34
1.3.2. L'énergie solaire .....	35
a. Le photovoltaïque .....	35
b. Chauffe-eau solaire.....	35
c. Centrale solaire à concentration .....	35
1.3.3. Energie éolienne.....	36
1.3.4. Energie géothermique.....	36
1.3.5. Energies de la biomasse.....	37
a. Biomasse solide .....	37
b. Biogaz.....	37
c. Biocarburants.....	38
1.4. Les énergies Nucléaires. ....	38
1.4.1. La fission nucléaire. ....	38
1.4.2. La fusion thermonucléaire.....	39
1.5. Comment ces énergies sont-elles produites et consommées au niveau mondial ? .....	41
1.6. La consommation d'électricité au niveau international.....	41
1.7. Le lien entre énergie et environnement.....	43

1.7.1.	Les gaz à effet de serre.....	43
1.7.2.	Les déchets radioactifs.....	45
2.	L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur.....	46
2.1.	L'histoire de l'hydrogène.....	46
2.2.	Comment l'hydrogène est-il produit ?.....	49
2.2.1.	Le reformage à la vapeur.....	49
2.2.2.	L'oxydation partielle.....	50
2.2.3.	Le reformage autotherme.....	50
2.2.4.	L'électrolyse de l'eau.....	51
2.3.	Les différentes formes de stockage de l'hydrogène.....	52
2.3.1.	Le stockage sous pression.....	53
2.3.2.	Le Stockage sous forme liquide.....	53
2.3.3.	Le stockage sous forme solide.....	54
a.	La physisorption.....	54
b.	La chimisorption.....	55
2.3.4.	Comparaison des différentes techniques de stockage.....	55
2.4.	Vers quelles applications tend l'utilisation de l'hydrogène.....	57
3.	L'hydrogène stocké sous forme d'hydrures métalliques.....	59
3.1.	Les mécanismes de sorption.....	59
3.2.	Leurs propriétés structurales.....	61
3.3.	Leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques.....	65
3.3.1.	Règle des phases de Gibbs.....	65
a.	Variance du système.....	65
b.	Isotherme pression composition.....	66
3.3.2.	Cas réel.....	69
3.4.	Les différentes familles d'hydrure métallique.....	70
3.4.1.	Les composés de type AB.....	71
3.4.2.	Les composés de type AB <sub>2</sub> .....	74
3.4.3.	Les composés de type AB <sub>5</sub> .....	77
3.4.4.	Les solutions solides cubiques centrées.....	79
4.	Les objectifs de la thèse.....	83
4.1.	Détermination du procédé d'élaboration optimisé.....	83

4.2.	Détermination de l'influence de la pureté des précurseurs utilisés. ....	84
<b>Chapitre 2.</b>	<b>Les techniques expérimentales utilisées.....</b>	<b>87</b>
1.	Elaboration des échantillons.....	88
1.1.	Préparation des précurseurs : le pastillage.....	88
1.2.	Fusion en four à induction. ....	89
1.2.1.	Théorie de l'induction.....	89
1.2.2.	Description et caractéristique du four.....	90
1.3.	Recuit en four résistif.....	90
2.	Hydruration des échantillons. ....	92
2.1.	La méthode de Sievert. ....	92
2.1.1.	Description du banc d'hydrogénation. ....	93
2.1.2.	L'équation d'état de l'hydrogène.....	94
2.2.	Le protocole expérimental. ....	97
2.2.1.	Préparation de l'échantillon. ....	97
2.2.2.	Activation du matériau. ....	97
2.2.3.	Mesures cinétiques. ....	98
2.2.4.	Mesures d'isothermes.....	98
2.2.5.	Profils de fuite et qualité de vide. ....	98
3.	Optimisation du protocole d'élaboration.....	100
4.	Caractérisations des échantillons.....	101
4.1.	La diffraction des rayons X. ....	101
4.1.1.	La théorie de la DRX.....	101
4.1.2.	Mise en place de la caractérisation. ....	103
4.1.3.	Indexation des pics.....	104
4.1.4.	Affinement de Rietveld. ....	104
a.	Moindres carrés.....	104
b.	Bruit de fond.....	105
c.	La fonction de profil.....	106
d.	Qualité de l'affinement.....	106
4.2.	La microsonde électronique de Castaing.....	108
4.2.1.	Description de la technique.....	108

4.2.2. Mise en sonde.....	108
4.3. Le microscope électronique à balayage et l'EDX. ....	109
4.3.1. Principe de fonctionnement.....	109
4.3.2. Préparation de la mesure.....	111
<b>Chapitre 3. Le système Ti-V-Fe.....</b>	<b>113</b>
1. Etat de l'art sur la famille des Ti-V-Fe.....	114
1.1. Diagrammes de phase .....	114
1.2. Propriétés d'hydrogénation.....	116
2. Le choix du matériau référent.....	118
2.1. Modélisation des paramètres de l'hydrure.....	118
2.2. Composition sélectionnée .....	121
3. Etude du matériau $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$ .....	122
3.1. Propriétés du matériau. ....	122
3.1.1. Données structurales.....	122
a. Composition du matériau .....	122
b. Structure du matériau.....	124
3.1.2. Données thermodynamiques.....	125
a. Courbe pression composition température à 25°C .....	125
b. Courbe pression composition température à 5°C .....	129
3.1.3. Données cinétiques.....	130
<b>Chapitre 4. Les effets d'éléments d'addition sur les propriétés du matériau</b>	
<b>référent. ....</b>	<b>133</b>
1. La démarche expérimentale.....	134
2. Les effets de 5% massiques d'éléments d'addition. ....	134
2.1. Analyses des échantillons. ....	135
2.1.1. Les effets du Silicium.....	135
a. Données structurales.....	135
b. Isotherme pression-composition.....	136
c. Données cinétiques .....	137
2.1.2. Les effets de l'aluminium.....	138
a. Données structurales.....	138

b.	Isotherme pression-composition.....	140
c.	Données cinétiques .....	140
2.1.3.	Les effets croisés du silicium et de l'aluminium.....	141
a.	Données structurales.....	141
b.	Isotherme pression-composition.....	143
c.	Données cinétiques .....	143
2.2.	Discussion.....	144
3.	Les conséquences de l'ajout de différentes quantités d'éléments d'addition.	147
3.1.	Analyses des échantillons. ....	148
3.1.1.	Les effets de différentes quantités de silicium. ....	148
a.	Données structurales.....	148
b.	Isothermes pression-composition. ....	149
3.1.2.	Les effets de différentes quantités d'aluminium. ....	150
a.	Données structurales.....	150
b.	Isothermes pression-composition. ....	151
3.1.3.	Les effets de différentes quantités croisées de silicium et d'aluminium. ....	152
a.	Données structurales.....	152
b.	Isothermes pressions-compositions. ....	152
3.2.	Discussion.....	155
<b>Chapitre 5. Conclusions et perspectives du travail mené.....</b>		<b>171</b>
1.	Rappel des objectifs et synthèse des résultats obtenus. ....	172
2.	Les différentes perspectives de l'étude.....	174
3.	Ouverture générale. ....	176
<b>Annexes .....</b>		<b>177</b>
Annexe 1 - Indexation des diffractogrammes. ....		177
Annexe 2 - Schéma Four 500C. ....		178
Annexe 3 - Schéma Mortier d'Abiche.....		179
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>181</b>



## Liste des figures

Figure 1-1 - Réaction de fission nucléaire [14] .....	40
Figure 1-2 - Réaction de fusion thermonucléaire [17].....	40
Figure 1-3 - Carte de la répartition mondiale des différentes installations électriques [19].....	42
Figure 1-4 - Carte de la consommation d'énergie en 2004 .....	43
Figure 1-5 - Emission de CO <sub>2</sub> dans le monde en 2004 [23]. .....	44
Figure 1-6 - Diagramme de la répartition des émissions de CO <sub>2</sub> en 2010 [24] .....	45
Figure 1-7 - Frise chronologique de l'histoire de l'hydrogène.....	47
Figure 1-8 - Densité massique énergétique de différents vecteurs [31] .....	48
Figure 1-9 - Principe de fonctionnement d'un électrolyseur .....	51
Figure 1-10 - Diagramme de phases de l'hydrogène [34] .....	52
Figure 1-11 - Capacité volumique des différentes techniques de stockage de l'hydrogène [31]. .....	56
Figure 1-12 - Représentation des densités pour différentes techniques de stockage [31] .....	57
Figure 1-13 - Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [36].....	58
Figure 1-14 - Sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans les structures cubique à faces centrées (cfc), hexagonale (hex) et cubique centrée (cc) [43].....	62
Figure 1-15 - Evolution de la pression de plateau en fonction du volume de maille pour des composés La <sub>1-y</sub> Ce <sub>y</sub> Ni <sub>5-x</sub> M <sub>x</sub> avec M = Al, Co, Mn [47] .....	64
Figure 1-16 - Exemple d'une courbe pression composition température.....	69
Figure 1-17 - Allure d'une courbe PCT expérimentale .....	70
Figure 1-18 - Stabilité des hydrures d'éléments purs .....	71
Figure 1-19 - Structure cristalline cubique de type CsCl pour le TiFe.....	72
Figure 1-20 - Courbe PCT du TiFe à différentes températures [58] .....	73
Figure 1-21 - Maille cubique face centrée d'une structure type C15 .....	75
Figure 1-22 - Maille hexagonale d'une structure type C14.....	76
Figure 1-23 - Maille hexagonale de type CaCu <sub>5</sub> du composé LaNi <sub>5</sub> (à gauche) et la position des sites interstitiels dans la maille (à droite) .....	78
Figure 1-24 - Courbes PCT du LaNi <sub>5</sub> pour différentes températures [87] .....	79

Figure 1-25 - Courbes PCT en désorption du vanadium pour différentes températures [86].....	80
Figure 1-26 - Déformation de la maille de vanadium lors de l'absorption de l'hydrogène [87] .....	81
Figure 1-27 - Diagramme de phases du système Ti-V [88].....	82
Figure 1-28 - Pourcentages massiques moyens des impuretés présentes dans le ferro-vanadium sélectionné. ....	85
Figure 2-1 - Précurseurs utilisés pour l'élaboration des échantillons.....	88
Figure 2-2 - Pastilles de précurseurs.....	89
Figure 2-3 - Four à induction avec creuset froid .....	91
Figure 2-4 - Banc d'hydrogénation.....	93
Figure 2-5 - Banc d'hydrogénation PCT-pro équipé d'un four tubulaire.....	94
Figure 2-6 - Test de fuite à 25°C du banc d'hydruration (gauche). Débit de fuite en fonction de la pression (droite).....	99
Figure 2-7 - Evolution de la capacité d'absorption lors du cyclage de matériaux élaboré selon un nombre croissant de fusions et sans recuit. ....	100
Figure 2-8 - Principe de la diffraction de rayons X .....	102
Figure 2-9 - Géométries utilisées dans un diffractomètre .....	103
Figure 2-10 - Schéma du principe de fonctionnement de la microsonde électronique .....	109
Figure 2-11 - Domaine d'émission des différentes interactions [103] .....	110
Figure 3-1 - Diagramme de phase du système Fe <sub>2</sub> Ti-V [104].....	114
Figure 3-2 - Diagramme de phase du système FeTi-V [105] .....	115
Figure 3-3 - Diagramme ternaire du système Ti-V-Fe [107]. ....	116
Figure 3-4 - Enthalpies d'absorption modélisées en fonction du ratio Ti/V pour différents taux de fer.....	120
Figure 3-5 - Pressions d'absorption modélisées à différents taux de fer pour un ratio Ti/V inférieur à 1. La zone en pointillés montre le domaine Ti/V compris entre 0,20 et 0,60 pour une teneur en fer allant de 10 à 20 % atomiques.....	121
Figure 3-6 - Analyse élémentaire à la microsonde de Castaing. ....	123
Figure 3-8 - Diagramme de diffraction des rayons X du composé référent. ....	124

Figure 3-9 - Courbes isothermes pression-composition du composé référent à 25°C. ....	126
Figure 3-10 - Partie absorption de la courbe isotherme pression-composition du composé référent à 25°C mesurée à basse pression. ....	128
Figure 3-11 - Courbe théorique de l'absorption du matériau référent à 25°C.....	128
Figure 3-12 - Courbe isotherme pression-composition du composé référent à 5°C.....	129
Figure 3-13 - Courbes d'absorption de l'échantillon référent sous une pression de 150 bar. ....	130
Figure 3-14 - Courbes d'absorption du 2 <sup>ème</sup> et 3 <sup>ème</sup> cycles de l'échantillon référent.....	131
Figure 4-1 - Diffractogrammes avec indexation des phases de l'échantillon contenant 5% massiques de silicium.....	135
Figure 4-2 - Courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 5% massiques de silicium à 25°C. ....	137
Figure 4-3 - Courbe d'absorption du 3 <sup>ème</sup> cycle de l'échantillon élaboré avec 5% massiques de silicium. ....	138
Figure 4-4 - Diffractogrammes avec indexation des phases de l'échantillon contenant 5% massiques d'aluminium.....	139
Figure 4-5 - Courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 5% massiques d'aluminium à 25°C. ....	140
Figure 4-6 - Courbe d'absorption du 3 <sup>ème</sup> cycle de l'échantillon élaboré avec 5% massiques d'aluminium. ....	141
Figure 4-7 - Diffractogrammes avec indexation des phases de l'échantillon contenant 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium. ....	142
Figure 4-8 - Courbe d'absorption du 3 <sup>ème</sup> cycle de l'échantillon élaboré avec 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium.....	143
Figure 4-9 - Diffractogrammes des échantillons élaborés avec différentes quantités de silicium. ....	148
Figure 4-10 - Première partie de la courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 1% massique de silicium à 25°C.....	150
Figure 4-11 - Courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 2.5% massiques de silicium à 25°C. ....	150

Figure 4-12 - Diffractogrammes des échantillons élaborés avec différentes quantités d'aluminium.....	151
Figure 4-14 - Première partie de la courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 1% massique de silicium et 1% massique à 25°C.....	152
Figure 4-13 - Diffractogrammes des échantillons élaborés avec différentes quantités de silicium et d'aluminium. ....	153
Figure 4-15 - Evolution du volume de maille de la phase cubique centrée CCi en fonction du pourcentage massique de silicium et d'aluminium ajouté dans le matériau référent. Le pourcentage massique réel de présence de silicium et d'aluminium dans la phase CCi est donné pour chaque point. ....	155
Figure 4-16 - Taux de variation des volumes de mailles de la phase cubique centrée CCi calculés par rapport au volume de maille de l'échantillon référent. ....	158
Figure 4-17 - Cartographie du volume de maille de la phase cubique centrée CCi en fonction des pourcentages massiques réels de silicium et d'aluminium présents dans cette phase pour les différents échantillons (représentés en cercles violets). ....	159
Figure 4-18 - Evolution du volume de maille de la phase hexagonale en fonction du pourcentage massique de silicium et d'aluminium ajouté dans le matériau référent. Le pourcentage massique réels de présence de silicium et d'aluminium dans la phase hexagonale est donné pour chaque point.....	162
Figure 4-19 - Taux de variation des volumes de mailles de la phase hexagonale calculés par rapport au volume de maille de l'échantillon élaboré avec 1% massique et portant uniquement sur les décimales des valeurs de volume. ....	162
Figure 4-20 - Cartographie du volume de maille de la phase hexagonale en fonction des pourcentages massiques réels de silicium et d'aluminium présents dans cette phase pour les différents échantillons (représentés en cercles violets). ....	163
Figure 4-21 - Evolution du volume de maille de la phase cubique centrée CCp des différents échantillons en fonction du pourcentage massique réel d'aluminium et de silicium. Les volumes de mailles sont représentés par les cercles dont la taille évolue avec le volume de maille. ....	164

Figure 4-22 - Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon contenant 1% massique de silicium.....	165
Figure 4-23 - Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon contenant 5% massiques de silicium. ....	165
Figure 4-24 - Comparaisons des isothermes pression-composition à 25°C des différents échantillons.....	167
Figure 4-25 - Evolution des pressions d'équilibres de la phase cubique centrée CCi des matériaux élaborés avec du silicium en fonction du paramètre de maille.....	168
Figure 4-26 - Evolution des pressions d'équilibres de la phase hexagonale des matériaux élaborés avec du silicium en fonction des deux paramètres de maille a et c.....	169



## Liste des tableaux

Tableau 1-1 -	Equivalence énergétique de différentes sources [3].....	31
Tableau 1-2 -	Densités énergétiques pour différents combustibles [31] .....	53
Tableau 1-3 -	Nombre et taille de sites interstitiels dans différentes structures métalliques. Avec r, le rayon atomique.....	62
Tableau 1-4 -	Données cristallographiques pour le composé TiFe .....	72
Tableau 1-5 -	Propriétés d'hydrogénation pour le TiFe, TiCo et TiNi.....	73
Tableau 1-6 -	Données cristallographiques pour le composé MgCu <sub>2</sub> (C15).....	75
Tableau 1-7 -	Données cristallographiques pour le composé MgZn <sub>2</sub> (C14) .....	76
Tableau 1-8 -	Données cristallographiques pour le composé LaNi <sub>5</sub> .....	77
Tableau 1-9 -	Etude structurale du Vanadium lors de l'absorption de l'hydrogène [85] .....	80
Tableau 3-1 -	Données bibliographiques pour différents alliages de type Ti-V-Fe à 25°C.....	117
Tableau 3-2 -	Cahier des charges de l'étude.....	118
Tableau 3-3 -	Pressions d'équilibres du composé Ti <sub>15</sub> V <sub>71</sub> Fe <sub>14</sub> à différentes températures. ....	122
Tableau 3-4 -	Composition obtenue après traitement des données obtenues à la microsonde de Castaing. ....	123
Tableau 3-5 -	Pressions d'équilibres modélisées pour le matériau référent. ....	124
Tableau 3-6 -	Valeurs des pressions d'équilibres modélisées à 25°C pour une variation des taux de titane et de fer de l'ordre de 3%. ....	126
Tableau 4-1 -	Compositions des différentes phases de l'échantillon contenant 5% massiques de silicium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés.....	136
Tableau 4-2 -	Composition de la phase de l'échantillon contenant 5% massiques d'aluminium obtenue après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés. ....	139

Tableau 4-3 -	Compositions des phases de l'échantillon contenant 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés. ....	142
Tableau 4-4 -	Comparaison des paramètres de mailles et des pressions d'équilibres mesurées à 25°C de la phase cubique centrée CCI des différents échantillons.....	145
Tableau 4-5 -	Comparaison des capacités d'absorption et du temps caractéristique des différents échantillons. ....	146
Tableau 4-6 -	Référence des différents échantillons étudiés dans ce paragraphe.....	147
Tableau 4-7 -	Compositions des phases des différents échantillons contenant du silicium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés. ....	149
Tableau 4-8 -	Compositions de la phase des différents échantillons contenant de l'aluminium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés. ....	151
Tableau 4-9 -	Compositions des phases des différents échantillons contenant du silicium et de l'aluminium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés.....	154
Tableau 4-10 -	Paramètres de maille de chaque phase des différents échantillons. L'incertitude des valeurs de paramètres de mailles est estimée au millième d'Angström. ....	156
Tableau 4-11 -	Volumes de maille de chaque phase des différents échantillons. L'incertitude des valeurs de volumes de mailles est estimée au millième d'Angström.....	157
Tableau 4-12 -	Rayon métallique des différents constituants des échantillons (* rayon atomique).....	159
Tableau 4-13 -	Comparaison des paramètres de mailles réels avec les paramètres de mailles modélisés avec l'équation 4-1. ....	161

# Nomenclature

% at. : Pourcentage atomique

CC : Cubique centrée

CCi : Cubique centrée de groupe d'espace  $Im-3m$

CCp : Cubique centrée de groupe d'espace  $Pm-3n$

CFC : Cubique faces centrées

DRX : Diffraction des rayons X

$\Delta_r H^\circ$  : Enthalpie standard de réaction

$\Delta_r S^\circ$  : Entropie standard de réaction

H/M : Atomes d'hydrogène par atome de métal

Hex : Hexagonale

PCT : Courbe pression-composition-température

R : Constante des gaz parfaits

u.a. : Unités arbitraires

% wt. : Pourcentage massique



# Introduction

---

La planète Terre fait face aujourd'hui à un dérèglement climatique de taille. La banquise et les glaciers reculent, les déserts gagnent du terrain, les barrières de corail disparaissent, les canicules apparaissent à une fréquence de plus en plus importante et le niveau des mers augmente rapidement. Même si la hausse des températures et les perturbations climatiques à venir ne peuvent être prévues avec exactitude, il est certain que leurs conséquences sur l'environnement et sur l'homme seront importantes. D'après le rapport publié en 2014 par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), les changements climatiques observés au cours de ces dernières décennies sont sans précédent. L'activité humaine croissante en est la principale cause. Les émissions de gaz à effet de serre rencontrés dans le protocole de Kyoto ont augmenté de 80 % depuis 1970, et de 30 % depuis 1990 pour atteindre 49 Giga tonnes équivalent CO<sub>2</sub> en 2010. Selon les scénarios actuellement envisagés, la température moyenne globale terrestre augmentera d'ici le siècle suivant de 1.4°C dans le cas le plus favorable, à 5.8°C dans la pire des situations.

En décembre 2015, la France a présidé et accueilli la 21<sup>e</sup> conférence des parties à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (COP21). Cette échéance cruciale a abouti à un accord universel et ambitieux sur le climat dont l'objectif est de s'efforcer de contenir la hausse des températures entre 1.5°C et 2°C. Les émissions mondiales de gaz à effet de serre doivent être réduites de 40 à 70 % d'ici 2050 par rapport aux niveaux de 2010 et atteindre des niveaux proches de zéro Giga tonnes équivalent CO<sub>2</sub> en 2100. 195 pays ont la volonté d'aboutir, pour la première fois, à un accord universel et contraignant permettant de lutter efficacement contre le dérèglement climatique et d'inciter la transition vers un modèle de consommation pauvre en carbone. Cet accord devrait entrer en vigueur en 2020, et traitera à la fois de l'atténuation des émissions de gaz à effet de serre et de l'adaptation des sociétés aux dérèglements climatiques existants et futurs. Pour réduire de

manière drastique les émissions de gaz à effet de serre, les pays devront enclencher un changement radical. Le système actuellement fondé sur la surconsommation énergétique et l'utilisation d'énergies polluantes devra basculer vers une économie moins consommatrice en énergie et reposant sur des énergies renouvelables. Ce changement aura un impact sur tous les niveaux sociétaux, que ce soit la transition des moyens de transport polluants à une mobilité durable, les modes de consommation et de production, les accords économiques internationaux, la fiscalité, les choix d'investissement des entreprises ou encore les soutiens accordés par les banques.

Parmi les solutions innovantes présentées lors de la COP21 pour lutter contre ces changements climatiques, l'hydrogène apparaît comme un carburant alternatif nécessaire au développement de solutions de transports propres. En Allemagne, des voitures et transports en communs fonctionnant à l'hydrogène circulent d'ores et déjà sur les routes. L'hydrogène stocké sous pression est mis au contact de l'oxygène dans une pile à combustible. Les deux éléments se combinent pour former de la vapeur d'eau et générer de l'électricité. La vapeur est rejetée par le pot d'échappement et l'électricité permet d'alimenter le moteur. D'ici la fin de l'année 2016, le déploiement de la mobilité hydrogène en France vise l'installation d'une vingtaine de stations de recharge pour plus de 600 véhicules fonctionnant à l'hydrogène. A l'heure actuelle la technologie de réservoir utilisée nécessite une compression de l'hydrogène qui peut s'avérer contraignante au regard des pressions atteintes (350 et 700bar). Le stockage de l'hydrogène dans une matrice solide semble quant à lui prometteur. Différents types de matériaux solides peuvent emmagasiner l'hydrogène tels que les hydrures complexes ou les matériaux nano-poreux. Ces familles de matériaux ont tout de même l'inconvénient de réagir violemment au contact de l'eau ou de nécessiter des températures de fonctionnement extrêmes. Le stockage sous forme d'hydrure intermétallique où les atomes d'hydrogène s'insèrent dans la structure métallique ne présente pas ces problèmes et peut même être utilisé dans des conditions de pression et de température proches des conditions ambiantes.

Les alliages de structure cubique centrée élaborés à partir de titane, de vanadium et de fer ont l'intérêt d'être plus légers que les matériaux à base de terres rares comme le  $\text{LaNi}_5$ . Autre avantage, ces composés se présentent sous la forme d'une solution solide ce qui permet un ajustement des pressions de fonctionnement à une température donnée. Le prix élevé des précurseurs employés dans l'élaboration de ce type de matériau hydrurable constitue le

principal frein à son utilisation à grande échelle. Une solution pour diminuer ces coûts de production serait de réaliser les matériaux intermétalliques à partir de précurseurs de plus faible pureté comme le ferro-vanadium (alliage constitué principalement de fer et de vanadium), qui est bien moins cher à l'achat.

C'est en ce sens que l'étude proposée dans cette thèse s'oriente, notamment pour déterminer si la pureté des précurseurs utilisés dans l'élaboration de ces alliages intervient sur les propriétés de stockage de l'hydrogène des hydrures formés.

Le premier chapitre constituera un état de l'art du contexte énergétique actuel sur Terre et présentera les différents axes de la filière hydrogène. Les objectifs de ces travaux seront ensuite définis. Le second chapitre passera en revue les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce doctorat. Le chapitre trois se concentrera sur la détermination de la composition d'un matériau référent et de son analyse complète. Ce même matériau sera ensuite de nouveau élaboré mais en incluant les « impuretés » présentes dans un ferro-vanadium commercialisé. Cette étude fera l'objet du quatrième chapitre. Enfin les résultats obtenus seront rassemblés dans un dernier chapitre. Les perspectives et conclusions de ce travail clôtureront cette thèse.



# Chapitre 1.

## L'hydrogène, un sujet d'actualité

---

Dominé par les énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), notre système énergétique actuel fait planer une double menace sur notre environnement : il expose la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et contribue à l'effet de serre. Pour un développement durable pour les générations futures, il devient nécessaire de diversifier les modes de production d'énergie. Certes, le dihydrogène n'est pas une source d'énergie mais un vecteur : il doit lui-même être produit dans un premier temps. Mais il a un double avantage : il est à la fois inépuisable et non polluant dans son usage. Il devrait donc jouer, à l'avenir, un rôle très important.

## 1. Quelles sont les différentes sources d'énergies ?

### 1.1. Quelques définitions

Sont appelées **énergies primaires** toutes sources d'énergies disponibles dans la nature avant transformation. Elles peuvent être soit épuisables (énergies fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel, ou encore l'uranium), soit renouvelables (énergies hydraulique, éolienne, géothermique, solaire, ou biomasse).

Ces énergies primaires sont transformées en **énergies secondaires** (carburants, électricité). Cette transformation d'une énergie en une autre se fait toujours avec une perte. Le ratio entre l'énergie secondaire produite et l'énergie primaire utilisée s'appelle le rendement de l'unité de transformation d'énergie.

En termes de consommation d'énergie à l'utilisation, l'**énergie finale** peut être une énergie primaire consommée directement ou une consommation indirecte sous forme d'énergie secondaire.

L'unité officielle de mesure de l'énergie est le Joule (J). La puissance correspond à la consommation d'énergie de un joule en une seconde. L'unité de la puissance est le Watt (W). La production et la consommation d'énergie sont cependant exprimées en kiloWatt-heure (kWh). Il correspond à l'énergie consommée par un appareil ayant une puissance d'un kiloWatt pendant une durée d'une heure. Un million de joules représente 0.2778 kWh. La comptabilité des énergies au niveau international est ramenée, par convention, à la tonne d'équivalent pétrole, *tep*. Une tonne d'équivalent pétrole vaut 41.8 Giga Joules soit 11.6 MWh [1,2].

Le Tableau 1-1 rassemble les équivalences énergétiques de plusieurs sources.

Energie ou vecteur		Unité physique	Giga Joules (GJ)	Tonne équivalent pétrole (tep)
Charbon	Houille	1 t	26	$26/42 \approx 0,619$
	Coke de houille	1 t	28	$28/42 \approx 0,667$
	Briquettes de lignite	1 t	32	$32/42 \approx 0,762$
	Lignite	1 t	17	$17/42 \approx 0,405$
Pétrole	Pétrole brut, gazole, fioul	1 t	42	1
	Gaz de pétrole liquéfié (GPL)	1 t	46	$46/42 \approx 1,095$
	Essence moteur et carburant	1 t	44	$44/42 \approx 1,048$
	Fiouls lourds	1 t	40	$40/42 \approx 0,952$
	Coke de pétrole	1 t	32	$32/42 \approx 0,762$
Gaz naturel et industriel		1 MWh PCS	3,24	$3,24/42 \approx 0,077$
Biocarburants	Ethanol	1 t	26,8	$26,8/42 \approx 0,638$
	Biodiesel	1 t	36,8	$36,8/42 \approx 0,876$
Bois		1 stère	6,17	$6,17/42 \approx 0,147$
Vecteur Electricité	Nucléaire	1 MWh	3,6	$0,086/0,33^* \approx 0,2606$
	Géothermie	1 MWh	3,6	$0,086/0,1^* \approx 0,86$
	Renouvelables	1 MWh	3,6	$3,6/42^* \approx 0,086$
Vecteur Hydrogène		1 t	120,1	$120,1/42^* \approx 2,86$

\*la méthode de « l'équivalent à la production » ou « méthode de substitution » s'applique aux vecteurs énergétiques. Elle indique le nombre de tep nécessaires à la production de ces kWh. Pour cela, un coefficient de rendement est introduit et il est multiplié par le nombre de tep pour obtenir le nombre de kWh. Par exemple, considérant un rendement de 38 %, 1 TWh vaut  $10^9$  MWh =  $0,086 / 0,38 \cdot 10^9$  tep = 0,226 Mtep. Ainsi, il est considéré que 1 TWh est équivalent à 0,226 Mtep (et non 0,086 Mtep), car il est nécessaire de produire 0,226 Mtep pour obtenir 1 TWh.

**Tableau 1-1 - Equivalence énergétique de différentes sources [3].**

## 1.2. Les énergies fossiles

On appelle énergies fossiles toutes énergies issues de la matière vivante, végétale ou animale. Le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont les trois principales familles d'énergies fossiles. Elles proviennent de la transformation de la biomasse enfouie depuis plusieurs milliers voire millions d'années. Avec l'apparition de la « révolution industrielle » au XIXème siècle, l'utilisation de ces énergies comme combustible s'est largement développée.

### 1.2.1. *Le charbon*

Le charbon s'est formé il y a plus de 280 millions d'années à partir de végétaux engloutis par les eaux lors de bouleversements géologiques importants. Il existe différents types de charbon (l'antracite, la houille, le lignite ou encore la tourbe) présentant des pouvoirs énergétiques différents. Le charbon a marqué la première révolution industrielle. Si bien que sa consommation mondiale a connu une progression annuelle moyenne de +4,3% entre 1800 et 1900 [3].

Il est la source d'énergie fossile la plus abondante et la mieux répartie dans le monde. On estime que les réserves de charbon sont de l'ordre de 509,5 milliards de tonnes. La majeure partie de ces réserves est localisée aux Etats-Unis (21,9%), en Inde (14,3%), en Chine (12,2%), et en Australie (9,3%). Au début du 20ème siècle, le charbon était l'énergie fossile dominante. Aujourd'hui il a été supplanté par le pétrole mais reste très présent puisque le charbon représente encore près de 25% de la consommation mondiale d'énergie primaire dans le monde. Au rythme actuel d'extraction, l'industrie charbonnière a encore environ 230 années d'activité [4].

### 1.2.2. *Le pétrole*

Le pétrole est la première source d'énergie mondiale. Il résulte de la dégradation thermique de restes fossilisés de végétaux aquatiques ou terrestres et de bactéries

s'accumulant au fond des océans. Ce processus se produit à de grandes profondeurs et dure plusieurs millions d'années. Produit facile à manipuler, transporter ou stocker, le pétrole va rapidement remplacer le charbon dans les années 60. Suite aux chocs pétroliers des années 70 et 80, la demande en pétrole connaît une fluctuation importante pour arriver à une hausse de + 2,4% de 1986 à 1989. Aujourd'hui, le pétrole représente près de 39% de la consommation mondiale d'énergie primaire dans le monde [3,4].

Le pétrole est actuellement l'acteur principal dans le domaine des transports. En Europe, deux tiers du pétrole consommé sert à alimenter 98 % des transports. Le Japon, les Etats-Unis et l'Europe mènent d'intenses recherches pour découvrir une alternative à cette source d'énergie notamment avec l'utilisation de l'hydrogène.

Enfin, concernant les réserves sur Terre, le pétrole se trouve principalement au Moyen-Orient (65,4 %). La Russie, l'Afrique et le Venezuela se partagent 7,4 % des réserves mondiales, les Etats-Unis 2,9 % et l'Europe 1,9 %. Elles sont estimées à près de 140 milliards de tonnes ce qui représente un peu plus de 40 années de réserves [5–7].

### 1.2.3. *Le gaz*

Le gaz s'est formé en même temps que le pétrole. Issu de la transformation naturelle de matières organiques durant des millions d'années, le gaz provient de couches géologiques du sous-sol où il se trouve soit seul, soit en association avec du pétrole. L'industrie du gaz naturel est née aux Etats-Unis au XIX<sup>ème</sup> siècle. Ce pays a été pendant longtemps le seul consommateur de gaz naturel. Ainsi, la consommation de cette source d'énergie n'atteignait encore, en 1960, que 13% de la consommation mondiale d'énergie primaire.

La découverte et l'exploitation d'importants gisements dans d'autres parties du globe (Europe de l'ouest, Afrique du Nord, Russie) ont donné progressivement une dimension mondiale à cette énergie. Avec les chocs pétroliers des années 70, la position du gaz s'est renforcée, et de 1973 à 1989, la progression de celui-ci dans la consommation mondiale était en moyenne de + 3,3% par an. Aujourd'hui, le gaz représente près de 23% de la consommation mondiale d'énergie primaire [3,7].

En trente ans, les réserves mondiales de gaz connues ont été multipliées par 4 pour atteindre 158 000 milliards de m<sup>3</sup> en 2000. Actuellement, ces réserves dans le monde sont situées pour 34% au Moyen-Orient et pour 36% en Europe Orientale et en Russie [4]. Il a été estimé que ces réserves permettraient une utilisation du gaz naturel pour encore 200 ans à condition d'avoir des coûts d'exploitation rendus économiquement admissibles [6].

### 1.3. Les énergies renouvelables

Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, les énergies renouvelables représentent les toutes premières sources d'énergies utilisées par l'homme. Le soleil, les chutes d'eau, le vent, ou encore la chaleur terrestre constituent des sources d'énergies qui, par définition, se renouvellent naturellement après avoir été consommées et sont donc inépuisables sur une échelle de temps importante.

Une énergie est dite renouvelable quand, sur une centaine d'années, on n'en consomme pas plus que la nature n'en produit. Le caractère renouvelable ou non d'une source d'énergie dépend de la rapidité avec laquelle elle est utilisée [8,9].

#### 1.3.1. *L'énergie hydraulique*

Cette énergie est le résultat du cycle de l'eau. Les eaux des mers sont évaporées par le soleil et se condensent pour former les nuages. La pluie libérée va contribuer à la formation des cours d'eau qui à leur tour alimentent des installations comme les barrages. L'eau fait tourner une turbine qui entraîne un générateur électrique. La puissance des centrales hydroélectriques dépend de la vitesse de l'eau et de son débit.

L'énergie marémotrice est une autre forme d'énergie hydraulique. Cette filière est axée sur la maîtrise et l'exploitation des flux d'énergies naturelles fournis par les mers et les océans. Différentes sources sont exploitées : la houle, l'énergie des vagues, l'énergie des courants, l'énergie des marées et l'énergie thermique des mers [10].

L'énergie hydraulique fournit 2,3 % de l'énergie primaire produite dans le monde en 2011 et représente 16 % de la production mondiale d'électricité. L'hydroélectricité est la deuxième source d'électricité en France (13%) [1,8,11].

### 1.3.2. *L'énergie solaire*

#### **a. Le photovoltaïque**

L'énergie solaire photovoltaïque résulte de la conversion des photons constituant la lumière en électricité. Des matériaux semi-conducteurs comme le silicium sont assemblés en deux couches l'une dopée positivement (P) et l'autre dopée négativement (N). Sous l'influence d'une énergie lumineuse extérieure, les électrons de la couche N excités vont se diriger vers la partie P et ainsi créer une différence de potentiel pour induire un courant électrique [1].

#### **b. Chauffe-eau solaire**

Des absorbeurs métalliques piègent les rayons du soleil. La chaleur emmagasinée est alors utilisée pour réchauffer un réseau de tuyaux de cuivre où circule un fluide caloporteur. Cet échangeur chauffe à son tour l'eau stockée dans un cumulus. Les capteurs solaires thermiques et les chauffe-eaux solaires connaissent une croissance spectaculaire en France [1,8].

#### **c. Centrale solaire à concentration**

Les rayons solaires sont concentrés par une surface de captage permettant d'obtenir de très hautes températures sur une surface focalisée comprises entre 400°C et 1000°C. La chaleur recueillie produit de la vapeur pour alimenter une turbine reliée à un générateur électrique. Cette technique s'appelle hélio-thermodynamique [1,11].

Il existe trois technologies utilisées dans les centrales solaires à concentration :

- Le concentrateur parabolique, les rayons du soleil convergent vers un seul point, le foyer optique d'une parabole.
- La centrale à tour, des centaines de miroirs concentrent les rayons du soleil sur un récepteur placé au sommet d'une tour.
- Les capteurs cylindro-paraboliques concentrent les rayons du soleil vers un tube caloporteur situé au foyer du capteur solaire.

### 1.3.3. *Energie éolienne*

L'énergie éolienne est produite par des aérogénérateurs qui captent à travers leurs pales l'énergie cinétique du vent. Cette énergie cinétique est ensuite convertie en électricité par un générateur. Une éolienne fonctionne avec un vent soufflant entre 20 km/h et 90 km/h [1].

La puissance fournie est dépendante de la vitesse du vent. La puissance d'une éolienne industrielle est de l'ordre de 750 kW avec un vent de 54 km/h. En raison des variations importantes de la vitesse des vents, la puissance moyenne annuelle d'une éolienne n'atteint généralement à peine que le quart de sa puissance maximale [11].

Le retour d'expérience de l'Allemagne a montré que la production totale d'électricité éolienne pouvait varier de 30 % en une heure. De part ces fluctuations de puissance, l'électricité éolienne ne peut être utilisée qu'en complément d'autres sources d'électricité. Cela implique alors la nécessité de dispositif de stockage d'énergie [8].

### 1.3.4. *Energie géothermique*

La géothermie est l'exploitation de la chaleur fournie par la Terre. Elle provient principalement de la désintégration des éléments radioactifs naturellement présents dans les roches du sous-sol. L'utilisation des ressources géothermales se décompose en deux grandes familles : la production d'électricité et la production de chaleur [1].

La production d'électricité par géothermie nécessite une eau chaude dite à haute énergie (plus de 150° C). Elle ne se rencontre qu'au voisinage des zones volcaniques actives (en Guadeloupe ou en Islande par exemple) [11].

Pour ce qui est de la production de chaleur, l'énergie géothermique est récupérée sous forme d'eau chaude (sources thermales, puits artésiens, geysers). Aujourd'hui, son utilisation la plus répandue est le chauffage des habitations.

### 1.3.5. *Energies de la biomasse*

L'énergie de la biomasse provient des matériaux d'origine biologique. Elle peut être déclinée en trois catégories : la biomasse solide, le biogaz et enfin les biocarburants.

#### **a. Biomasse solide**

Principalement sous forme de bois, la biomasse solide est utilisée pour la production de chaleur. Elle est également utilisée dans les centrales dites à cogénération où le bois, ainsi que d'autres matières organiques telles que la paille, les résidus solides des récoltes, les grappes de maïs, ou encore les cannes à sucre, fournissent à la fois chaleur et électricité [12].

La France compte une centaine de réseaux de chaleur alimentés par chaufferies à bois. Ces réseaux permettent d'alimenter des immeubles, des établissements scolaires et même des hôpitaux. Ces centrales transforment 17 000 tonnes de bois par an en chaleur pour alimenter 4000 logements [1,8].

#### **b. Biogaz**

Le biogaz provient de la fermentation (ou méthanisation) de matières organiques lors de leur décomposition par des bactéries. Il est constitué d'un mélange de méthane (entre 50% et 70%) et de gaz carbonique. Le biogaz est donc un gaz combustible et peut être brûlé pour produire de la chaleur ou de l'électricité [11,12]. L'exploitation du biogaz permet entre autre de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

### c. Biocarburants

Les biocarburants sont issus de la biomasse (colza, tournesol, soja, betteraves céréales). Il existe deux filières industrielles : l'éthanol et le biodiesel. Ils peuvent être utilisés purs ou comme additifs aux carburants classiques.

En moyenne, leur utilisation en France permet d'éviter l'émission de 5 440 000 tonnes par an de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère [11,12]. Cependant, la culture des plantes nécessaire à la production de biocarburant peut entraîner une concurrence entre production de biocarburant et production alimentaire.

Des travaux de recherche sont entrepris afin de pouvoir utiliser des résidus agricoles, des ressources forestières ou des déchets organiques comme précurseurs aux biocarburants.

## 1.4. Les énergies nucléaires

Apparue dans les années 30 avec la découverte de la réaction de fission, l'énergie nucléaire produit aujourd'hui une partie importante de l'énergie mondiale (environ 16%) [13]. En France, l'utilisation de cette énergie a débuté suite aux chocs pétroliers des années 70. Ayant une volonté d'accroître l'indépendance énergétique du pays, le gouvernement a lancé en 1974 la construction du parc nucléaire français. Peu à peu le fioul a disparu pour la production d'électricité. Aujourd'hui, grâce à ses 58 réacteurs, 76% de l'électricité en France provient des centrales nucléaires et l'indépendance énergétique française avoisine les 50% [8,13].

### 1.4.1. *La fission nucléaire*

Cette énergie provient des noyaux d'atomes lourds tels que les atomes d'uranium U<sup>235</sup>. Un noyau est constitué de particules élémentaires présentant des liaisons très fortes entre elles, les protons et les neutrons. L'impact d'un neutron sur un noyau provoque la réaction de fission entre les particules élémentaires du noyau. Cette réaction représentée en Figure 1-1

s'accompagne d'un rayonnement très énergétique. En termes de proportion, un gramme d'uranium fournit autant d'énergie que 3 tonnes de charbon [14].

L'uranium nécessaire à la fission nucléaire est présent abondamment dans le monde entier. Contrairement au pétrole ou au gaz, les réserves d'uranium sont majoritairement présentes dans des pays stables sur le plan politique permettant à cette source d'énergie de ne pas être assujettie aux différentes tensions politiques [3,13].

Le développement de cette énergie nucléaire impose une gestion rigoureuse des déchets radioactifs. En France, plus de 95% des déchets sont traités et les 5% restants sont entreposés par les producteurs d'électricité. De nombreux projet de recherche sont focalisés sur la problématique de l'élimination, du recyclage ou encore du stockage de ces déchets radioactifs [15]. Aussi, différents types de réacteurs ont été développés afin d'augmenter le rendement énergétique de la fission nucléaire et de limiter la production de déchets radioactifs.

Un autre point important auquel la France est actuellement confrontée concerne le démantèlement des centrales en fin de vie. Les coûts et moyens techniques nécessaires sont très élevés [15,16].

#### 1.4.2. *La fusion thermonucléaire*

Une autre réaction nucléaire est à l'étude depuis les années d'après-guerre. La réaction inverse à la fission, la fusion nucléaire. De nombreux groupes de recherche travaillent sur ce sujet notamment à travers le projet international ITER. Ce projet consiste à réaliser un réacteur de type tokamak permettant de démontrer la faisabilité de la fusion thermonucléaire par confinement magnétique [14].

Cette réaction impose un apport énergétique important pour être initiée. Deux isotopes de l'hydrogène, le tritium et le deutérium, sous l'influence d'une contrainte extrême, vont fusionner pour former un atome d'hélium. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement

énergétique 5 fois plus important qu'une réaction de fission. La Figure 1-2 représente cette réaction [17].

L'objectif d'ITER est d'obtenir un facteur 10 entre l'énergie fournie pour lancer la réaction et l'énergie produite par cette réaction, soit un apport de 15MJ fournirait donc 150MJ. La fusion thermonucléaire ne crée pas de déchet radioactif non traitable. Le principe même de la réaction nécessite un apport continu en précurseurs (le tritium et le deutérium) pour que la réaction ait lieu évitant tout risque d'emballement lors de la réaction. Pour le moment ce projet se poursuit et devrait donner ses premiers résultats dans une dizaine d'années. [17,18].

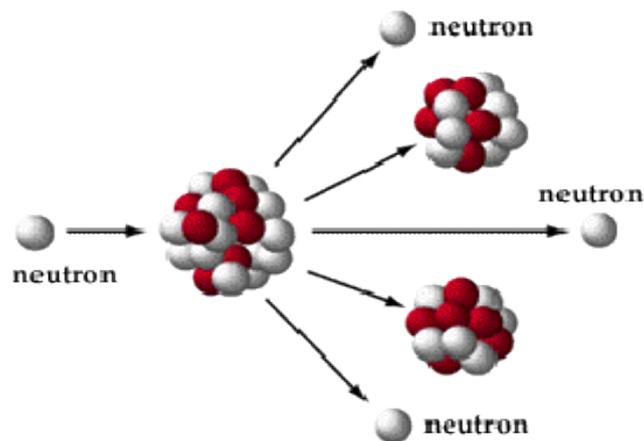


Figure 1-1 - Réaction de fission nucléaire [14].

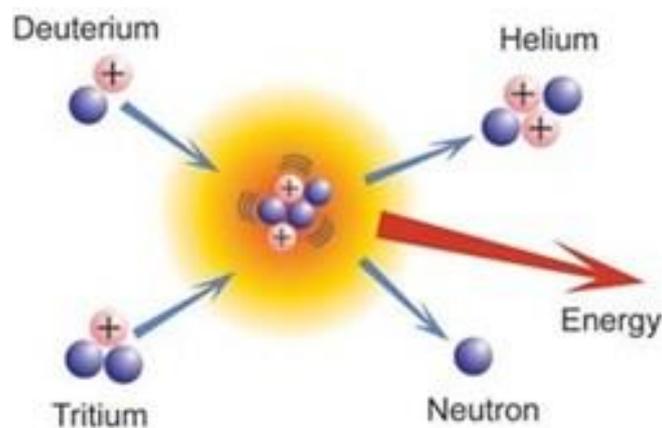


Figure 1-2 - Réaction de fusion thermonucléaire [17].

## 1.5. Comment ces énergies sont-elles produites et consommées au niveau mondial ?

L'énergie thermique représente 68% de la production électrique mondiale, l'énergie hydraulique 16,2%, le nucléaire 13,4% et les énergies renouvelables 3,3%. Au sein du thermique, l'énergie la plus utilisée est le charbon (61%), suivi par le gaz naturel (31%) et le fioul (8%) [4].

Les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques, l'OCDE<sup>1</sup>, produisent 52 % de l'électricité mondiale contre 18,6 % en Chine, 9,6% dans le reste de l'Asie, 8% dans les pays d'Europe hors OCDE et l'Eurasie, 5% en Amérique latine, 3,1% au Moyen-Orient et 3,1% en Afrique [3,4].

La carte en Figure 1-3, éditée dans l'International Energy Annual montre la répartition de la production des différentes sources d'électricité à l'échelle internationale [19].

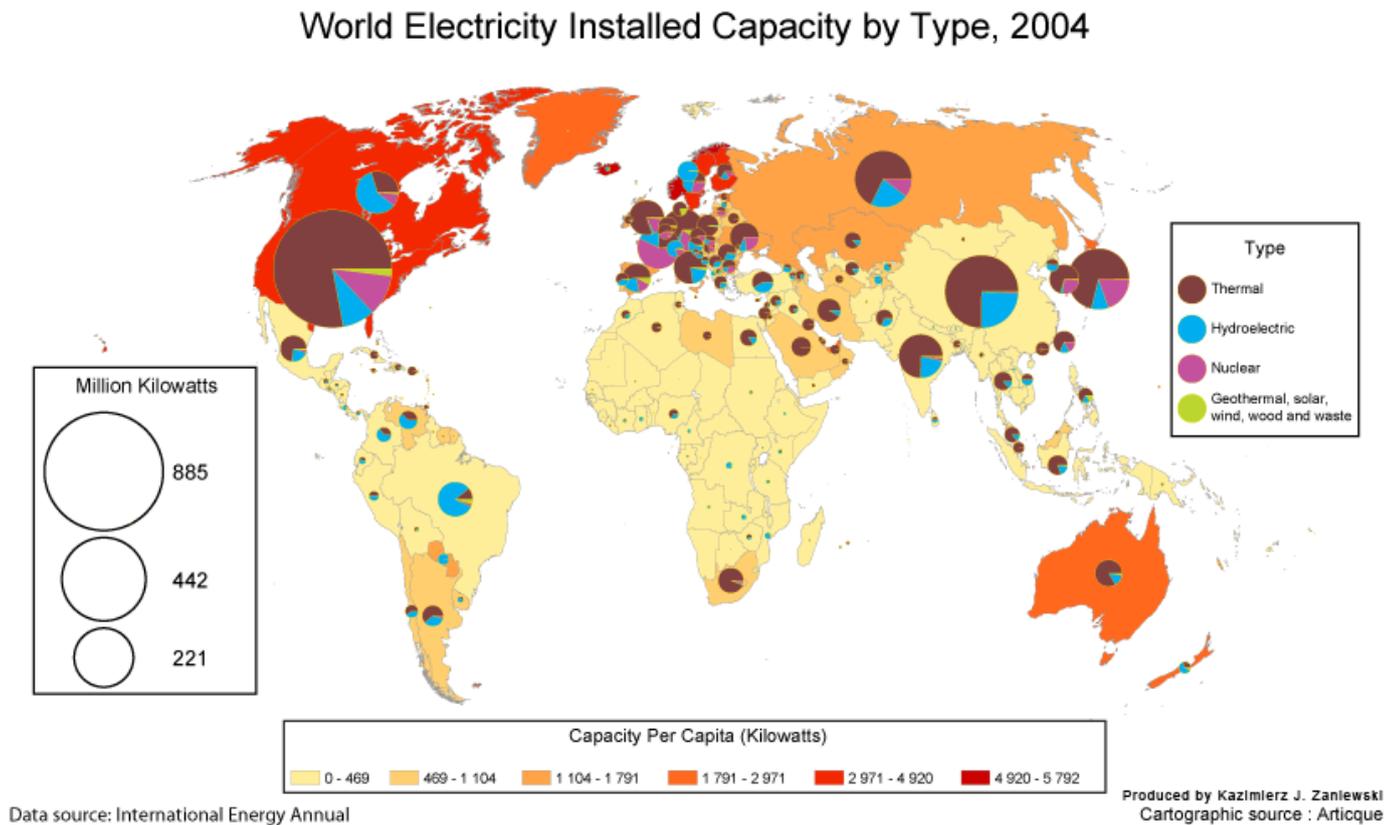
## 1.6. La consommation d'électricité au niveau international

La consommation électrique dans le monde est légèrement supérieure à 20 000 TWh. Mais l'électricité ne représente que 17,2% de la consommation totale d'énergie dans le monde, loin derrière le pétrole qui représente 41,6%. Cette consommation d'électricité est en forte augmentation. Elle s'est vue multiplier par 3 entre 1973 et 2008, notamment pour répondre aux demandes des pays émergents. Selon l'Agence internationale de l'énergie, la consommation d'électricité devrait augmenter de 75% entre 2007 (19 756 TWh) et 2030 (34 292 TWh). Ce qui représente une croissance moyenne de la consommation d'électricité de

---

<sup>1</sup>. L'OCDE compte 34 pays membres à travers le monde, de l'Amérique du Nord et du Sud à l'Europe et l'Asie-Pacifique, en font partie beaucoup des pays les plus avancés, mais aussi des pays émergents comme le Mexique, le Chili et la Turquie.

2,4% par an. Les pays émergents consommeraient 80% de cette électricité supplémentaire [11,20].



**Figure 1-3 - Carte de la répartition mondiale des différentes installations électriques [19].**

Aujourd'hui, 60% de l'électricité mondiale sont consommés par les Etats-Unis, l'Union Européenne, la Chine, et la Russie. Il existe une forte inégalité de consommation d'énergie par habitant comme la montre la carte en Figure 1-4. Elle varie entre 7,9 tep par an pour les Etats-Unis et 0,43 tep par an pour l'Afrique. En 2004, la consommation annuelle d'électricité par habitant est d'environ 8 000 kWh pour les pays de l'OCDE et 450 kWh pour l'Inde [21].

Les secteurs qui consomment le plus d'électricité sont, dans l'ordre, l'industrie (7 008 009 GWh, soit 40% de l'électricité consommée), le logement (4 602 435 GWh), le

secteur commercial et les services publics (3 933 803 GWh), l'agriculture et l'exploitation forestière (420 919 GWh), le transport (268 862 GWh) et la pêche (4 225 GWh) [3,21].

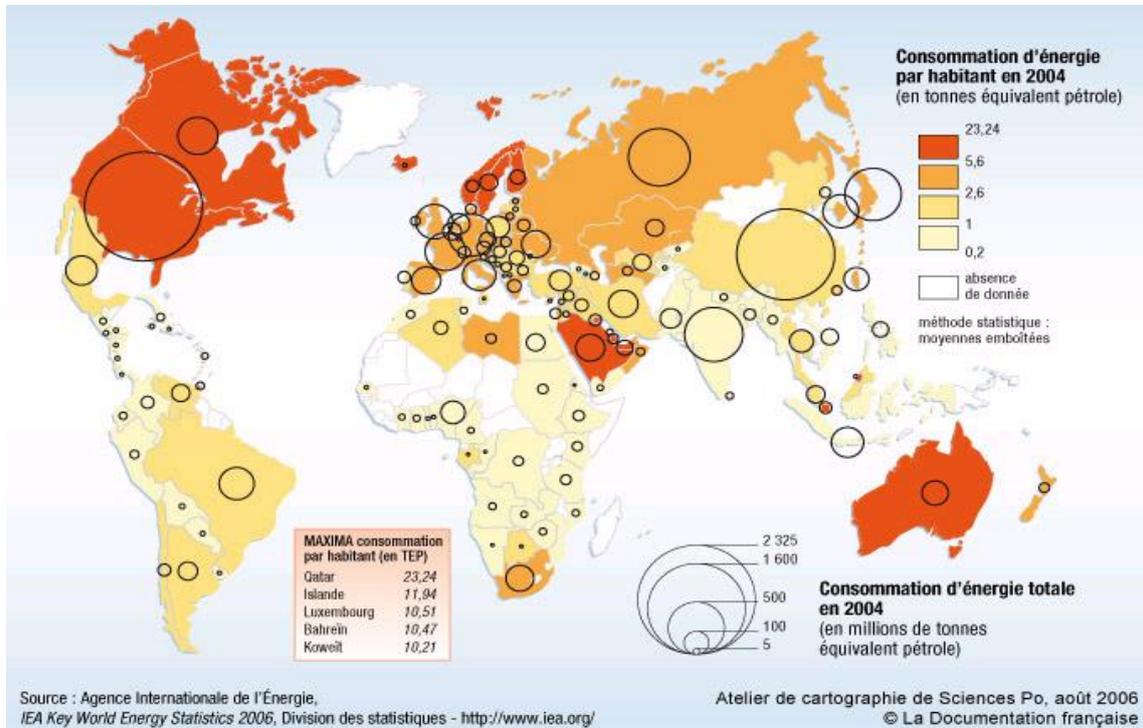


Figure 1-4 - Carte de la consommation d'énergie en 2004.

## 1.7. Le lien entre énergie et environnement

### 1.7.1. Les gaz à effet de serre

Les énergies fossiles sont la principale source de production de gaz à effet de serre. De plus, le dioxyde de carbone est l'un des principaux responsables des pollutions acides. Ayant une durée de vie dans l'atmosphère de plusieurs siècles, il possède un impact environnemental conséquent sur le long terme. Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> n'est pas le seul gaz à effet de serre généré par les énergies fossiles. Le méthane, produit lors de l'exploitation des gisements de gaz naturel et des mines de charbon, représente le second acteur majeur dans ce phénomène [22]. Ce sont les augmentations des émissions de gaz à effet de serre à l'échelle de la planète qui

sont la principale cause du réchauffement de l'atmosphère entraînant des changements climatiques profonds dans les prochaines décennies.

En 2004, les émissions mondiales de gaz carbonique liées aux activités énergétiques étaient de 24,6 milliards de tonnes, dont 51% en provenance des pays de l'OCDE. Le graphique en Figure 1-5 montre cette évolution [23].

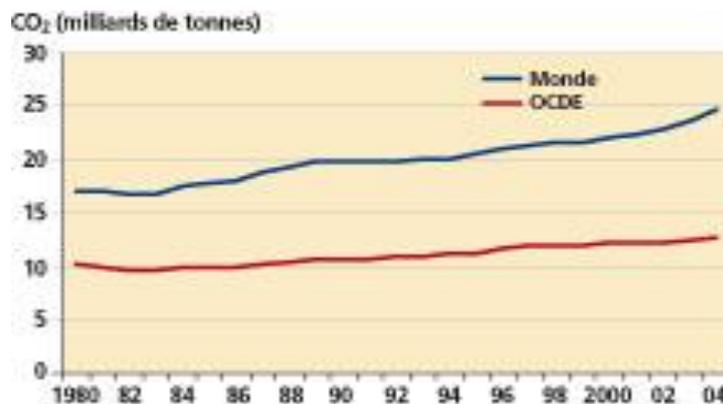


Figure 1-5 - Emission de CO<sub>2</sub> dans le monde en 2004 [23].

Les émissions de CO<sub>2</sub> de l'Union Européenne ont augmenté entre 1990 et 2004 de 3,6 à 3,8 milliards de tonnes. En comparaison les Etats-Unis se voient attribuer une augmentation de 4,8 à 5,7 milliards de tonnes sur la même période. Le diagramme en Figure 1-6 représente la part des émissions de gaz à effet de serre pour différents pays en 2010 [24].

Afin de lutter contre le réchauffement climatique, le protocole de Kyoto a été signé en 1997 pour fixer des objectifs chiffrés de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Il imposait aux pays membres de réduire de 5,2 % en moyenne leurs émissions sur la période de 2008-2012, par rapport au niveau de 1990. Le protocole n'est entré en vigueur qu'en 2005, la condition pour que ce protocole soit appliqué était qu'un nombre suffisant de pays (au moins 55 pays, dont 55 % de pays industrialisés et en développement) aient déposé leur ratification [25]. Aujourd'hui, la 21<sup>e</sup> conférence des parties à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (COP21) a débouché sur un accord universel imposant une

réduction des émissions mondiales de gaz à effet de serre de 40 à 70 % d'ici 2050 par rapport aux niveaux de 2010.

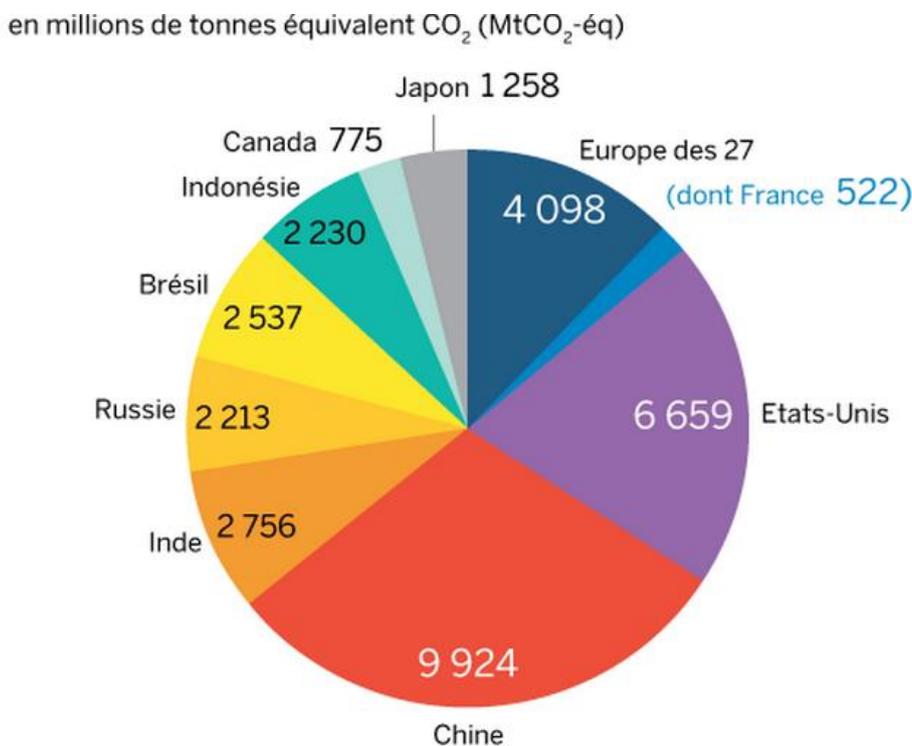


Figure 1-6 - Diagramme de la répartition des émissions de CO<sub>2</sub> en 2010 [24].

### 1.7.2. *Les déchets radioactifs*

La quantité de déchets nucléaires dans le monde est nettement moins importante que celle des autres types de déchets (un peu plus de 1kg par habitant et par an, contre 800kg de déchets industriels et 2 200kg de déchets ménagers par habitant et par an [15]). Cependant, leur nature dangereuse a conduit à une prise de conscience importante de l'industrie nucléaire sur le devenir de ces déchets nucléaires.

En France, les déchets provenant du nucléaire sont traités et recyclés. Cette stratégie permet d'extraire des combustibles usés environ 96% de matières énergétiques réutilisables, dont 95% d'uranium et 1% de plutonium. Les 4% de déchets restants, composés de produits de fission et d'actinides mineurs, sont confinés et entreposés afin de limiter l'impact sur

l'environnement [15,26]. Par ailleurs, 90% des déchets radioactifs possèdent une radioactivité moyenne voire faible et ont des périodes de vie de moins de 300 ans (période après laquelle l'élément devient inoffensif). Des centres de stockage de surface ont été mis en place par l'*Andra* (agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) pour gérer ces déchets. Pour les 10% restants, responsables de 95% de la radio-toxicité totale, et constitués notamment des déchets issus du traitement du combustible usé, le choix d'un mode de gestion industrielle pérenne n'a pas encore été arrêté [27].

Le développement des énergies renouvelables et de l'énergie nucléaire conjugué à l'abandon progressif des énergies fossiles permettra de diminuer l'impact environnemental de la production électrique.

## 2. L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur

### 2.1. L'histoire de l'hydrogène

Lorsque l'on parle d'hydrogène, de nombreux scientifiques aiment à citer Jules Verne et à prôner sa vision futuriste de moteur à hydrogène. Dans son œuvre *L'île mystérieuse*, l'auteur écrit en parlant de l'eau : "*L'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable.*" Aujourd'hui la fiction devient réalité.

L'hydrogène est le plus léger des éléments présents dans la classification périodique de Mendeleïev. Son noyau n'est composé que d'un unique proton et son atome compte un électron [28]. L'hydrogène est également le plus vieux de tous les éléments. Aux premiers instants de l'Univers, les noyaux d'hydrogène ont fusionné dans les étoiles pour donner naissance à des noyaux plus lourds.

En 1766, la molécule de dihydrogène est découverte par le britannique Henry Cavendish en isolant une substance gazeuse qui, en brûlant dans l'air donne de l'eau. Cet « air inflammable » est rebaptisé « hydrogène » par le chimiste français Antoine-Laurent Lavoisier en 1781. Suite à cela, la composition de la molécule d'eau, un atome d'oxygène pour deux d'hydrogène, est révélée par le français Louis-Joseph Gay-Lussac et l'Allemand Alexander von Humbolt en 1804. Quelques années plus tard, en 1839, William R. Grove découvre un procédé utilisant le dihydrogène capable de produire simultanément de l'électricité, de la chaleur et de l'eau : la pile à combustible. On retrouve dès les années 60 ces piles à combustible dans les véhicules spatiaux de la Nasa tels que les capsules Apollo et Gemini [29]. Une frise retraçant les grands événements relatifs à l'hydrogène est représentée en Figure 1-7.



Figure 1-7 - Frise chronologique de l'histoire de l'hydrogène.

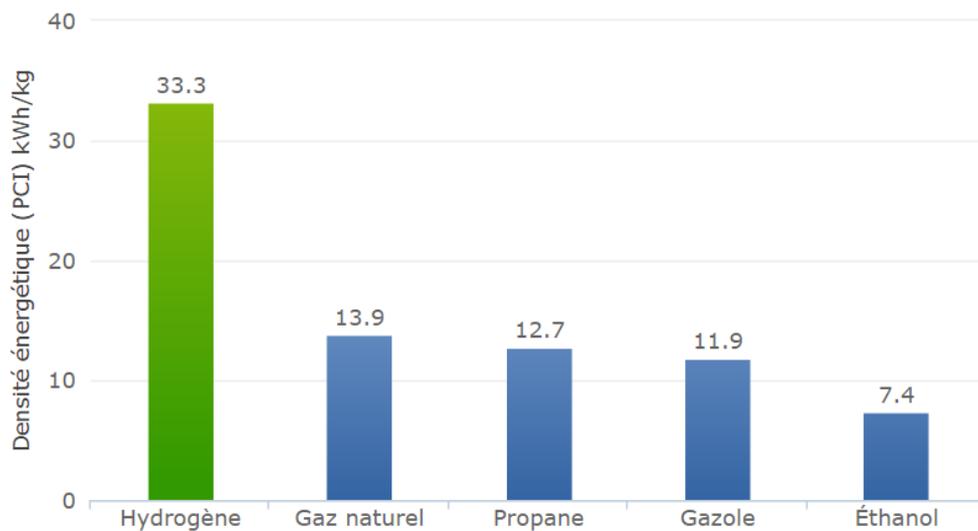
L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers. Il représente à lui seul 92% des atomes, ce qui équivaut à 75% de la masse de l'Univers. Sur terre, en revanche, l'hydrogène n'apparaît qu'à 0.22% dans la croûte terrestre contre 47% pour l'oxygène et 27% de silicium. Il en est de même pour l'atmosphère terrestre où, cet élément sous forme de dihydrogène, constitue en volume 0.55ppm des gaz atmosphériques. Enfin, l'hydrogène représente 63% des atomes constituant le corps humain [29,30].

Une des propriétés intéressantes de l'hydrogène est que sa combustion avec le dioxygène ne produit que de l'eau selon l'équation 1.1.



**Équation 1-1 - Combustion de l'hydrogène.**

Outre le fait que le dihydrogène soit inodore, incolore et non corrosif, il est également très énergétique. En effet, comme le montre le graphique en Figure 1-8, l'hydrogène présente la plus haute densité énergétique par kilogramme comparé à d'autres combustibles, en particulier le gaz naturel [31]. Autre exemple plus concret, 1kg d'hydrogène libère lors de sa combustion près de 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence, soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg.



**Figure 1-8 - Densité massique énergétique de différents vecteurs [31].**

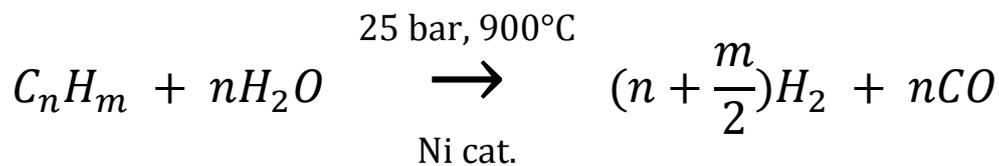
En revanche, dans les conditions de température et de pression ambiantes, l'hydrogène possède une masse volumique très faible, ce qui lui fait occuper à masse égale, un volume bien plus grand que l'essence [28]. L'un des enjeux principaux liés à l'utilisation de l'hydrogène réside donc dans son stockage.

## 2.2. Comment l'hydrogène est-il produit ?

Le dihydrogène est un vecteur énergétique car il doit être produit avant d'être consommé. La production mondiale est de 30 millions de tonnes par an (la moitié de cette production sert principalement à la formation de  $\text{NH}_3$  [29]). La source principale de l'hydrogène sur Terre est l'eau. Différentes techniques sont utilisées pour produire de l'hydrogène [29,32,33].

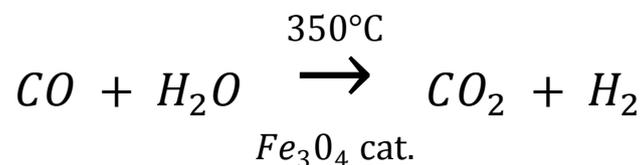
### 2.2.1. *Le reformage à la vapeur*

Méthode la plus répandue, il s'agit d'une réaction endothermique, c'est-à-dire nécessitant un apport de chaleur, entre un hydrocarbure et l'eau. Cette réaction est catalysée par du Nickel.



**Équation 1-2 - Réaction d'un hydrocarbure avec l'eau**

Le produit de réaction est un gaz, mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone appelé gaz de synthèse. Une seconde réaction a lieu afin d'augmenter la concentration en hydrogène. Cette réaction s'appelle réaction de conversion à l'eau.

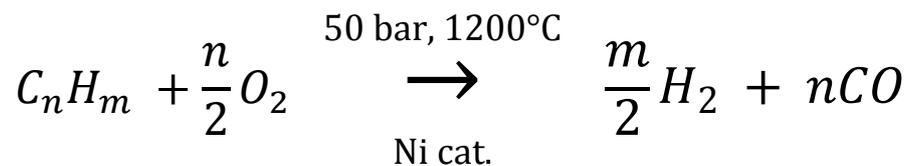


**Équation 1-3 - Réaction de conversion**

Cette étape de production est légèrement exothermique mais la chaleur dégagée n'est pas suffisante pour entretenir la réaction de reformage.

### 2.2.2. *L'oxydation partielle*

Cette seconde méthode de production d'hydrogène fait intervenir une réaction exothermique entre un hydrocarbure et l'oxygène



**Équation 1-4 - Réaction d'oxydation d'un hydrocarbure**

Comme pour le reformage à la vapeur, la conversion du gaz de synthèse est réalisée.

Si le taux de soufre de l'hydrocarbure est faible, la réaction peut se réaliser à plus faible température (850°C). Cette technique reste cependant beaucoup moins répandue que le reformage à la vapeur du fait de son coût important.

### 2.2.3. *Le reformage autotherme*

Il s'agit de la combinaison des deux précédentes techniques exposées. Le reformage est endothermique alors que l'oxydation est exothermique. Les deux procédés sont couplés avec un ajustement de la composition du mélange vapeur - oxygène pour obtenir une réaction auto-entretenu.

Bien que la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbure soit la plus exploitée (95% de la production d'hydrogène proviennent des hydrocarbures [29]), les rejets de gaz carbonique lors des réactions contribuent à l'effet de serre. D'autres méthodes de production doivent être mises en place dans un respect environnemental.

### 2.2.4. L'électrolyse de l'eau

Il existe une méthode plus propre pour produire du dihydrogène sans utiliser d'hydrocarbure mais en utilisant de l'eau comme matière première et un courant électrique. Cette méthode a été découverte vers la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle et a été industrialisée pour la première fois en 1900. Les premiers électrolyseurs performants ont vu le jour en 1939 et avaient une capacité de production de 10 000 Nm<sup>3</sup>/h. Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur est représenté en Figure 1-9.

Il existe différentes technologies d'électrolyseurs. L'électrolyseur alcalin dont la technique la plus répandue fait intervenir la potasse concentrée (KOH) comme électrolyte à 80-100°C et à des pressions proches de l'ambiante. L'électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) utilisant des membranes polymères conductrices de protons, autour de températures de 70-80°C. Ou encore l'électrolyseur haute température fonctionnant avec une membrane céramique conductrice d'ions O<sup>2-</sup> à des températures proches de 800°C [32,33].

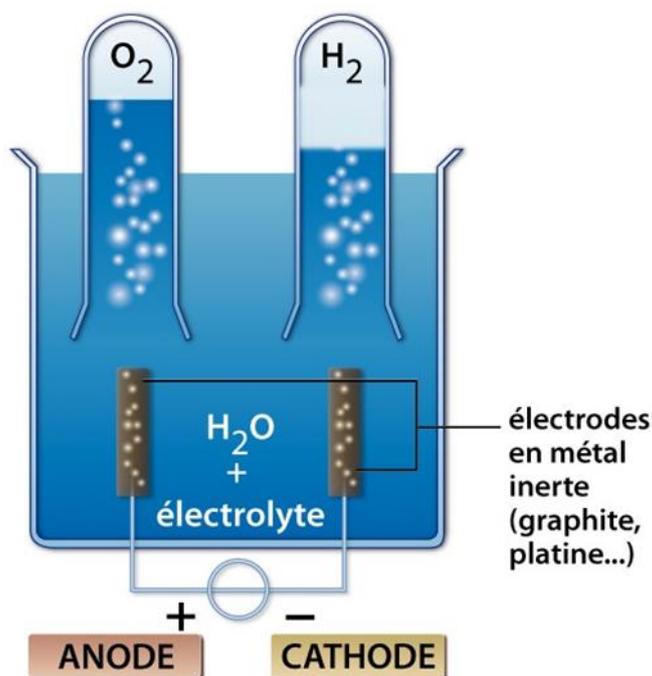


Figure 1-9 - Principe de fonctionnement d'un électrolyseur.

Avec un courant électrique provenant d'énergie renouvelable (solaire, éolienne, hydraulique, biomasse, etc.), l'hydrogène produit possède une empreinte carbone très faible.

### 2.3. Les différentes formes de stockage de l'hydrogène

Pour une autonomie de 400 km, une voiture équipée d'un moteur thermique a besoin de 24 kg d'essence. Avec une pile à combustible, il ne faudrait plus que 4 kg de dihydrogène. Comme mentionné précédemment, à condition ambiante l'hydrogène possède une masse volumique très faible ( $0.09 \text{ kg/m}^3$ ) ce qui implique des volumes de réservoir démesurés. En effet, pour ces 4 kg d'hydrogène, il faudrait un réservoir d'environ  $45 \text{ m}^3$  dans les conditions normales de température et de pression. Il est alors intéressant de chercher à augmenter la densité de l'hydrogène afin de le stocker dans des volumes de réservoirs convenables.

Le diagramme de phases de l'hydrogène présenté en Figure 1-10 permet de se rendre compte des problèmes liés au stockage de ce dernier.

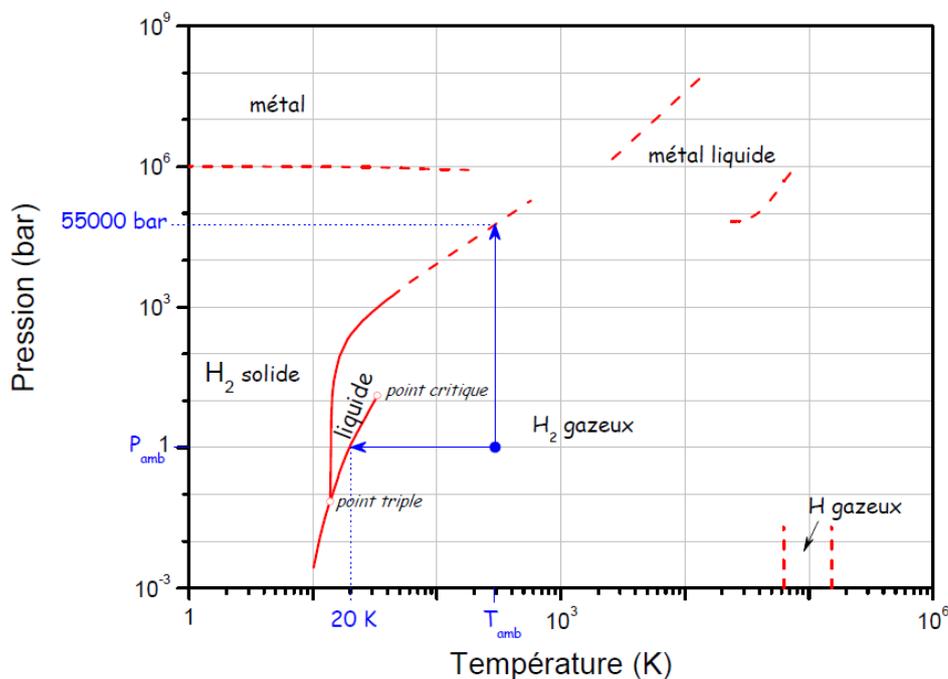


Figure 1-10 - Diagramme de phases de l'hydrogène [34].

### 2.3.1. *Le stockage sous pression*

La technique de stockage la plus développée à ce jour est la compression de l'hydrogène à haute pression (allant jusqu'à 700 bar). Les bonbonnes utilisées comme réservoirs sont principalement composées de matériaux composites à base de fibre de carbone [34].

Le principal défaut du stockage de l'hydrogène gazeux réside dans sa faible densité volumique énergétique. Ce désavantage vient contre balancer la forte densité massique énergétique que présente l'hydrogène. Le Tableau 1-2 regroupe les valeurs de densité énergétique de différents combustibles. Les dépenses énergétiques nécessaires pour la compression sont également très importantes, utilisant de 10 à 25 % du contenu énergétique du gaz [31,33].

<b>Combustible</b>	<b>Densité volumique énergétique (kWh/L)</b>	<b>Densité massique énergétique (kWh/kg)</b>
Hydrogène	2 (à 700 bar)	33
Gaz naturel	3 (à 200 bar)	14
Gazole	8	12

**Tableau 1-2 - Densités énergétiques pour différents combustibles [31].**

### 2.3.2. *Le Stockage sous forme liquide*

Une autre solution de stockage de l'hydrogène est la liquéfaction. Comme le montre le diagramme de phases de l'hydrogène de la Figure 1-10, le passage de l'état gazeux à l'état liquide nécessite des conditions extrêmes de température (-253°C sous 1 bar de pression). L'avantage de l'hydrogène sous forme liquide est qu'il présente une plus grande capacité volumique. En comparaison avec l'hydrogène comprimé à 700 bar qui présente une capacité

volumique de  $42 \text{ kg.m}^{-3}$ , l'hydrogène liquide possède une capacité massique de  $70 \text{ kg.m}^{-3}$  [32,33].

Cependant le stockage sous forme liquide de l'hydrogène nécessite un réservoir ayant une parfaite isolation thermique ce qui est très difficile et coûteux à mettre en œuvre. Ainsi, une faible quantité d'hydrogène s'évapore constamment augmentant la pression au sein du réservoir. Pour éviter tout risque d'explosion, l'hydrogène doit alors être ventilé par une soupape, induisant une perte non négligeable au cours du temps.

Enfin, l'énergie requise pour liquéfier l'hydrogène consomme environ 30% du contenu énergétique du gaz. Cette forme de stockage est utilisée pour des applications très particulières comme la propulsion spatiale.

### 2.3.3. *Le stockage sous forme solide*

Contrairement à ce que son nom indique, le stockage solide de l'hydrogène ne fait pas intervenir la forme solide de ce dernier. L'hydrogène apparaît comme un « invité » chez un « hôte » qui, lui, est sous forme solide. Deux méthodes se distinguent, la physisorption et la chimisorption [32,33].

#### **a. La physisorption**

Certains matériaux carbonés poreux offrent une surface spécifique (surface par gramme de matériau) élevée. Les molécules de dihydrogène peuvent venir se coller en surface, ce qui constitue le phénomène d'adsorption. La liaison H-H n'est pas dissociée lors de cette réaction. Les matériaux organo-métalliques nanoporeux (MOF) se présentent également comme acteurs potentiels à la physisorption. Leur faible masse leur permet d'obtenir des capacités massiques élevées. L'inconvénient majeur de ce type de stockage est sa température faible de fonctionnement, de l'ordre de  $-196^\circ\text{C}$  sous pression ambiante, afin de permettre aux liaisons de type Van der Waals de tenir face à l'agitation thermique du gaz. De nombreuses études sur ce sujet sont actuellement en cours.

## **b. La chimisorption**

L'hydrogène peut également être stocké dans un matériau solide en étant absorbé. La liaison covalente H-H de la molécule de dihydrogène est alors cassée et les atomes d'hydrogène vont former une nouvelle liaison avec la structure du matériau.

Cette liaison peut être ionique comme dans le composé LiH ou  $\text{Li}^+ \text{H}^-$  mais ce type de composé n'est réversible que dans des conditions poussées. Par exemple, la pression d'absorption du  $\text{LiBH}_4$  est supérieure à 150 bar à plus de 680°C et la désorption n'a lieu, à pression atmosphérique, qu'à une température supérieure à 300°C. Enfin ce matériau est également très réactif avec l'eau ce qui pose des questions en terme de sécurité [33].

Un dérivé des hydrures ioniques est l'hydrure complexe. L'hydrogène va se complexer avec un métal. C'est le cas pour le composé  $\text{LiAlH}_4$  ou  $\text{Li}^+ (\text{AlH}_4)^-$ . Ces matériaux atteignent des capacités massiques et volumiques importantes. Toutefois, les problèmes de réversibilité et de réactivité à l'eau des hydrures ioniques se retrouvent ici également.

Enfin, l'hydrogène peut également être stocké en étant absorbé sous forme d'hydrure métallique. Les atomes d'hydrogènes s'insèrent réversiblement dans les sites interstitiels d'une matrice métallique. Cette méthode présente l'avantage de fonctionner dans des conditions de température et de pression proche de l'ambient et d'apporter des capacités volumiques importantes.

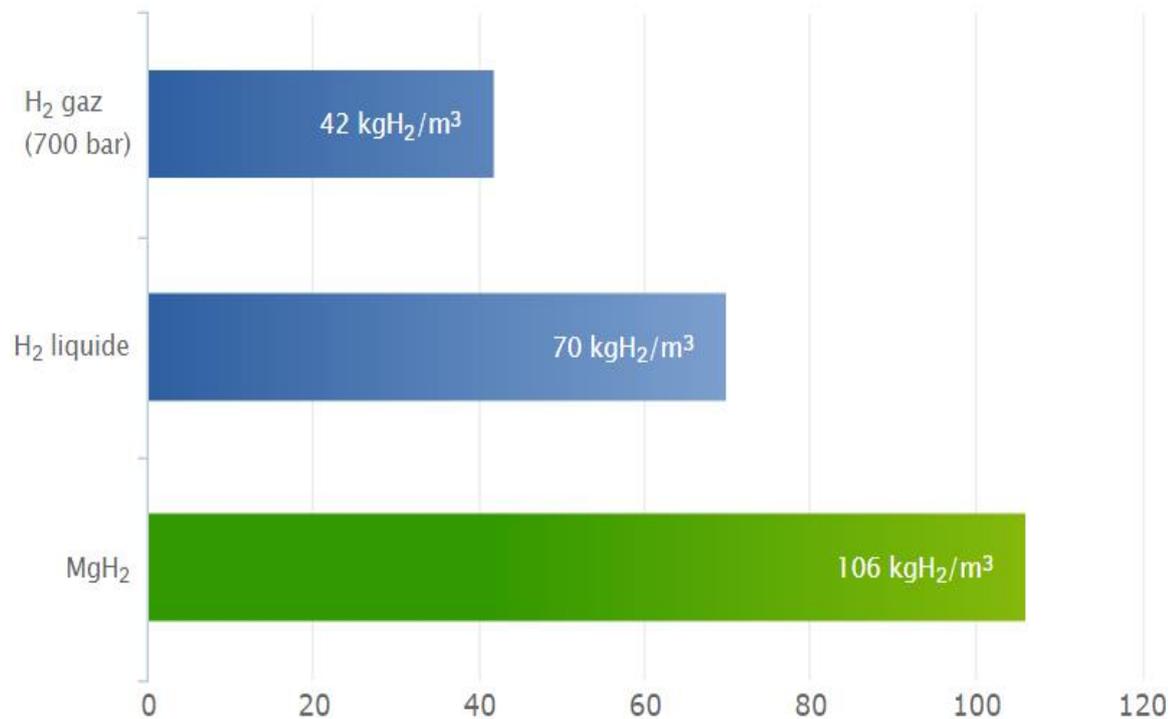
Les travaux de cette thèse portent sur cette dernière technique de stockage.

### **2.3.4. Comparaison des différentes techniques de stockage.**

L'hydrogène est un gaz extrêmement léger et inflammable. Les consignes de sécurité mises en place par les différents pays sont très strictes. Les infrastructures de stockage d'hydrogène sous forme comprimé et liquéfié sont de moins en moins acceptées dans les environnements urbains.

D'autre part, comme le montrent les graphiques en Figure 1-11 et Figure 1-12, le stockage solide sous forme d'hydrure métallique offre une capacité volumique beaucoup plus élevée que le gaz comprimé ou liquide permettant de stocker plus d'hydrogène pour un volume équivalent.

Cependant le coût d'un réservoir utilisant les hydrures métalliques reste très élevé dû au prix de vente des matériaux mis en œuvre. Un compromis entre performances et coût est alors à trouver [35].



**Figure 1-11 - Capacité volumique des différentes techniques de stockage de l'hydrogène [31].**

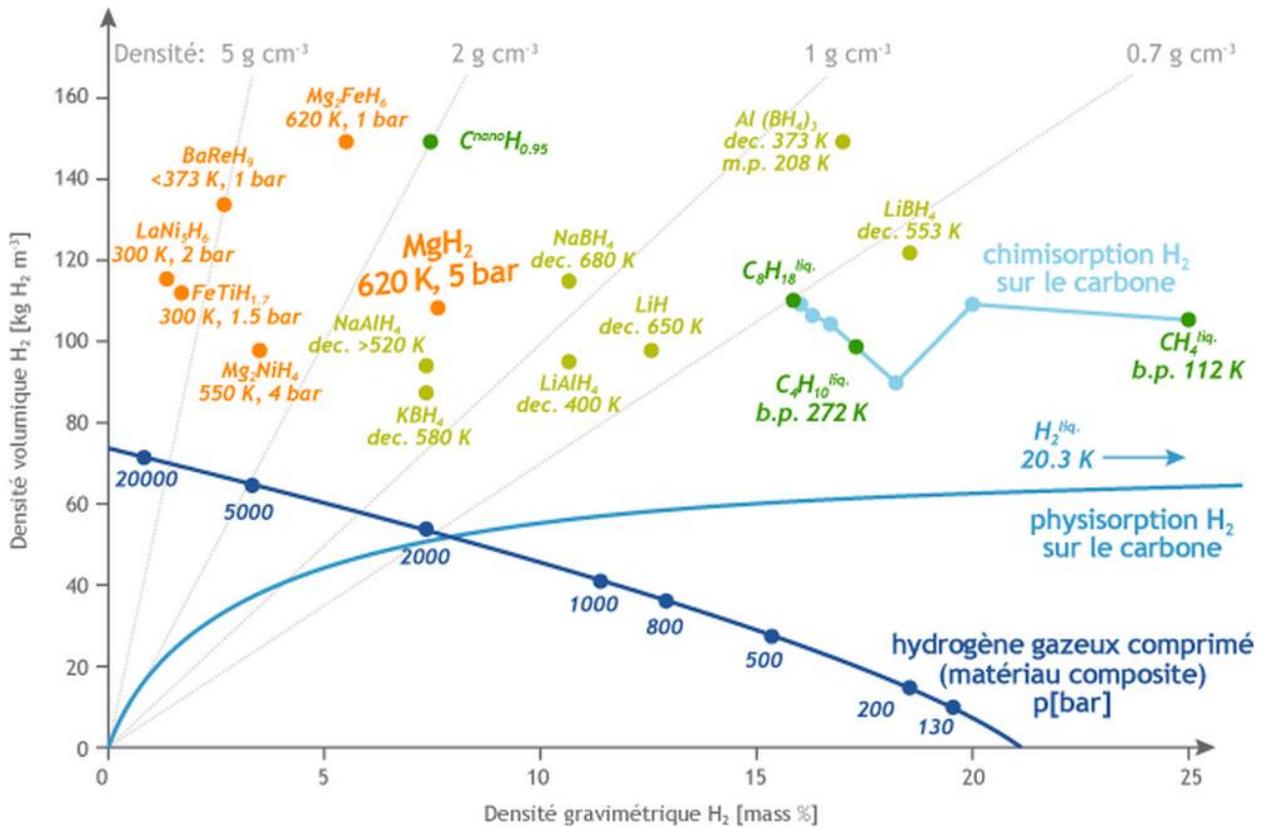


Figure 1-12 - Représentation des densités pour différentes techniques de stockage [31].

## 2.4. Vers quelles applications tend l'utilisation de l'hydrogène ?

L'hydrogène peut être utilisé pour produire différents types d'énergie. L'énergie thermique qui implique la combustion de l'hydrogène dans une chaudière est la plus aisée à obtenir.

L'énergie chimique de l'hydrogène peut également servir à produire de l'énergie électrique grâce à une pile à combustible. La Figure 1-13 représente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible [36].

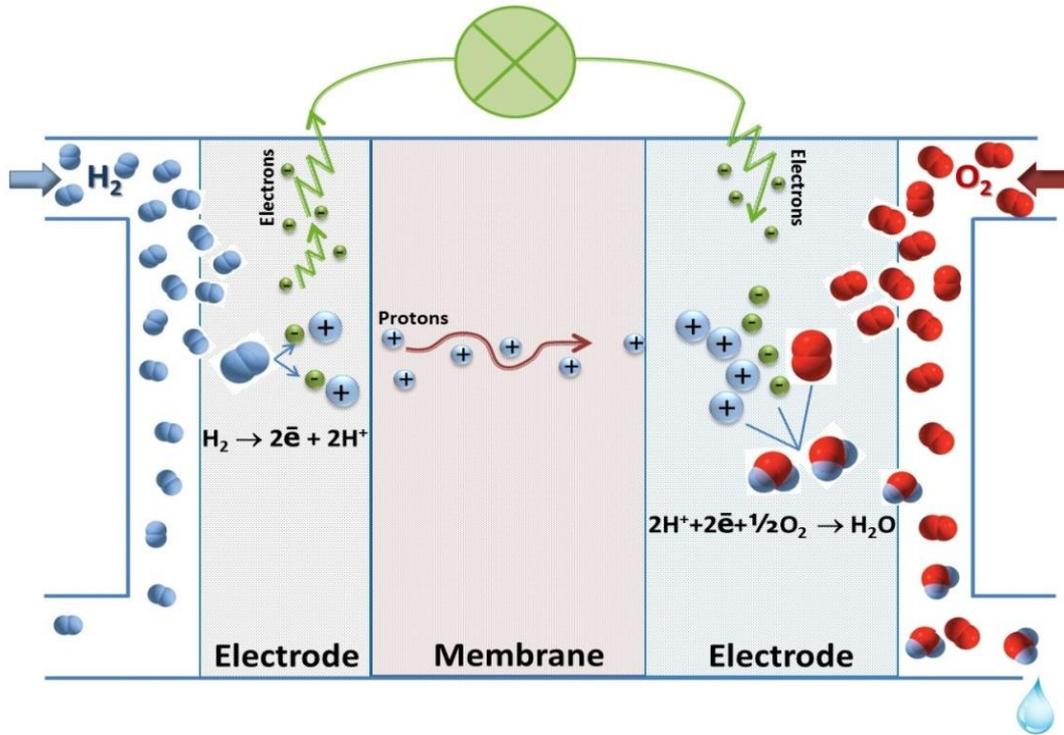


Figure 1-13 - Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [36].

De l'électricité et de la chaleur sont produites simultanément par recombinaison électrochimique de l'oxygène avec l'hydrogène. Le seul produit de réaction étant de l'eau. Plusieurs types de pile à combustible sont à distinguer en fonction de la nature de leur électrolyte. Les deux technologies les plus prometteuses sont les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et les piles à oxydes solides (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) à membranes échangeuses d'anions. Leurs applications sont complémentaires et leurs contraintes très différentes [32,36].

De l'énergie mécanique peut ainsi être produite indirectement, soit par la combustion directe de l'hydrogène dans un moteur thermique ou dans une turbine, soit par l'utilisation de l'électricité produite avec une pile à combustible dans un moteur électrique. Le rendement de cette seconde méthode est beaucoup plus efficace pour la production d'énergie mécanique.

### 3. L'hydrogène stocké sous forme d'hydrures métalliques

#### 3.1. Les mécanismes de sorption

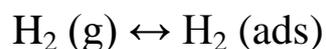
Certains métaux, lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère d'hydrogène gazeux, ont la particularité de réagir de façon spontanée avec ce dernier et de former de nouveaux composés hydrures métalliques. L'atome d'hydrogène vient s'insérer dans la structure métallique partageant son électron au nuage électronique du sous-réseau métallique. La liaison intervenant entre le proton et le métal n'est ni ionique ni covalente, impliquant ainsi la conservation du caractère métallique du composé formé.

La réaction globale de ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur (exothermique) et s'écrit sous la forme suivante :



Le mécanisme d'absorption peut être décrit en plusieurs étapes [37]:

1/ Les molécules de dihydrogène constituant le ciel gazeux vont venir s'adsorber (ads) à la surface du composé métallique :



2/ Les molécules de dihydrogène vont ensuite se dissocier en deux atomes d'hydrogènes adsorbés :



3/ Lorsque la pression en hydrogène est suffisante, une très faible quantité d'hydrogène vient s'insérer dans les sites interstitiels du composé et devenir absorbée (abs) :



4/ Vient ensuite la diffusion de l'hydrogène des sites surfaciques vers les sites profonds.

5/ Lorsque la solution solide ainsi formée sature en hydrogène, la structure métallique va se réorganiser pour laisser plus d'espace aux protons et le premier cristal d'une phase riche en hydrogène, appelé hydrure apparaît.

6/ S'en suit alors la croissance de cette phase avec l'ajout d'hydrogène.

Ce mécanisme s'accompagne d'un accroissement du volume de maille ( $\Delta V/V$ ) de 15 à 30% selon l'hydrure observé. Cette forte expansion, hétérogène car non instantanément uniforme à l'intérieur des grains de matériau, entraîne la pulvérisation sous forme de poudre du composé massif, appelée décrépitation.

Par convention, la phase pauvre en hydrogène d'une solution solide est appelée  $\alpha$ . La composition la plus riche de cette phase est appelée  $\alpha_{\text{max}}$ . La phase riche en hydrogène est nommée  $\beta$  et sa composition la plus pauvre en hydrogène est notée  $\beta_{\text{min}}$ . S'il existe des phases hydrures supplémentaires les lettres  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc. sont utilisées.

Plusieurs notions importantes sont à définir. Un matériau absorbant de l'hydrogène se caractérise par sa pression d'équilibre à une température donnée. Cette pression correspond à l'insertion de l'hydrogène dans la matrice. La capacité maximale d'absorption en hydrogène du matériau équivaut à la quantité limite d'hydrogène que peut stocker le composé. Cette capacité est rarement conservée lors d'un cyclage (alternance d'absorption et de désorption de l'hydrogène), la réversibilité est alors définie comme la quantité d'hydrogène que peut emmagasiner et restituer le matériau. Dernière définition, la cinétique est la durée de remplissage en hydrogène du composé.

### 3.2. Leurs propriétés structurales

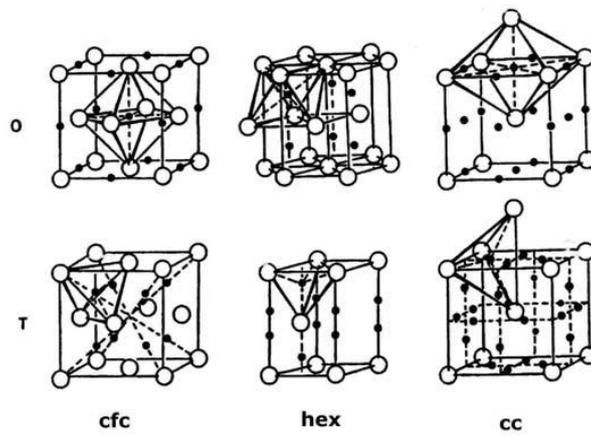
Les hydrures métalliques sont formés par le remplissage des sites interstitiels de la maille métallique par les atomes d'hydrogène. En règle générale, la quantité maximale d'hydrogène absorbée est comprise entre un à deux atomes d'hydrogène par atome métallique. Le nombre de sites interstitiels disponibles dans la maille est souvent plus grand que le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé. Les sites octaédriques et tétraédriques du réseau cristallin sont les sites principalement occupés par l'hydrogène.

La capacité d'absorption maximale d'hydrogène dépend donc du nombre, de la taille et de la répartition de ces sites interstitiels. Deux paramètres limitants régissent cette absorption.

Le transfert de charge de l'électron de l'atome d'hydrogène vers le réseau métallique laisse le noyau d'hydrogène chargé positivement et implique une interaction répulsive de type coulombienne entre deux protons. Le premier paramètre électronique proposé par Switendick impose une distance minimale entre les atomes d'hydrogène dans la maille métallique sous laquelle l'interaction répulsive est la plus forte [38]. Cette distance internucléaire entre hydrogène-hydrogène vaut environ 2,1 Å.

Le second paramètre prend en compte la géométrie des sites interstitiels. Lundin a montré que la taille des sites interstitiels influe directement sur la stabilité des hydrures [39]. Les travaux de Westlake ont permis de déterminer que le rayon minimal d'un site interstitiel pouvant accueillir un atome d'hydrogène est d'environ 0,40 Å [40–42].

La Figure 1-14 suivante représente les sites octaédriques et tétraédriques de quelques structures types [43]. Enfin, le Tableau 1-3 rassemble la taille et le nombre de sites interstitiels par atome métallique.



**Figure 1-14 - Sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans les structures cubique à faces centrées (cfc), hexagonale (hex) et cubique centrée (cc) [43].**

Structure	Cubique face centrée		Hexagonale		Cubique centrée	
	O	T	O	T	O	T
Site géométrique	O	T	O	T	O	T
Nombre de site par atome métallique	1	2	1	2	3	6
Taille	0,414 r	0,225 r	0,414 r	0,225 r	0,155 r	0,291 r

**Tableau 1-3 - Nombre et taille de sites interstitiels dans différentes structures métalliques. Avec r, le rayon atomique.**

Selon le type d'applications recherchées, il est possible de faire varier les propriétés des hydrures formés, notamment au niveau du plateau d'équilibre d'absorption, de la cinétique ou encore de la capacité d'absorption maximale. Des substitutions d'éléments de rayons atomiques différents dans la maille métallique d'un hydrure donné vont entraîner des modifications du paramètre de maille du composé et donc de la taille des sites interstitiels. Comme mentionné précédemment avec le paramètre de Westlake, si les sites interstitiels ont une taille trop petite, l'absorption maximale de l'hydrogène dans le matériau diminuera. Il est important de connaître le diagramme de phase du système étudié. En effet la nature et la

quantité de l'élément substituant peuvent entraîner des changements de la nature cristalline ou encore la formation d'une phase non recherchée et souvent inerte vis à vis de l'hydrogène.

La chaleur de formation de composés intermétalliques peut être calculée à partir de postulats thermodynamiques et ainsi la prédiction des enthalpies de formation d'hydrure de métaux purs et de composés intermétalliques est alors possible selon l'équation 3.1 [44,45].

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n)$$

**Équation 1-5 - Equation de l'enthalpie d'un hydrure métallique**

Cette équation implique une règle appelée règle de stabilité inversée expliquant que plus un composé intermétallique est instable, plus son hydrure sera stable [46]. En effet, une augmentation de l'enthalpie de formation du composé intermétallique implique une diminution de l'enthalpie de formation de l'hydrure associé.

Il est également possible de réaliser une corrélation entre la pression de plateau d'équilibre et le volume de la maille métallique. Il a été observé qu'une relation linéaire existait pour un système donné. Un exemple de ce phénomène appliqué au composé  $LaNi_5$  est représenté en Figure 1-15 [47].

La loi de Vegard établit que le paramètre de maille varie linéairement avec la taille et la proportion de chaque atome dont est constitué le composé. La substitution d'un élément par un élément d'atome de rayon atomique plus grand provoque une augmentation du paramètre de maille, soit une augmentation du volume de maille ce qui aura pour effet de faciliter l'insertion de l'hydrogène dans les sites interstitiels [48]. Il en résulte par conséquent la diminution de la pression du plateau d'équilibre d'absorption.

Il existe cependant des contre-exemples à cette observation. Dans le cas du  $LaNi_{5-x}M_x$ , l'augmentation du taux de substitution du Nickel par du Platine ou du Palladium augmente non seulement le volume de maille mais également la pression d'équilibre du plateau d'absorption contrairement à ce qui pouvait être attendu [49,50].

L'ajout ou l'augmentation de la concentration d'un constituant dans la maille peut également agir, selon sa nature, sur d'autres paramètres tels que la cinétique de réaction, la tenue en cyclage ou encore la résistance à la corrosion. Ainsi, l'aluminium est reconnu pour augmenter la résistance à la corrosion d'un alliage tout en lui faisant diminuer de façon significative sa capacité d'absorption [51,52]. Le nickel quant à lui améliore la dissociation de l'hydrogène et donc la cinétique d'hydrogénation. Ceci n'est pas vrai pour tous les composés. Pour l'exemple du composé  $\text{LaNi}_5$ , la substitution du nickel par le manganèse n'affecte pas la capacité mais diminue sa durée de vie [52]. Le choix de la nature du substituant est donc réalisé selon les propriétés recherchées pour un hydrure donné.

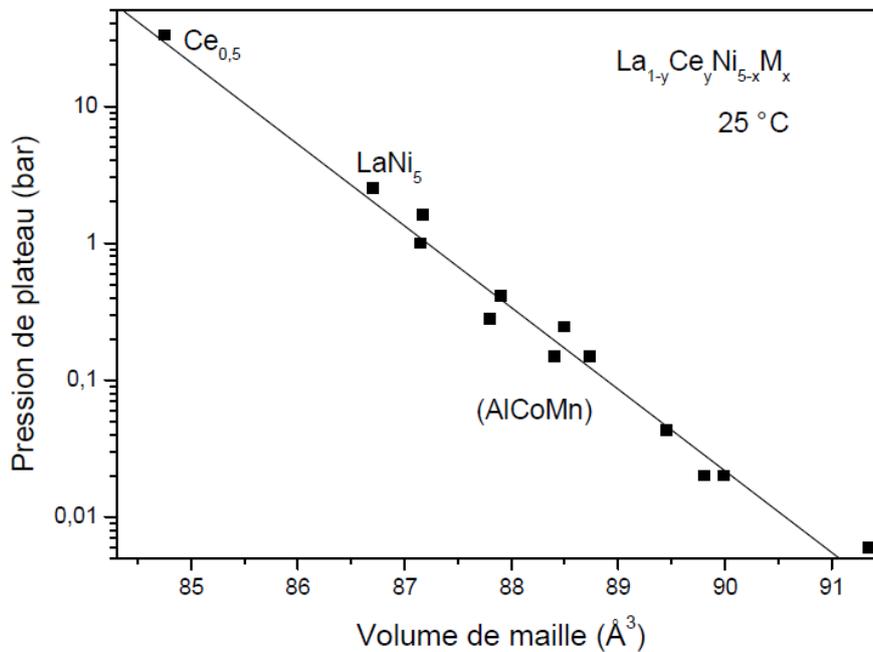


Figure 1-15 - Evolution de la pression de plateau en fonction du volume de maille pour des composés  $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Ni}_{5-x}\text{M}_x$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}$  [47].

### 3.3. Leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques

#### 3.3.1. Règle des phases de Gibbs

##### a. Variance du système

Le comportement thermodynamique de la formation des hydrures peut être décrit par la règle des phases de Gibbs. Dans un cas idéal, la variance du système s'écrit :

$$v = n - r + f - \Phi$$

avec :

- $v$  la variance
- $n$  le nombre d'espèces chimiques en présence
- $r$  le nombre de relations indépendantes entre les espèces
- $f$  le nombre de facteurs influençant l'équilibre
- $\Phi$  le nombre de phases

Cette loi traduit le nombre de paramètres intensifs (fraction molaire, pression partielle, température ou encore pression) pouvant être modifiés de façon indépendante les uns des autres sans modifier l'équilibre, soit sans modification du nombre de phases.

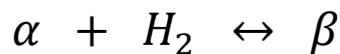
Comme vu dans la section 3.1, l'absorption de l'hydrogène dans un composé métallique se déroule en plusieurs temps.

La solution solide  $\alpha$ , pauvre en hydrogène, est constituée de deux espèces chimiques distinctes, le composé métallique et l'hydrogène, présent sous la forme de deux phases différentes, solide et gaz. Aussi, il n'existe pas de relation d'équilibre liant ces phases. Seules la pression et la température interviennent sur l'équilibre. Ainsi la variance s'écrit alors:

$$\nu = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$$

Ce qui traduit que seuls deux paramètres intensifs sur trois (pression, température, concentration en hydrogène) peuvent varier librement. En conséquence, à température constante, la pression varie en fonction de la concentration en hydrogène.

Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase métallique est atteinte, une augmentation de la pression d'hydrogène va entraîner la formation d'une nouvelle phase riche en hydrogène  $\beta$  dont l'équation s'écrit :



Trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et gaz) coexistent, trois espèces constituent le système, et la constante d'équilibre de réaction permet de relier les espèces chimiques entre elles. La variance devient donc :

$$\nu = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$$

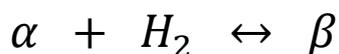
De ce fait, la réaction ne peut avoir lieu, à température constante, qu'à une pression donnée qui reste inchangée jusqu'à disparition complète de la phase  $\alpha$ . Cette pression est appelée pression d'équilibre de l'hydrure.

Enfin, l'augmentation de la pression, à même température, va enrichir la phase  $\beta$  en hydrogène jusqu'à saturation de la maille.

### **b. Isotherme pression composition**

Dans un cas idéal, les propriétés thermodynamiques d'un système absorbant l'hydrogène sont déterminées par le tracé des courbes isothermes pression - composition. L'alliage métallique est placé dans une atmosphère d'hydrogène et la pression d'équilibre de l'hydrogène est mesurée en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée à température constante.

Comme montré dans le paragraphe précédent, la règle de Gibbs implique un plateau d'absorption à pression et température constante pour la réaction :



dont la constante d'équilibre  $K$  s'écrit:

$$K = \frac{a_\beta}{(a_\alpha \cdot a_{H_2})}$$

Avec  $a_i$ , les activités des différents constituants.

L'activité d'une phase condensée est égale à 1 et l'activité d'une phase gazeuse peut être ramenée à la pression partielle des constituants. La constante  $K$  devient alors :

$$K = \frac{1}{1 \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)} = \frac{P^\circ}{P_{H_2}}$$

avec

- $P^\circ$  : pression standard (1 bar)
- $P_{H_2}$  : pression de l'hydrogène

Cette constante d'équilibre est reliée à l'enthalpie libre par la loi d'action des masses selon:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

Avec

- $\Delta_r G$  : variation d'enthalpie libre de réaction

- $\Delta_r G^\circ$  : variation d'enthalpie libre à pression standard
- R : constante des gaz parfait ( $\sim 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )
- T : température en kelvins

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est nulle soit  $\Delta_r G = 0$  et l'équation devient alors :

$$\ln K = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \leftrightarrow \ln \frac{P_{H_2}}{P^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

**Équation 1-6 - Equation de Van't Hoff.**

où  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  représentent respectivement l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction. Cette équation est communément appelée loi de Van't Hoff.

Le tracé d'une isotherme pression - composition est représenté Figure 1-16. Une augmentation de température élève la pression de plateau d'équilibre. La largeur du plateau d'équilibre, comprise dans une enveloppe, diminue jusqu'à une température critique  $T_c$ . Au-delà de cette température la transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  devient alors continue.

En considérant  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendant de la température, le tracé du logarithme de la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température permet d'obtenir la valeur de ces deux grandeurs comme représenté sur la partie droite de la Figure 1-16. Il devient alors possible de prédire la pression de plateau d'équilibre à différentes températures. Bien que l'enthalpie puisse prendre des valeurs très variées, l'entropie reste quant à elle généralement proche de l'entropie standard du dihydrogène gazeux ( $130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}(\text{H}_2)^{-1}$ ). Il est à noter que cette entropie prend une valeur négative due au passage de l'hydrogène d'un état gazeux désordonné à un état condensé ordonné.

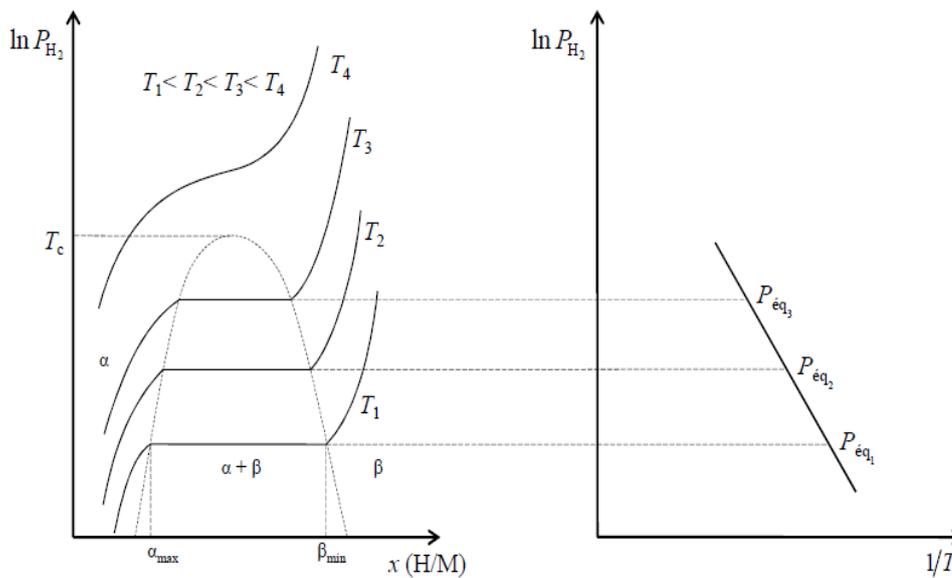


Figure 1-16 - Exemple d'une courbe pression composition température.

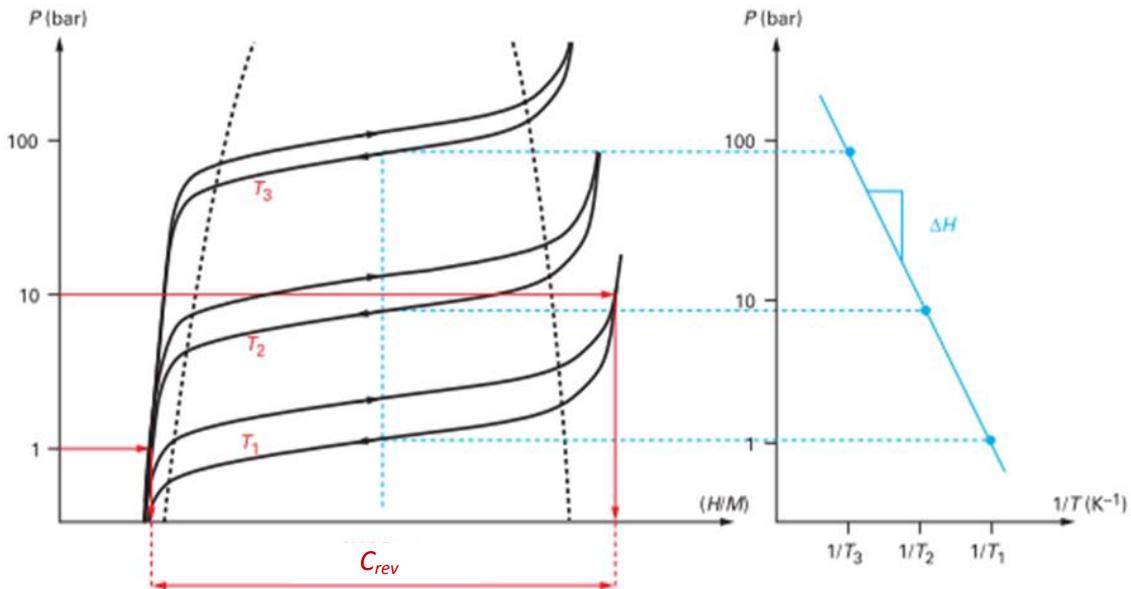
### 3.3.2. Cas réel

Dans la réalité, la mesure des courbes pression-composition-température diffère de l'allure de courbe décrite précédemment. En effet, l'augmentation de volume durant l'hydrogénation provoque des contraintes dont l'accommodation est consommatrice d'énergie. Ce phénomène se présente sous la forme d'un décalage entre le palier d'absorption et le palier de désorption appelé hystérésis. Elle peut être définie par la relation suivante :

$$Hyst = \ln \frac{P_{abs}}{P_{des}}$$

Un gradient de concentration au sein du matériau métallique est souvent observé et se traduit par l'inclinaison des plateaux d'absorption et de désorption. Ainsi un composé ayant subi un traitement thermique adapté aura une pente plus faible qu'un composé non recuit [53].

La Figure 1-17 représente ces deux effets sur une courbe *PCT*. La méthode de mesure des pressions d'équilibre et de la capacité réversible y est également représentée.



**Figure 1-17 - Courbes PCT expérimentales. Les pressions d'équilibre à température donnée sont obtenues en prenant la pression à mi-plateau. La capacité réversible  $C_{rev}$  est définie par les extrémités de la courbe. Pour les PCT présentant des pressions supérieures à 1 bar, cette capacité est extrapolée à 1 bar [54].**

### 3.4. Les différentes familles d'hydrure métallique

Il existe différents éléments métalliques, dits de type A généralement à gauche du tableau périodique des éléments tel que le magnésium, le titane, le zirconium ou encore les terres rares, qui réagissent spontanément avec l'hydrogène pour former des hydrures. Ces hydrures sont thermodynamiquement stables et leur décomposition ne peut s'effectuer qu'à des températures élevées. A l'inverse, les métaux dits de type B généralement présents à droite du tableau périodique des éléments comme le cobalt, le nickel ou encore le fer, présentent une faible affinité thermodynamique avec l'hydrogène. Les hydrures formés sont instables dans les conditions standards de pression et de température.

La Figure 1-18 propose une comparaison de la stabilité des hydrures pour des éléments purs.

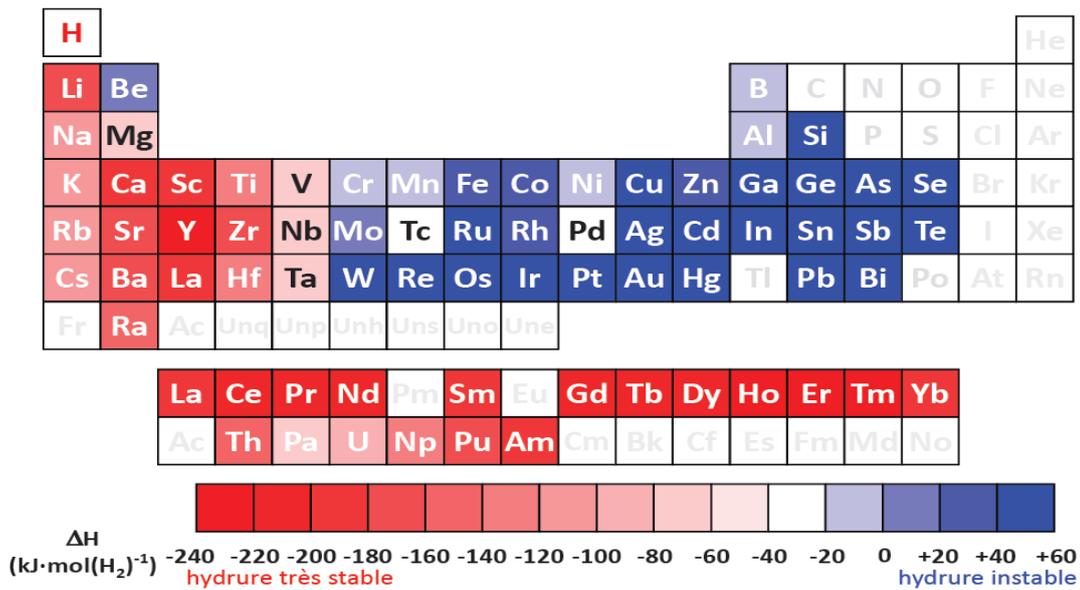


Figure 1-18 - Stabilité des hydrides d'éléments purs.

La combinaison d'un élément A avec un élément B permet d'obtenir un composé intermétallique dit AB<sub>n</sub>. En général, ces composés forment des hydrides intermétalliques réversibles dans les conditions proches de la pression atmosphérique et de la température ambiante.

### 3.4.1. Les composés de type AB

Le composé ZrNi est le premier matériau intermétallique de type AB recensé pour sa capacité à stocker l'hydrogène. Absorbant 1.5 H/M, il n'est cependant pas un bon candidat pour être utilisé dans une application de stockage de l'hydrogène du fait de sa trop grande stabilité avec l'hydrogène. Sa pression d'équilibre étant située à 1 bar pour une température de 300°C [55].

Par la suite les alliages AB sont apparus comme un sujet d'étude important. Dans les années 1970, les chercheurs ont démontré l'intérêt de ces matériaux compte tenu de leur faible masse molaire, de leur bonne capacité de stockage et de leur relatif faible coût. Les composés

contenant du titane tel que TiNi, TiCo ou encore TiFe présentent des hydrures moins stables que ceux contenant du zirconium du fait du rapport du rayon atomique [56–58].

Les composés intermétalliques de type AB s'organisent dans une structure cubique centrée de type CsCl comme représenté en Figure 1-19. Les propriétés cristallographiques du composé TiFe sont données dans le Tableau 1-4.

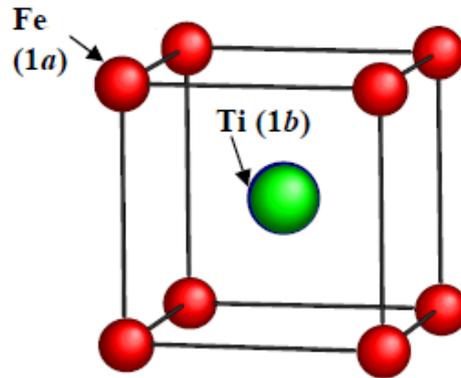


Figure 1-19 - Structure cristalline cubique de type CsCl pour le TiFe.

Système cristallin : cubique centrée Groupe d'espace : $Pm-3m$ Symbole de Pearson : $cP2$			
Atomes	Notation de Wyckoff	Symétrie du site	Positions atomiques
Ti	1b	$m-3m$	$(1/2, 1/2, 1/2)$
Fe	1a	$m-3m$	$(0, 0, 0)$

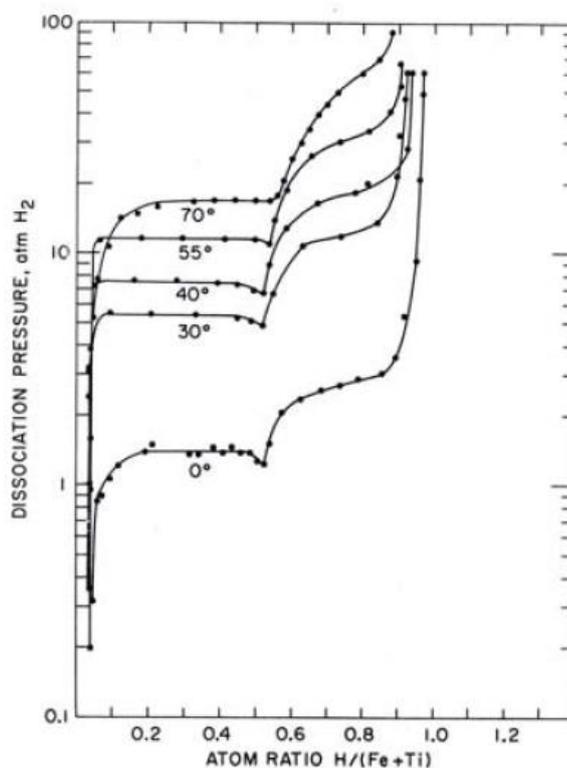
Tableau 1-4 - Données cristallographiques pour le composé TiFe.

Le composé TiFe présente la capacité d'absorption d'hydrogène la plus grande de cette famille avec 1.9 % massiques. Il possède en outre les pressions d'équilibre de sorption les plus élevées dû à sa plus faible stabilité avec l'hydrogène comparé au TiNi et TiCo. Le Tableau 1-5 rassemble les propriétés d'hydrogénation pour ces trois composés.

Composé de structure type CsCl	Capacité (H/u.f.)	Capacité (% massique)	Pression d'équilibre (Bar)	Température (K)
TiFe	2.0	1.92	7 TiFeH 15 TiFeH <sub>2</sub>	313
TiCo	1.4	1.31	0.1	353
TiNi	1.4	1.31	0.2	403

**Tableau 1-5 - Propriétés d'hydrogénation pour le TiFe, TiCo et TiNi.**

Les courbes pressions compositions températures du matériau TiFe présentent, à 40°C, deux paliers à 7 bar et 15 bar correspondant respectivement à la formation de l'hydrure TiFeH et TiFeH<sub>2</sub>. La Figure 1-20 illustre ces données [59].



**Figure 1-20 - Courbe PCT du TiFe à différentes températures [59].**

Pour ce qui est de l'alliage TiCo, sa courbe isotherme pression composition à 80°C présente plusieurs plateaux successifs avec le plateau principal situé à 0.1 bar [60]. Le composé TiNi ne présente quant à lui pas de plateau invariant au-delà de 0.2 bar [61]. D'abord attribuée à la formation d'une solution solide continue lors de l'insertion de l'hydrogène, il a été démontré à l'aide de mesures structurales qu'une distorsion quadratique de la maille cubique avait lieu lors de l'absorption de l'hydrogène [62,63].

### 3.4.2. *Les composés de type AB<sub>2</sub>*

Les composés de types AB<sub>2</sub> proposent un large éventail de composition. L'élément A peut être un élément de transition (Zr, Ti,...) ou une terre rare (Hf, Ho Dy, ...). L'élément B est un métal de transition (V, Cr, Mn, Fe, Ni,...) [64–69].

Ces matériaux sont connus pour absorber facilement l'hydrogène. La grande variété de composés permet un ajustement des plateaux d'équilibre. Leur capacité réversible d'absorption est de l'ordre du 1% massique.

Les composés AB<sub>2</sub> apparaissent comme de bons candidats à la réalisation d'électrodes négatives pour des batteries Ni-MH grâce à leur cinétique rapide et leur bonne tenue au cyclage [70].

Ils s'organisent sous la forme de phase dites de Laves correspondant aux structures de type C14 (hexagonale), C15 (cubique) ou C36 (hexagonale) [71,72]. La structure C15 représentée en Figure 1-21 possède 12 sites tétraédriques équivalents A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 4 sites tétraédriques équivalents AB<sub>3</sub> et 1 site tétraédrique B<sub>4</sub> par unité formulaire AB<sub>2</sub>. Ces données structurales sont regroupées dans le Tableau 1-6. La capacité serait alors de 5,6H/M si tous les sites étaient occupés par des atomes d'hydrogène. Compte tenu des critères de Westlake et Switendick (voir section 3.2), seuls trois à quatre atomes d'hydrogène par unité formulaire peuvent être absorbés.

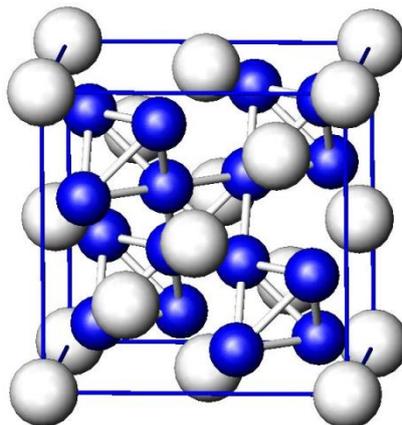


Figure 1-21 - Maille cubique face centrée d'une structure type C15.

Système cristallin : cubique Groupe d'espace : $Fd-3m$ Symbole de Pearson : $cF24$			
Atomes	Notation de Wyckoff	Symétrie du site	Positions atomiques
Mg	$8a$		$(0,0,0)$
Cu	$16d$		$(5/8,5/8,5/8)$

Tableau 1-6 - Données cristallographiques pour le composé  $MgCu_2$  (C15).

La structure C14 représentée en Figure 1-22 possède le même nombre de sites interstitiels. Les données cristallographiques de cette structure sont présentées dans le Tableau 1-7. Les sites  $A_2B_2$  ou  $AB_3$  ne sont cependant pas équivalents [73].

La cinétique de ces composés est relativement rapide, le taux d'avancement de la réaction atteint par exemple les 90% au bout d'environ deux minutes lors de la réaction d'absorption [68,69].

Ces composés de type  $AB_2$  présentent toutefois des difficultés quant à leur utilisation pour des applications industrielles. Leur capacité d'absorption de l'hydrogène restant faible comparée aux autres familles de composés.

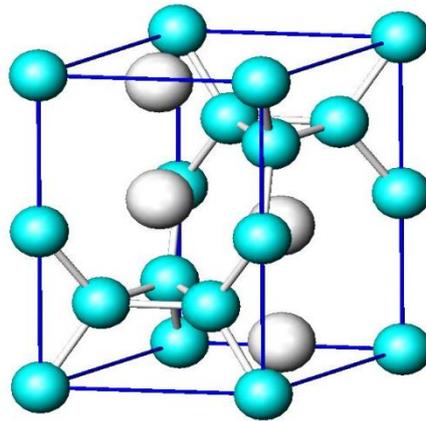


Figure 1-22 - Maille hexagonale d'une structure type C14.

Système cristallin : hexagonal compact Groupe d'espace : $P63/mmc$ Symbole de Pearson : $hP12$			
Atomes	Notation de Wyckoff	Symétrie du site	Positions atomiques
Zn 2	$6h$	$mm2$	$(-1/6, 2x, 1/4)$
Mg	$4f$	$3m.$	$(1/3, 2/3, 1/16)$
Zn 1	$2a$	$-3m.$	$(0, 0, 0)$

Tableau 1-7 - Données cristallographiques pour le composé  $MgZn_2$  (C14).

Dans certains cas, la réactivité entre la surface active du matériau et la moindre trace d'eau ou d'oxygène entraîne la formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde à la surface. Ceci se traduit par une activation difficile, un ralentissement de la cinétique de sorption voire l'arrêt de la réaction. Les alliages contenant du titane en quantité se passent rapidement [74].

Afin de contourner ces problèmes de sensibilité aux impuretés, différentes méthodes de traitement de surface sont mises en place. Un premier procédé serait le revêtement de surface permettant une protection contre la corrosion en recouvrant les grains d'alliage d'une couche métallique non oxydable [75]. L'utilisation de matériaux bidimensionnels comme

MoS<sub>2</sub> pourrait encapsuler les particules d'alliages et les protéger des éléments extérieurs [76]. Cette technique implique l'absence de décrépitation du matériau. Une dernière méthode serait l'attaque acide de la surface du composé par l'acide fluorhydrique. Méthode qui a fait ses preuves avec les composés de type Zr(V<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>) [77].

### 3.4.3. Les composés de type AB<sub>5</sub>

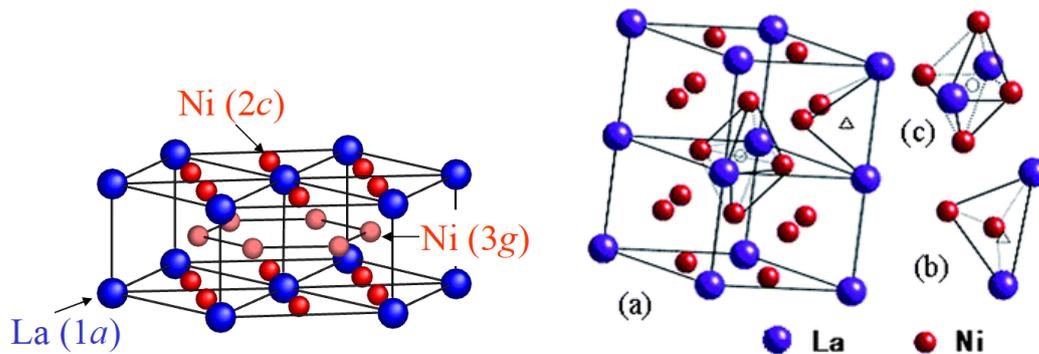
Les composés de type AB<sub>5</sub> cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu<sub>5</sub>. Leur capacité réversible d'absorption avoisine celle des AB<sub>2</sub>. La référence des composés de type AB<sub>5</sub> absorbant l'hydrogène est l'intermétallique LaNi<sub>5</sub>. Celui-ci a été découvert dans les laboratoires de l'entreprise Philips de Eindhoven en 1970 [78]. Ce composé absorbe réversiblement et facilement l'hydrogène jusqu'à 1.5% massiques soit 6.6 H/mol sous une pression de 2 bar et à température ambiante [79]. Il a été observé une augmentation de son volume de maille d'environ 25 % lors de son hydrogénation tout en conservant sa structure cristalline.

La maille est constituée d'une alternance de deux types de plan. Le plan z=0 est composé d'atomes de lanthane situés au centre d'hexagones d'atomes de nickel. Le plan z=1/2 est uniquement constitué d'hexagones d'atomes de nickel. Les coordonnées des différentes positions atomiques sont données dans le Tableau 1-8.

Système cristallin : hexagonal compact			
Groupe d'espace : <i>P6/mmm</i>			
Symbole de Pearson : hP6			
Atomes	Notation de Wyckoff	Symétrie du site	Positions atomiques
Ni 2	3g	<i>mmm</i>	(1/2, 0, 1/2)
Ni 1	2c	-6m2	(1/3, 2/3, 0)
La	1a	6/ <i>mmm</i>	(0, 0,0)

**Tableau 1-8 - Données cristallographiques pour le composé LaNi<sub>5</sub>.**

L'hydrure correspondant aux composés  $AB_5$  se décrit à l'aide d'un modèle composé de 4 sites tétraédriques. Ces sites sont occupés par les atomes d'hydrogène lors de la sorption. La Figure 1-23 représente ces sites d'occupation [80,81].



**Figure 1-23 - Maille hexagonale de type  $CaCu_5$  du composé  $LaNi_5$  (à gauche) et la position des sites interstitiels dans la maille (à droite).**

Les composés  $AB_5$  absorbant l'hydrogène sont principalement constitués de terres rares comme  $CeNi_5$ ,  $NdNi_5$  ou  $PrNi_5$ . Leur cristallisation est identique à celle du  $LaNi_5$ .

Les propriétés thermodynamiques des hydrures peuvent être ajustées par des substitutions de l'élément A ou de l'élément B. Substituer le lanthane situé en position 1a par une terre rare permet une réduction du volume de maille en fonction du numéro atomique de l'élément tout en conservant la structure hexagonale de type  $CaCu_5$ . La substitution par un atome de type B (Al, Mn, Co ou encore Sn) se produit préférentiellement sur les sites occupés par le nickel en position 3g. Elle provoque en général une diminution de la capacité de stockage et de la pression d'équilibre [46].

Il a été observé un double plateau de désorption à différentes températures quelle que soit la nature de la terre rare utilisée, exception faite du  $CeNi_5$ . Ceci traduit la présence d'un hydrure intermédiaire. Ce dernier a un effet favorable à la durée de vie du matériau. En effet, la formation de cette phase hydrure intermédiaire permet une accommodation plus aisée des contraintes dans la structure, ce qui limite de la sorte l'apparition de défauts à l'origine d'une dégradation des propriétés d'hydrogénation [82,83].

Le cycle d'absorption – désorption du  $\text{LaNi}_5$  est représenté pour différentes températures en Figure 1-24 [84].

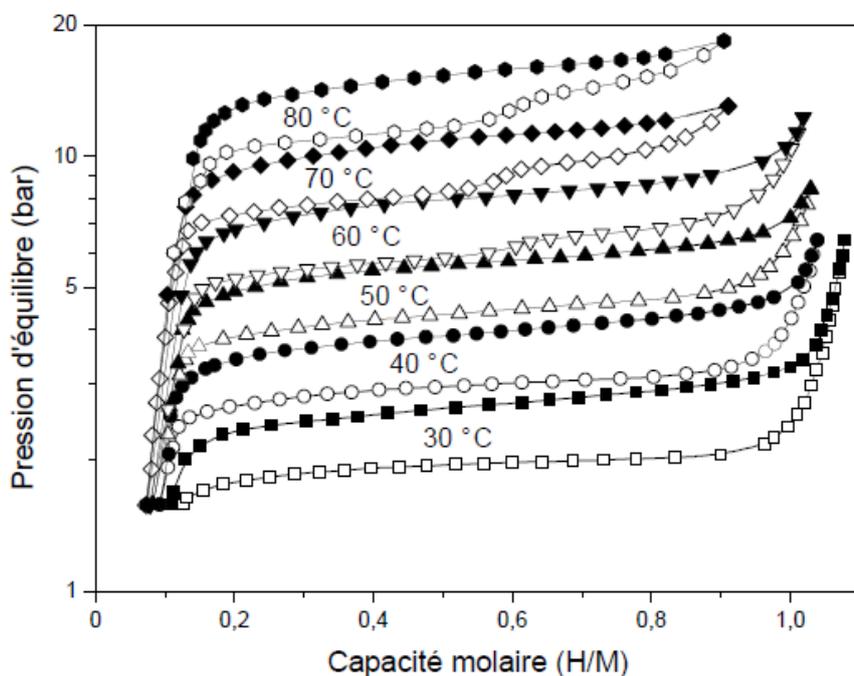


Figure 1-24 - Courbes PCT du  $\text{LaNi}_5$  pour différentes températures [87].

#### 3.4.4. *Les solutions solides cubiques centrées*

Le vanadium de structure cubique centrée a beaucoup été étudié par Maeland et coll et Reilly et coll dès les années 1930 [85–87]. Il est connu pour absorber une grande quantité d'hydrogène à l'ambiante, environ 2 H/M soit près de 4% massiques. Les courbes pressions - compositions - températures du système vanadium-hydrogène sont composées de deux plateaux d'équilibre. Elles sont représentées en désorption sur la Figure 1-25 pour une concentration d'hydrogène supérieure à 0.8 H/M [88]. La première zone étant située entre 0 et environ 1 H/M à des pressions d'équilibre trop faibles à température ambiante pour être mesurées sur un banc volumétrique classique. La seconde zone est comprise entre environ 1 H/M et environ 2 H/M où les pressions d'équilibres sont proches de 1 bar à température ambiante.

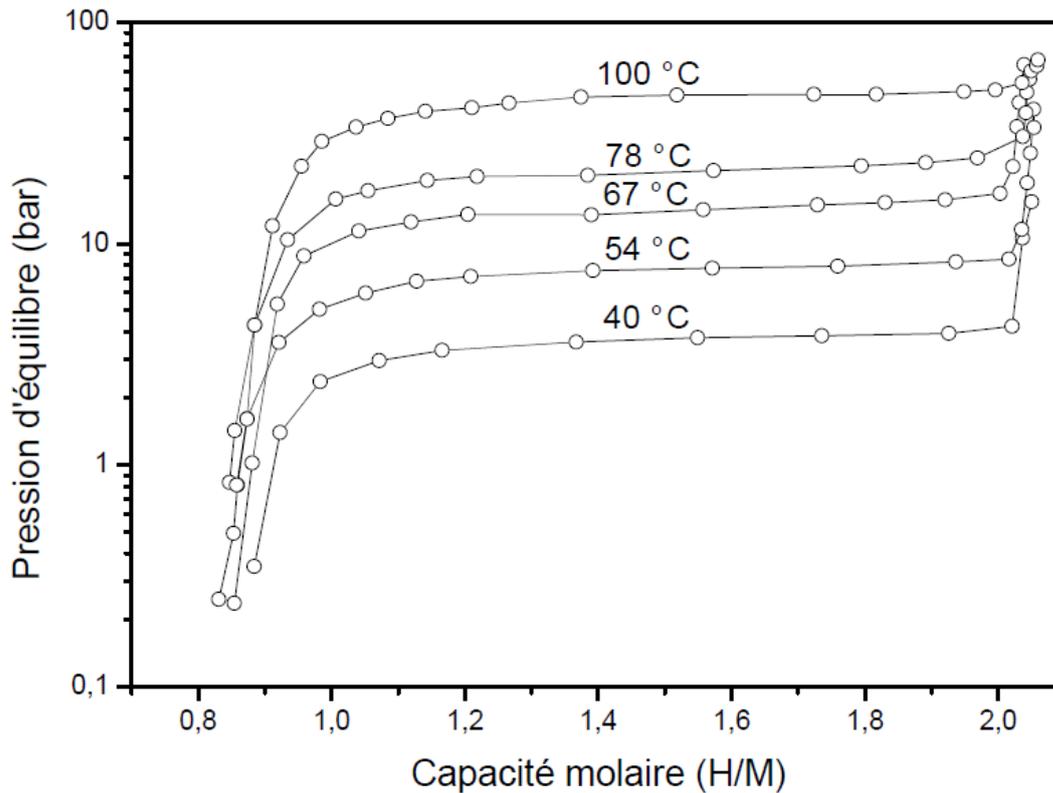


Figure 1-25 - Courbes PCT en désorption du vanadium pour différentes températures [87].

Une étude structurale du système Vanadium – hydrogène a été menée par Maeland et coll. [89]. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 1-9.

Concentration en hydrogène	Phases présentes	Nature du système
$H/V < 0,05$	$\alpha$ (cc)	domaine de solution solide
$0,05 < H/V < 0,45$	$\alpha$ (cc) β (quadratique centré)	domaine biphasé
$0,45 < H/V < 0,90$	β (quadratique centré)	domaine de solution solide
$0,90 < H/V < 1,80$	β (quadratique centré) γ (cfc)	domaine biphasé
$1,80 < H/V$	γ (cfc)	domaine de solution solide

Tableau 1-9 Etude structurale du vanadium lors de l'absorption de l'hydrogène [86].

Le premier hydrure formé  $VH_{-1}$  est de structure quadratique et le second hydrure  $VH_{-2}$  est de structure cubique à faces centrées. L'absorption de l'hydrogène provoque la réorganisation de la structure cubique centrée en structure quadratique. Ceci se traduit par l'augmentation du paramètre  $c'$  suivant l'axe  $z$  de telle sorte que le rapport  $c' / a' = 0.91$  avec  $a' = a\sqrt{2}$  (où  $a$  est le paramètre de maille de la structure cubique centrée initiale). Lorsque le rapport  $c' / a' = 1$  la structure devient alors cubique à faces centrées [88]. L'évolution de la structure de la maille est représentée sur la Figure 1-26.

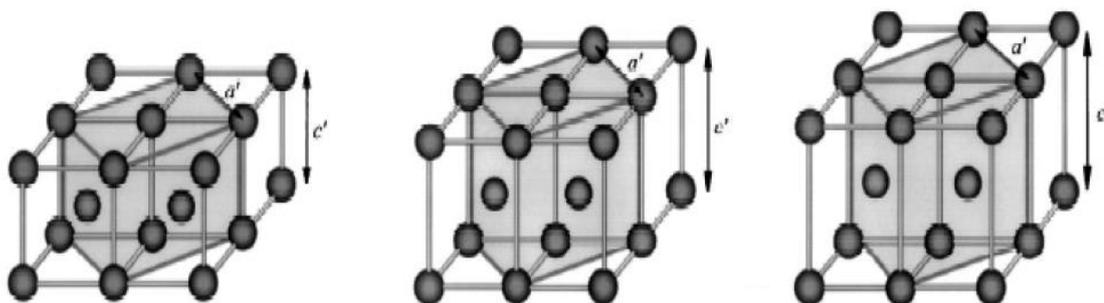


Figure 1-26 - Déformation de la maille de vanadium lors de l'absorption de l'hydrogène [88].

La stabilité du monohydrure étant beaucoup trop grande, sa réaction de désorption ne peut intervenir qu'à des conditions poussées. Ceci implique une perte de la capacité réversible dans les conditions modérées de température et de pression. Le dihydrure est quant à lui beaucoup moins stable et présente un plateau d'équilibre vers 2 bar à une température de 80°C.

Le vanadium pur possède un coût d'achat élevé ce qui l'empêche d'être utilisé en application industrielle. Couplé au titane, le système Ti-V forme une solution solide de structure cubique centrée pour toute composition entre les deux éléments. Le diagramme de phase binaire du système Ti-V est représenté en Figure 1-27 [89].

Les travaux menés par Libowitz et Maeland ont montré que des solutions solides de structure cubique centrée Ti-V-M, avec  $M = Fe, Mn, Co, Cr$  ou  $Ni$ , pouvaient réagir avec l'hydrogène à température ambiante sans traitement d'activation [90]. Les propriétés

thermodynamiques étant ajustées par la substitution du titane ou du vanadium par ces éléments.

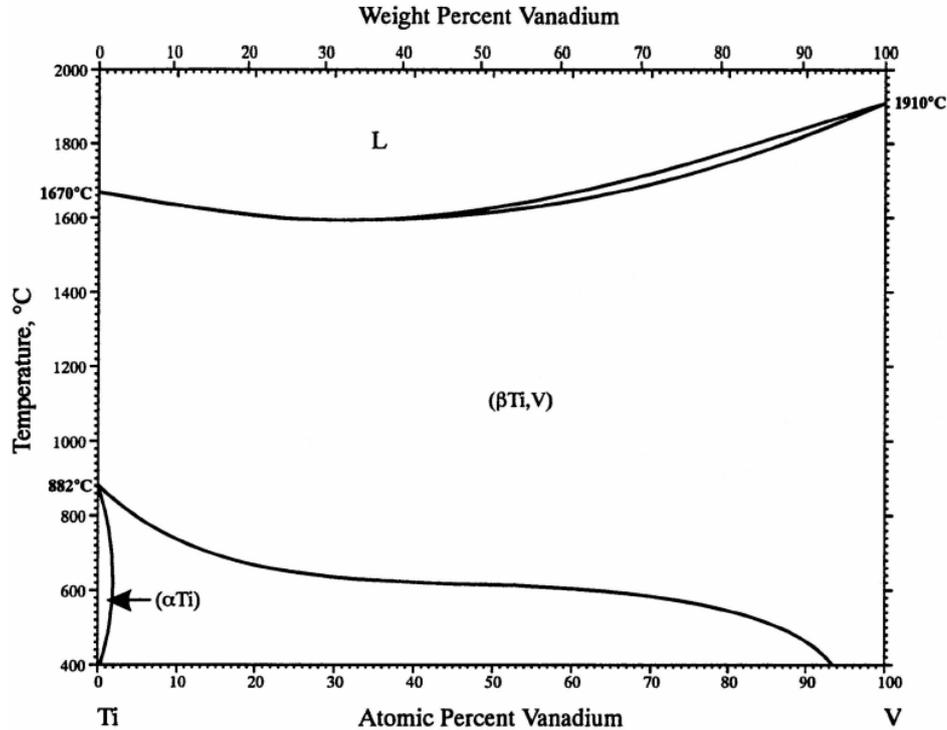


Figure 1-27 - Diagramme de phases du système Ti-V [89].

Cependant il existe un domaine d'existence de la solution solide cubique centrée pour une substitution donnée avec un élément M. En général une limite de solubilité de l'élément M dans la solution solide Ti-V apparaît. Par exemple le système Ti-V-Cr nécessite un minimum de 15% atomique de vanadium pour présenter une structure cubique centrée [91], [92]. La capacité d'absorption avoisine les 2.4% massiques à 40°C. Elle atteint son maximum lorsque le rapport Ti/Cr est proche de 0.75 [93].

Pour pallier les coûts élevés de certains constituants, des alliages de métaux peuvent être utilisés en substitut des éléments purs. Le ferro-vanadium, alliage de fer et de vanadium, est un bon candidat pour les matériaux de type Ti-V-M.

La littérature ne contient que très peu d'études sur l'utilisation du ferro-vanadium comme substituant au vanadium pur dans les matériaux de type cubique centrée. Dou et al. ont montré que la présence d'une faible quantité de ferro-vanadium (20% fer – 80% vanadium) dans un matériau de structure cubique centrée de type Ti-V-Cr conduisait à une diminution du paramètre de maille de la phase cubique centrée ainsi qu'à l'apparition d'une phase supplémentaire de structure hexagonale. Egalement, la capacité maximale d'absorption de l'hydrogène diminuait avec l'accroissement du taux de ferro-vanadium substitué mais à l'inverse la capacité réversible augmentait jusqu'à une certaine quantité de ferro-vanadium utilisée. Au-delà de cette valeur, la capacité réversible diminuait [94]. Yan et al. ont quant à eux élaboré un alliage à base de ferro-vanadium et ont appliqué un traitement thermique à 1673K. La phase secondaire hexagonale disparaît lors de ce traitement mais la capacité d'absorption du matériau reste tout de même améliorée [95].

## 4. Les objectifs de la thèse

L'objectif principal de ces travaux de thèse est la diminution des coûts de production de matériaux hydrurables de type Ti-V-Fe. Pour cela il est possible de travailler sur deux axes d'études. Le premier porte sur la partie conception du matériau et consiste à optimiser le procédé d'élaboration. Le deuxième axe s'intéresse à la nature du matériau et va se focaliser sur l'influence de l'utilisation de précurseurs de moindre pureté.

### 4.1. Détermination du procédé d'élaboration optimisé

La première partie de cette thèse met en œuvre une approche itérative pour tester différentes conditions d'élaboration. Les matériaux sont obtenus en faisant varier plusieurs paramètres tels que le nombre de fusions, le temps de recuit ou encore la mise en place d'une

atmosphère contrôlée. Les échantillons sont analysés et leurs caractéristiques sont comparées. Une fois les résultats obtenus, une procédure d'élaboration optimale est mise en place.

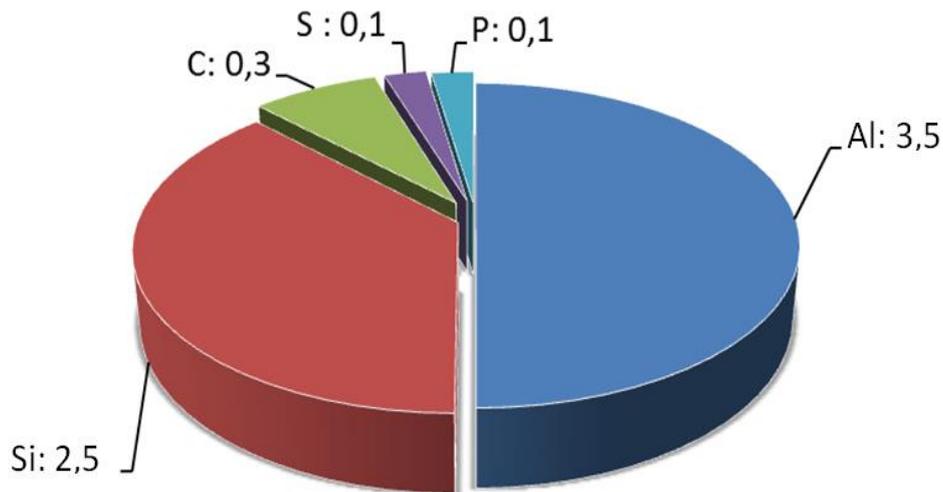
## 4.2. Détermination de l'influence de la pureté des précurseurs utilisés

Le prix élevé des différents précurseurs de grande pureté constitue une barrière à l'utilisation de certains matériaux hydrures notamment la famille de matériau Ti-V-Fe. Pour diminuer les coûts liés à la production de ces matériaux, l'emploi de précurseurs possédant de faible pureté est donc envisagé. Dans le cadre de ces travaux, le ferro-vanadium constitue une bonne alternative au vanadium pur et au fer pur. En ajoutant la bonne quantité de titane, il est alors aisé d'élaborer le matériau avec la stœchiométrie désirée.

Cependant, une pureté plus faible implique la présence d'éléments supplémentaires dans l'alliage formé. Ces éléments pourront alors agir directement sur les propriétés de sorption de l'hydrure métallique.

Le ferro-vanadium commercialisé chez Ampere Alloys a été sélectionné pour répondre aux besoins de ces travaux. Il est composé d'environ 70% de vanadium. Le diagramme représenté en Figure 1-28 rassemble les différentes impuretés, avec leurs pourcentages massiques moyens, présentes dans le précurseur.

Pour cette partie, une composition de matériau de la famille Ti-V-Fe est sélectionnée et ses caractéristiques d'hydruration sont étudiées. Dans un deuxième temps, ce matériau est élaboré en incluant dans sa composition une quantité contrôlée de chaque élément d'addition identifié comme impureté dans le ferro-vanadium commercial. Les caractéristiques de ces échantillons sont analysées et comparées au matériau référent. Enfin, le composé ciblé est élaboré à partir du ferro-vanadium et étudié.



**Figure 1-28 - Pourcentages massiques moyens des impuretés présentes dans le ferro-vanadium sélectionné.**

Le double enjeu de ce travail réside également dans l'observation de l'influence sur le matériau, de l'ajout d'élément possédant des propriétés physiques différentes des métaux utilisés pour l'élaboration des composés intermétalliques. Par exemple le silicium, étant un semi-conducteur, ou encore l'aluminium, appartenant au bloc *p* du tableau périodique des éléments, peuvent engendrer des effets significatifs sur le matériau.



## **Chapitre 2.**

# **Les techniques expérimentales utilisées.**

---

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans ces travaux de thèse. La première partie concerne l'élaboration des composés intermétalliques. S'en suit l'explication de la méthode de formation des hydrures, puis les techniques de caractérisations structurales seront exposées.

## 1. Elaboration des échantillons

L'élaboration des matériaux fait intervenir différents métaux massifs. Le titane Ti et le vanadium V viennent de chez Baoji Newstar, avec une pureté de 99,995 % pour le Ti et de 99.95% pour le V. Le fer Fe est acheté chez Alfa Aesar et présente une pureté de 99.97%. Enfin l'aluminium Al à 99.995% ainsi que le silicium Si de pureté 99.99% proviennent également d'Alfa Aesar.

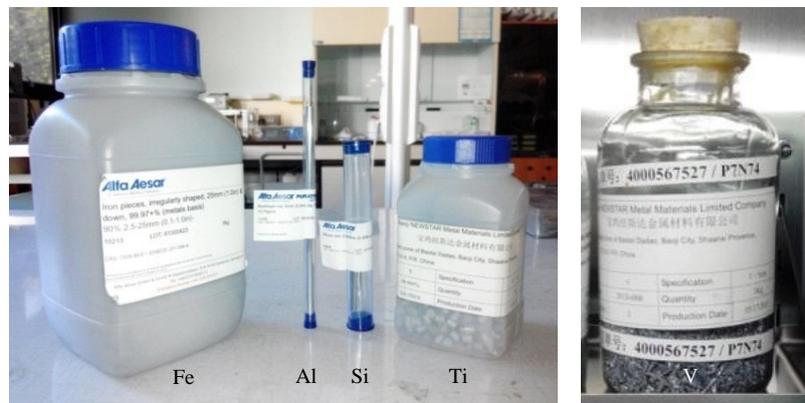


Figure 2-1 - Précurseurs utilisés pour l'élaboration des échantillons.

### 1.1. Préparation des précurseurs : le pastillage

Ces métaux sont découpés à la scie à métaux pour le titane, coupés à la pince pour l'aluminium et le silicium, ou simplement pris tels quels pour le fer et le vanadium. Leur surface est ensuite limée afin d'éliminer la couche d'oxyde dans une boîte à gants dédiée à la préparation des poudres. Une fois les masses pesées, les métaux sont stockés dans un dessiccateur. Le vanadium utilisé étant sous forme de mousse, il va servir de corps pour la réalisation de pastille. Les autres métaux sont placés au cœur de la pastille. Ces dernières sont réalisées à l'aide d'une presse et d'une matrice. Une pression de 4.5 tonnes (soit 140 MPa) est appliquée pendant 30 secondes. Les pastilles font 20 mm de diamètre pour une hauteur

d'environ 10 mm. En général, deux pastilles d'environ 10g sont pressées pour l'élaboration d'un composé (voir Figure 2-2). Les pastilles sont stockées en boîte à gant en attendant leur fusion.



**Figure 2-2 - Pastilles de précurseurs avant fusion.**

## 1.2. Fusion en four à induction

### 1.2.1. *Théorie de l'induction*

Lorsqu'une différence de potentiel alternative est appliquée aux bornes d'une bobine, un champ magnétique variable se crée à l'intérieur de la bobine par la circulation du courant alternatif. La présence d'un échantillon agissant comme un corps conducteur au cœur de cette bobine va modifier le champ magnétique et produire une variation du flux traversant ce conducteur. Selon la loi de Lenz, cette variation va être contrée par une force électromotrice sous la forme de courants induits appelés courants de Foucault. Le corps conducteur possédant une résistivité électrique non nulle, les courants induits vont se dissiper en énergie thermique par effet Joule. Ce qui aura pour effet l'augmentation de la température de l'échantillon. Lors de ce phénomène, le conducteur est alors en lévitation magnétique.

Les alliages sont préparés dans un four à induction équipé d'un creuset froid. L'inducteur est formé d'un enroulement de bobines. Le creuset, en cuivre, est situé à

l'entrefer, espace entre l'inducteur et le corps conducteur. Ce dernier est refroidi en permanence par une circulation d'eau [96].

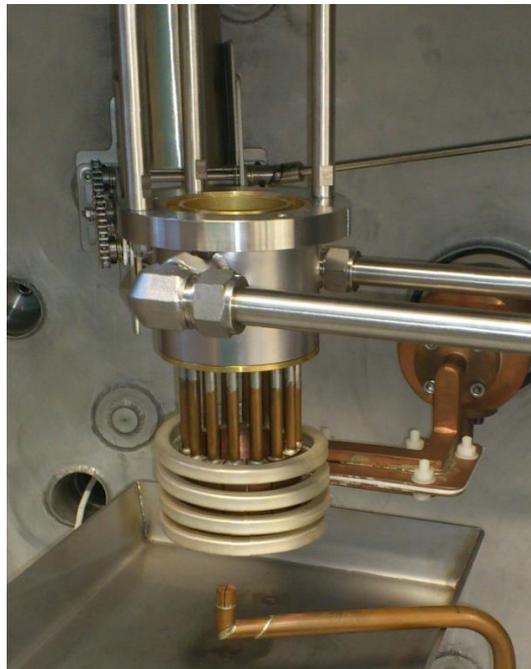
A partir d'une certaine dimension, le couplage entre l'inducteur et l'alliage est sensible à la géométrie des pièces à fondre. Pour une optimisation de la production des courants induits, un système ayant une géométrie correspondant à celle de l'inducteur est préconisé. C'est pourquoi, il a été choisi de préparer les précurseurs sous forme de pastilles cylindriques.

### 1.2.2. *Description et caractéristique du four*

Le four utilisé est un four haute fréquence construit par AET capable de générer une fréquence allant de 50 kHz à 200 KHz (voir Figure 2-3). Il est équipé d'un pyromètre pointant sur le milieu réactionnel ce qui permet une mesure de température. Les pastilles à fondre sont placées l'une au-dessus de l'autre dans le creuset. Un vide secondaire est appliqué dans l'enceinte du four ( $10^{-6}$  bar) puis un balayage d'argon est réalisé. La montée en puissance se fait progressivement jusqu'à obtenir une température avoisinant, dans le cas de la fusion des matériaux de cette thèse,  $1700^{\circ}\text{C}$ . Une fois le matériau fondu, il est laissé pendant une heure à refroidir sous balayage d'argon. Ce protocole est réalisé cinq fois par échantillon en retournant ce dernier entre chaque fusion pour assurer une meilleure homogénéité.

## 1.3. Recuit en four résistif

Après fusion, les boutons sont recuits à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant cinq jours. Les boutons bruts de fusion sont découpés en morceau puis enveloppés dans une feuille de tantale. Ensuite, l'échantillon est introduit dans un tube en silice qui subit un vide secondaire ( $10^{-6}$  bar) puis est scellé au chalumeau. L'ampoule est placée sous une atmosphère d'argon calculée pour obtenir une pression de 1 bar à la température de recuit afin de se placer dans le domaine thermodynamique désiré. La feuille de tantale est un matériau réfractaire qui possède une très



**Figure 2-3 - Four à induction avec creuset froid.**

haute température de fusion (3017°C). Elle permet d'éviter toute réaction de l'échantillon au contact de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) pendant le recuit. Ce recuit est réalisé dans un four tubulaire résistif.

Après ce traitement thermique, l'ampoule est trempée dans l'eau afin de figer l'état d'équilibre thermodynamique haute température de l'échantillon. Cela consiste à plonger délicatement l'ampoule dans un seau rempli d'eau froide. Cette technique a pour intérêt de refroidir en quelques secondes le matériau de la température de recuit à la température ambiante, empêchant ainsi l'équilibre d'être modifié. L'échantillon se retrouve alors dans un état métastable.

Le recuit permet de réduire les gradients de concentration apparus lors du refroidissement après la fusion grâce à la diffusion à l'état solide qui existe aux températures appliquées et ainsi d'obtenir un matériau homogène.

Les pertes de masses sont minimales après application du recuit (moins de 0.5%) et sont négligées par la suite.

Le LSH au CEA n'étant pas équipé en matériel nécessaire au recuit, les échantillons ont tous subi leur traitement thermique au sein du CMTR de l'ICMPE.

## 2. Hydruration des échantillons

### 2.1. La méthode de Sievert

Afin de déterminer les propriétés d'hydrogénation du matériau, la formation de l'hydrure est réalisée et suivie sur un banc d'hydrogénation reposant sur la méthode de Sievert. Les pressions d'équilibres, la capacité d'absorption, la cinétique d'absorption et le vieillissement sont les principales données de sortie recherchées dans cette thèse.

### 2.1.1. Description du banc d'hydrogénation

La méthode volumétrique, dite méthode de Sievert permet un dosage de l'hydrogène gazeux absorbé dans un échantillon. Pour cela, un banc d'hydrogénation est utilisé [97]. Le schéma en Figure 2-4 représente les différentes composantes de ce type de banc.

Le principe de cette méthode est le suivant : la pression en gaz est mesurée dans un réservoir de volume connu. Le gaz est ensuite mis en contact avec le matériau à hydrurer. Après que l'équilibre en pression et température soit atteint, la différence de pression entre avant et après mise en contact avec l'échantillon permet d'avoir accès à la quantité de moles de gaz absorbée ou désorbée par le matériau. Pour ce faire, l'équation d'état du gaz doit être connue.

Dans l'optique d'obtenir la courbe isotherme, cette méthode est utilisée en incrémentant le volume de gaz par paliers.

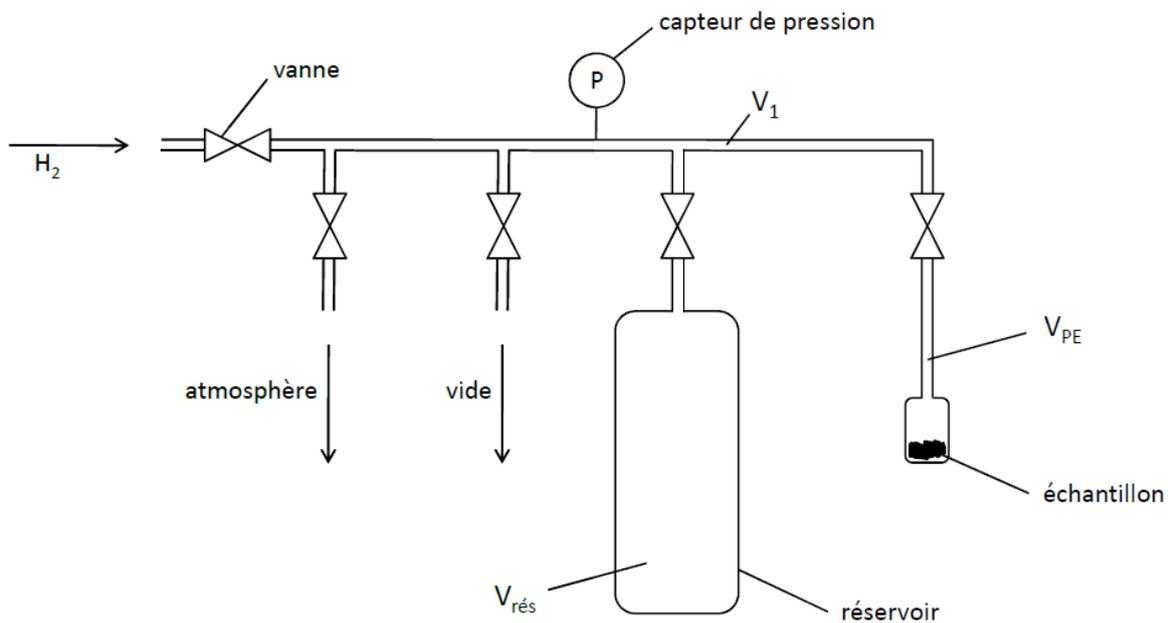


Figure 2-4 - Banc d'hydrogénation.



**Figure 2-5 - Banc d'hydrogénation *PCT-pro* équipé d'un four tubulaire.**

Le LSH au CEA est équipé d'un banc d'hydrogénation automatique, le *PCT-pro* fabriqué par la société Setaram (Voir Figure 2-5). Le CMTR à l'ICMPE utilise des bancs d'hydrogénation dits manuels. Le programme originel du *PCT-pro* ne permettant pas l'acquisition des courbes pression-composition-température, une utilisation manuelle du banc, couplée à une feuille de calcul EXCEL a été mise en place pour réaliser les analyses. Afin de pouvoir chauffer les échantillons et atteindre les hautes températures nécessaires à la manipulation, un four résistif permettant d'atteindre 450°C a été fabriqué « sur mesure » à partir d'un collier chauffant en céramique (voir Annexe 2).

### 2.1.2. *L'équation d'état de l'hydrogène*

L'équation d'état d'un gaz permet de relier la pression ( $P$  en Pa) du gaz, le volume ( $V$  en  $m^3$ ) occupé par le gaz, sa température ( $T$  en K) et son nombre de moles ( $n$  en mol). Pour un gaz parfait, cette loi est présentée en équation 2.1.

$$P . V = n . R . T \quad \text{Equation 2.1}$$

Avec R, constante des gaz parfaits en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

Appliquée à la méthode de Sieverts, le nombre de moles d'hydrogène absorbé correspond alors à la différence entre le nombre de moles de gaz initial  $n_i$  et le nombre de moles de gaz final  $n_f$  dans le volume :

$$n = n_i - n_f = \frac{P_i . V_b}{R . T_b} - \frac{P_f}{R} . \left( \frac{V_b}{T_b} + \frac{V_{pe}}{T_{pe}} \right) \quad \text{Equation 2.2}$$

Où  $n$  : quantité d'hydrogène gazeux absorbée

$n_i$  : quantité d'hydrogène gazeux initialement dans le volume du banc

$n_f$  : la quantité d'hydrogène gazeux à l'équilibre

$P_i$  : pression initiale dans le banc d'hydrogénation

$P_f$  : pression à l'équilibre après l'absorption

$V_b$  : volume du banc d'hydrogénation

$V_{pe}$  : volume du porte échantillon

$T_b$  : température du banc d'hydrogénation

$T_{pe}$  : température du porte échantillon

R : constante des gaz parfaits

La capacité d'hydrogène absorbé de l'échantillon s'écrit de la façon suivante :

$$C = 2 . \frac{n}{m} . 100 (\% \text{ wt.}) \quad \text{Equation 2.3}$$

Ou encore

$$C' = 2 . \frac{M}{m} . n (H/mol) \quad \text{Equation 2.4}$$

Avec  $M$  la masse molaire de l'alliage en g/mol et  $m$  sa masse en g introduite dans le porte échantillon. Ces équations sont valables pour un domaine d'application inférieur à une pression de 1 bar et à température ambiante.

L'hydrogène n'étant pas un gaz parfait et travaillant à des pressions bien supérieures à la pression atmosphérique, l'équation proposée par Hemmes et coll. est utilisée. Cette équation est basée sur le modèle de Van der Waals avec les paramètres d'interactions et de volume pris en fonction de la pression et de la température [98]. L'expression générale de la loi de Hemmes, pour des pressions exprimées en bar est la suivante :

$$\left( P + a(P) \cdot \frac{n^{\alpha(T)}}{V^{\alpha(T)}} \right) \cdot (V - n \cdot b(P)) = 10 \cdot n \cdot R \cdot T \quad \text{Equation 2.5}$$

Avec le paramètre d'interaction  $a(P)$ :

$$a = e^{19.599 - 0.8946 \cdot \ln P - e^{-18.608 + 2.6013 \cdot \ln P}} \quad \text{Equation 2.6}$$

Le paramètre traduisant le volume exclu autour du centre des molécules  $b(P)$  :

⇒ Pour  $P \geq 100$  bar :

$$b = \sum_{i=0}^8 b_i \cdot (\ln P)^i \quad \text{Equation 2.7}$$

⇒ Pour  $P < 100$  bar :  $b = b(100 \text{ bar}) = 16.745199$

Enfin le paramètre  $\alpha(T)$  s'écrit :

⇒ Pour  $T \leq 300$  K :

$$\alpha = 2.9315 - 1.531 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4.154 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Equation 2.8}$$

⇒ Pour  $T > 300$  K :  $\alpha = \alpha(300 \text{ K}) = 2.8461$

## 2.2. Le protocole expérimental

### 2.2.1. *Préparation de l'échantillon*

Les échantillons élaborés dans ces travaux de thèse possèdent une dureté très importante et ne peuvent être réduits en poudre directement. L'échantillon est donc découpé à l'aide d'une tronçonneuse équipée d'une lame diamantée. Un morceau de l'échantillon est ensuite placé dans une atmosphère d'hydrogène de 4 bar à 300°C pendant une heure afin de le fragiliser. Il est ensuite réduit en poudre à l'aide d'un mortier d'Abiche en acier trempé spécialement dessiné et fabriqué pour cette thèse (voir Annexe 3). Cette méthode permet de faciliter l'absorption grâce au grand nombre de surfaces propres apportées. L'inconvénient est que la décrépitation ne peut être observée.

Environ 1g de matériau est introduit dans un porte-échantillon en acier, équipé d'une vanne boisseau et fermé à l'aide de joints métalliques de type VCR. Le porte-échantillon est ensuite fixé sur le banc d'hydrogénation. Le système est dans un premier temps purgé plusieurs fois au gaz neutre (hélium) puis le volume occupé par l'échantillon, dit volume mort, est déterminé à une température donnée. Enfin, un traitement thermique sous vide primaire dynamique est appliqué à l'échantillon. Pendant une heure, le porte-échantillon est porté à 450°C. Le vide dynamique est maintenu durant le refroidissement.

### 2.2.2. *Activation du matériau*

Afin d'activer le matériau, une pression de 25 bar à 100°C est introduite dans le porte-échantillon durant 3 heures. Un vide dynamique est effectué ensuite à même température également pendant 3 heures. Ce protocole est répété trois fois. Certains matériaux n'absorbent pas avec ce traitement. La pression est alors portée à 150 bar à 100°C. Au bout de 3 cycles d'absorption – désorption, tous les matériaux sont activés.

Les composés étudiés dans ces travaux de thèse sont principalement de structure cubique centrée avant hydrogénation. Comme vu dans la section 3.4.4 du chapitre 1, le

monohydrure formé est trop stable pour désorber dans les conditions ambiantes. Ainsi pour décomposer totalement l'hydrure, le porte-échantillon est chauffé de nouveau à 450°C sous vide dynamique pendant 1 heure. Ce traitement est effectué entre chaque mesure.

### 2.2.3. *Mesures cinétiques*

La mesure d'une cinétique consiste à suivre l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction du temps. Cette mesure s'effectue à température et volume constant. Pour cela 150 bar d'hydrogène à une température donnée sont introduits dans le porte-échantillon. Le tracé de la variation de pression en fonction du temps permet de suivre l'avancée de la réaction d'hydrogénation. Le temps caractéristique de la cinétique d'absorption est le temps nécessaire pour arriver à un taux de conversion de 90%. En moyenne 5 cycles de cinétique sont effectués pour suivre le vieillissement du composé intermétallique.

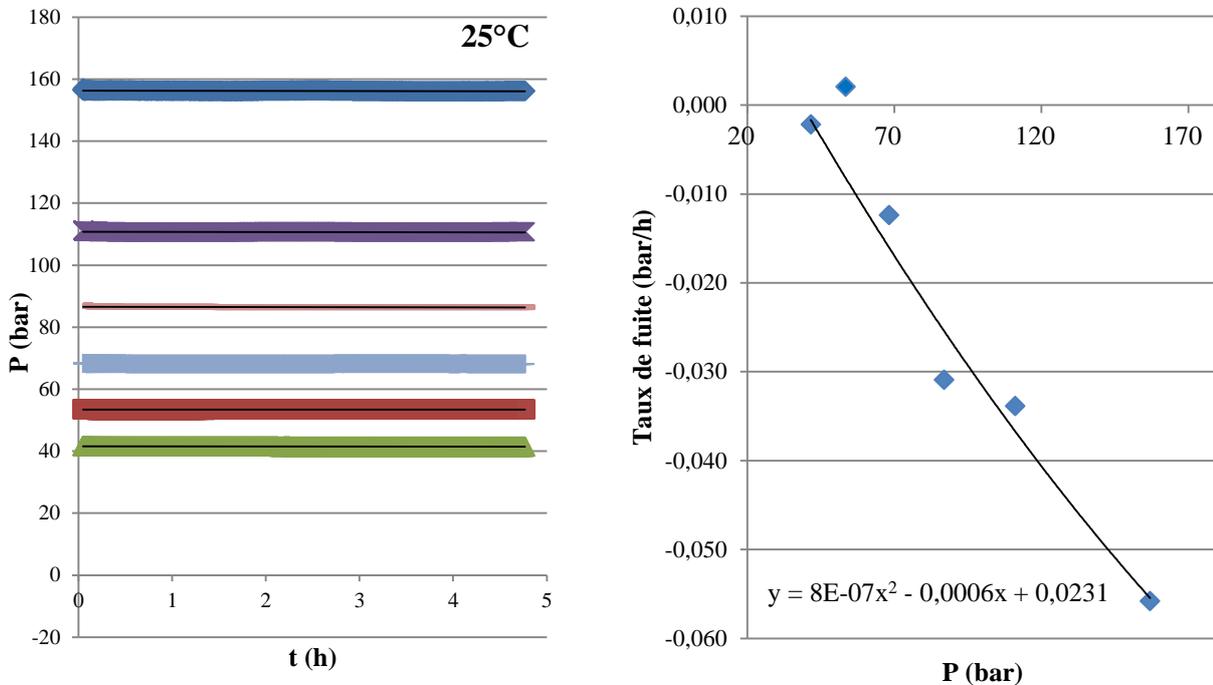
### 2.2.4. *Mesures d'isothermes*

Les isothermes sont obtenues par la méthode de Sievert décrite précédemment. L'échantillon est exposé à une faible quantité d'hydrogène à une température donnée et constante tout au long de la manipulation. La première capacité d'hydrogène absorbée  $C_1$  est calculée pour la pression d'équilibre  $P_1$ . La pression est alors incrémentée d'une faible quantité d'hydrogène afin d'obtenir une pression d'équilibre  $P_2$  correspondant à une quantité de gaz absorbé. Ce nombre de moles d'hydrogène est ajouté à celui du premier point pour déterminer la capacité  $C_2$ . Ce procédé est répété en théorie jusqu'à saturation du matériau en hydrogène. Ici, la pression maximale autorisée sur le banc d'essai est fixé à 175 bar. La désorption est ensuite effectuée en suivant la démarche inverse.

### 2.2.5. *Profils de fuite et qualité de vide*

Etant donné les hautes pressions utilisées dans ces travaux, des tests de fuites ont été réalisés afin de s'assurer de l'étanchéité du système. Pour cela une pression est fixée à l'intérieur de l'enceinte du banc d'essai, celui-ci équipé du porte échantillon vide. Les

variations de pression en fonction de la température sont enregistrées pendant cinq heures. Les résultats de ces tests de fuite sont rassemblés sur le graphe Figure 2-6. A partir de ces résultats, les débits de fuite peuvent être calculés.



**Figure 2-6 - Test de fuite à 25°C du banc d'hydruration (gauche).  
Taux de fuite en fonction de la pression (droite).**

Une très faible variation est observée. Toutefois il est possible d'établir, par régression linéaire, l'équation 2-1 permettant de corriger les pressions mesurées lors des expérimentations, où y est le taux de fuite pour une pression x donnée à 25°C.

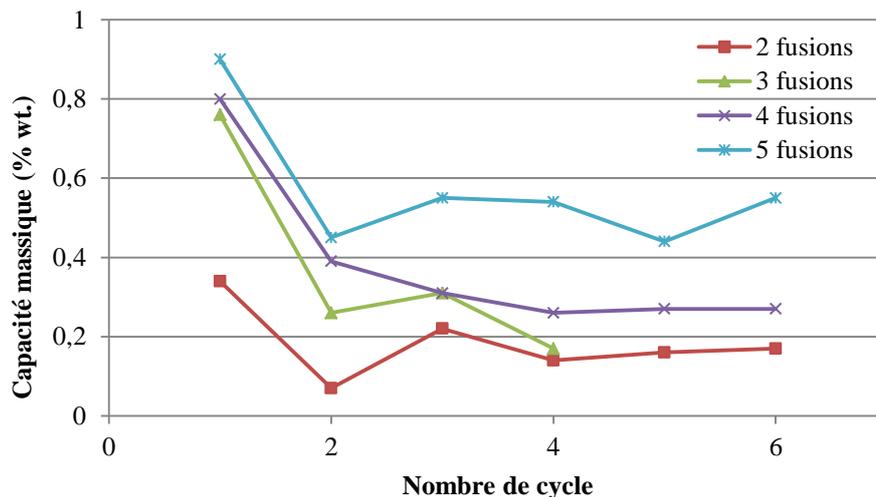
$$y = 8 \cdot 10^{-7} \cdot x^2 - 6 \cdot 10^{-4} \cdot x + 2,31 \cdot 10^{-2} \quad \text{Équation 2-1}$$

Il est à noter que cette loi est valable uniquement sur le système utilisé et à une température de 25° C. Des tests au capteur électronique sont réalisés à chaque manipulation pour confirmer l'absence de fuite mesurable.

La pompe à vide utilisée pour la réalisation des manipulations est une pompe ancienne qui a subi durant cette thèse plusieurs réparations. La qualité du vide réalisé est alors difficile à garantir au cours des expériences menées et pourrait causer des anomalies au niveau des résultats obtenus lors de l'hydruration des échantillons.

### 3. Optimisation du protocole d'élaboration

Une optimisation du protocole d'élaboration a tenté d'être établie. Divers problèmes techniques ainsi que l'équipement peu adapté au LSH ont conduit à une étude incomplète. Une matrice de manipulation avait été mise en place. Elle impliquait l'élaboration de plusieurs boutons du matériau sélectionné pour cette thèse (voir chapitre 3) selon un nombre de fusion croissant, allant de 2 à 5 fusions. Les échantillons étaient ensuite recuits à 1000°C pour différentes durées. Seuls les matériaux élaborés avec une durée de recuit nul ont pu être réalisés et analysés en cyclage. Les résultats sont rassemblés en Figure 2-7. La capacité massique d'absorption de l'hydrogène est clairement améliorée avec le nombre de fusions réalisé pour élaborer l'échantillon.



**Figure 2-7 - Evolution de la capacité d'absorption lors du cyclage de matériaux élaborés selon un nombre croissant de fusions et sans recuit.**

Pour la suite de l'étude, le protocole d'élaboration des boutons a été choisi en se basant sur les procédures décrites dans la littérature et est fixé à 5 fusions avec un recuit à une température de 1000°C pendant 5 jours.

## 4. Caractérisations des échantillons

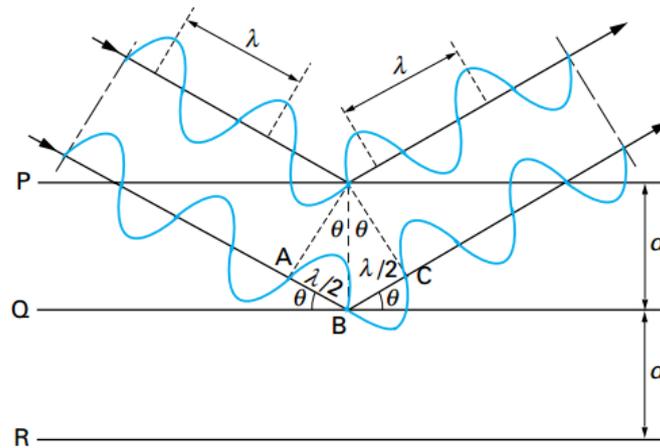
### 4.1. La diffraction des rayons X

#### 4.1.1. *La théorie de la DRX*

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse permettant l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon. Il existe plusieurs méthodes d'analyse des rayons X, pour ces travaux de thèse, seule la diffraction sur poudre est utilisée, c'est à dire en milieu poly-cristallin. Un cristal est un agencement d'atomes avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace.

Des rayons X, ondes électromagnétiques, sont émis vers l'échantillon et vont interagir avec le nuage électronique des atomes, le mettant en oscillation. Ceci va entraîner l'émission dans toutes les directions de l'espace d'un nouveau rayonnement de même longueur d'onde et de même phase que le rayonnement incident. Il s'agit d'une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh [99].

Les rayonnements réémis par les différents atomes vont alors interférer entre eux de façon constructive (les ondes s'additionnent) ou de façon destructive (les ondes s'annulent). On parle alors de diffraction. Ce phénomène est d'autant plus facilement observable lorsque les longueurs d'ondes des rayonnements utilisés sont de même ordre de grandeur que la distance séparant les entités observées. Ici, les distances inter réticulaires, distance séparant deux plans atomiques dans un cristal, sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X.



**Figure 2-8 - Principe de la diffraction de rayons X.**

Pour qu'il y ait interférence constructive, il faut que la différence de chemin parcouru entre les rayons diffusés par différents plans atomiques soit égale à un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement (voir Figure 2-8). On obtient alors la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \quad \text{Equation 2.9}$$

avec:

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$h, k$  et  $l$  : indices entiers des plans du réseau cristallin.

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans d'indices  $h, k$  et  $l$ .

$\theta_{hkl}$  : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans  $h k l$ .

Le cas de l'atome d'hydrogène est particulier, puisqu'il ne possède qu'un seul électron. Le facteur de diffusion atomique de l'hydrogène est plus de 20 fois inférieur à celui du titane, du vanadium ou du fer. Ce qui implique une contribution des atomes d'hydrogène à l'intensité diffractée beaucoup plus faible que celle des autres atomes. De plus, l'électron de l'atome d'hydrogène est délocalisé en participant aux liaisons chimiques avec les atomes

voisins. Si le composé est métallique, l'électron fait alors partie du nuage électronique réparti sur tout le cristal. Ce qui le rend invisible à la diffraction des rayons X. D'autres techniques existent pour déterminer la position d'atomes d'hydrogène telle que la diffraction de neutrons.

#### 4.1.2. Mise en place de la caractérisation

Comme pour la préparation des analyses PCT, les échantillons sont réduits en poudre par fragilisation à l'hydrogène (voir section 2.2.1). La poudre obtenue est tamisée à  $63\mu\text{m}$ . La fine poudre recueillie est enfin déposée sur une plaque en plexiglas recouverte d'un film adhésif double face.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre (D8 Bruker) à axe vertical et à géométrie de type Bragg-Brentano en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (voir Figure 2-9). Le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau. Le tube émetteur de rayon restant à position fixe.

Le rayonnement X est constitué des raies  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ) du cuivre. Un monochromateur arrière (monocristal de graphite) est utilisé pour s'affranchir du rayonnement de fluorescence. Le détecteur est de type LINXEYE linéaire et une fente anti-divergence de 0.6mm est installée. Le domaine angulaire balayé s'étend de  $2\theta = 20^\circ$  à  $2\theta=120^\circ$  avec pas de  $0,02^\circ$  et le temps de comptage est d'environ 10s par pas.

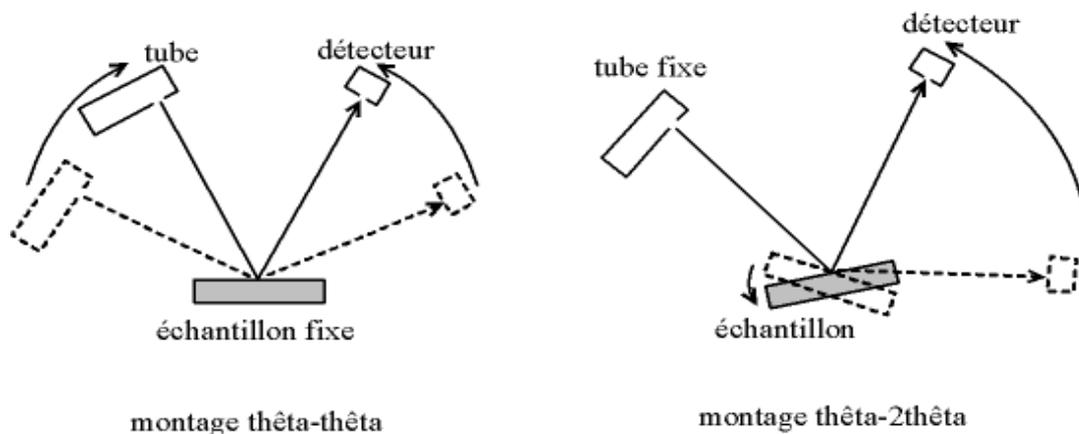


Figure 2-9 - Géométries utilisées dans un diffractomètre.

#### 4.1.3. *Indexation des pics*

En fin d'analyse, un diffractogramme représentant l'intensité mesurée des rayons X en fonction de leur position angulaire est obtenu. Grâce à la loi de Bragg, les distances inter-réticulaires du réseau cristallin sont déterminées à partir des angles où les pics ont été observés. Ce diffractogramme est alors comparé (nombre, position, intensité des pics) à une base de données de diagrammes expérimentaux ou calculés. Pour cela, le logiciel informatique EVA Diffract.suite et la base de données PDF2 éditée par l'ICDD (International Center for Diffraction Data) ont été utilisés. La recherche de phases nécessite fréquemment une connaissance a priori de l'échantillon : composition élémentaire, phases attendues, domaine d'application. L'identification des phases peut être compliquée en raison de possibles décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables (isotypes).

#### 4.1.4. *Affinement de Rietveld*

Les raies de diffraction sont ensuite affinées par la méthode de Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diagramme théorique à partir des informations recueillies lors de l'indexation des phases et à optimiser ce diagramme de façon à le faire correspondre au mieux au diagramme enregistré [100].

L'affinement global du profil des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du programme Fullprof.

##### **a. Moindres carrés**

Plusieurs éléments peuvent être ajustés comme les différents paramètres structuraux (positions atomiques, facteur de Debye-Waller, taux d'occupation), le facteur d'échelle, les paramètres de maille ou encore les coefficients décrivant le bruit de fond. Pour cela, la méthode des moindres carrés est utilisée. L'équation de minimisation est la suivante :

$$M_p = \sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \quad \text{Equation 2.10}$$

où  $y_{i_{obs}}$  représente l'intensité observée et  $y_{i_{calc}}$  l'intensité calculée au pas  $i$  du diffractogramme. Le terme  $\omega_i$  représente la pondération assignée à chaque intensité.

L'intensité calculée est obtenue en additionnant les contributions des réflexions de Bragg et du fond continu :

$$y_{i_{calc}} = y_{bi} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{\varphi k} \cdot Lp_{\varphi k} \cdot O_{\varphi k} |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{i\varphi k} \quad \text{Equation 2.11}$$

où :  $y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond au point  $i$

$S_{\varphi}$  est le facteur d'échelle de la phase  $\varphi$

$J_{\varphi k}$  est la multiplicité de la réflexion  $k$

$Lp_{\varphi k}$  est le facteur de Lorentz

$O_{\varphi k}$  est le facteur prenant en compte l'orientation préférentielle

$F_{\varphi k}$  est le facteur de structure correspondant à la réflexion  $k$

$\Omega_{i\varphi k}$  est la fonction de profil permettant de répartir l'intensité intégrée de la réflexion  $k$  en fonction de  $2\theta$

La position des raies dépend des paramètres de maille et leur intensité doit être ajustée en même temps que les paramètres de la fonction de profils.

### b. Bruit de fond

Une fonction polynomiale de degré  $n$  est utilisée pour modéliser l'intensité du bruit de fond. Les coefficients  $a_0, a_1, \dots, a_n$  peuvent être affinés selon l'équation 2.12 :

$$y_{bi} = \sum_{i=0}^n a_i (2\theta - 2\theta_i)^i \quad \text{Equation 2.12}$$

Dans certains cas, cette méthode ne s'avère pas efficiente. Le fond continu peut être obtenu manuellement par interpolation linéaire à partir d'un fichier de départ contenant les couples  $(2\theta_i, y_i(2\theta))$ .

### c. La fonction de profil

Il existe différentes fonctions permettant de décrire la forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne...). La fonction pseudo-Voigt de Thomson-Cox-Hastings, s'adaptant bien aux profils de raies obtenus, a été utilisée pour cette étude. Cette fonction est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne ( $G$ ) et Lorentzienne ( $L$ ) de même largeur  $H$  [101] :

$$\Omega = \eta L + (1 - \eta) G \quad \text{Equation 2.13}$$

avec  $\eta$  le taux de la partie lorentzienne dans la fonction pseudo-Voigt.

En général, la dépendance angulaire de la largeur de raie  $H$  est représentée par la fonction de Cagliotti :

$$H = (U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W)^{1/2} \quad \text{Equation 2.14}$$

où  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont des paramètres affinés par le programme.

### d. Qualité de l'affinement

La qualité d'un affinement est mesurée en calculant la différence entre le diagramme modélisé et celui observé. Plusieurs facteurs sont mis en place pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont désignés par  $R_{Bragg}$ ,  $R_p$ ,  $R_{\omega p}$  et  $R_{exp}$  (en %) et  $Chi^2$ :

- le facteur  $R_{Bragg}$  traduit la qualité du modèle structural pour chaque phase  $\varphi$  indépendamment du profil des raies :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}}|}{\sum_k |I_{k_{obs}}|} \quad \text{Equation 2.15}$$

où  $I_k$  est l'intensité intégrée de la réflexion  $k$ .

- les facteurs de profil  $R_p$  et  $R_{\omega p}$  caractérisent la qualité de l'ensemble de l'affinement en tenant compte de la forme, des intensités des raies de diffraction et du bruit de fond:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}|}{\sum_i |y_{i_{obs}}|} \quad \text{Equation 2.16}$$

$$R_{\omega p} = 100 \times \left( \frac{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}})^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 2.17}$$

- le facteur minimum attendu  $R_{exp}$  :

$$R_{exp} = 100 \times \left( \frac{(N-P+C)}{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}})^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 2.18}$$

où  $N$  est le nombre de points mesurés dans le diagramme,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes.

A partir de ces deux derniers facteurs ( $R_{\omega p}$  et  $R_{exp}$ ), le paramètre statistique,  $Chi^2$  est calculé:

$$Chi^2 = \left( \frac{R_{\omega p}}{R_{exp}} \right)^2 \quad \text{Equation 3.11}$$

Enfin, la méthode de Rietveld permet également une analyse quantitative des différentes phases en présence. En effet, l'intensité diffractée est proportionnelle à la quantité de matière mise en jeu. Le rapport des facteurs d'échelle pondérés par les masses et les volumes de maille de chacune des phases permet d'obtenir les fractions massiques.

---

## 4.2. La microsonde électronique de Castaing

### 4.2.1. *Description de la technique*

Inventée en 1951 par le chercheur français Raymond Castaing, la microsonde électronique ou EPMA pour *electron probe microanalysis*, est une technique d'analyse non destructive permettant de mesurer la concentration d'éléments d'un échantillon plan. Les analyses à la microsonde électronique sont réalisées avec un appareil SX 100 Cameca du laboratoire CMTR de l'ICMPE. La Figure 2-10 représente les différents éléments d'une microsonde de Castaing.

Un faisceau d'électrons est focalisé en un point de la surface de l'échantillon. Les électrons incidents vont céder une partie de leur énergie cinétique en excitant les atomes. Le retour à l'état énergétique stable des atomes se traduit par l'émission d'un rayonnement X. Les longueurs d'onde des raies d'émission sont caractéristiques des éléments en présence et leur intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. L'émission X issue du matériau est analysée par des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour Wave length Dispersion Spectrometer). Ce type de spectromètre est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage. Le placement du monocristal en position de Bragg diffracte le rayonnement X vers le compteur. Pour un angle donné du monocristal, la mesure de rayonnements est effectuée pour un élément unique [102]. L'utilisation de métaux purs comme témoins permet une comparaison des intensités émises par les témoins et l'échantillon donnant ainsi accès au pourcentage atomique de chaque élément présent dans le matériau analysé.

### 4.2.2. *Mise en sonde*

Un fragment de l'échantillon est découpé et placé dans un porte-échantillon en acier. L'échantillon est coulé dans un alliage de Wood (Bismuth – étain) pour le maintenir. Après refroidissement, le porte-échantillon est poli sur du papier abrasif (SiC) de granulométrie décroissante, puis sur un drap enduit de pâte diamantée jusqu'à 3 $\mu$ m.

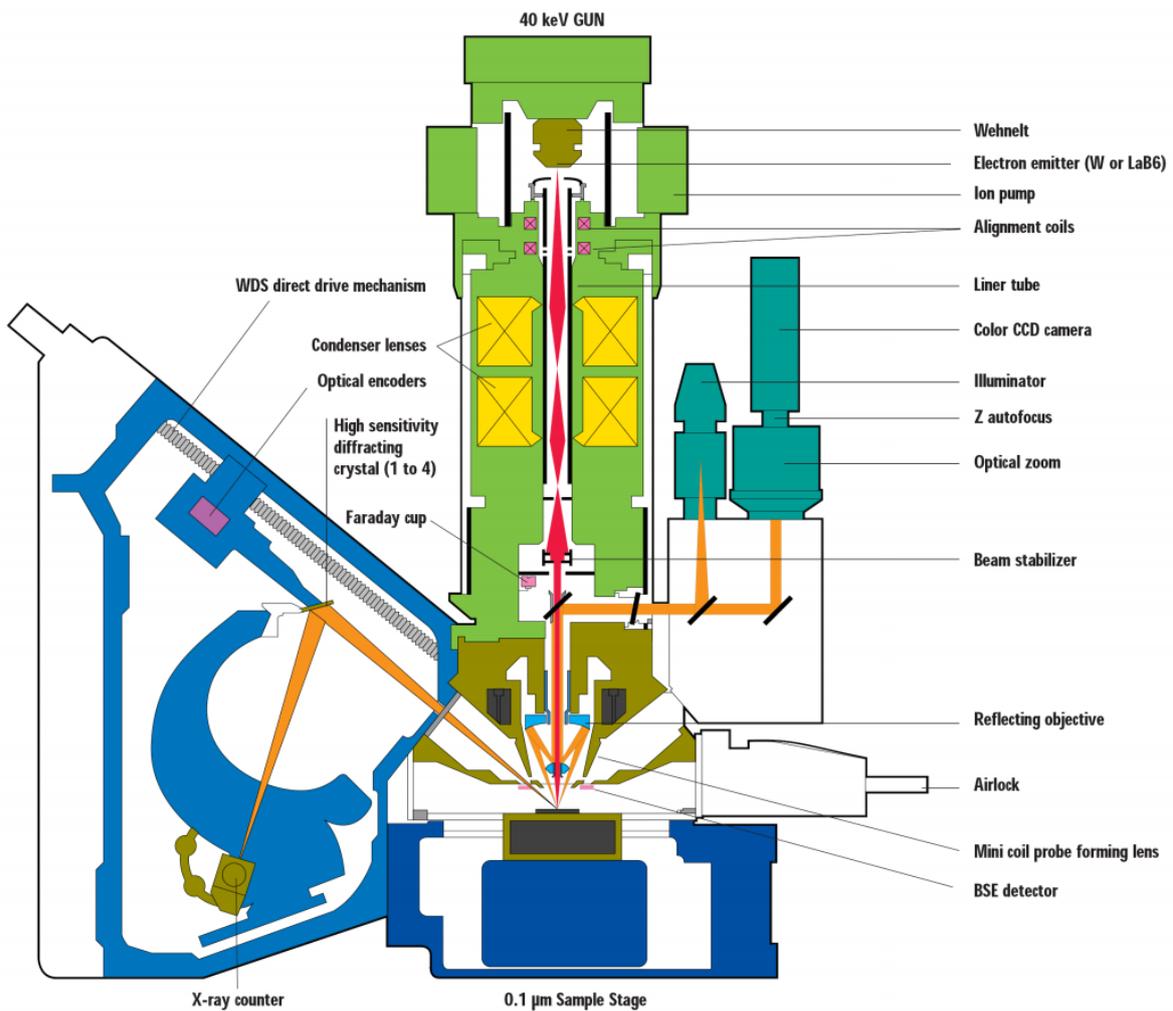


Figure 2-10 - Schéma du principe de fonctionnement de la microsonde électronique.

### 4.3. Le microscope électronique à balayage et l'EDX

#### 4.3.1. Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) utilise un canon à électrons pour émettre un fin faisceau d'électrons. Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'interaction

entre les électrons et l'échantillon provoque l'émission de radiations de différentes énergies (voir Figure 2-11). Elles sont amplifiées puis détectées et converties en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope.

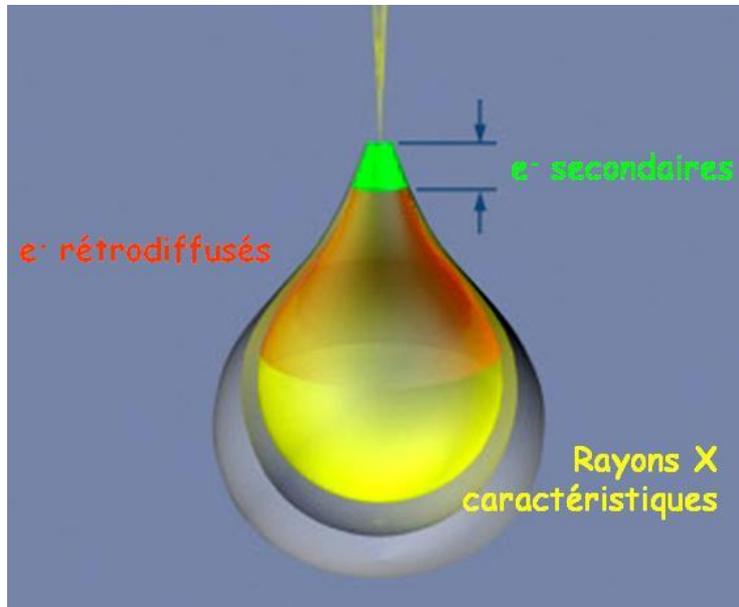


Figure 2-11 - Domaine d'émission des différentes interactions [103].

Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL XL30 au CEA.

La morphologie de l'échantillon est obtenue par l'analyse des électrons secondaires. Ces électrons proviennent de l'interaction inélastique entre le faisceau d'électrons et les atomes de l'échantillon. Etant de faible énergie, ils sont situés dans une couche d'épaisseur de matériau de quelques nanomètres. Ainsi la moindre irrégularité de surface est donc détectée.

Les électrons rétrodiffusés (ou BSE pour back-scattered electrons) sont issus de l'interaction quasi-élastique des électrons avec le noyau des atomes de l'échantillon. Ces électrons proviennent d'une couche inférieure et ont une énergie importante. En fonction de la nature des atomes observés, un contraste de l'image se forme, les éléments lourds apparaissent plus clairs que les éléments légers. Ceci permet alors d'observer le contraste chimique dans l'échantillon.

Enfin, un complément à la microscopie électronique à balayage peut être utilisé grâce à l'étude dispersive en énergie (ou Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Tout comme la microsonde électronique de Castaing, cette analyse permet l'identification des éléments chimiques de l'échantillon par la mesure des rayons X. Les mesures d'EDX restent cependant moins précises que celles effectuées sur une microsonde électronique.

#### 4.3.2. *Préparation de la mesure*

Après découpe, un morceau de l'échantillon est enrobé dans un polymère conducteur de type époxy. Tout comme la préparation de sonde pour la microsonde de Castaing, l'échantillon est ensuite poli sur du papier abrasif de granulométrie décroissante, puis sur un drap enduit de pâte diamantée jusqu'à 3 $\mu$ m. Il est enfin passé à l'étuve pour un dégazage avant analyse.



## **Chapitre 3.**

### **Le système Ti-V-Fe.**

---

Ce chapitre est consacré à l'étude du matériau de référence pour ces travaux de doctorat. La démarche mise en œuvre pour le choix de la composition de l'alliage, l'élaboration de ce dernier ainsi que les résultats des différentes analyses effectuées y sont exposés.

## 1. Etat de l'art sur la famille des Ti-V-Fe

### 1.1. Diagrammes de phase

Les premiers diagrammes de phase du système Ti-V-Fe ont été proposés dans les travaux de Tsin-Kua et Kornilov [104,105]. Les pseudo-binaires  $\text{Fe}_2\text{Ti-V}$  et  $\text{FeTi-V}$  sont représentés en figure Figure 3-1 et Figure 3-2. Une transformation eutectique à  $1400^\circ\text{C}$  apparaît entre les deux phases. Trois phases sont observées dans le système  $\text{FeTi-V}$ . Deux plateaux ont été déterminés, l'un à  $1365^\circ\text{C}$  correspondant à la transformation eutectique Liquide  $\rightarrow (\text{FeTi}) + \lambda$ , l'autre à  $1390^\circ\text{C}$  correspondant à la transformation péritectique Liquide + (V)  $\rightarrow \lambda$ .  $\lambda$  étant une phase de structure C14 et serait une extension du composé  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  [106].

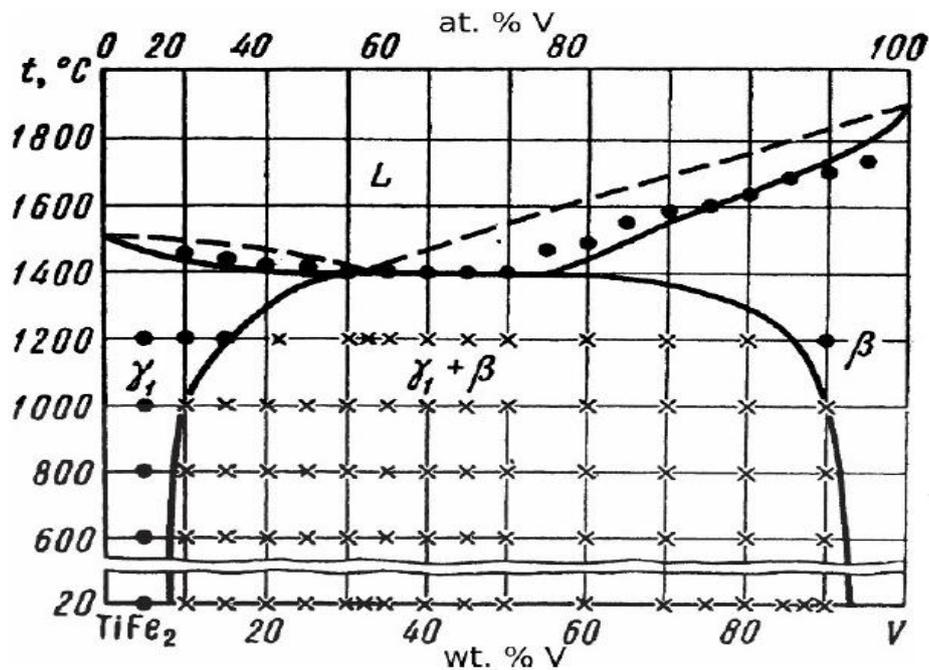


Figure 3-1 - Diagramme de phase du système  $\text{Fe}_2\text{Ti-V}$  [104].

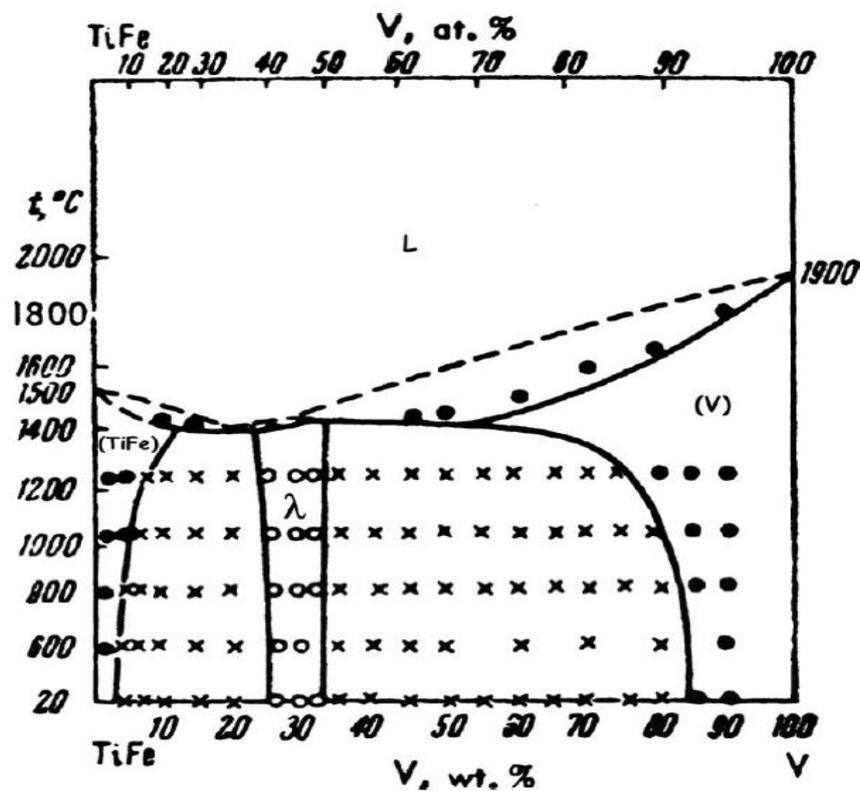


Figure 3-2 - Diagramme de phase du système FeTi-V [105].

Le diagramme ternaire Ti-V-Fe, en Figure 3-3, fourni par les travaux de Massicot représente deux sections isothermes à 1000°C et 1200°C [107]. Ces coupes montrent les domaines d'existence des différentes phases et la structure adoptée par le système en fonction de la composition. La structure cubique centrée possède un domaine d'existence étendu. La solubilité du fer dans cette structure dépend de la température de recuit de l'alliage et dépasse les 20% atomiques à 1200°C. Etant donné les limites des installations utilisées dans cette thèse, seule la coupe isotherme à 1000°C a été retenue. Trois alliages peuvent être envisagés tel que le rapport du pourcentage atomique du titane sur le pourcentage atomique du vanadium dans le composé soit inférieur à 1, supérieur à 1 et égal à 1. Ce domaine d'existence est borné par un pourcentage atomique de 20 % atomiques de fer. La partie basse du diagramme, comprise entre 0 et 30 % atomiques de vanadium et pour de très forts taux de fer constitue également une zone de structure cubique centrée.

## 1.2. Propriétés d'hydrogénation

La littérature présente de nombreuses informations pour les alliages possédant un rapport  $Ti / V < 1$ , par contre elle reste encore peu étoffée pour les alliages avec un taux  $Ti / V > 1$  et  $Ti / V = 1$ . Le Tableau 3-1 rassemble les pressions d'équilibre d'absorption et de désorption ainsi que la capacité d'absorption maximale pour diverses compositions à 25°C. Il est à noter que l'augmentation du taux de titane agit directement sur la valeur des pressions d'équilibre en la faisant diminuer. Aussi un taux important de vanadium permet au matériau d'absorber plus d'hydrogène.

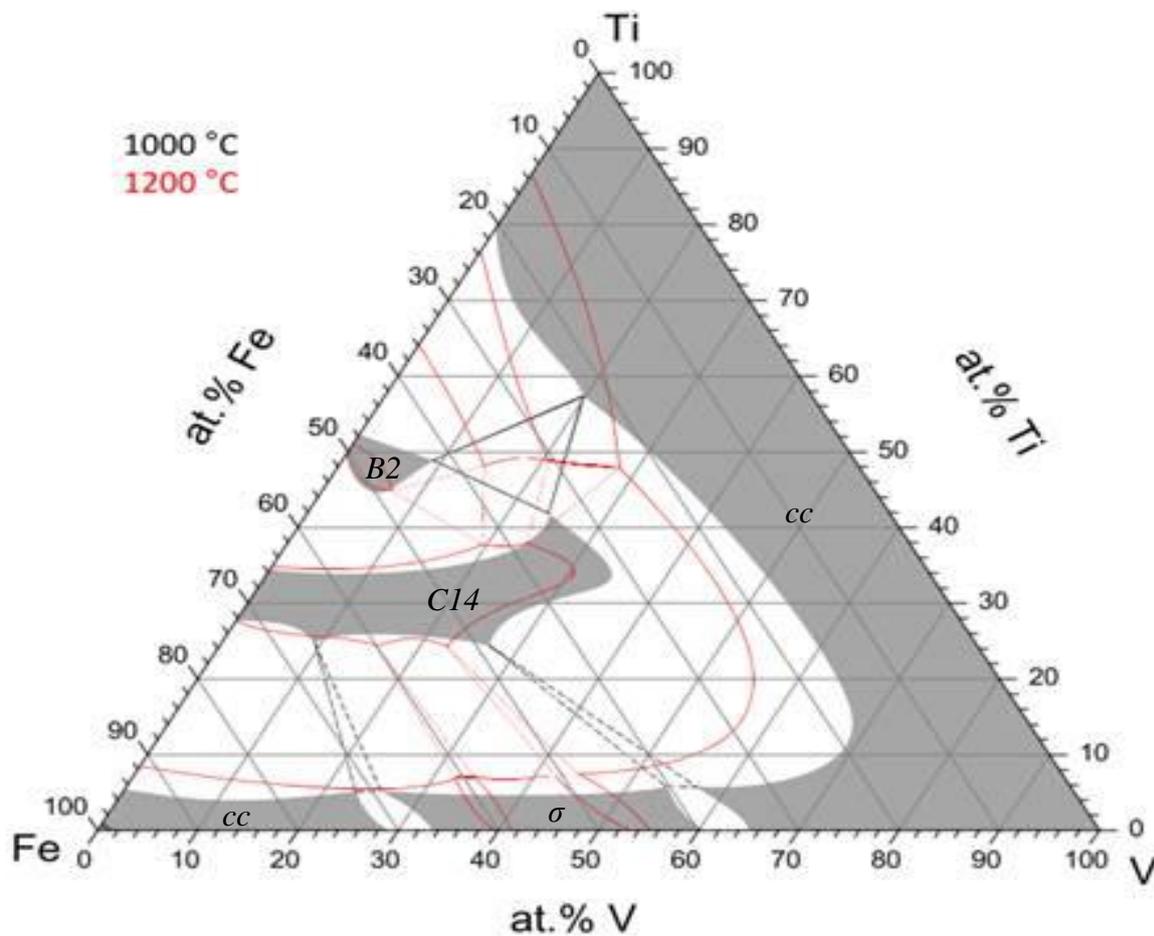


Figure 3-3 - Diagramme ternaire du système Ti-V-Fe [107].

Ti	V	Fe	P <sub>abs</sub> bar	P <sub>dés</sub> bar	C <sub>max</sub> % wt.	Référence
9,25	83,25	7,5		1,238		[108]
9,5	85,5	5		0,524		[108]
9,5	85,5	5		0,676		[109]
9,5	85,5	5		0,678		[110]
9,8	88,2	2		0,152		[108]
9,8	88,2	2		0,144		[109]
9,9	89,1	1		0,109		[108]
10	88	2	0,34	0,105	3,67	[111]
13,8	78,2	8		0,525		[110]
14,25	80,75	5		0,076		[110]
18	72	10		0,149		[109]
19,6	78,4	2		0,005		[108]
20	78	2	0,03	0,004	3,79	[111]
20	70	10	0,48	0,145	3,42	[111]
24,5	73,5	2		< 10 <sup>-3</sup>		[108]
30	60	10	0,03	0,010	3,35	[111]
30	50	20	10,67		2,76	[111]
30,5	55,5	14		0,047		[112]
33	60	7		< 10 <sup>-3</sup>		[112]
40	50	10	0,01	< 10 <sup>-3</sup>	3,61	[111]
41	41	18	0,08	0,010	3,20	[111]
42,5	50	7,5			3,70	[113]
50	5	45			1,96	[114]
50	2,5	45			1,88	[114]

**Tableau 3-1 - Données bibliographiques pour différents alliages de type Ti-V-Fe à 25°C.**

## 2. Le choix du matériau référent

Le choix de la composition du matériau référent pour cette étude a été orienté pour répondre à un cahier des charges. Ce dernier comprend pressions et températures de fonctionnement de l'hydrure formé.

La température de fonctionnement est établie par la température dégagée par une pile à combustible lors de son fonctionnement [32] ce qui correspond à une température allant de 20°C à 75°C.

La pression de fonctionnement correspond aux pressions d'absorption et de désorption du matériau à hydrurer. La pression d'absorption est basée sur la pression de sortie fournie par les électrolyseurs actuellement en développements et qui visent une pression de 30 bar [32]. La pression de désorption minimale est fixée à 2 bars pour la limite haute de température acceptée.

Le Tableau 3-2 suivant reprend les informations du cahier des charges.

T (°C)	20	T (°C)	75
P <sub>abs</sub> (bar)	< 30	P <sub>des</sub> (bar)	> 2

**Tableau 3-2 - Cahier des charges de l'étude.**

### 2.1. Modélisation des paramètres de l'hydrure

A partir de régressions linéaires multiples réalisées sur des données bibliographiques, Massicot a proposé deux lois permettant de modéliser l'enthalpie de formation et de décomposition de l'hydrure pour le système Ti-V-Fe [107].

Les lois utilisées sont les suivantes :

$$\Delta_{\text{abs}} H^{\circ} = -102 \cdot x_{\text{Ti}} - 36 \cdot x_{\text{V}} + 73 \cdot x_{\text{Fe}}$$

$$\Delta_{\text{des}} H^{\circ} = 117 \cdot x_{\text{Ti}} + 38 \cdot x_{\text{V}} - 80 \cdot x_{\text{Fe}}$$

**Équation 3-1 - Equations de modélisation des enthalpies de formation  
et de décomposition des hydrures du système Ti-V-Fe.**

$\Delta_{\text{abs}} H^{\circ}$  et  $\Delta_{\text{des}} H^{\circ}$  sont respectivement l'enthalpie de formation de l'hydrure lors de l'absorption de l'hydrogène dans l'alliage et l'enthalpie de décomposition de l'hydrure correspondant à la désorption de l'hydrogène. Elles sont exprimées en  $\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ . Les valeurs  $x_i$  sont les fractions molaires respectives de chaque élément  $i$  au sein du matériau.

Les enthalpies d'absorption et de désorption ont été calculées en fonction du ratio titane sur vanadium pour différents pourcentages de fer. Les résultats sont représentés sur le graphe de la Figure 3-4. Aussi, comme précisé au paragraphe précédent, la limite de solubilité du fer dans la phase de structure cubique centrée est bornée à 20% atomiques. Il est donc inutile de calculer les enthalpies pour des compositions avec un taux de fer plus élevé au risque d'avoir un matériau de structure différente de celle recherchée.

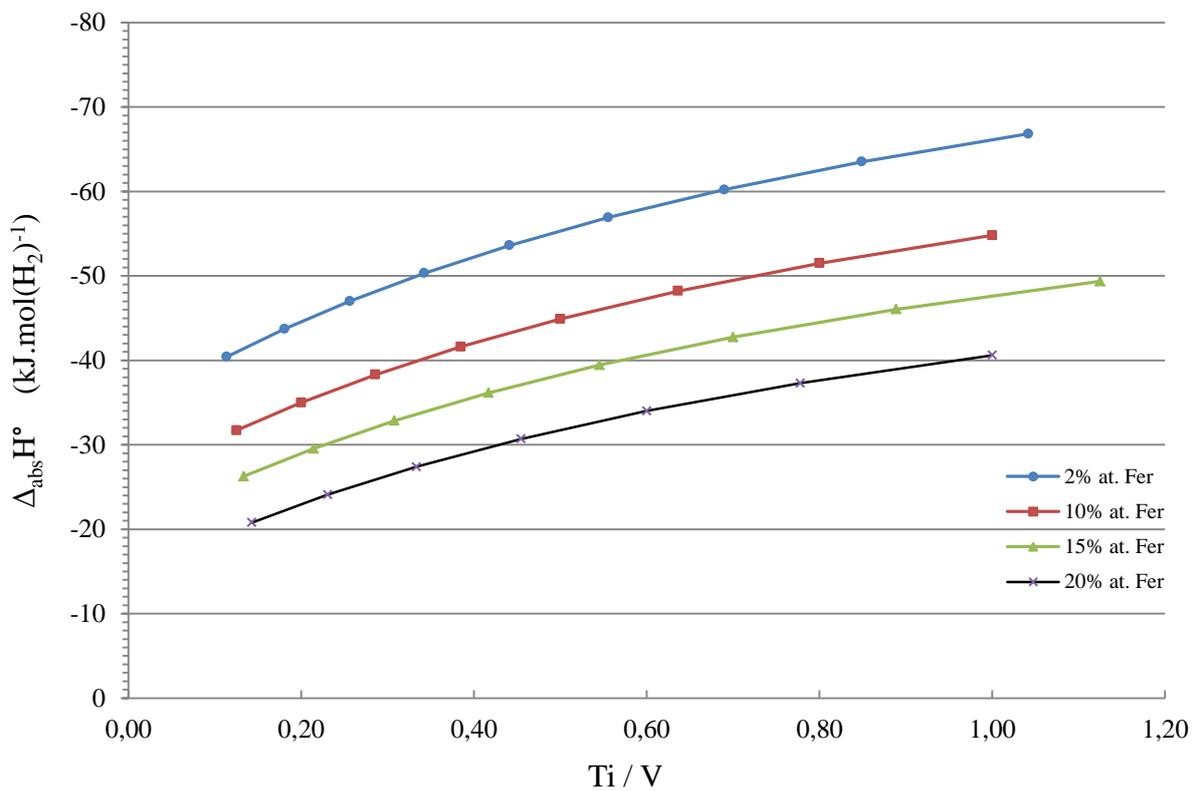
Comme vu au chapitre 1 dans le paragraphe 3.2.1, l'augmentation de la quantité de fer dans l'alliage diminue les enthalpies du système, synonyme d'une déstabilisation de l'hydrure formé. A l'inverse, l'augmentation du ratio titane sur vanadium provoque une augmentation des enthalpies et donc de la stabilité de l'hydrure.

En injectant dans l'équation de Van't Hoff (Équation 1-6) les résultats obtenus par ce modèle, les pressions d'équilibres pour une composition d'alliage à une température donnée peuvent être prédites. Les pressions d'absorption du système sont modélisées à 75°C,

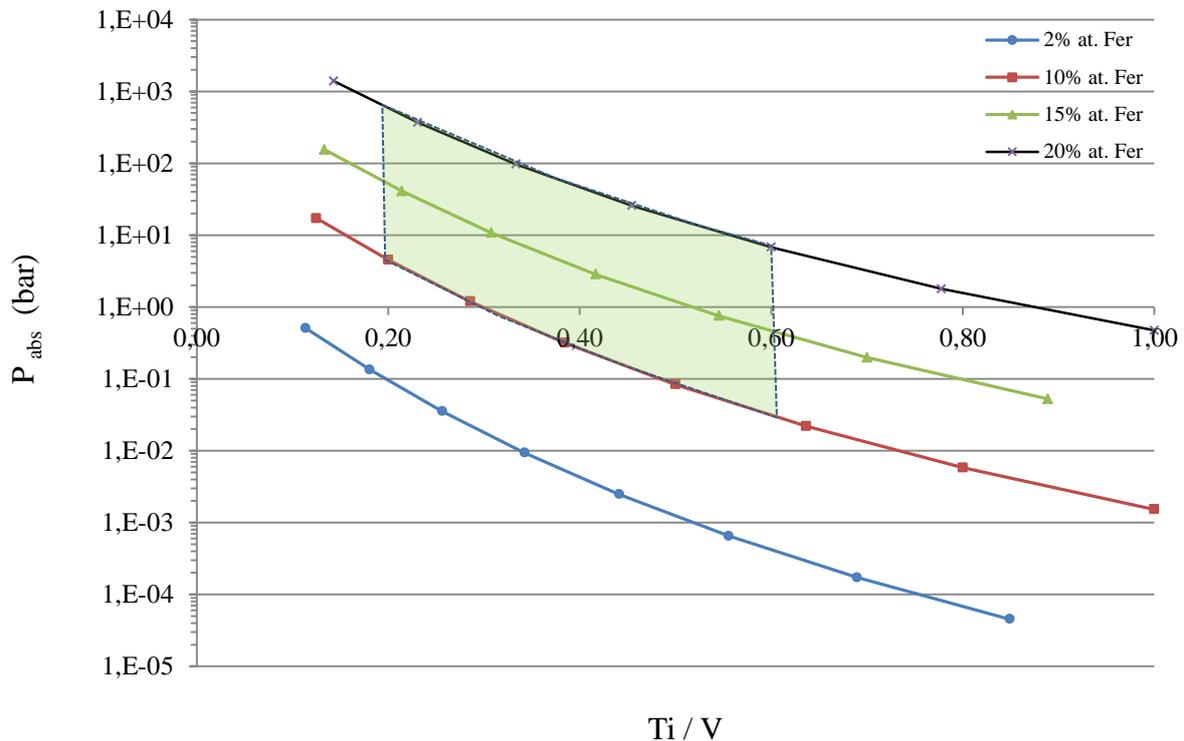
température maximale du cahier des charges. Les valeurs obtenues sont représentées sur la Figure 3-4 suivant le ratio Ti / V pour différents pourcentages de fer.

Au-delà du ratio Ti / V égal à 1, les pressions d'équilibres sont trop faibles et ne correspondent pas au cahier des charges. Il est à noter que les lois du modèle de Massicot ont été obtenues à l'aide de données bibliographiques portant sur des matériaux ayant un ratio Ti/V inférieur à 1. Pour des proportions plus élevées, il est possible que ces lois ne soient plus valides, expliquant alors le comportement non linéaire.

Les compositions se rapprochant au mieux du cahier des charges se situent dans le domaine de Ti / V compris entre 0.20 et 0.60, et pour une teneur en fer allant de 10 à 20 % atomiques.



**Figure 3-4 - Enthalpies d'absorption modélisées en fonction du ratio Ti/V pour différents taux de fer.**



**Figure 3-5 - Pressions d'absorption modélisées à différents taux de fer pour un ratio Ti/V inférieur à 1. La zone en pointillés montre le domaine Ti/V compris entre 0,20 et 0,60 pour une teneur en fer allant de 10 à 20 % atomiques.**

## 2.2. Composition sélectionnée

La modélisation a permis de déterminer plusieurs compositions répondant au cahier des charges fixé. Cependant, comme expliqué dans les objectifs de cette thèse (voir chapitre 1, paragraphe 4), la principale solution retenue pour diminuer les coûts de production est l'utilisation de ferro-vanadium comme précurseur. Le ferro-vanadium commercial sélectionné dans cette étude est composé d'environ 70% de vanadium. Ainsi la composition répondant au mieux au cahier des charges et se rapprochant au plus près de la composition du ferro-vanadium commercial est le  $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$ . La modélisation des pressions d'équilibres à différentes températures pour cet alliage est transcrite dans le Tableau 3-3.

T °C	P <sub>abs</sub> bar	P <sub>des</sub> bar
20	21,29	7,06
25	26,29	8,88
40	47,56	16,92
60	96,46	36,51
70	133,00	52,00

**Tableau 3-3 - Pressions d'équilibres du composé  $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$  à différentes températures.**

### 3. Etude du matériau $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$

Le matériau référent a été élaboré par fusion en four à induction puis a subi un traitement thermique à 1000°C comme détaillé dans la section 3 du chapitre 2. Le bouton formé a ensuite été découpé en lingots afin de réaliser les analyses structurales et d'hydruration. Ce matériau présente une dureté très importante impliquant de longs temps de découpe et une fragilisation à l'hydrogène.

#### 3.1. Propriétés du matériau

##### 3.1.1. *Données structurales*

###### a. Composition du matériau

Afin de s'assurer de la composition du matériau référent, une analyse à la microsonde de Castaing a été effectuée. Les résultats de cette analyse sont représentés en Figure 3-6 et le Tableau 3-4 rassemble le traitement de ces données. La composition nominale moyenne en pourcentages atomiques est très proche de la composition recherchée,  $Ti_{14(2)}V_{71(3)}Fe_{15(1)}$  pour

Ti<sub>15</sub>V<sub>71</sub>Fe<sub>14</sub>. De plus, malgré la légère pente observée, la présence d'un seul plateau sur le graphe traduit une relativement bonne homogénéité de l'échantillon.

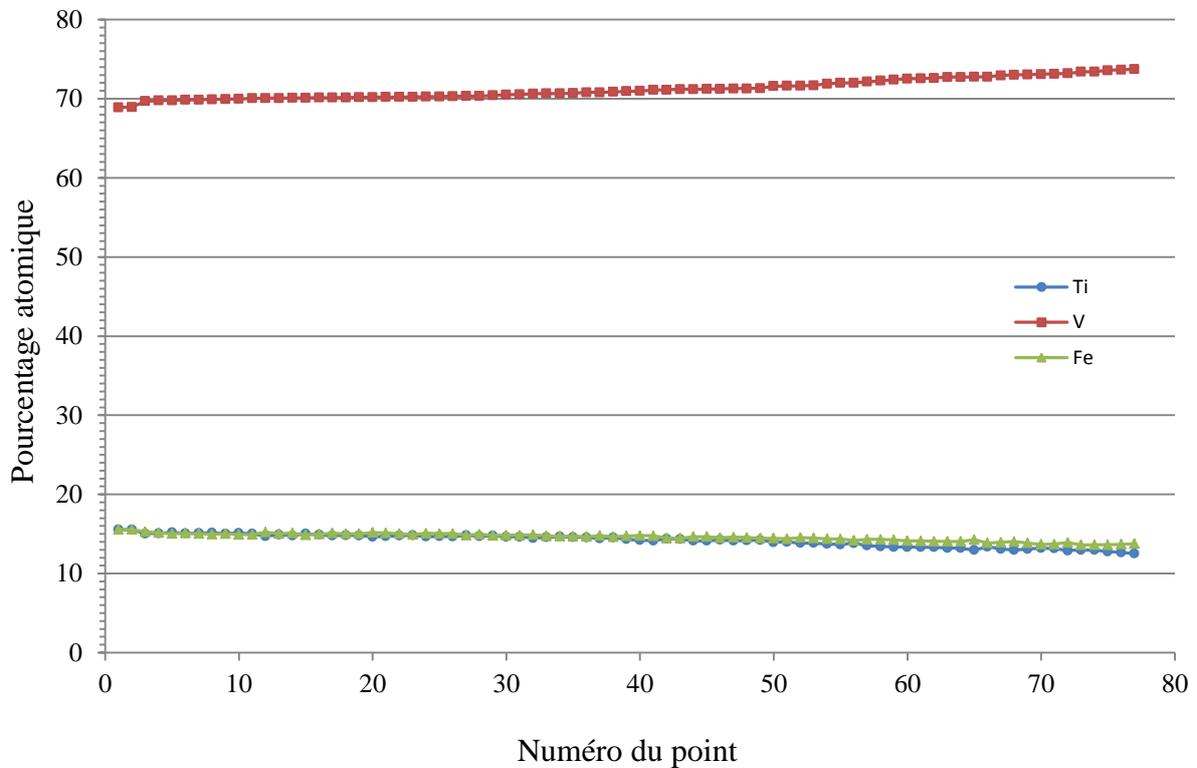


Figure 3-6 - Analyse élémentaire à la microsonde de Castaing.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe
Théorique	15	71	14
Moyenne	14	71	15
Ecart type	2	3	1
Taux de variation (en %)	4,0	0,1	4,1

Tableau 3-4 - Composition obtenue après traitement des données obtenues à la microsonde de Castaing.

Cependant, comme vu précédemment, une faible variation du taux de fer dans l'échantillon peut faire varier les paramètres (pressions d'équilibre, paramètre de maille) de

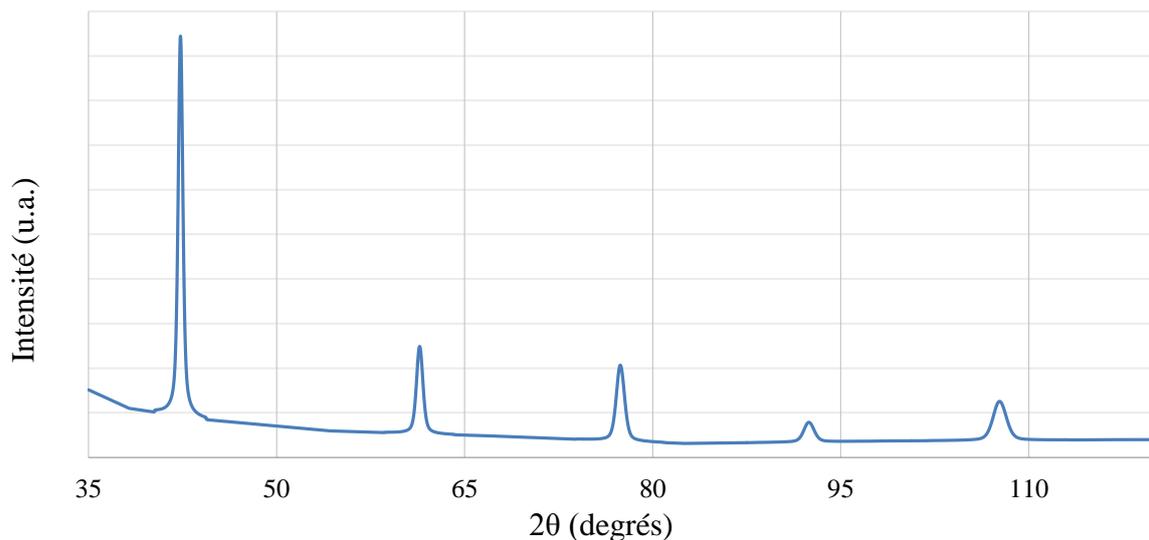
l'hydrure. Les valeurs recueillies par la microsonde de Castaing sont des valeurs moyennes de composition. Certains pointés montrent un taux de fer autour de 13 % atomiques. Ce gradient de concentration pourrait avoir une influence sur la pente des isothermes pression-composition de l'échantillon. En injectant dans les Équation 3-1 la composition nominale moyenne obtenue, les pressions d'équilibres modélisées sont alors les suivantes :

bar	Pression d'absorption modélisée	Pression de désorption modélisée
à T = 25°C	63	30

**Tableau 3-5 - Pressions d'équilibres modélisées pour le matériau référent.**

### b. Structure du matériau

L'analyse effectuée en diffraction des rayons X donne le diagramme représenté en Figure 3-7. Celui-ci montre la présence d'une seule phase correspondant à une phase cubique centrée (cc) de groupe d'espace  $Im-3m$ . La présence d'une phase unique confirme l'homogénéité observée dans les résultats obtenus par l'analyse en microsonde de Castaing.



**Figure 3-7 - Diagramme de diffraction des rayons X du composé référent.**

Afin de recueillir la valeur du paramètre de maille de l'échantillon référent ainsi qu'une approximation de sa masse volumique, un traitement du diagramme a été effectué par la méthode d'affinement de Rietveld. Le paramètre de maille a pour valeur  $a = 3.019 \text{ \AA}$  correspondant à un volume de maille  $V = 27.539 \text{ \AA}^3$ . La masse volumique du composé vaut  $\rho = 6.04 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'indexation des pics est donnée en annexe 1.

### 3.1.2. *Données thermodynamiques*

#### a. **Courbe pression composition température à 25°C**

Les données thermodynamiques de l'échantillon référent ont été collectées par mesures de *PCT* (Pression – Composition – Température). Seule l'isotherme à 25°C a été tracée. Celle-ci est représentée en Figure 3-8. Elle a été mesurée suite à 5 cycles d'activation à 100°C sous une pression de 150 bar suivis par un traitement thermique à 450°C sous vide dynamique.

Un seul plateau d'absorption apparaît à une pression de 91 bar. Le plateau de désorption est quand à lui à 79 bar. La capacité maximale d'absorption est de 1,78 % massiques et la capacité réversible est de 0,87 % massique.

La différence observée entre les pressions d'équilibres modélisées précédemment et celles obtenues par la mesure de l'isotherme à 25°C peut s'expliquer par l'approximation utilisée dans le modèle de Massicot. En effet ce modèle fixe l'entropie du système à  $130 \text{ J.K}^{-1} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ , valeur de l'entropie du dihydrogène gazeux et non à sa valeur réelle. Ceci provoque un écart entre les données bibliographiques utilisées et les régressions linéaires calculées d'environ  $4 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$  sur le calcul des variations d'enthalpie.

Autre point, le fer pur forme un hydrure instable alors que le titane donne un hydrure stable. La moindre variation du taux d'une de ces deux entités dans l'échantillon va entraîner une modification de la stabilité de l'hydrure et donc de son enthalpie. Les valeurs de la quantité de chaque atome du composant ont été obtenues par mesure microsonde qui

moyenne un pointage. Cette approximation s’ajoutant à la précédente pourrait expliquer la différence de pression observée entre la modélisation et la mesure.

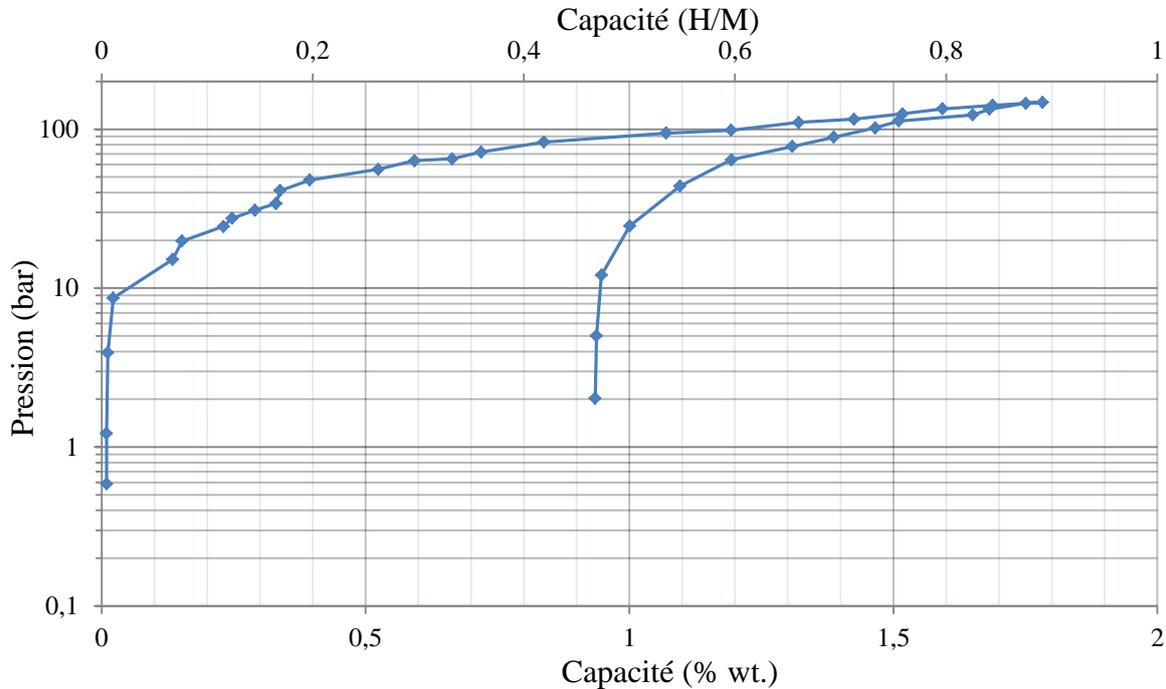


Figure 3-8 - Courbes isothermes pression-composition du composé référent à 25°C.

Le Tableau 3-6 rassemble les valeurs de pressions d’absorption et de désorption modélisées à 25°C pour une variation du taux de fer et de titane à un taux de vanadium constant. Comme attendu, les pressions calculées varient très rapidement lors d’un changement de composition minimale.

25 °C	Ti	V	Fe	$P_{abs}$	$P_{dés}$
	Pourcentage atomique			(bar)	(bar)
	13	71	16	108	44
	14	71	15	63	30
	15	71	14	26	9
	16	71	13	13	4

Tableau 3-6 - Valeurs des pressions d’équilibres modélisées à 25°C pour une variation des taux de titane et de fer de l’ordre de 3%.

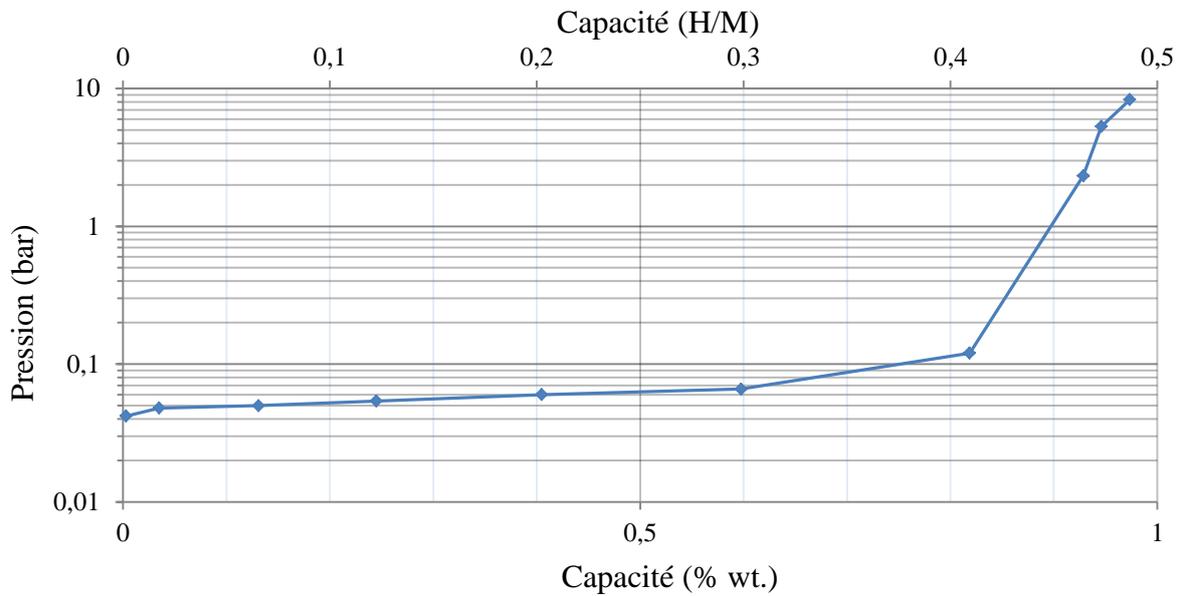
La forme que prend la courbe en fin d'absorption laisse à penser que la capacité maximale d'absorption de l'hydrogène dans le matériau n'est pas atteinte. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait pouvoir mesurer l'isotherme au-delà de 150 bar. Aussi, comme expliqué dans le paragraphe 3.3.2 du chapitre 1, la pente que prend cette courbe suggère un gradient de concentration au sein du composé. Cela peut être dû à une durée de recuit trop courte pour atteindre l'homogénéité complète du composé.

La présence d'une irréversibilité de cette capacité de 0,87 % massique montre qu'un autre hydrure très stable aux pressions de mesure s'est formé. Les hydrures obtenus à partir d'un matériau de type cubique centrée forment en général un premier hydrure de grande stabilité à pression très faible, difficile à mesurer. Challet a montré dans ses travaux que la forte irréversibilité des composés cubiques centrées diminue avec l'augmentation de la température lors d'un chauffage sous vide primaire [112]. Ainsi, la chauffe à 450°C appliquée au matériau après l'avoir activé est peut être insuffisante pour désorber totalement l'hydrogène piégé. Une faible qualité de vide réalisé entre la phase d'activation et la mesure PCT pourrait également avoir une influence sur la désorption du matériau. Autre hypothèse, le fait que la courbe de désorption ne recoupe pas la courbe d'absorption pourrait s'expliquer par une cinétique de désorption très lente et les points mesurés ne seraient alors pas à l'équilibre thermodynamique. Pour vérifier ces hypothèses, il faudrait réaliser une mesure de diffraction des rayons X sur le composé directement après le procédé d'activation et après la mesure PCT afin de s'assurer que la phase cubique centrée soit entièrement restituée.

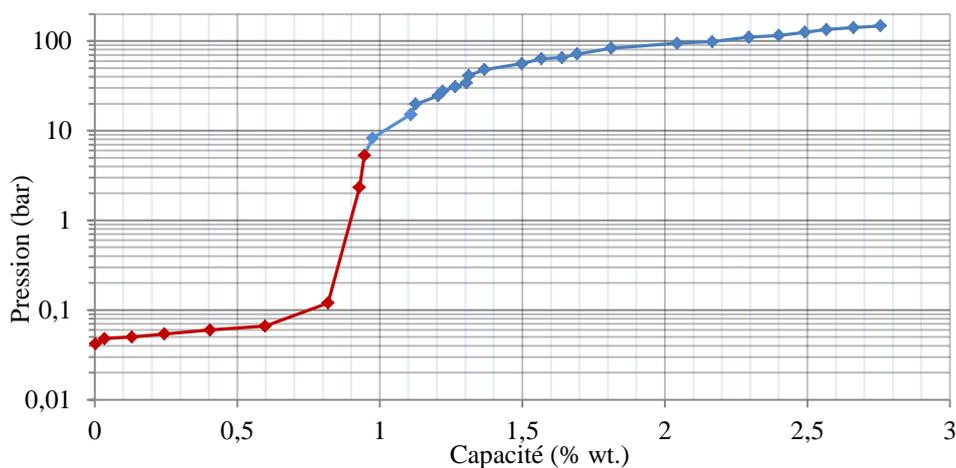
Une mesure d'isotherme à 25°C à basse pression a été réalisée au CMTR afin d'observer la formation du premier hydrure mentionné ci-dessus. Le matériau utilisé a subi avant mesure une chauffe à 500°C sous vide dynamique pendant 12 heures. La courbe obtenue en Figure 3-9, montre un plateau d'absorption à 0,06 bar correspondant à une capacité d'absorption de 0.82 % massique. Proche d'une pression de 10 bar, le comportement du matériau est similaire à ce qui a été observé au CEA.

Pour obtenir l'isotherme pression composition complète à 25°C, la mesure devrait être réalisée sur un banc d'hydrogénation équipé d'un capteur basse pression et d'un capteur pouvant supporter des pressions supérieures à 150 bar. Aussi le matériau devrait subir un

traitement thermique à haute température et sous vide dynamique afin de désorber complètement l'hydrure. L'absorption complète de l'isotherme pression composition du référent a été tracée en déramifiant les données obtenues. Cette courbe Figure 3-10 n'est purement représentée qu'à titre théorique.



**Figure 3-9 - Partie absorption de la courbe isotherme pression-composition du composé référent à 25°C mesurée à basse pression.**



**Figure 3-10 - Courbe théorique de l'absorption du matériau référent à 25°C.**

Dans la suite de ces travaux de thèse, les matériaux seront chauffés à 450°C, le four utilisé au CEA ne permettant pas de dépasser la température de 450°C, et seul le second hydrure sera considéré.

### b. Courbe pression composition température à 5°C

Etant donné la valeur importante des pressions d'équilibres, une isotherme pression-composition de l'alliage a été mesurée à 5°C. En effet, les pressions d'absorption et de désorption sont fonction de la température et une diminution de cette dernière entrainera une diminution des pressions d'équilibres. Le tracé de cette isotherme est représenté Figure 3-11. Seule une très faible quantité d'hydrogène a pu être absorbée bien qu'au préalable le matériau ait été désorbé à 450°C sous vide dynamique. Des contraintes cinétiques à faible température pourraient être la cause d'un tel comportement.

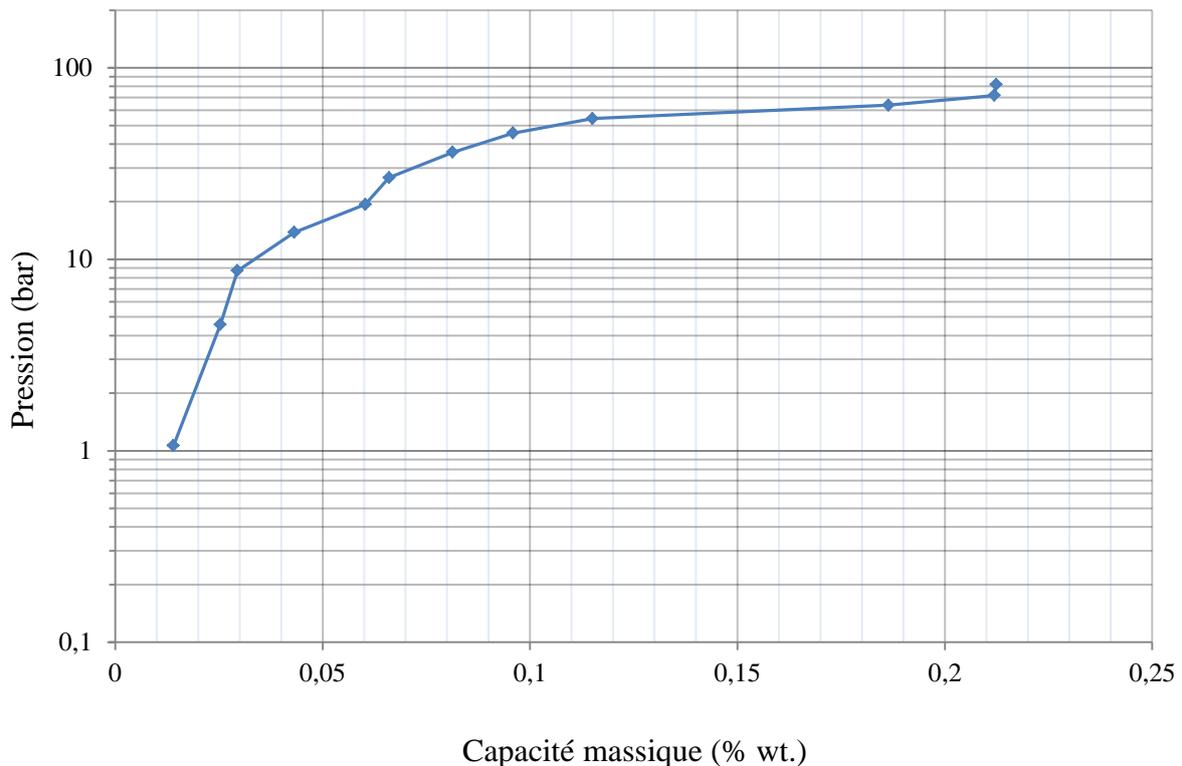


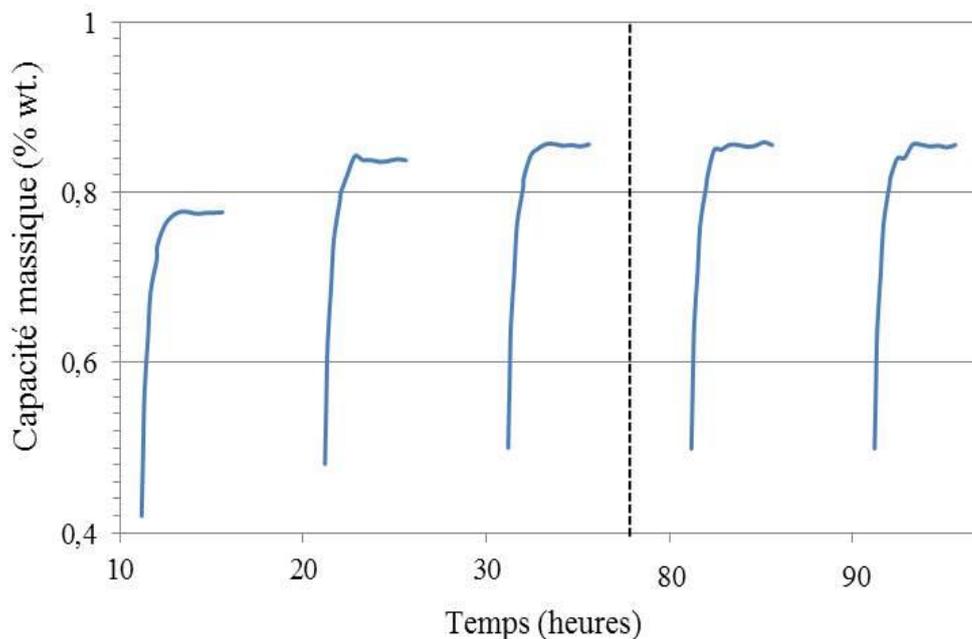
Figure 3-11 - Courbe isotherme pression-composition du composé référent à 5°C.

Par manque de temps et au vu des fortes pressions nécessaires à la formation de l'hydruure, aucune autre isotherme n'a été mesurée, empêchant la détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'échantillon référent.

### 3.1.3. *Données cinétiques*

Les données cinétiques de l'échantillon référent ont été recueillies par mesure de cycles d'absorption - désorption à température constante (25°C) sur un temps long. La pression d'absorption est fixée à 150 bar et celle de désorption à 0.01 bar. Un vide dynamique est réalisé pendant une heure entre chaque cycle. Les résultats d'absorption sont rassemblés sur la Figure 3-12.

Le premier cycle n'est volontairement pas représenté, les données collectées étant parasitées d'artefacts dus au logiciel utilisé. Il en est de même pour les données de désorption. La capacité massique atteinte à chaque cycle avoisine les 0.85 % wt.. Sur 100 heures de cyclage le matériau  $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$  ne présente pas de vieillissement capacitif remarquable.



**Figure 3-12 - Courbes d'absorption de l'échantillon référent sous une pression de 150 bar.**

Les données cinétiques recueillies présentent une différence entre le deuxième cycle et l'ensemble des cycles de la mesure. Ces deux courbes d'absorption sont représentées sur la Figure 3-13. Ceci peut s'expliquer par la réduction de surface ou décrépitation du matériau, offrant ainsi des surfaces fraîches facilitant l'absorption de l'hydrogène. Le temps  $t_{90}$  correspond au temps au bout duquel 90% de la capacité maximale a été atteinte. Etant donné les variations de quantité d'hydrogène mesurée entre le deuxième et le troisième cycle, ce temps caractéristique est calculé uniquement à partir du troisième cycle. Les légères fluctuations de capacité observées sont assimilées aux variations de température dans l'enceinte de mesure. Ainsi la durée caractéristique de remplissage de l'échantillon référent est  $t_{90} \approx 57$  min sur le banc de test utilisé.

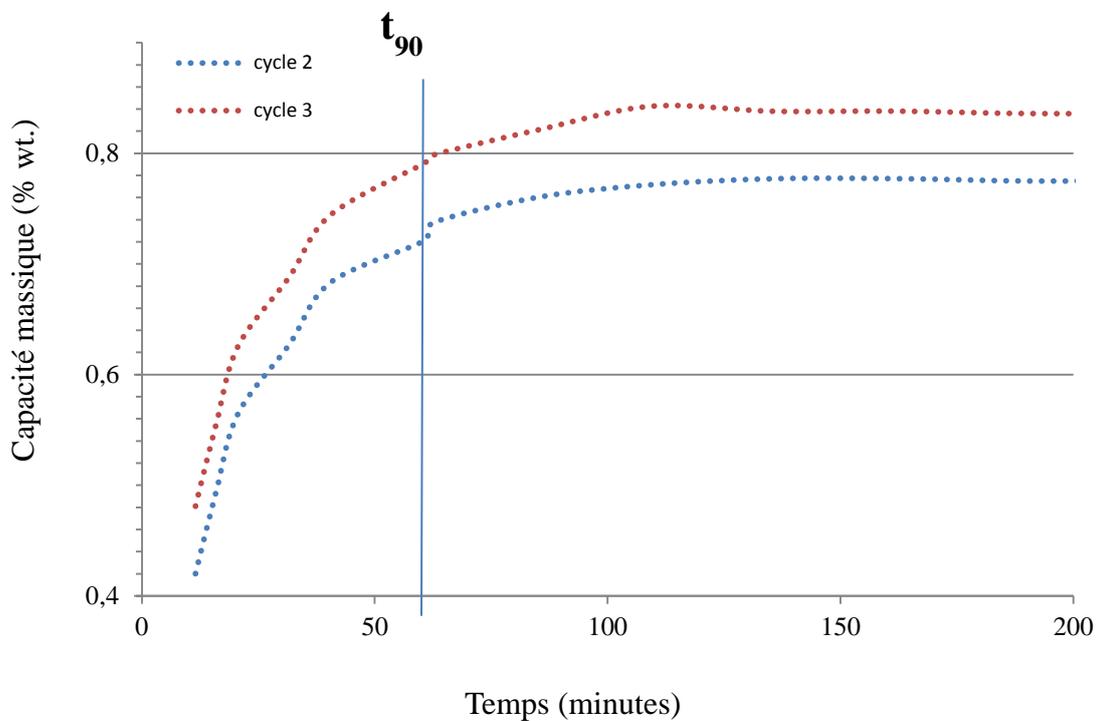


Figure 3-13 - Courbes d'absorption du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles de l'échantillon référent.

Il est à noter que le temps caractéristique  $t_{90}$  mesuré est valide uniquement pour le banc d'essai utilisé. En effet, la cinétique d'absorption d'un matériau dans une installation donnée n'est pas seulement régie par la diffusion de l'hydrogène dans sa structure. Comme expliqué au chapitre 1 section 3.1, l'absorption de l'hydrogène est un mécanisme qui dégage

de la chaleur. Cette augmentation de température va agir sur la pression d'équilibre de l'alliage et perturber la mesure du temps d'absorption à une température donnée. Le temps caractéristique recueilli lors de cette mesure est donc l'addition de la cinétique propre d'absorption du matériau avec la capacité que possède le système à évacuer la chaleur générée. Cette donnée est donc utile à des fins de comparaison de différents essais mesurés dans les mêmes conditions d'utilisation.

## **Chapitre 4.**

# **Les effets d'éléments d'addition sur les propriétés du matériau référent.**

---

Dans ce chapitre, l'influence de différentes quantités d'éléments d'additions ajoutés seuls ou croisés dans la composition du matériau référent sera étudiée. Pour cela les propriétés structurales et d'hydruration seront analysées et comparées avec les résultats obtenus pour l'alliage de référence au chapitre précédent.

## 1. La démarche expérimentale

Comme expliqué dans les objectifs de ce doctorat en chapitre 1 section 4, le ferro-vanadium apparaît être un bon candidat pour diminuer les coûts liés à la production de matériau de type cubique centrée pour le stockage de l'hydrogène. Cependant l'utilisation de ce précurseur commercial implique la présence d'« impuretés » ou éléments mineurs en addition du fer et du vanadium dans le composé.

Afin de vérifier et prédire les effets de ces éléments supplémentaires lors de l'élaboration des matériaux hydrurables, les éléments en question vont être ajoutés dans la composition de l'alliage référent. Différentes caractérisations vont être réalisées pour déterminer les possibles changements structuraux ainsi que les modifications des propriétés d'hydrogénation. Deux éléments d'addition majoritairement présents dans le ferro-vanadium ont été sélectionnés pour cette étude, le silicium et l'aluminium (voir Figure 1-28 du chapitre 1).

En ce sens, la démarche expérimentale mise en place consiste à élaborer un matériau à partir de la composition du matériau référent auquel sera ajoutée une quantité massique d'un élément d'addition. Les éléments seront d'abord ajoutés individuellement puis leur ajout sera combiné dans la composition.

## 2. Les effets de 5% massiques d'éléments d'addition

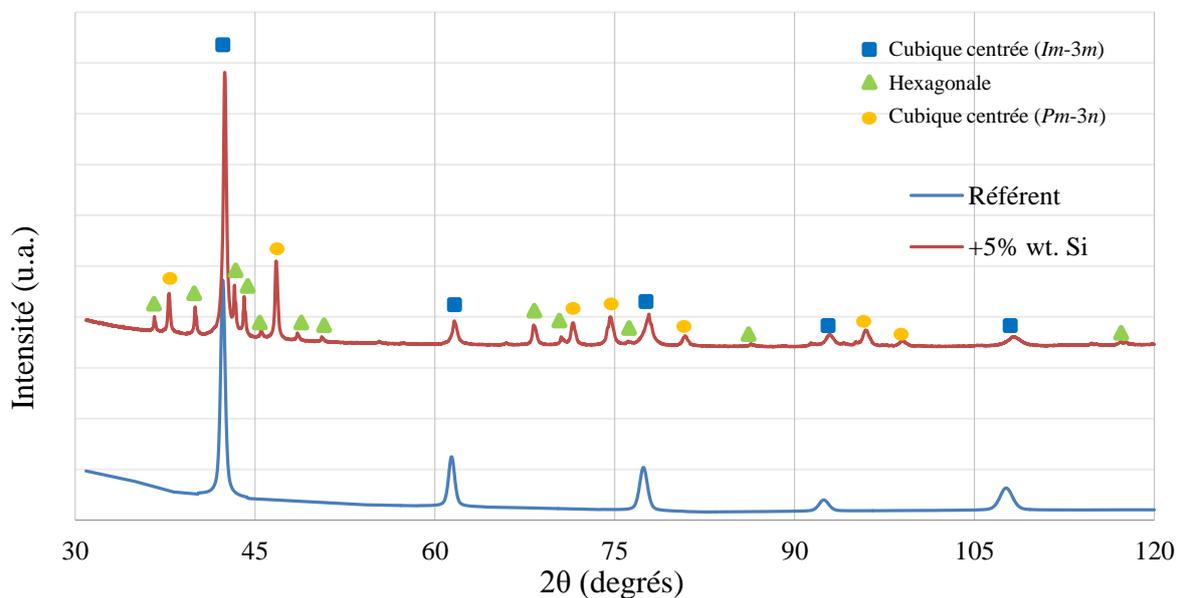
Etant donné l'intervalle de quantité de silicium et d'aluminium présent au sein du ferro-vanadium, l'étude dans ce paragraphe considère un ajout d'élément d'addition à la borne supérieure majorée. Cette borne est fixée à 5% massiques. Les matériaux ont été élaborés et caractérisés en suivant le même protocole et dans les mêmes conditions que le matériau référent figurant dans le chapitre 3, paragraphe 3.

## 2.1. Analyses des échantillons

### 2.1.1. Les effets du Silicium

#### a. Données structurales

Afin d'identifier les différentes phases en présence, l'échantillon contenant 5% massiques de silicium a été caractérisé par la diffraction des rayons X. Trois phases distinctes apparaissent sur le diffractogramme en Figure 4-1. Après traitement du diagramme par la méthode d'affinement de Rietveld, la phase cubique centrée de groupe d'espace  $Im-3m$  correspondant au matériau référent est toujours présente mais n'est plus la phase majoritaire dans l'échantillon. Une seconde phase cubique centrée de groupe d'espace  $Pm-3n$  correspond à la phase principale de l'échantillon avec une fraction de 47% en masse. Enfin une troisième phase de structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  est minoritaire à 21%. L'indexation des pics est donnée en annexe 1.



**Figure 4-1 - Diffractogrammes avec indexation des phases de l'échantillon contenant 5% massiques de silicium.**

Pour la suite de cette étude et pour plus de commodité, la phase cubique centrée de groupe d'espace  $Im-3m$  sera notée CCI et la phase cubique centrée de groupe d'espace  $Pm-3n$  sera notée CCp.

Dans le but de connaître la stœchiométrie des différentes phases, l'échantillon est analysé à la microsonde de Castaing. Les résultats de cette caractérisation sont rassemblés dans le Tableau 4-1. Trois compositions en ressortent correspondant aux trois phases observées par l'analyse aux rayons X. Toutes les phases sont quaternaires. La phase majoritaire cubique centrée CCp possède le pourcentage atomique de silicium le plus élevé alors que la seconde phase cubique centrée CCI en contient le moins.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe	Si	Structure	Groupe d'espace	Fraction
9.5 (1)	75.6 (3)	14.1 (2)	0.8 (1)	CCi	$Im-3m$	32 % (1)	
30.7 (4)	32.5 (3)	25.9 (3)	10.9 (3)	Hex	$P6_3/mmc$	21 % (2)	
8.0 (2)	67.5 (2)	6.1 (1)	18.4 (1)	CCp	$Pm-3n$	47 % (1)	

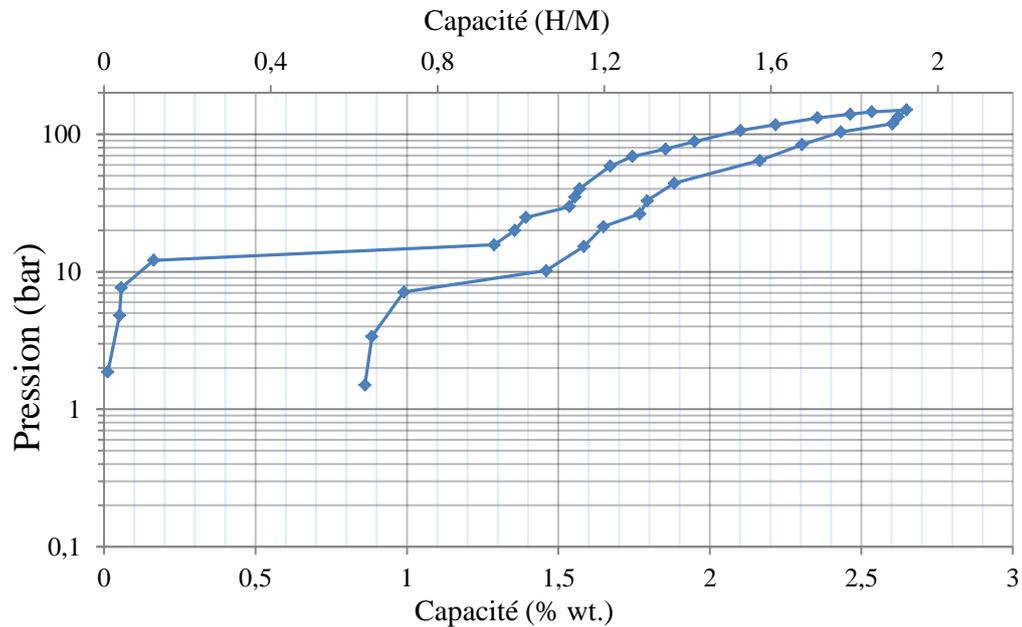
**Tableau 4-1 - Compositions des différentes phases de l'échantillon contenant 5% massiques de silicium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés.**

### **b. Isotherme pression-composition**

Tout comme pour le matériau référent, la courbe isotherme pression-composition de l'échantillon a été mesurée à 25°C après 5 cycles d'activation à 100°C sous une pression de 150 bar suivis par un traitement thermique à 450°C sous vide dynamique.

La courbe PCT présentée en Figure 4-2 montre trois plateaux d'équilibre. Les pressions d'absorption de ces plateaux sont de 15 bar, 28 bar et 101 bar, et leurs pressions de désorption sont de 9.8 bar, 24 bar et 59 bar. Ces paliers correspondent respectivement en ordre croissant de pression aux phases hexagonale, cubique centrée CCp et cubique centrée CCI. L'attribution des plateaux aux différentes phases sera expliquée dans la section 3.2 de ce

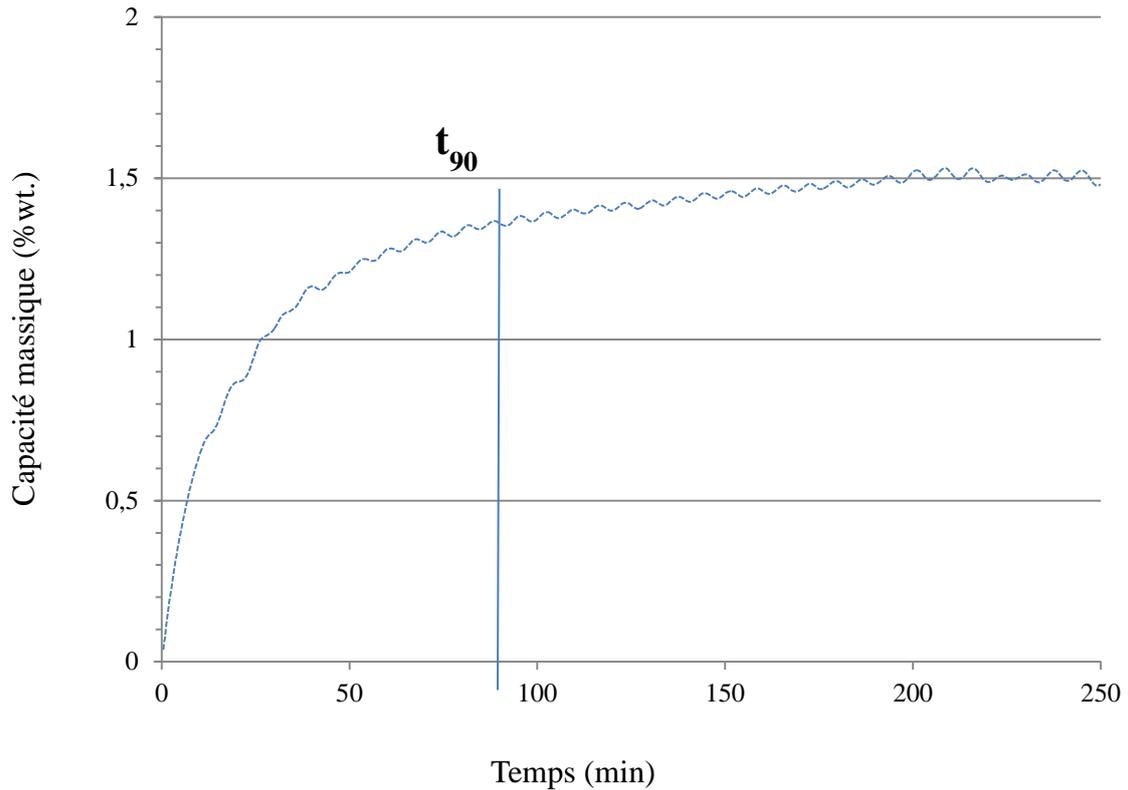
chapitre. La capacité maximale vaut 2.65% massiques et la capacité réversible de cette isotherme est de 1.77% massiques.



**Figure 4-2 - Courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 5% massiques de silicium à 25°C.**

### c. Données cinétiques

Contrairement au protocole expérimental utilisé lors de l'analyse du matériau référent, les données cinétiques ont été recueillies en fin d'activation après diminution de la température de l'échantillon jusqu'à 25°C. Seuls trois cycles absorption-désorption ont été mesurés. La courbe d'absorption du troisième cycle est représentée en Figure 4-3. La capacité maximale d'absorption lors de ce cycle atteint 1.54% massiques. Etant donné que la mesure a lieu directement après cinq cycles d'activation sans effectuer de désorption sous vide dynamique ni traitement thermique, la capacité obtenue correspond à la capacité réversible du matériau. La valeur de capacité observée est en accord avec les observations effectuées sur l'isotherme pression-composition de ce composé. 90 % de cette capacité est absorbée au bout de  $t_{90} = 91$  minutes. Les légères fluctuations de capacité présentes sur le graphe proviennent de variations de température lors de l'acquisition des données.

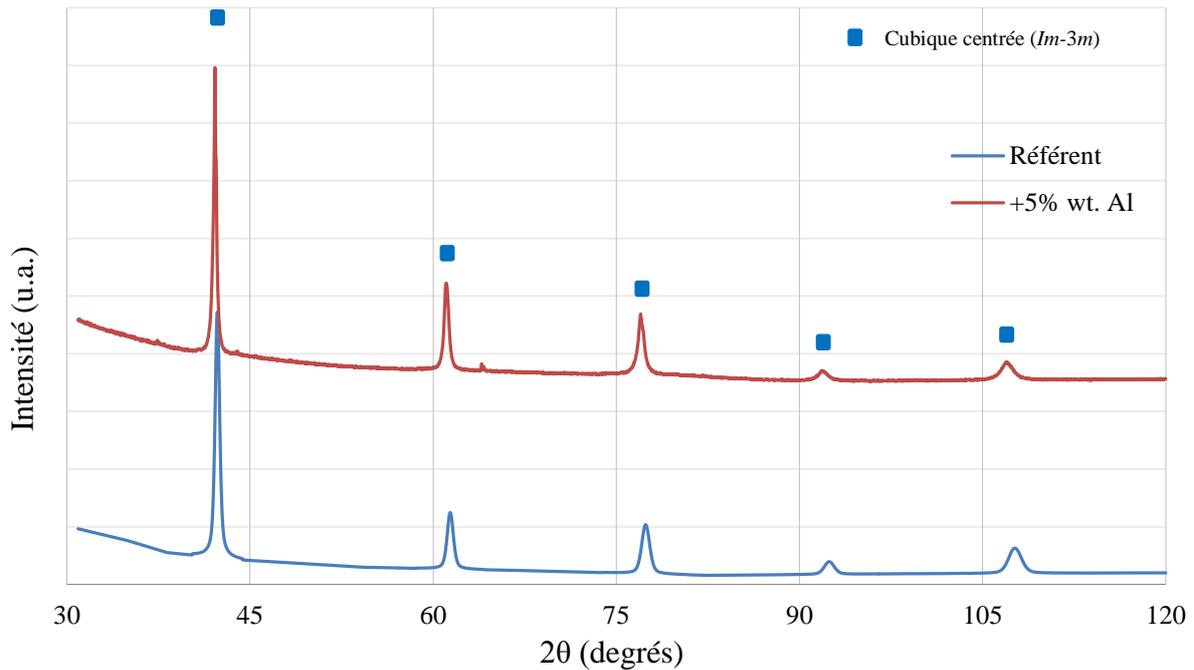


**Figure 4-3 - Courbe d'absorption du 3<sup>ème</sup> cycle de l'échantillon élaboré avec 5% massiques de silicium.**

### 2.1.2. *Les effets de l'aluminium*

#### **a. Données structurales**

Tout comme pour le silicium, la structure de l'échantillon avec 5% massiques d'aluminium a été analysée grâce à la diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure 4-4. Une seule phase apparaît dans l'échantillon correspondant à une phase cubique centrée CCI. Des petits pics additionnels sont présents sur le diffractogramme et n'ont pu être indexés avec les phases métalliques ou oxydes qui seraient susceptibles de se trouver dans l'échantillon. Toutefois, leur très faible intensité traduit une faible quantité dans l'échantillon et ils sont négligés dans le reste de l'étude. L'indexation des pics est donnée en annexe 1.



**Figure 4-4 - Diffractogrammes avec indexation des phases de l'échantillon contenant 5% massiques d'aluminium.**

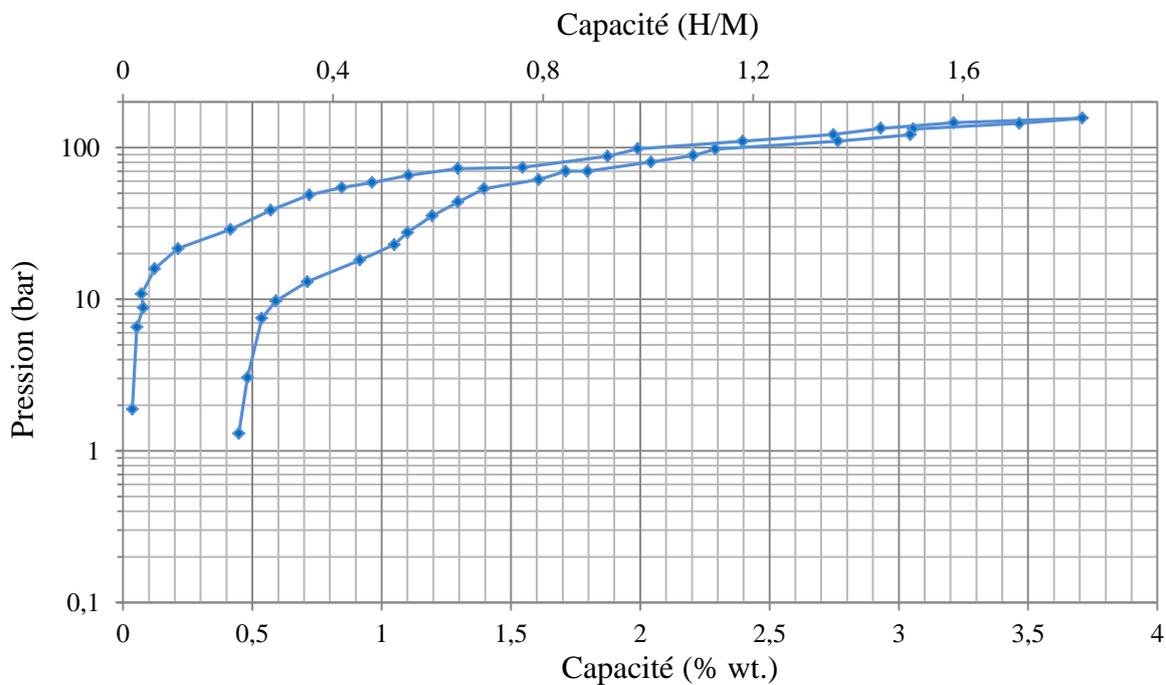
L'analyse de la composition à la microsonde de Castaing présentée dans le Tableau 4-2 confirme que l'aluminium ajouté s'insère dans la structure cubique centrée pour former un seul quaternaire.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe	Al	Structure	Groupe d'espace
	14.5 (2)	64.1 (3)	13.5 (2)	7.9 (1)	CCi	<i>Im-3m</i>

**Tableau 4-2 - Composition de la phase de l'échantillon contenant 5% massiques d'aluminium obtenue après analyse à la microsonde de Castaing.**

### b. Isotherme pression-composition

L'isotherme pression composition à 25°C est donnée en Figure 4-5. Elle montre un palier d'absorption à une pression de 87 bar et un palier de désorption à une pression de 73 bar. Le facteur d'hystérésis de cette isotherme est faible (0.18). La capacité maximale d'absorption est de 3.71% massiques pour une capacité réversible de 3.26% massiques. Tout comme la courbe PCT obtenue pour l'échantillon référent (section 3.1.2 du chapitre 3), la fin de la partie absorption laisse à penser que la courbe pourrait se poursuivre si la montée en pression était possible. Des mesures de PCT supplémentaires seraient utiles pour confirmer cette valeur élevée de capacité.

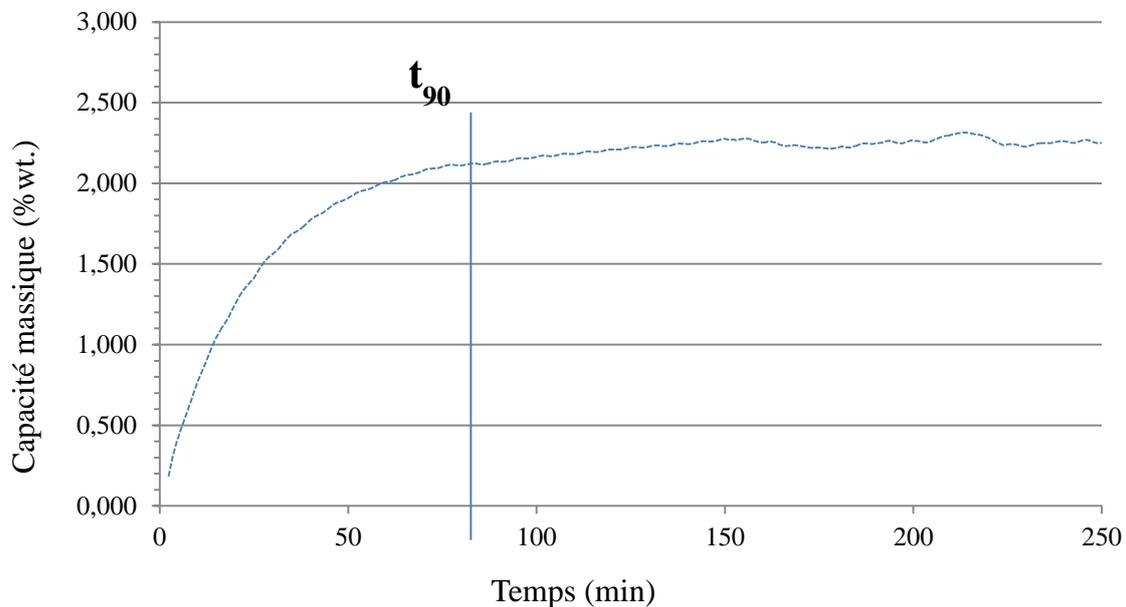


**Figure 4-5 - Courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 5% massiques d'aluminium à 25°C.**

### c. Données cinétiques

Tout comme pour le silicium, la mesure de cinétique est effectuée en fin d'activation à 25°C. La partie absorption du troisième cycle d'absorption-désorption est représentée en

Figure 4-6. La capacité absorbée dans ce cycle est de 2.39 % massiques. Cette valeur est plus faible que la capacité réversible mesurée sur la courbe pression-composition-température précédente. Le temps caractéristique de cet échantillon vaut  $t_{90} = 82$  minutes.



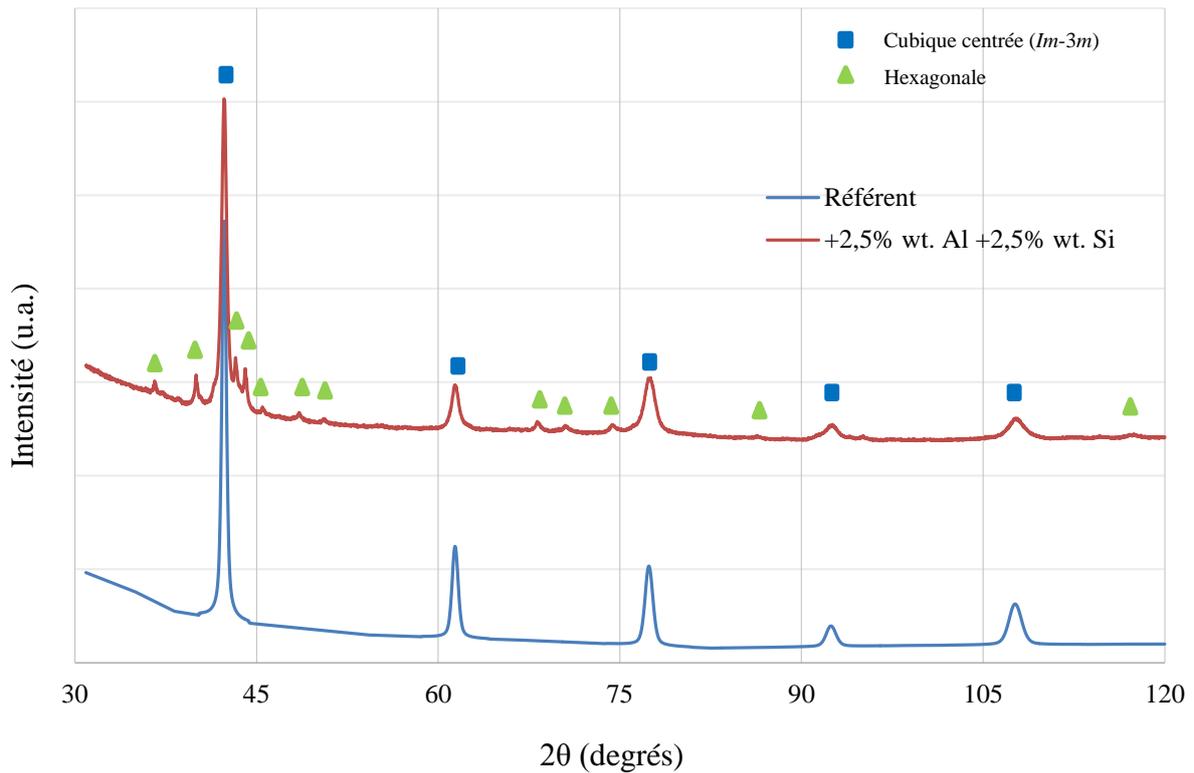
**Figure 4-6 - Courbe d'absorption du 3<sup>ème</sup> cycle de l'échantillon élaboré avec 5% massiques d'aluminium.**

### 2.1.3. *Les effets croisés du silicium et de l'aluminium*

Dans cette section, l'ajout de 5% massiques dans la composition du matériau référent est réparti équitablement sur les deux éléments (2.5% de silicium et 2.5% d'aluminium).

#### **a. Données structurales**

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sont exposés dans le diffractogramme présenté en Figure 4-7. Deux phases sont en présence dans l'échantillon. La phase majoritaire reste la phase cubique centrée CCi et la seconde phase adopte une structure hexagonale. La phase cubique centrée CCp observée lors de l'ajout de 5% massiques de silicium est absente de ce matériau.



**Figure 4-7 - Diffractogrammes avec indexation des phases de l'échantillon contenant 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium.**

La microsonde de Castaing révèle dans le Tableau 4-3 la présence à la fois de silicium et d'aluminium dans les deux phases, formant deux quinaires. De nouveau le silicium se trouve préférentiellement dans la phase hexagonale alors que la phase avec le plus grand taux d'aluminium est de type cubique centrée.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe	Si	Al	Structure	Groupe d'espace	Fraction
	9.5 (1)	72.8 (2)	11.6 (1)	1.2 (3)	4.9 (1)	CCi	<i>Im-3m</i>	74% (1)
	31.1 (1)	29.6 (3)	26.8 (1)	10.9 (3)	1.6 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	26% (1)

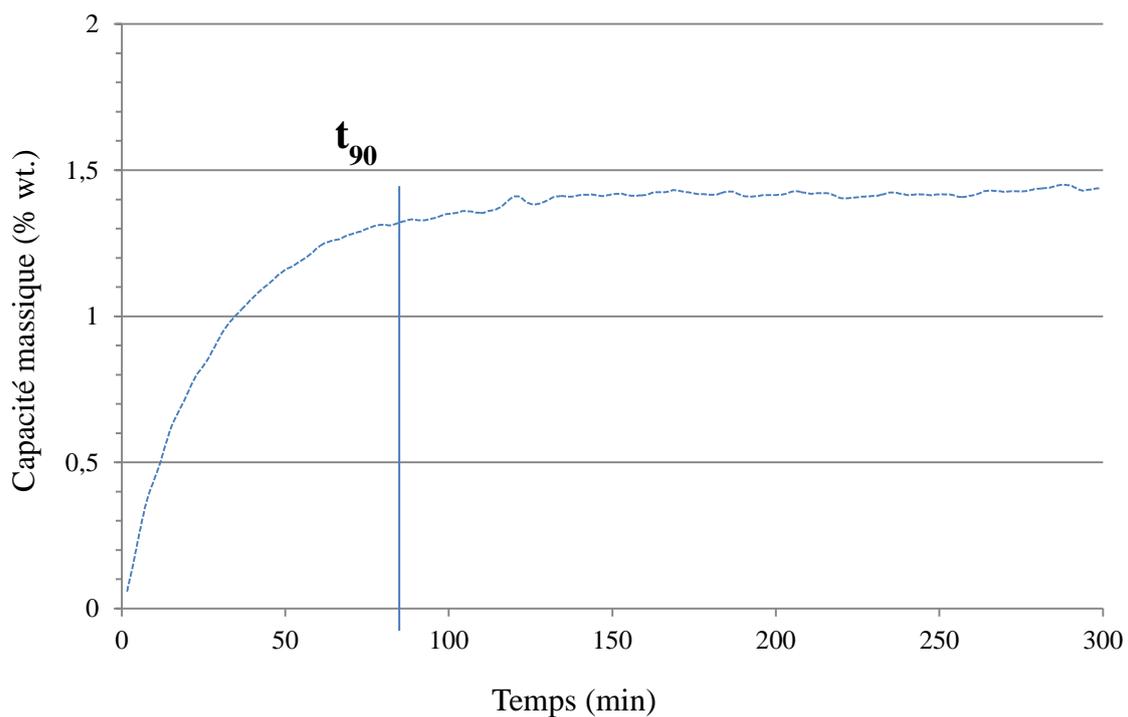
**Tableau 4-3 - Compositions des phases de l'échantillon contenant 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés.**

### b. Isotherme pression-composition

La courbe pression-composition-température n'a pu être mesurée suite à un dysfonctionnement du banc d'essai. Les contraintes de temps au cours de cette thèse n'ont pas permis de réaliser de nouveau la mesure.

### c. Données cinétiques

Comme précédemment dans ce chapitre, la partie absorption du troisième cycle absorption-désorption après activation est représentée en Figure 4-8. La capacité maximale observée pour cette mesure est de 1.48 % massiques. Le temps caractéristique est de  $t_{90} = 86$  minutes.



**Figure 4-8 - Courbe d'absorption du 3<sup>ème</sup> cycle de l'échantillon élaboré avec 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium.**

## 2.2. Discussion

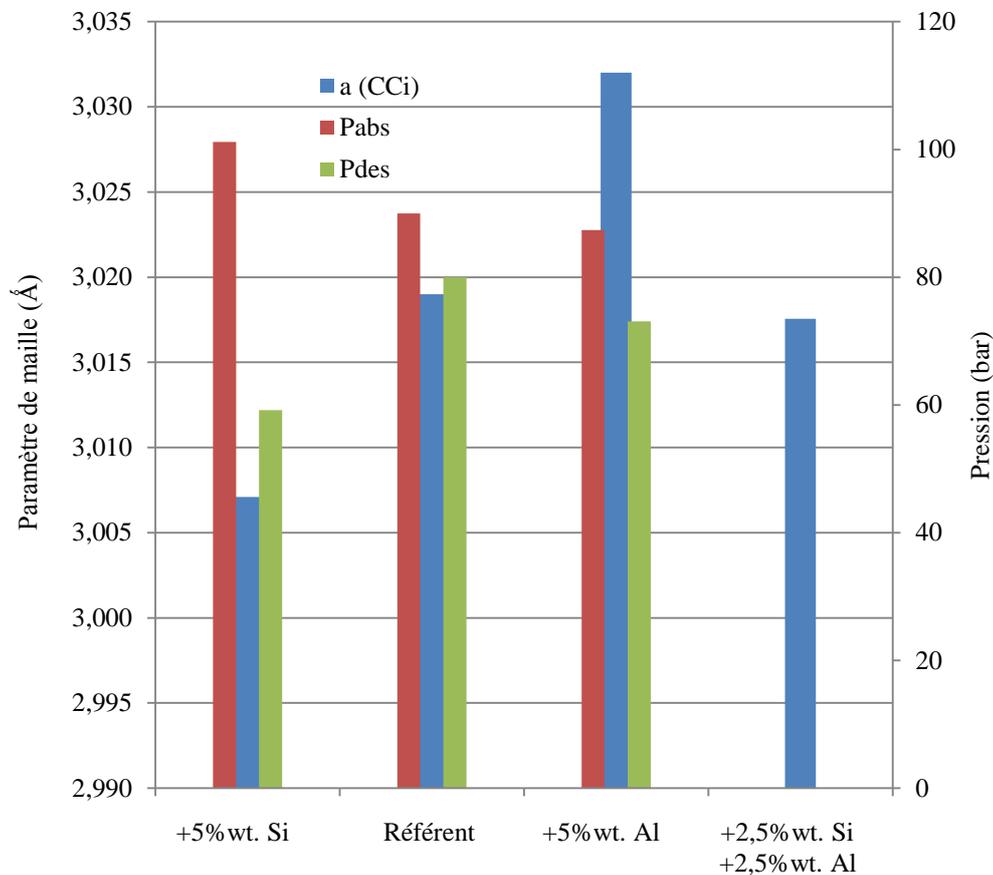
Quelle que soit la nature de l'élément d'addition, l'ajout de 5% massiques à la composition originale à une influence significative sur les propriétés du matériau.

En termes de structure, la présence du silicium entraîne l'apparition de nouvelles phases tandis que l'aluminium s'insère en solution solide dans la phase cubique centrée. Les observations faites lors de l'ajout de silicium dans le matériau se rapprochent de celles réalisées par Huang et al. et Yan et al. où après ajout de cet élément dans des matériaux de type TiVCrFe (cubique centrée), deux phases contenant chacune du silicium apparaissent [115,116]. Tout comme dans les travaux de thèse présentés ici, le silicium forme préférentiellement la phase hexagonale à la phase cubique centrée CCi. Il est à noter également que les quantités maximales utilisées dans ces deux études ne permettraient pas la formation d'une seconde phase cubique centrée CCp. Corrélaté aux résultats obtenus avec l'échantillon contenant à la fois 2.5% massiques de silicium et 2.5% massiques d'aluminium, il existerait donc une quantité limite de silicium ajoutée dans le milieu à partir de laquelle une troisième phase apparaîtrait. La formation d'un quaternaire lors de l'ajout d'aluminium est également en accord avec la littérature qui montre que l'aluminium forme une solution solide cubique centrée avec des composés de type TiV et TiVCrFe [117,118].

La comparaison des paramètres de maille des phases cubiques centrées CCi présentes dans les quatre échantillons montre que, par rapport au matériau référent, le silicium seul a pour effet de contracter la maille avec un paramètre  $a$  plus faible alors que l'aluminium étend le volume de la maille avec un paramètre plus élevé [115]. Le mélange de silicium-aluminium fait diminuer quant à lui légèrement le paramètre de maille par rapport à l'échantillon référent.

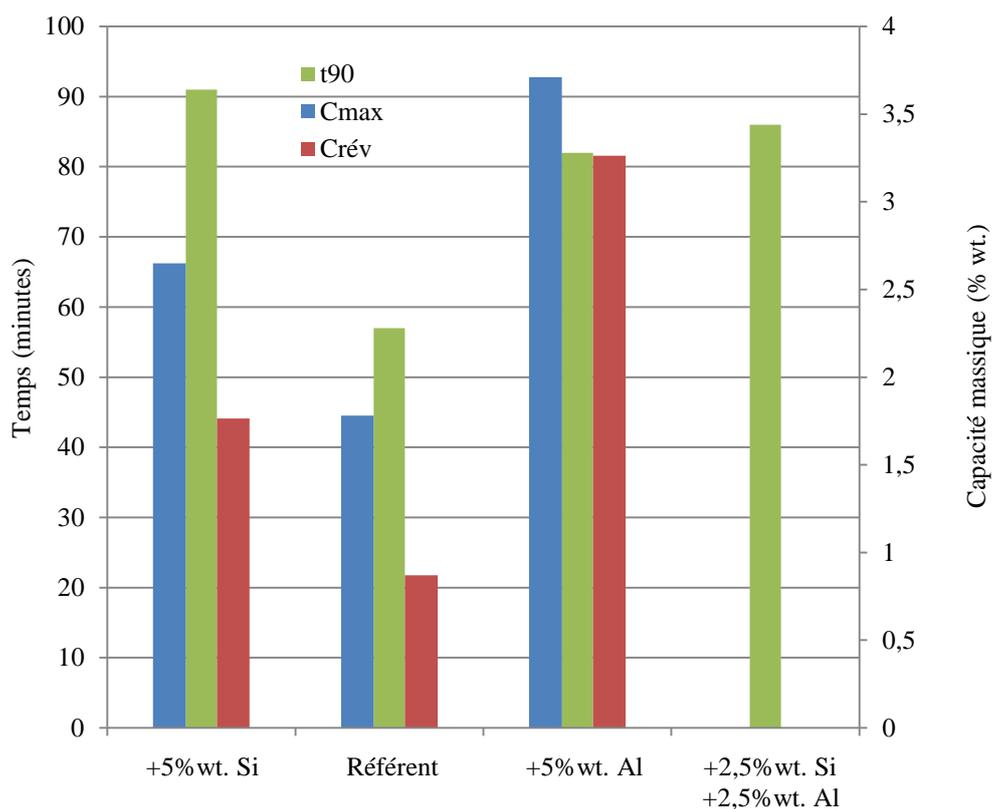
Les données recueillies lors des isothermes pressions compositions à 25°C et les mesures de cinétiques sont rassemblées sur les Tableau 4-4 et Tableau 4-5. Ils montrent entre-autre l'influence des éléments d'addition sur les pressions d'équilibres des hydrures formés à partir de la phase cubique centrée CCi des différents échantillons. Le silicium ajouté seul dans le matériau référent élève la pression d'absorption et diminue grandement la pression de désorption. Cette importante hystérésis peut s'expliquer par les propriétés mécaniques

contraignantes pour la migration de l'hydrogène dans la matrice. Ce qui a pour effet de rendre difficile l'accommodation des contraintes créées lors de l'augmentation des volumes durant l'hydruration. Ce phénomène est caractérisé par le décalage important observé entre les pressions d'équilibres. A l'inverse, l'aluminium fait diminuer les pressions d'équilibres par rapport au matériau référent. Ceci est cohérent avec le comportement conventionnellement rapporté dans la littérature où une augmentation du volume de maille s'accompagne d'une diminution des pressions d'équilibre. Aussi, l'aluminium forme une solution solide en créant peu de contraintes supplémentaires, ce qui se traduit par un faible effet sur l'hystérésis par rapport au matériau référent.



**Tableau 4-4 - Comparaison des paramètres de mailles et des pressions d'équilibres mesurées à 25°C de la phase cubique centrée CCi des différents échantillons.**

Les capacités maximales d’absorption et les capacités réversibles sont améliorées quelle que soit la nature de l’élément ajouté. L’ajout d’aluminium donne tout de même de bien meilleure capacité que le matériau référent ou que l’échantillon contenant le silicium avec notamment une capacité réversible très proche de la capacité maximale d’absorption. Hao et al. ont obtenu des résultats similaires sur un matériau cubique centrée de type TiVCrFe [119]. Leur étude a montré que l’ajout d’aluminium couplé à une faible quantité de silicium permettait de faciliter la transformation de phase depuis une structure cubique faces centrées vers une structure cubique centrée lors de la désorption de l’hydrogène. Ceci a alors pour effet d’améliorer la réversibilité de l’hydrure formé. Il est à noter que les capacités mesurées ne tiennent pas compte de la formation du premier hydrure (voir chapitre 3) de la phase cubique centrée CCI à très basse pression. Les valeurs indiquées dans ce paragraphe permettent toutefois une comparaison à des fins applicatives.



**Tableau 4-5 - Comparaison des capacités d’absorption et du temps caractéristique des différents échantillons.**

Le temps de chargement est également altéré. L’ajout d’éléments d’addition seul, ou croisé provoque un ralentissement de la vitesse d’absorption de l’hydrogène dans le matériau. Le temps caractéristique  $t_{90}$  des trois échantillons augmente de plus de 40% par rapport à celui du matériau référent. Des résultats semblables à ont été observés dans plusieurs études [115,117,119]. Hao et al. ont également remarqué que la présence de silicium et d’aluminium dans leur composé améliorerait la tenue en cyclage absorption-désorption de ce dernier en réduisant la perte de capacité lors de son vieillissement [119].

### 3. Les conséquences de l’ajout de différentes quantités d’éléments d’addition

Une matrice d’échantillon a été mise en place afin d’observer l’influence de l’ajout de différentes quantités d’éléments d’additions seuls ou couplés dans le matériau référent. Pour ce faire, une quantité massique de 1%, 2.5% et 5% sera ajoutée seule ou croisée à la composition de l’échantillon référent. Le Tableau 4-6 rassemble les références de chaque échantillon. Les matériaux figurant en bleu sont les échantillons déjà testés dans les sections précédentes.

		Al			
		0	1	2,5	5
Si	0	Référent	A <sub>10</sub> S <sub>0</sub>	A <sub>25</sub> S <sub>0</sub>	A <sub>50</sub> S <sub>0</sub>
	1	A <sub>0</sub> S <sub>10</sub>	A <sub>10</sub> S <sub>10</sub>	A <sub>25</sub> S <sub>10</sub>	A <sub>50</sub> S <sub>10</sub>
	2,5	A <sub>0</sub> S <sub>25</sub>	A <sub>10</sub> S <sub>25</sub>	A <sub>25</sub> S <sub>25</sub>	A <sub>50</sub> S <sub>25</sub>
	5	A <sub>0</sub> S <sub>50</sub>	A <sub>10</sub> S <sub>50</sub>	A <sub>25</sub> S <sub>50</sub>	A <sub>50</sub> S <sub>50</sub>

Tableau 4-6 - Référence des différents échantillons étudiés dans ce paragraphe.

### 3.1. Analyses des échantillons

#### 3.1.1. Les effets de différentes quantités de silicium

##### a. Données structurales

L'identification des phases par la diffraction des rayons X des différents échantillons contenant du silicium a conduit aux diffractogrammes rassemblés en Figure 4-9. Pour les matériaux contenant 1% et 2.5% massiques de silicium, deux phases sont observées. Une phase minoritaire hexagonale et une phase majoritaire cubique centrée CCI. En fonction de l'ajout de silicium dans le milieu, la fraction de la phase hexagonale augmente au détriment de la fraction de la phase cubique centrée CCI. L'échantillon contenant 5% massiques de silicium a déjà été étudié dans la section 2.2 de ce chapitre. L'absence de la phase cubique centrée CCp dans les deux premiers composés confirme l'hypothèse d'une quantité limite de silicium ajoutée à partir de laquelle se forme cette dernière.

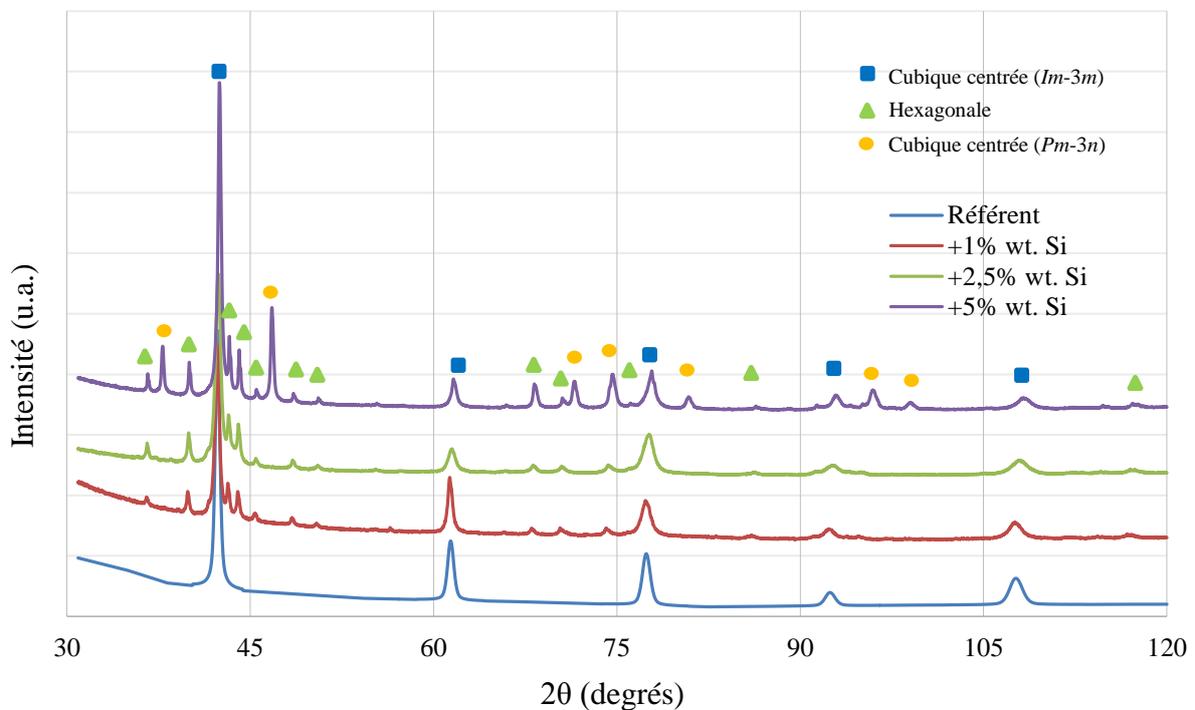


Figure 4-9 - Diffractogrammes des échantillons élaborés avec différentes quantités de silicium.

La microsonde de Castaing (voir Tableau 4-7) a montré que dans chaque cas, le silicium s'insérait dans toutes les structures pour former un quaternaire. Le pourcentage atomique de silicium dans la phase cubique centrée CCI augmente avec le taux massique de silicium ajouté dans le milieu alors que le pourcentage atomique des autres éléments varie. La même observation pour le pourcentage de silicium est faite pour la phase hexagonale. Les quantités de vanadium et de fer augmentent légèrement dans la phase cubique centrée CCI et inversement dans la phase hexagonale.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe	Si	Structure	Groupe d'espace	Fraction
A <sub>0</sub> S <sub>10</sub>	13.2 (1)	73.1 (1)	12.8 (2)	0.9 (2)	CCI	<i>Im-3m</i>	71 % (1)
	30.7 (3)	36.2 (4)	26.2 (2)	6.9 (1)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	29 % (1)
A <sub>0</sub> S <sub>25</sub>	11.5 (1)	74.1 (2)	13.3 (1)	1.1 (4)	CCI	<i>Im-3m</i>	64 % (2)
	30.1 (2)	33.7 (4)	24.6 (2)	11.6 (1)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	36 % (1)
A <sub>0</sub> S <sub>50</sub>	9.5 (1)	75.6 (3)	14.1 (2)	0.8 (1)	CCI	<i>Im-3m</i>	32 % (1)
	30.7 (4)	32.5 (3)	25.9 (3)	10.9 (3)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	21 % (2)
	8.0 (2)	67.5 (2)	6.1 (1)	18.4 (1)	CCp	<i>Pm-3n</i>	47 % (1)

**Tableau 4-7 - Compositions des phases des différents échantillons contenant du silicium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés.**

#### **b. Isothermes pression-composition.**

Les isothermes pression-composition à 25°C sont obtenues dans les mêmes conditions que les échantillons précédents. Durant l'hydruration de l'échantillon contenant 1% massique de silicium, un problème technique sur la ligne de gaz reliée au banc d'essai a été détecté et la montée en pression a été limitée à 45 bar. Ainsi seule la première partie de la courbe a pu être mesurée (voir Figure 4-10). Ce tracé présente une pression d'absorption de 18 bar pour une pression de désorption de 16 bar. La capacité atteinte est de 1.75 % massiques d'hydrogène absorbé pour une réversibilité de 0.9 % massique. L'hydruration de l'échantillon contenant 2.5% massiques de silicium a pu être mesurée sans limitation de pression. L'isotherme

obtenue est présentée en Figure 4-11. Deux plateaux sont visibles sur ce graphe. Les pressions d'absorption sont respectivement de 11 bar et de 99 bar et les pressions de désorption sont respectivement de 7 bar et de 55 bar. La capacité maximale atteinte dans cette mesure est de 2.27% massiques et la capacité réversible est de 1.31% massiques. Le facteur d'hystérésis de la première phase est plus important pour l'échantillon contenant plus de silicium. Les données cinétiques de ces échantillons n'ont pu être mesurées.

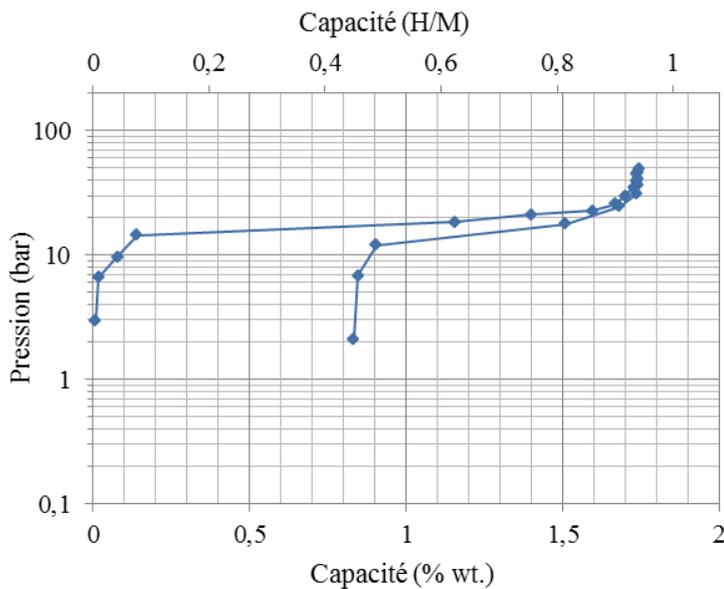


Figure 4-10 - Première partie de la courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 1% massique de silicium à 25°C.

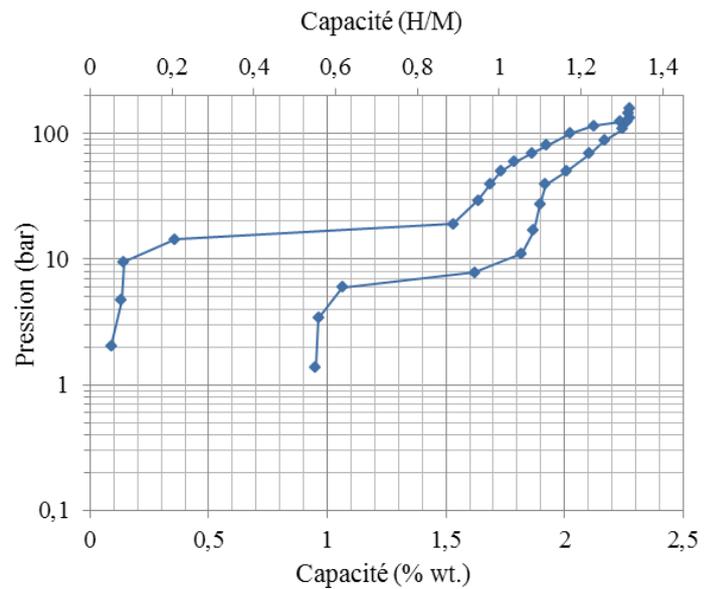


Figure 4-11 - Courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 2.5% massique de silicium à 25°C.

### 3.1.2. Les effets de différentes quantités d'aluminium

#### a. Données structurales

A l'instar des échantillons contenant du silicium, les diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X pour les matériaux élaborés avec de l'aluminium sont comparés en Figure 4-12. Chaque composé ne contient qu'une phase cubique centrée CCi. Seule une légère augmentation de la largeur des pics en fonction de la quantité d'aluminium ajoutée est

à observer. La microsonde de Castaing (voir Tableau 4-8) confirme la présence d'une seule phase quaternaire avec un taux d'aluminium croissant dans les différents échantillons.

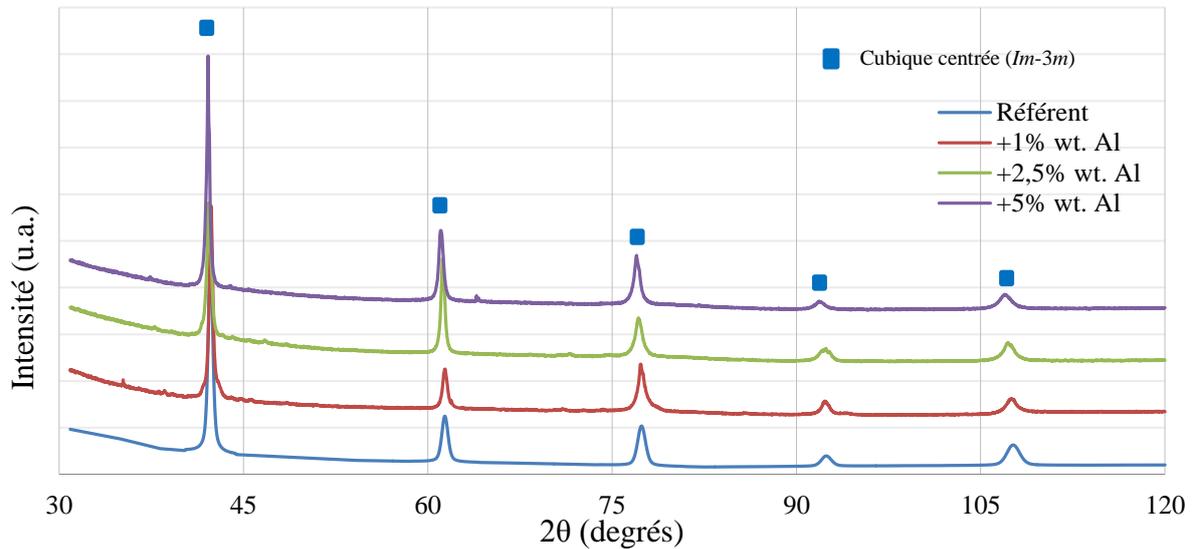


Figure 4-12 - Diffractogrammes des échantillons élaborés avec différentes quantités d'aluminium.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe	Al	Structure	Groupe d'espace
$A_{10}S_0$	16.0 (3)	67.3 (5)	15.1 (2)	1.7 (1)	CCi	$Im-3m$
$A_{25}S_0$	13.2 (4)	70.7 (3)	12.0 (2)	4.1 (2)	CCi	$Im-3m$
$A_{50}S_0$	14.5 (2)	64.1 (3)	13.5 (2)	7.9 (1)	CCi	$Im-3m$

Tableau 4-8 - Compositions de la phase des différents échantillons contenant de l'aluminium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing.

### b. Isothermes pression-composition

Les isothermes pressions-compositions n'ont pu être mesurées dans cette étude.

### 3.1.3. Les effets de différentes quantités croisées de silicium et d'aluminium

#### a. Données structurales

Les diffractogrammes des échantillons contenant à la fois du silicium et de l'aluminium sont représentés en Figure 4-14. Les mêmes observations faites avec les composés élaborés avec du silicium sont remarquées ici. La phase cubique centrée CCp n'apparaît dans tous les cas qu'à partir de 5% massiques de silicium quelle que soit la quantité d'aluminium ajoutée. De même pour les compositions nominales obtenues à la microsonde de Castaing, les composés élaborés sont des quinaires. Le Tableau 4-9 rassemble ces résultats.

#### b. Isothermes pressions-compositions

Seule la première partie de l'absorption de l'isotherme pression-composition à 25°C de l'échantillon contenant 1% massique de silicium couplé à 1% massique d'aluminium représenté en Figure 4-13 a pu être mesurée. Un plateau apparaît à une pression de 11 bar pour une capacité d'hydrogène absorbée de 1.43 % massiques. La forme qu'adopte la courbe laisse à penser que le plateau pourrait encore s'étendre en augmentant la pression dans le banc d'essai. Les données cinétiques n'ont pas pu être mesurées.

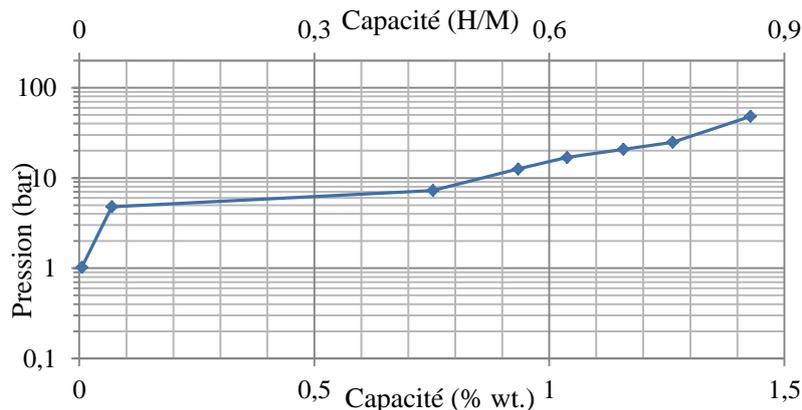


Figure 4-13 - Première partie de la courbe isotherme pression-composition du matériau contenant 1% massique de silicium et 1% massique à 25°C.

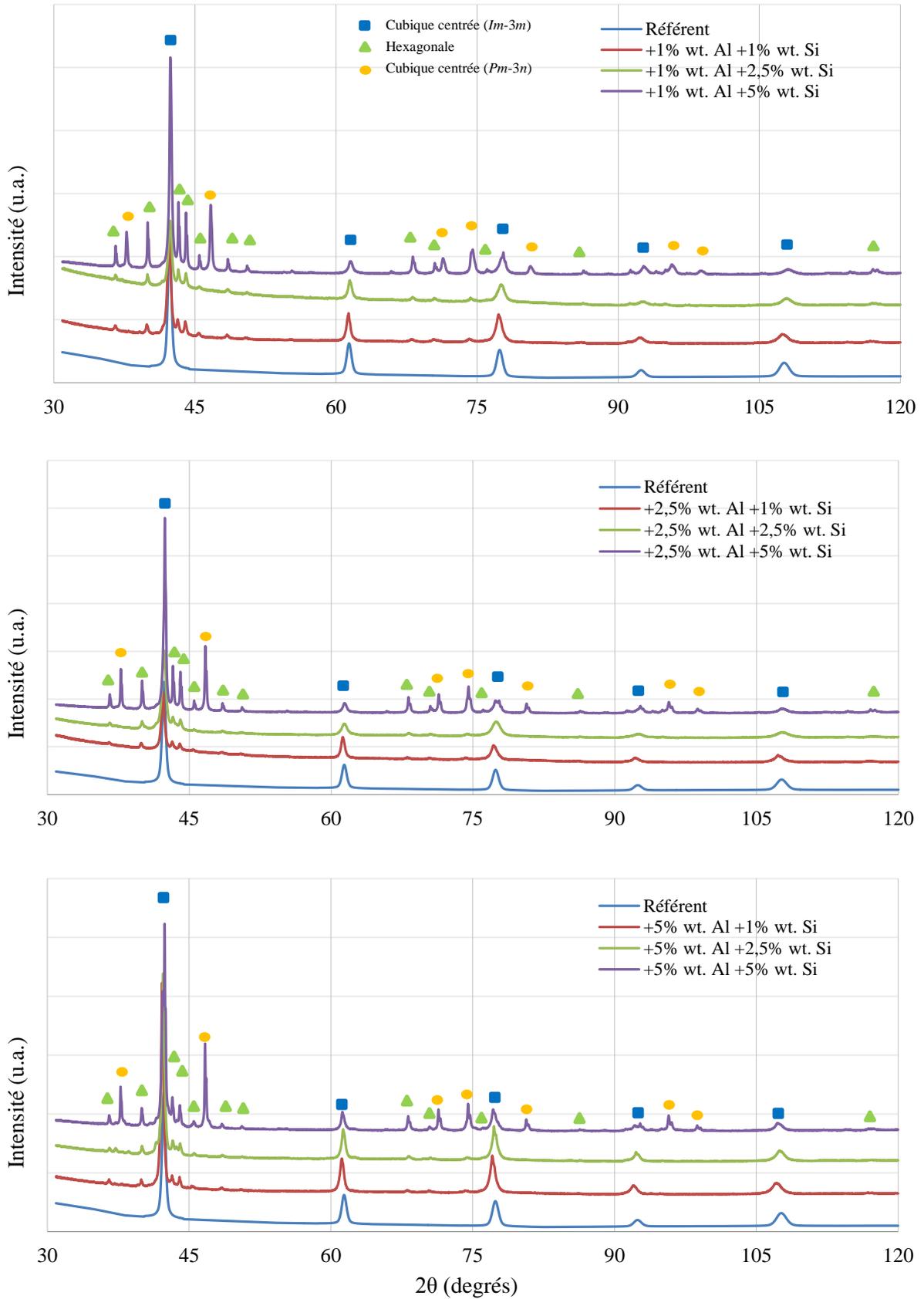


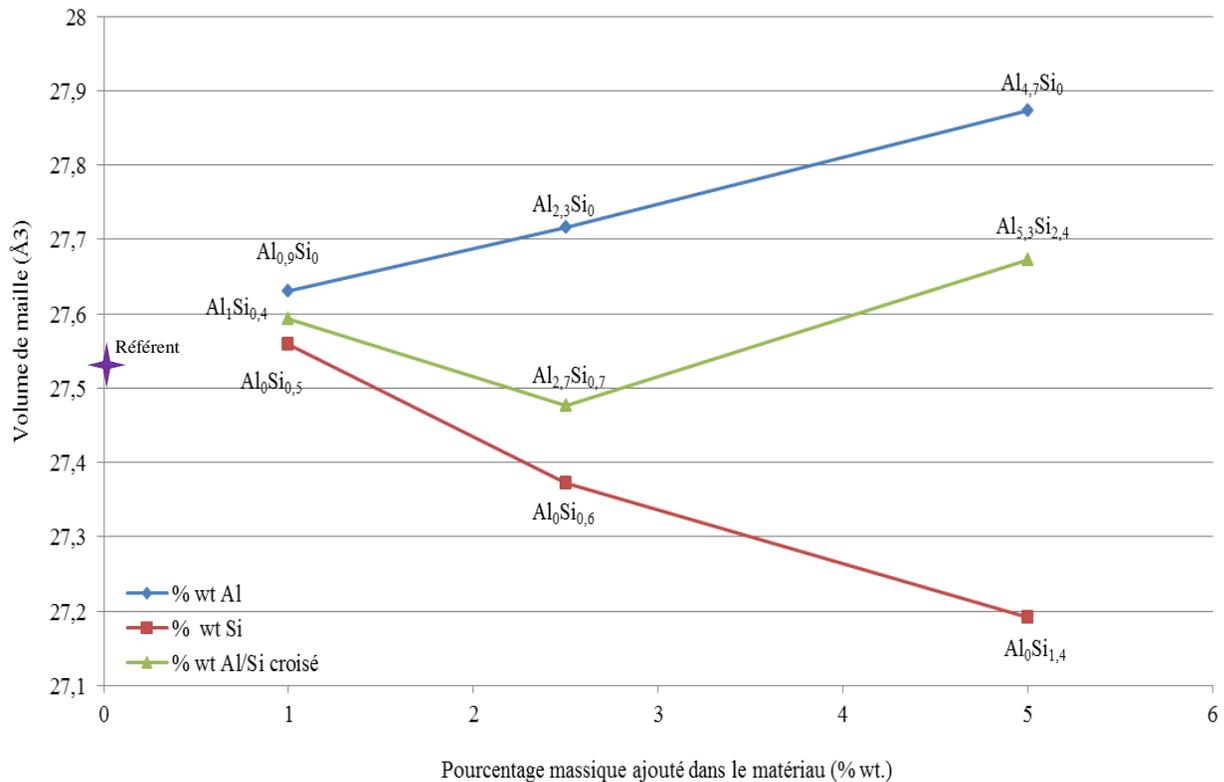
Figure 4-14 - Diffractogrammes des échantillons élaborés avec différentes quantités de silicium et d'aluminium.

Pourcentage atomique	Ti	V	Fe	Si	Al	Structure	Groupe d'espace	Fraction
A <sub>10</sub> S <sub>10</sub>				+1% wt.	+1% wt.			
	12.1 (1)	73.1 (2)	12.2 (1)	0.7 (3)	1.9 (2)	CCi	<i>Im-3m</i>	82 % (2)
A <sub>10</sub> S <sub>25</sub>	31.4 (4)	35.1 (3)	28.6 (3)	4.1 (1)	0.8 (3)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	18% (1)
				+2.5% wt.	+1% wt.			
A <sub>10</sub> S <sub>50</sub>	10.5 (2)	73.5 (3)	12.2 (2)	1.8 (2)	2.0 (3)	CCi	<i>Im-3m</i>	74 % (1)
	30.1 (4)	33.3 (2)	24.8 (2)	10.9 (2)	0.9 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	26% (1)
A <sub>25</sub> S <sub>10</sub>				+5% wt.	+1% wt.			
	13.6 (2)	68.5 (3)	12.7 (4)	2.9 (6)	2.3 (3)	CCi	<i>Im-3m</i>	22 % (2)
A <sub>25</sub> S <sub>25</sub>	30.4 (1)	31.2 (2)	27.6 (2)	9.6 (4)	1.2 (3)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	33% (1)
	16.8 (3)	63.3 (3)	6.6 (2)	12.5 (3)	0.8 (2)	CCp	<i>Pm-3n</i>	45% (1)
A <sub>25</sub> S <sub>50</sub>				+1% wt.	+2.5% wt.			
	12.0 (1)	70.9 (2)	11.5 (1)	1.2 (2)	4.4 (2)	CCi	<i>Im-3m</i>	81 % (1)
A <sub>50</sub> S <sub>10</sub>	31.9 (2)	30.3 (2)	28.0 (1)	7.6 (1)	2.2 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	19 % (1)
				+2.5% wt.	+2.5% wt.			
A <sub>50</sub> S <sub>25</sub>	9.5 (1)	72.8 (2)	11.6 (1)	1.2 (3)	4.9 (1)	CCi	<i>Im-3m</i>	74 % (1)
	31.1 (1)	29.6 (3)	26.8 (1)	10.9 (3)	1.6 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	26 % (1)
A <sub>50</sub> S <sub>50</sub>				+5% wt.	+2.5% wt.			
	11.4 (2)	69.2 (2)	12.7 (3)	1.9 (3)	4.8 (4)	CCi	<i>Im-3m</i>	32 % (2)
A <sub>10</sub> S <sub>10</sub>	30.0 (1)	29.9 (3)	27.8 (2)	9.4 (4)	2.9 (3)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	25 % (1)
	19.4 (2)	55.1 (2)	7.9 (4)	14.9 (3)	2.7 (4)	CCp	<i>Pm-3n</i>	43 % (2)
A <sub>10</sub> S <sub>25</sub>				+1% wt.	+5% wt.			
	12.6 (2)	65.5 (2)	12.7 (3)	1.2 (3)	8.0 (2)	CCi	<i>Im-3m</i>	93 % (2)
A <sub>10</sub> S <sub>50</sub>	26.4 (3)	37.2 (2)	23.2 (2)	9.8 (2)	3.4 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	7 % (1)
				+2.5% wt.	+5% wt.			
A <sub>25</sub> S <sub>10</sub>	9.8 (3)	68.2 (1)	11.9 (3)	1.8 (2)	8.3 (2)	CCi	<i>Im-3m</i>	84 % (1)
	23.7 (1)	46.8 (2)	6.9 (3)	17.3 (4)	5.3 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	16 % (1)
A <sub>25</sub> S <sub>25</sub>				+5% wt.	+5% wt.			
	14.2 (3)	59.6 (2)	14.7 (3)	2.1 (3)	9.4 (1)	CCi	<i>Im-3m</i>	39 % (2)
A <sub>25</sub> S <sub>50</sub>	23.1 (1)	34.3 (3)	22.0 (1)	15.9 (3)	4.7 (2)	Hex	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	20 % (2)
	10.4 (3)	60.2 (2)	6.8 (3)	19.8 (2)	2.8 (3)	CCp	<i>Pm-3n</i>	41 % (2)

**Tableau 4-9 - Compositions des phases des différents échantillons contenant du silicium et de l'aluminium obtenues après analyse à la microsonde de Castaing. Les résultats de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont ajoutés.**

### 3.2. Discussion

Peu de résultats sur les propriétés d'hydrogénation des différents matériaux ont pu être obtenus. Néanmoins l'analyse structurale permet d'observer l'évolution de la structure des composés en fonction de l'ajout des éléments d'addition. Le traitement des diffractogrammes par la méthode d'affinement de Rietveld fournit notamment le paramètre de maille et le volume de maille de chaque phase des différents échantillons. Ces données sont regroupées dans les Tableau 4-10 et Tableau 4-11. L'évolution du volume de maille en fonction du pourcentage massique de silicium et d'aluminium ajouté dans le matériau référent est tracée sur la Figure 4-15.



**Figure 4-15 - Evolution du volume de maille de la phase cubique centrée CCI en fonction du pourcentage massique de silicium et d'aluminium ajouté dans le matériau référent. Le pourcentage massique réel de présence de silicium et d'aluminium dans la phase CCI est donné pour chaque point. Ces courbes montrent que le pourcentage massique global et le pourcentage massique réel ne sont pas forcément corrélés.**

Réf	+ Si	+ Al	Phase CCi <i>Im-3m</i> <i>a</i> (Å)	Phase Hex <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> <i>a</i> (Å) <i>c</i> (Å)	Phase CCp <i>Pm-3n</i> <i>a</i> (Å)
Référent			3,019		
A <sub>0</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.		3,021	4,914 7,990	
A <sub>0</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.		3,014	4,907 7,969	
A <sub>0</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.		3,007	4,901 7,963	4,752
A <sub>10</sub> S <sub>0</sub>		1% wt.	3,023		
A <sub>25</sub> S <sub>0</sub>		2,5% wt.	3,026		
A <sub>50</sub> S <sub>0</sub>		5% wt.	3,032		
A <sub>10</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.	1% wt.	3,022	4,914 7,985	
A <sub>10</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.	1% wt.	3,014	4,908 7,968	
A <sub>10</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.	1% wt.	3,012	4,905 7,964	4,762
A <sub>25</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.	2,5% wt.	3,025	4,913 7,982	
A <sub>25</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.	2,5% wt.	3,018	4,905 7,961	
A <sub>25</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.	2,5% wt.	3,018	4,907 7,963	4,760
A <sub>50</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.	1% wt.	3,028	4,913 7,975	
A <sub>50</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.	5% wt.	3,021	4,905 7,955	
A <sub>50</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.	5% wt.	3,025	4,911 7,963	4,759

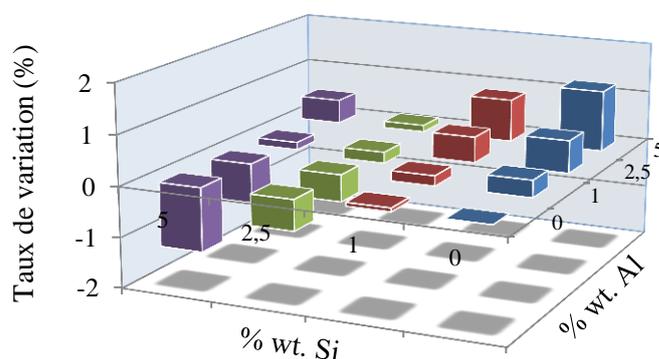
**Tableau 4-10 - Paramètres de maille de chaque phase des différents échantillons. L'incertitude des valeurs de paramètres de mailles est estimée au millième d'Angström.**

Réf	+ Si	+ Al	Phase CCI <i>Im-3m</i> V(Å <sup>3</sup> )	Phase Hex <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> V(Å <sup>3</sup> )	Phase CCI <i>Pm-3n</i> V(Å <sup>3</sup> )
Référent			27,539		
A <sub>0</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.		27,559	167,048	
A <sub>0</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.		27,372	166,154	
A <sub>0</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.		27,192	165,658	107,320
A <sub>10</sub> S <sub>0</sub>		1% wt.	27,631		
A <sub>25</sub> S <sub>0</sub>		2,5% wt.	27,716		
A <sub>50</sub> S <sub>0</sub>		5% wt.	27,874		
A <sub>10</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.	1% wt.	27,594	166,982	
A <sub>10</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.	1% wt.	27,391	166,224	
A <sub>10</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.	1% wt.	27,322	165,931	107,986
A <sub>25</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.	2,5% wt.	27,680	166,829	
A <sub>25</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.	2,5% wt.	27,477	165,888	
A <sub>25</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.	2,5% wt.	27,498	166,025	107,864
A <sub>50</sub> S <sub>10</sub>	1% wt.	1% wt.	27,775	166,711	
A <sub>50</sub> S <sub>25</sub>	2,5% wt.	5% wt.	27,576	165,726	
A <sub>50</sub> S <sub>50</sub>	5% wt.	5% wt.	27,673	166,343	107,754

**Tableau 4-11 - Volumes de maille de chaque phase des différents échantillons. L'incertitude des valeurs de volumes de mailles est estimée au millième d'Angström.**

L'aluminium forme aisément une solution solide avec le matériau référent et montre un profil linéaire en fonction de la quantité ajoutée. La loi de Vegard est donc respectée (voir chapitre 1 paragraphe 3.2.1). L'ajout de silicium présente quand à lui un comportement plus complexe. L'allure de la courbe n'est pas linéaire et semble s'aplanir avec l'ajout de 5% massiques. L'ajout croisé des deux éléments représente une combinaison des effets de l'aluminium et du silicium.

Le taux de variation de ces volumes de mailles est calculé par rapport au volume de maille de l'échantillon référent et est représenté en Figure 4-16. L'ajout individuel d'aluminium, élément de rayon atomique plus important que les constituants principaux, provoque une augmentation de près de 1.2% du volume de maille pour un ajout de 5% massiques. A l'inverse, le comportement observé lors de l'ajout seul de silicium, élément de rayon atomique plus faible, fait diminuer le volume de maille jusqu'à plus 1.3 % lors d'un ajout de 5% massiques. Une anomalie est à noter lors de l'ajout de 1% massique où le volume de maille, au lieu de diminuer, augmente légèrement par rapport au volume du matériau référent. Les valeurs de rayons atomiques des éléments constituant les échantillons sont rassemblées dans le Tableau 4-12. Il s'agit plus précisément de la valeur du rayon à l'état métallique, excepté pour le silicium qui n'est pas un métal mais un semi-conducteur et pour lequel il s'agit du rayon atomique. Cependant, pour cet élément, cette valeur peut évoluer en fonction de l'état électronique du silicium dans le matériau. Une étude électronique pourrait permettre d'expliquer la hausse de volume observée au premier ajout de silicium.

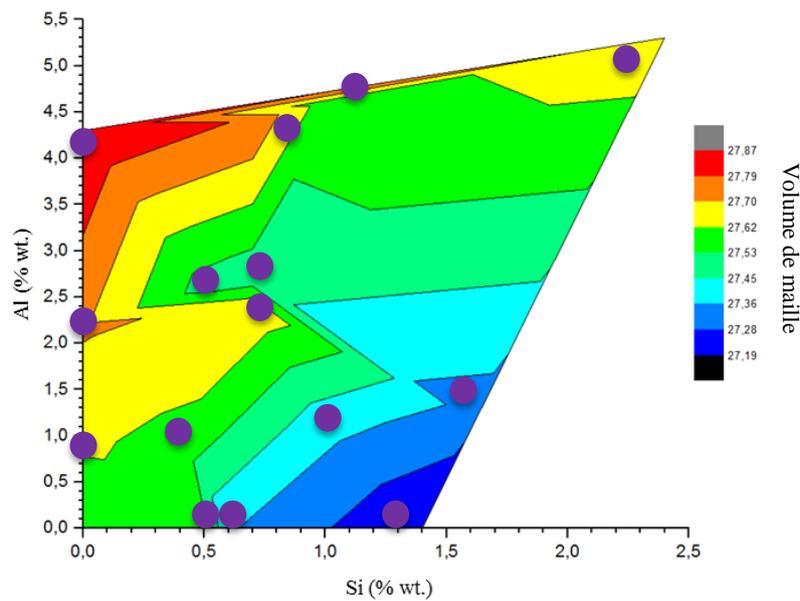


**Figure 4-16 - Taux de variation des volumes de mailles de la phase cubique centrée CCi calculés par rapport au volume de maille de l'échantillon référent.**

(pm)	Ti	V	Fe	Al	Si
	147	134	126	143	110*

**Tableau 4-12 - Rayon métallique des différents constituants des échantillons**  
 (\* rayon atomique)

A partir des compositions obtenues à la microsonde de Castaing, l'évolution du volume de maille peut être tracée en fonction des pourcentages massiques réels de silicium et d'aluminium dans la phase cubique centrée CCI des différents échantillons. Pour plus de lisibilité, une cartographie a été réalisée et est représentée en Figure 4-17. Le volume de la maille cubique centrée CCI a tendance à diminuer avec l'ajout de silicium à faible teneur en aluminium et inversement, ce qui est cohérent avec les observations faites jusqu'alors.



**Figure 4-17 - Cartographie du volume de maille de la phase cubique centrée CCI en fonction des pourcentages massiques réels de silicium et d'aluminium présents dans cette phase pour les différents échantillons (représentés en disques violets).**

Jusqu'à présent seuls les taux d'aluminium et de silicium ont été considérés dans l'étude. Or, les résultats obtenus après analyse des échantillons à la microsonde de Castaing montrent que les pourcentages des autres éléments varient également. Pour réussir à expliquer correctement le comportement non linéaire observé lors de l'ajout de silicium, l'évolution de chaque composant doit être prise en compte. Il est alors possible d'établir une relation linéaire entre le paramètre de maille et le taux en titane, vanadium, fer, silicium et aluminium à l'aide de régressions linéaires multiples appliquées aux données obtenues par la microsonde de Castaing. Ce traitement a donné les relations 4-1 pour le paramètre de maille et 4-2 pour le volume de maille.

$$a (\text{Å}) = 0,0323 \cdot x_{Ti} + 0,0302 \cdot x_V + 0,0281 \cdot x_{Fe} + 0,0316 \cdot x_{Al} + 0,0275 \cdot x_{Si}$$

**Équation 4-1**

$$Vol (\text{Å}^3) = 0,3430 \cdot x_{Ti} + 0,2752 \cdot x_V + 0,2285 \cdot x_{Fe} + 0,3137 \cdot x_{Al} + 0,1991 \cdot x_{Si}$$

**Équation 4-2**

Avec  $a$  le paramètre de maille en Å,  $Vol$  le volume de maille en Å<sup>3</sup>,  $x_{Ti}$ ,  $x_V$ ,  $x_{Fe}$ ,  $x_{Si}$  et  $x_{Al}$  sont respectivement les pourcentages atomiques de titane, vanadium, fer, silicium et aluminium dans la phase de structure cubique centrée CCI à 25°C. Les coefficients de corrélation pour ces régressions valent  $R_a^2 = 0,9999996$  pour le paramètre de maille et  $R_{vol}^2 = 0,999997$  pour le volume de maille. Lorsque le volume de maille est calculé à partir des résultats obtenus à l'aide de l'équation 4-1, un faible écart de quelques pourcents est à noter avec les valeurs de volume données par l'équation 4-2. Ces équations sont en accord avec la régression des paramètres de mailles proposée par Massicot [107]. En vérification de la validité de l'équation 4-1, les coefficients des pourcentages atomiques peuvent être considérés comme étant la valeur des paramètres de maille des éléments purs à 25°C. Le Tableau 4-13 compare ces valeurs aux valeurs réelles tirées de la littérature pour le titane, le vanadium et le fer [120–122].

Le paramètre de maille modélisé du vanadium est très proche du paramètre de maille mesuré avec un écart de 0.2%. En effet le vanadium est l'élément majoritaire dans toutes les

compositions utilisées pour réaliser la régression. L’erreur constatée sur le paramètre de maille du titane est de 1.4% et celle sur le paramètre de maille du fer est de 2.1%. Grâce à cette analyse structurale, une estimation du paramètre de maille et du volume de maille d’une phase cubique centrée d’un matériau quinaire peut être réalisée connaissant sa composition.

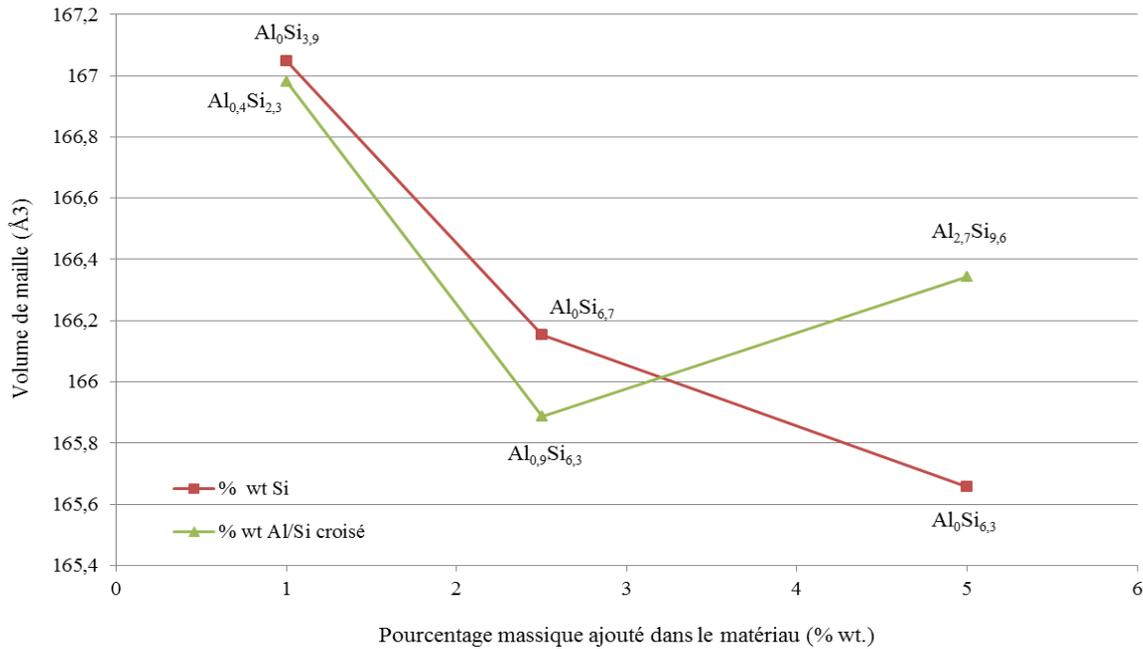
	Ti	V	Fe
Paramètre de maille réel (Å)	3.276	3.027	2.867
Paramètre de maille modélisé (Å)	3.229	3.021	2.806

**Tableau 4-13 - Comparaison des paramètres de mailles réels avec les paramètres de mailles modélisés avec l’équation 4-1.**

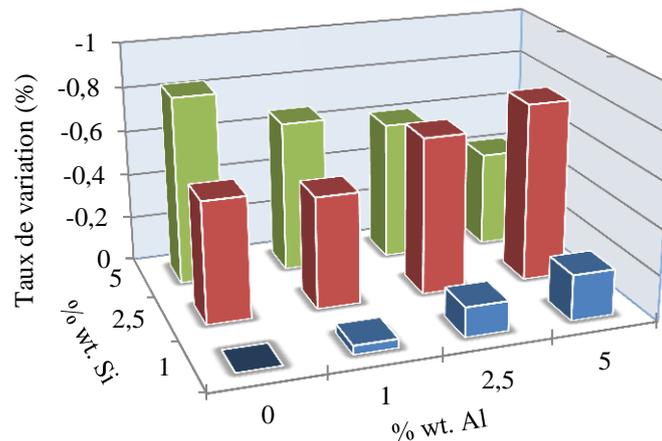
La même démarche est appliquée à la phase hexagonale, l’évolution du volume de maille est tracée sur la Figure 4-18 en fonction de la quantité massique d’éléments d’addition ajoutée à la composition du matériau référent. Etant donné que la phase hexagonale n’apparaît qu’en présence de silicium dans le milieu, seules les compositions contenant du silicium sont considérées pour le tracé. Le profil observé n’est pas linéaire que ce soit pour les échantillons élaborés avec du silicium seul ou lors de l’ajout croisé des éléments dans le matériau. En considérant les pourcentages réels de présence des éléments d’addition, le volume de maille diminue dans un premier temps avec la quantité de silicium ajouté pour ensuite augmenter.

Le taux de variation entre les volumes mesurés est également représenté sur la Figure 4-19. Les écarts observés sont rapportés au volume de maille de l’échantillon contenant le moins de silicium, soit 1% massique. La variation de volume augmente progressivement avec la quantité d’aluminium ajouté pour les échantillons contenant 1% massique de silicium jusqu’à atteindre un écart de volume de 0.2%. Cette tendance est inversée pour les échantillons élaborés avec 5% massiques de silicium, l’écart de volume de maille avec le matériau origine passe de 0.8% à 0.4% lors de l’augmentation du taux d’aluminium ajouté.

Une cartographie du volume de maille, présentée en Figure 4-20, est réalisée avec les pourcentages réels de silicium et d’aluminium présents dans la phase hexagonale de chaque matériau. L’inversion de tendance observée sur la Figure 4-18 se retrouve ici également, avec

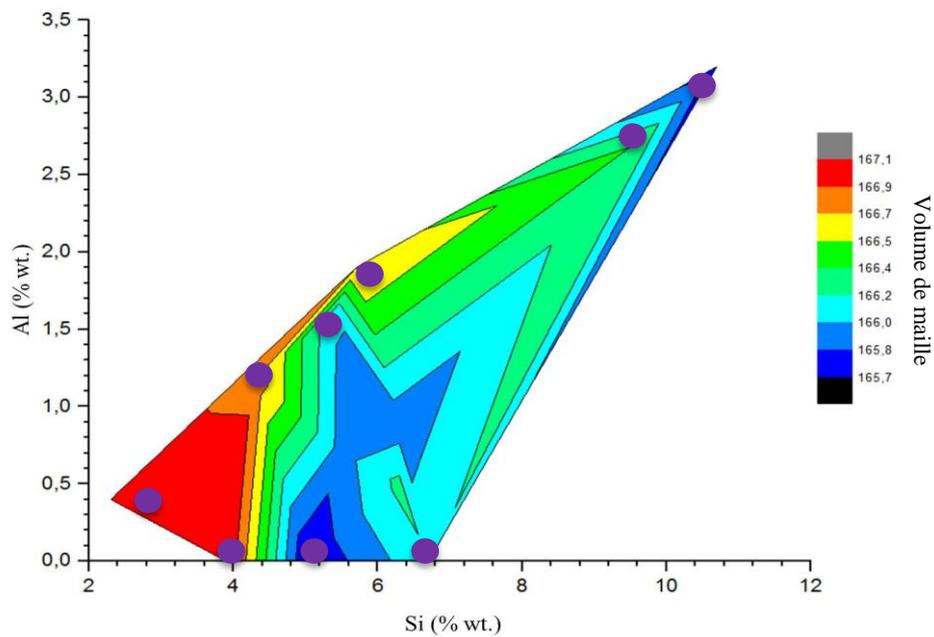


**Figure 4-18 - Evolution du volume de maille de la phase hexagonale en fonction du pourcentage massique de silicium et d'aluminium ajouté dans le matériau référent. Le pourcentage massique réel de présence de silicium et d'aluminium dans la phase hexagonale est donné pour chaque point. Ces courbes montrent que le pourcentage massique global et le pourcentage massique réel ne sont pas corrélés.**



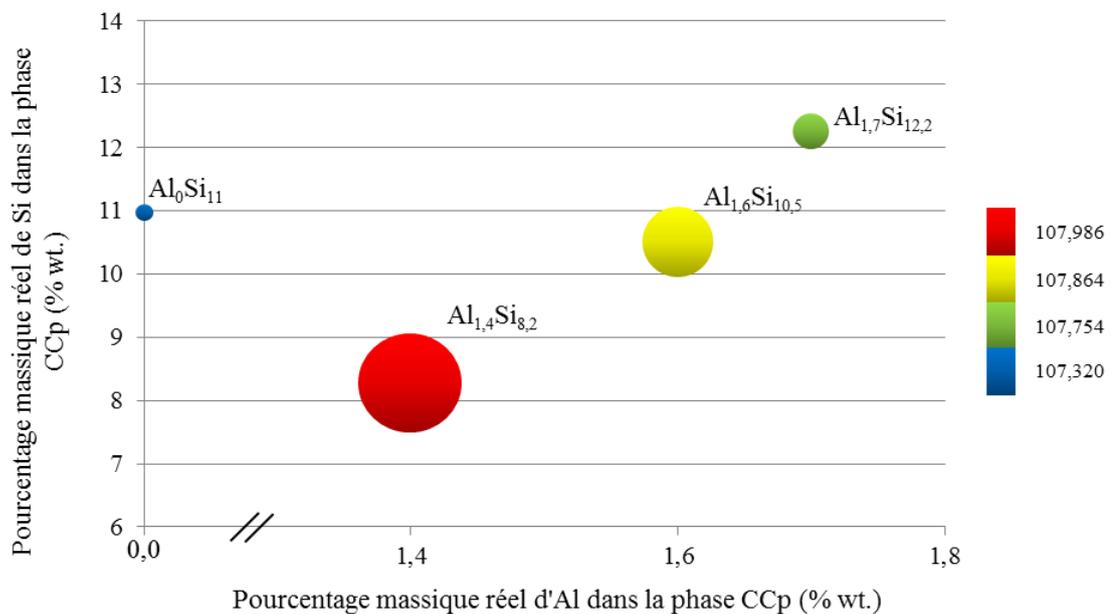
**Figure 4-19 - Taux de variation des volumes de mailles de la phase hexagonale calculés par rapport au volume de maille de l'échantillon élaboré avec 1% massique et portant uniquement sur les décimales des valeurs de volume.**

un minimum de volume en plein milieu de la cartographie. Tout comme pour la phase cubique centrée CCI, le taux de chaque élément varie lors de l'addition de silicium et d'aluminium. Cependant le nombre de données est insuffisant pour tenter d'établir une loi linéaire fiable. Ce phénomène pourrait également s'expliquer par un réarrangement de la structure. Les atomes vont être accommodés de façon optimale pour limiter l'accroissement du volume de maille. En effet lorsque des éléments sont ajoutés dans une structure, des contraintes apparaissent. Ces contraintes sont assimilées par la structure jusqu'à une certaine quantité limite d'éléments ajoutés dans la maille et la structure va se réarranger pour compenser ces fortes contraintes. Cela peut apparaître sous la forme de défauts lacunaires, de distorsions de la maille ou encore de substitutions préférentielles d'un élément sur tel ou tel site de la maille [50]. Une étude structurale plus poussée permettrait de vérifier cette hypothèse mais cela sortirait du cadre de ces travaux de thèse. Cependant l'apparition d'une troisième phase dans le milieu à partir d'un ajout de 5% massiques de silicium met déjà en évidence l'existence d'une limite haute de solubilité du silicium dans la phase hexagonale.



**Figure 4-20 - Cartographie du volume de maille de la phase hexagonale en fonction des pourcentages massiques réels de silicium et d'aluminium présents dans cette phase pour les différents échantillons (représentés en cercles violets).**

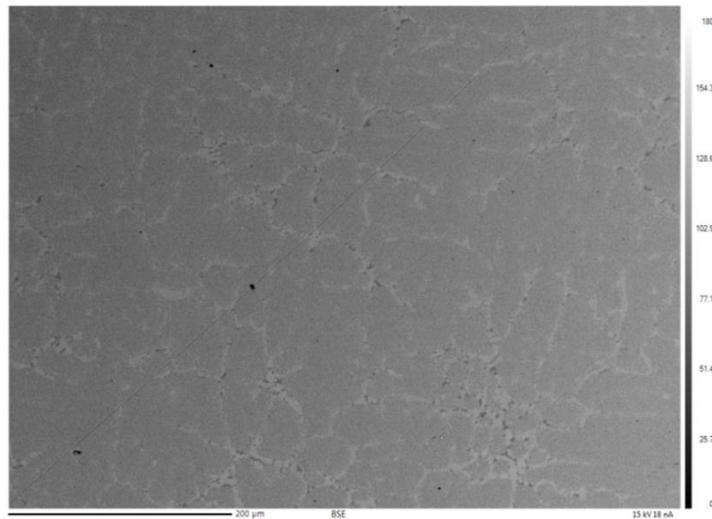
L'évolution du volume de maille de la phase cubique centrée CCp est représentée en Figure 4-21 en fonction du pourcentage réel d'aluminium et de silicium présent dans cette phase. Les points reportés sur cette figure correspondent aux échantillons où 5% massiques de silicium ont été ajoutés. Comme pour la phase cubique centrée CCi, l'aluminium induit un comportement linéaire mais qui est contre balancé par les effets du silicium. Plus il y a d'aluminium dans le matériau, plus la quantité de silicium augmente dans cette phase et provoque une baisse du volume de maille.



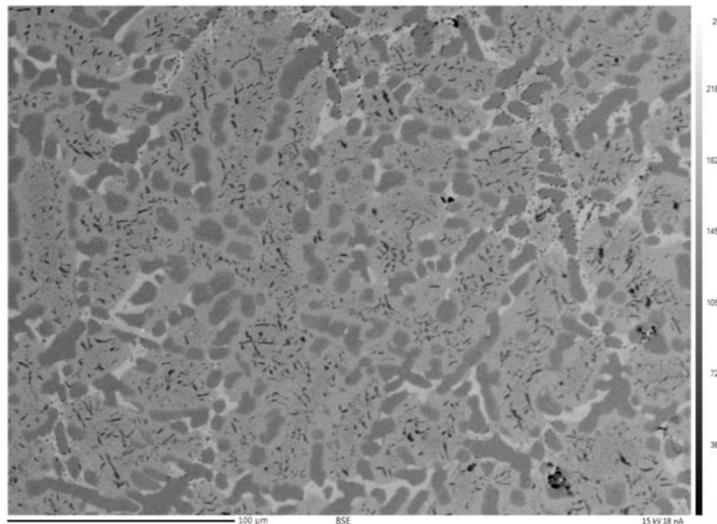
**Figure 4-21 - Evolution du volume de maille de la phase cubique centrée CCp des différents échantillons en fonction du pourcentage massique réel d'aluminium et de silicium. Les volumes de mailles sont représentés par les cercles dont la taille évolue avec le volume de maille.**

Au niveau de la microstructure, la micrographie aux électrons rétrodiffusés est présentée en Figure 4-22 pour l'échantillon contenant 1% massique de silicium et en Figure 4-23 pour l'échantillon élaboré avec 5% massiques de silicium. Dans le premier cliché, deux phases cohabitent, la phase hexagonale en clair et la phase cubique centrée CCi en sombre. Le second cliché expose le milieu triphasé. La phase hexagonale, phase apparaissant la plus claire, est concentrée au niveau de la phase cubique centrée CCp riche en silicium (phase la

plus sombre). La phase en gris intermédiaire correspond à la phase cubique centrée CCI. Les points noirs représentent des oxydes formés lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse. Ces deux images sont représentatives des autres échantillons.



**Figure 4-22 - Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon contenant 1% massique de silicium. La phase hexagonale apparaît en clair et la phase cubique centrée CCI est en sombre.**

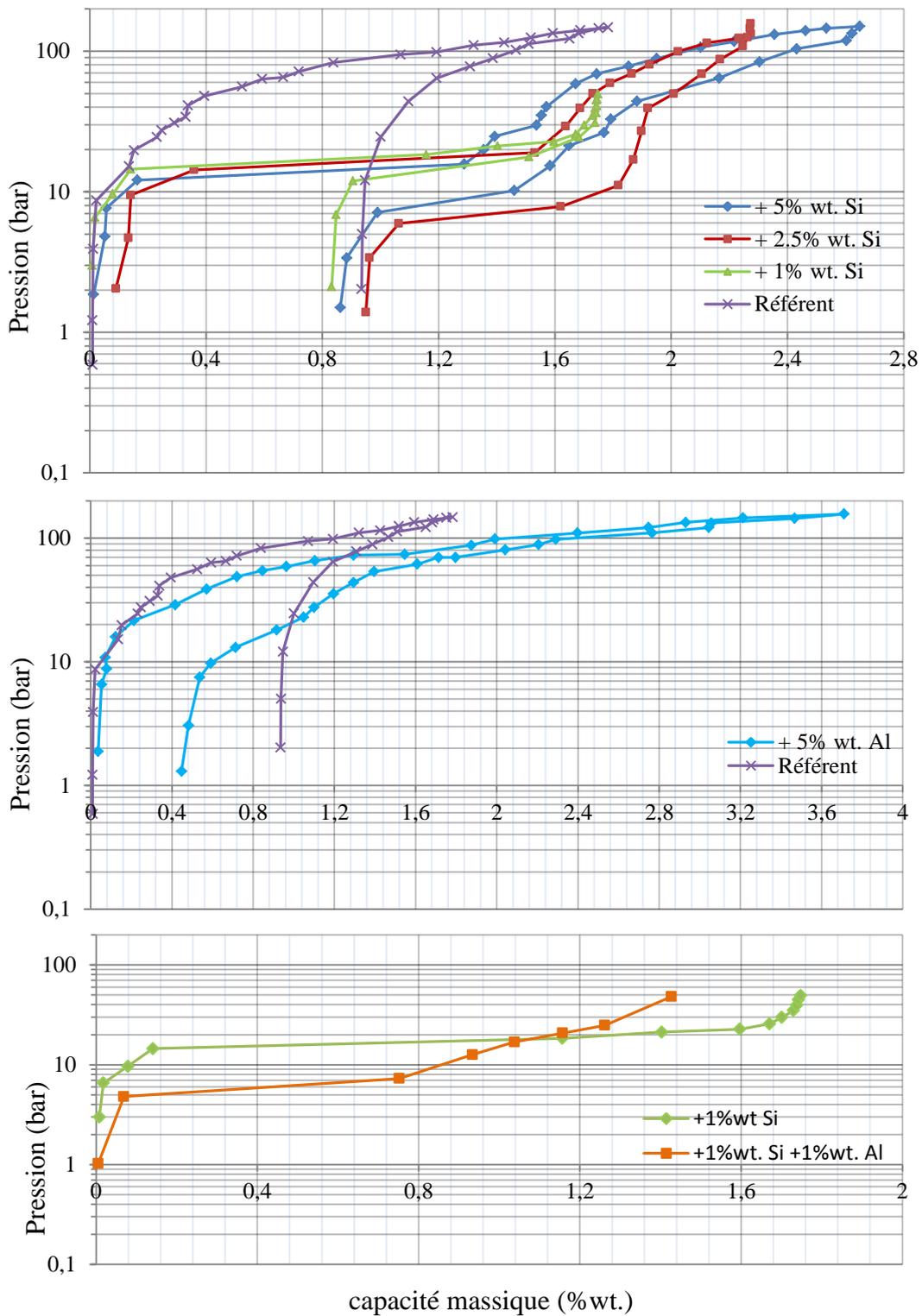


**Figure 4-23 - Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon contenant 5% massiques de silicium. La phase hexagonale apparaît en clair, la phase cubique centrée CCI est en gris intermédiaire et la phase cubique centrée CCP est en sombre.**

Les courbes pressions-compositions-températures des échantillons élaborés avec du silicium et de l'aluminium sont comparées à celle du matériau référent. La Figure 4-24 rassemble, de haut en bas, les PCT des matériaux contenant du silicium seul, la courbe PCT du matériau élaboré avec de l'aluminium et enfin les courbes PCT des matériaux contenant 1% massique d'éléments d'addition. L'identification des phases pour les matériaux contenant du silicium provient d'une simple déduction de la comparaison des plateaux des quatre courbes PCT. Ainsi, le palier de plus basse pression correspond à la phase hexagonale, le plateau vers 30 bar correspond à la phase cubique centrée CCp et enfin le plateau à plus haute pression représente la phase cubique centrée CCI. Cette comparaison indique que l'ajout de silicium dans le milieu a une influence sur les propriétés d'hydruration du matériau référent. La capacité massique maximale d'absorption de l'hydrogène augmente avec la quantité massique de silicium ajoutée. La même observation est effectuée pour la capacité réversible du matériau. Le silicium a également un effet stabilisant sur les hydrures formés ce qui se traduit par une augmentation des pressions d'équilibre avec l'ajout de silicium. Le facteur d'hystérésis augmente également.

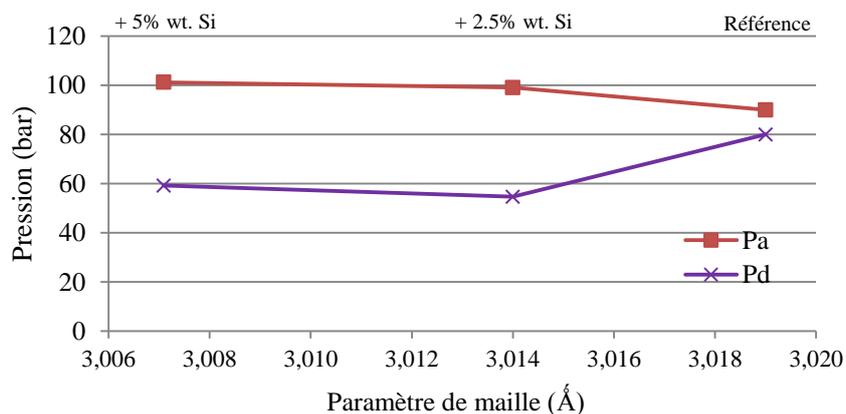
Pour ce qui est de l'ajout de l'aluminium, la capacité maximale d'absorption et la capacité réversible ainsi que le facteur d'hystérésis sont grandement améliorées pour des pressions d'équilibre plus faibles. Aussi, la capacité d'absorption mesurée se rapproche des 4% massiques théoriques d'hydrogène que peut contenir une structure cubique centrée. Une hypothèse peut être émise quant à la capacité d'absorption du premier hydrure à basse pression mesurée sur le composé référent. La quantité d'hydrogène absorbé sur ce premier plateau, plateau non mesuré pour l'échantillon élaboré avec de l'aluminium, diminuerait par rapport à l'échantillon référent. Une mesure de ce composé à basse pression permettrait de vérifier cette hypothèse.

Enfin, la comparaison entre l'échantillon contenant 1% massique de silicium et l'échantillon élaboré avec 1% massique de silicium couplé à 1% massique d'aluminium est donnée à titre qualitatif puisque les deux isothermes sont incomplètes et ne présentent qu'une partie du plateau d'absorption de la phase hexagonale. L'aluminium aurait un effet déstabilisant sur le matériau réduisant sa pression d'équilibre.



**Figure 4-24 - Comparaisons des isothermes pression-composition à 25°C des différents échantillons.**

Dans le cas d’un ajout de silicium, l’évolution de la pression d’absorption et de la pression de désorption de la phase cubique centrée CCI des différents matériaux en fonction du paramètre de maille est représentée en Figure 4-25. Le comportement de ces pressions est conforme à ce qui est généralement observé pour les hydrures, c'est-à-dire qu’une augmentation du paramètre de maille donc du volume de maille est accompagnée par une déstabilisation du composé qui se traduit par une diminution de sa pression. Le dernier point présente toutefois une pression de désorption plus élevée pour un paramètre de maille plus grand. Ce point correspond à l’échantillon référent. Les deux premiers points de ce graphe correspondent de gauche à droite à un ajout de 5% massiques de silicium et à un ajout de 2.5% massiques de silicium. Le facteur d’hystérésis est de plus en plus important avec l’ajout croissant de silicium. Ainsi l’effet géométrique du volume de maille sur les pressions n’est donc pas le seul paramètre en jeu.



**Figure 4-25 - Evolution des pressions d’équilibres de la phase cubique centrée CCI des matériaux élaborés avec du silicium en fonction du paramètre de maille.**

Le même tracé est réalisé en Figure 4-26 pour la phase hexagonale en fonction des deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ . Les pressions d’équilibre de la phase hexagonale ne diminuent pas avec une augmentation du paramètre de maille et donc du volume de maille, ce qui est contraire aux observations habituelles. Ce phénomène peut s’expliquer si le paramètre influençant la stabilité thermodynamique de l’hydrure n’est plus le volume de maille mais le volume des sites interstitiels où s’insère l’hydrogène. En considérant que le site principalement occupé par l’atome d’hydrogène lors de son absorption est un site tétraédrique constitué de quatre atomes sous la forme  $[A_2B_2]$ , l’atome d’hydrogène absorbé sera inscrit

dans une sphère interne au contact avec ces quatre atomes. Leurs effets sur cet atome d'hydrogène vont dépendre de leurs positions et de leurs tailles, engendrant un environnement géométrique particulier. Les travaux de Lemort sur un matériau de structure hexagonale de type  $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$  ont montré que la substitution d'un atome de praséodyme par un atome de rayon atomique plus faible comme le magnésium provoquait une augmentation importante du volume du site  $[\text{A}_2\text{B}_2]$  alors qu'une diminution du volume de maille avait été constatée [123]. Cet effet géométrique a une influence bien plus importante sur la pression de stabilisation du composé que les variations du volume de maille. D'autres études rapportant le même constat ont été réalisées sur des systèmes à base de zirconium [124,125]. Pour appliquer cette hypothèse au cas de cette thèse, des calculs de volumes de sites interstitiels dans la phase hexagonale pourraient être menés.

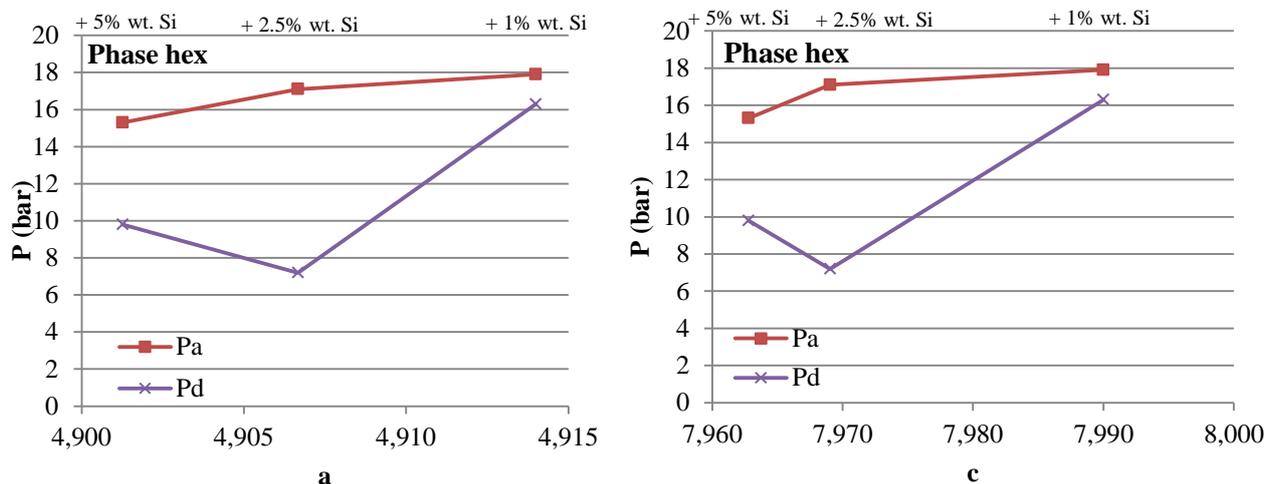


Figure 4-26 - Evolution des pressions d'équilibres de la phase hexagonale des matériaux élaborés avec du silicium en fonction des deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ .

Une autre hypothèse basée sur la nature électronique des constituants de la phase hexagonale permettrait d'expliquer cette observation. Des cas avérés présents dans la littérature relatent la même observation sur l'évolution de la pression avec le volume de maille. Les systèmes palladium/rhodium, palladium/platine ou encore palladium/or présentent une contribution électronique très importante due à un élargissement des liaisons de valence entre constituants qui prendrait le pas sur les effets de volume de maille [50,126,127]. Dans le

cas des travaux de ce doctorat, le silicium n'est pas un métal mais un semi-conducteur et possède une affinité électronique beaucoup plus importante que les autres éléments constituant la phase hexagonale. La substitution d'éléments par du silicium pourrait avoir une influence similaire aux systèmes présentés ci-dessus. Pour valider cette hypothèse, une étude thermodynamique couplée à une étude électronique pourrait avoir lieu.

## **Chapitre 5.**

### **Conclusions et**

### **perspectives du travail mené.**

---

Dans cette dernière partie, les objectifs initiaux de ces travaux de thèse seront confrontés au travail effectué et aux résultats obtenus. Les perspectives pouvant être complémentaires à cette étude y seront également présentées.

## 1. Rappel des objectifs et synthèse des résultats obtenus

Comme présenté dans la section 4 du premier chapitre, l'objectif principal de ce travail était la diminution des coûts de production intervenant lors de la fabrication de matériau hydrurable de type Ti-V-Fe. Deux axes de travail avaient été énoncés. Le premier concernait l'optimisation du procédé d'élaboration des matériaux hydrurables. Le second portait sur l'utilisation de ferro-vanadium de moindre pureté comme précurseur.

Dans un premier temps un cahier des charges a été établi afin de cibler un domaine d'application de l'alliage étudié. Une modélisation de différents paramètres d'hydruration du système Ti-V-Fe a permis de déterminer la composition du matériau de référence,  $Ti_{15}V_{71}Fe_{14}$  répondant au cahier des charges. La carte d'identité de ce matériau comprenant la structure et les propriétés d'hydruration a été établie. Ce composé, de structure cubique centrée absorbe l'hydrogène à une pression d'équilibre de 91 bar et le désorbe à une pression de 79 bar. Ces pressions d'équilibres sont assez élevées au regard des différentes études menées sur cette famille de matériau [107,112]. Le premier hydrure formé à très basse pression (0.06 bar) présente une forte stabilité et ne peut être observé qu'après un traitement thermique rigoureux. La capacité mesurée pour l'échantillon référent (1.87% massiques pour une réversibilité de 0.87% massique) n'est donc pas la capacité totale qu'il peut absorber mais une quantité d'hydrogène que peut emmagasiner le matériau dans une utilisation pratique. Le temps de chargement en hydrogène est relativement lent et avoisine l'heure sur le banc d'essai utilisé.

La seconde partie de l'étude consistait à observer l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés du composé référent. Différentes quantités massiques de silicium et d'aluminium ont été ajoutées une à une puis de façon croisée dans la composition de l'échantillon référent. Les ajouts de silicium ont montré une modification structurale avec la présence de phases supplémentaires. L'évolution du volume de maille ne suit pas la loi de Vegard. Une limite de solubilité du silicium a été observée dans la phase hexagonale. En effet, un ajout de 5% massiques de silicium provoque l'apparition d'une troisième phase de

structure cubique centrée mais de groupe d'espace différent de la structure cubique centrée de l'alliage référent. L'hydruration de ces échantillons a montré que les pressions d'équilibres augmentaient avec la quantité de silicium ajoutée. Il en est de même pour la capacité d'absorption. Toutefois, le silicium défavorise la cinétique de remplissage du composé. Une singularité a été remarquée quant à l'évolution des pressions d'équilibres de la phase hexagonale en fonction du volume de maille. Contrairement au comportement habituellement observé, les pressions ne diminuent pas avec un accroissement du volume de maille. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer ce comportement. La première tenait compte de considérations géométriques et liait, au lieu du volume de maille, le volume des sites interstitiels à la pression. La deuxième hypothèse s'est orientée sur la nature électronique des constituants de l'échantillon.

Pour ce qui est des ajouts d'aluminium, les composés quaternaires formés se présentent tous sous la forme d'une solution solide de type cubique centrée et respectant la loi de Vegard. Seul un échantillon a pu être testé sur le banc d'hydruration. Les résultats obtenus montrent un faible accroissement des pressions d'équilibres mais une forte augmentation de la capacité maximale d'hydrogène absorbé. La réversibilité capacitive est également grandement améliorée. Aucun échantillon contenant à la fois du silicium et de l'aluminium n'a pu être testé si ce n'est une première partie de courbe pression-composition-température de l'échantillon élaboré avec 1% massique de silicium et 1% massique d'aluminium. L'aluminium aurait un effet déstabilisant sur la phase hexagonale du composé mais ce fait reste à confirmer. D'un point de vue structural, les mêmes résultats observés sur les échantillons contenant du silicium seul ont été obtenus.

Le comportement non linéaire observé lors de l'analyse des volumes de mailles de la phase cubique centrée CCI des échantillons en fonction du pourcentage de silicium ajouté implique de devoir considérer les compensations des autres éléments constitutifs du matériau. Dans ce sens : une relation permettant de prédire le volume de maille en fonction de la composition du matériau a pu être établie et donne une bonne représentation de ce volume.

En termes d'applications, les expériences ont montré qu'un matériau contenant de l'aluminium présentera des pressions de fonctionnement similaires au matériau original mais

sera capable de stocker et de restituer une quantité d'hydrogène beaucoup plus importante. En contrepartie le temps de chargement d'un tel matériau sera plus grand. Un matériau élaboré avec du silicium permettra également un stockage d'hydrogène plus important que le matériau original en un temps plus long mais aura également une pression de restitution de l'hydrogène beaucoup plus faible que sa pression de chargement.

## 2. Les différentes perspectives de l'étude

Les travaux réalisés au cours de ce doctorat posent les premières briques d'une étude plus conséquente. Poursuivre les objectifs initiaux couplés à des hypothèses de travail supplémentaires permettrait de compléter cette thèse. Dans un premier temps, le procédé d'élaboration serait à optimiser afin de réduire les coûts liés à la production des matériaux hydrurables. Plusieurs points propres aux conditions d'élaboration peuvent être étudiés. Par exemple, il est possible de faire varier le nombre de fusions et de contrôler l'environnement du réacteur en jouant sur la qualité du vide ou sur la nature du gaz neutre utilisé lors de la manipulation. Le traitement thermique réalisé peut également être amélioré que ce soit en modifiant la température appliquée, la durée du recuit ou encore le mode de réalisation de la trempe. Des conditions de fabrication moins difficiles pourraient alors être synonymes d'économies.

Comme expliqué auparavant, l'étude réalisée dans ces travaux de thèse est incomplète. Afin de pouvoir obtenir un constat rigoureux de l'influence d'éléments d'addition sur le matériau étudié, les propriétés d'hydruration de tous les composés considérés sont à déterminer. Cela implique de mesurer les courbes pression-composition-température pour chaque échantillon. L'idéal serait de pouvoir tracer plusieurs isothermes pression-composition pour observer le comportement des échantillons à différents points du cahier des charges précédemment établi. Egalement, une étude de la cinétique d'absorption de l'hydrogène ainsi que des tests de vieillissement donneraient accès à des propriétés importantes pour un usage applicatif des alliages formés comme leur temps de remplissage ou encore leurs pertes capacitatives en fonction du nombre de cycles absorption-désorption, en d'autres termes, leur

durée de vie. Un autre point intéressant serait de pouvoir déterminer la température idéale de fonctionnement des hydrures. Pour cela, une expérience de thermo-désorption pourrait être envisagée. Couplée par un suivi en temps réel par diffraction des rayons X, l'évolution de la structure métallique lors de la désorption de l'hydrogène pourrait être observée. Mieux encore les locaux du *Laboratory for Solid Storage Materials* de l'institut *EMPA* en Suisse sont équipés d'un banc d'hydruration haute pression où un diffractomètre à rayon X est installé [128]. Le comportement des matériaux pourrait alors être observé *in-situ* lors d'un cycle complet d'absorption-désorption de l'hydrogène, ce qui permettrait entre-autre d'analyser les transitions de phases lors de l'insertion de l'hydrogène, de déterminer les quantités d'hydrogène absorbées sous lesquelles ces transitions ont lieu, ou encore d'expliquer les capacités réversibles d'hydrogène mesurées.

Deux autres hypothèses de travail avaient été énoncées dans la section 3.2 du paragraphe 4 concernant l'évolution des pressions d'équilibre en fonction du volume de maille de la phase hexagonale et portaient dans un cas sur des considérations géométriques et dans l'autre cas sur la nature électronique des constituants du matériau. La première hypothèse impliquerait de mettre en place une analyse structurale poussée des échantillons notamment par une détermination de sites occupés dans la maille par la méthode de Rietveld et également par un calcul de la taille des sites interstitiels de la phase hexagonale en fonction des constituants présents. La seconde hypothèse mettrait en place des mesures d'enthalpies et de densité d'état électronique, complétées par des calculs *ab initio* de ces mêmes paramètres pour déterminer la contribution de chaque constituant sur la stabilité de l'hydrure formé. Ainsi en fonction des résultats obtenus, il serait alors possible de comprendre le comportement particulier de certains matériaux étudiés dans cette thèse.

Pour une étude encore plus exhaustive, il serait possible de réaliser la même démarche avec les autres « impuretés » (phosphore, soufre, carbone) présentes dans le ferro-vanadium sélectionné. D'autres problématiques viendront s'ajouter quant à la mise en œuvre de l'élaboration et de la caractérisation de matériau avec ces composés non métalliques. Ensuite, le matériau référent pourrait être élaboré en appliquant le protocole expérimental optimisé et avec ce ferro-vanadium comme précurseur. D'autres compositions pourraient également être testées et comparées. L'ajout d'élément connu pour optimiser les propriétés des matériaux

hydrures, tel que le chrome, le cérium ou encore le composé  $Zr_7Ni_{10}$ , pourrait également être considéré. Enfin, en fonction de la nature probante des résultats de ces expériences, l'échelle semi-industrielle de production du matériau pourrait alors être envisagée.

### 3. Ouverture générale

Les composés intermétalliques de type Ti-V-Fe de structure cubique centrée peuvent former des hydrures métalliques prometteurs pour des applications de stockage de l'hydrogène. Les capacités de stockage offertes par ces alliages apparaissent comme un atout important. L'utilisation visée pour ce type de matériau serait pour des applications embarquées dans des engins où le poids conséquent de ces composés ne serait pas un inconvénient. Comme exemples d'applications, le stockage de l'hydrogène peut être couplé à des centrales d'énergie renouvelable intermittente telles que les champs éoliens ou les cellules photovoltaïques. L'énergie fournie par l'hydrogène compenserait alors les pertes de production en cas de mauvaises conditions climatiques. Le poids peut même être un avantage si les matériaux sont embarqués dans les sous-marins, chalutier ou encore dans les véhicules de construction type grue portuaire et tracteur où la stabilité de l'engin est assurée par un lestage.

Ainsi l'hydrogène se présente comme un vecteur d'énergie alternative intéressant même si de nombreux travaux de recherches sont encore à réaliser, notamment sur la diminution des coûts engendrés par son stockage. En considérant un aspect écologique, l'hydrogène pourrait devenir un vecteur énergétique très compétitif dans ce domaine s'il était produit à partir d'énergies renouvelables et non à partir d'énergies fossiles comme c'est le cas encore majoritairement aujourd'hui.

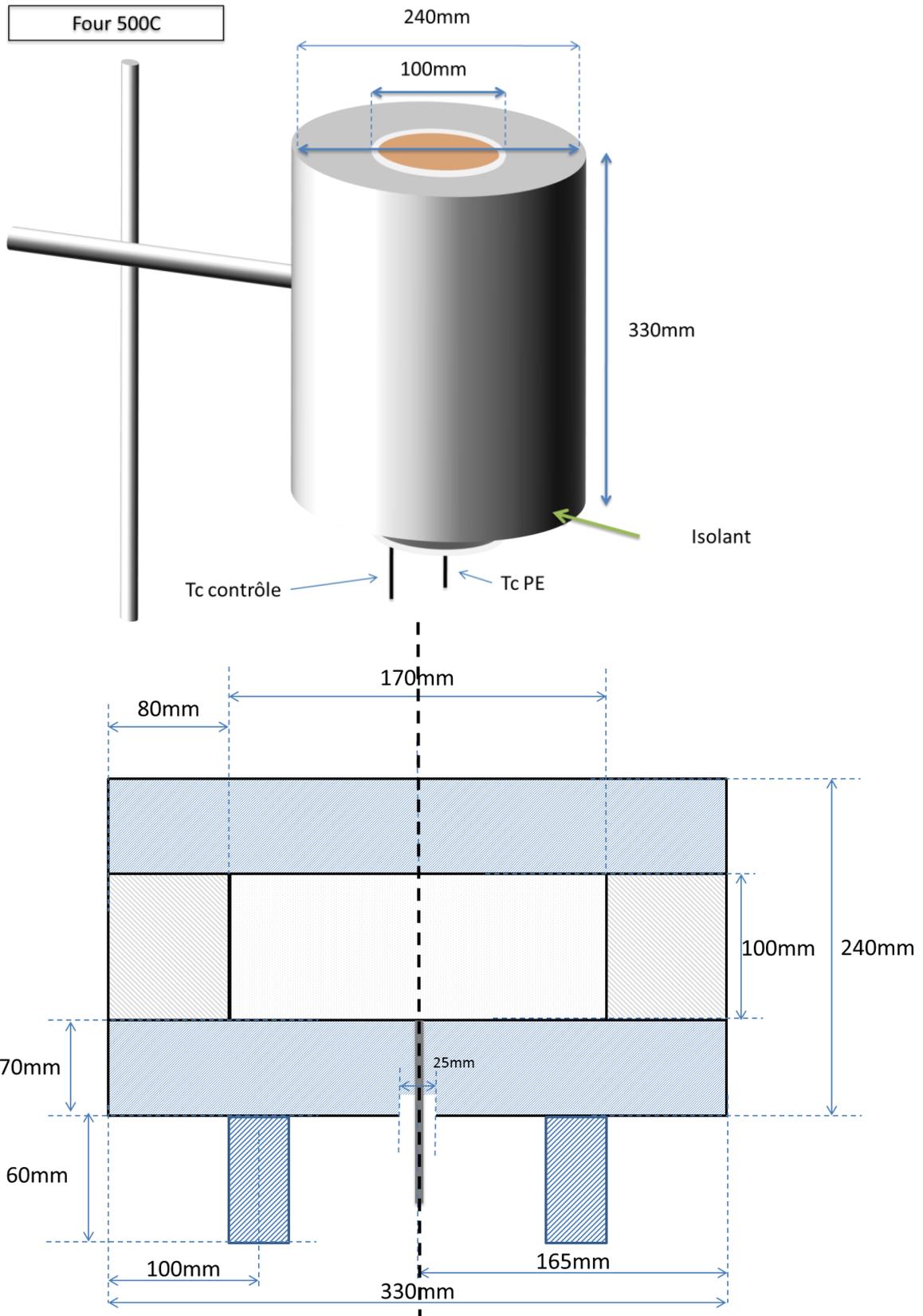
# Annexes

---

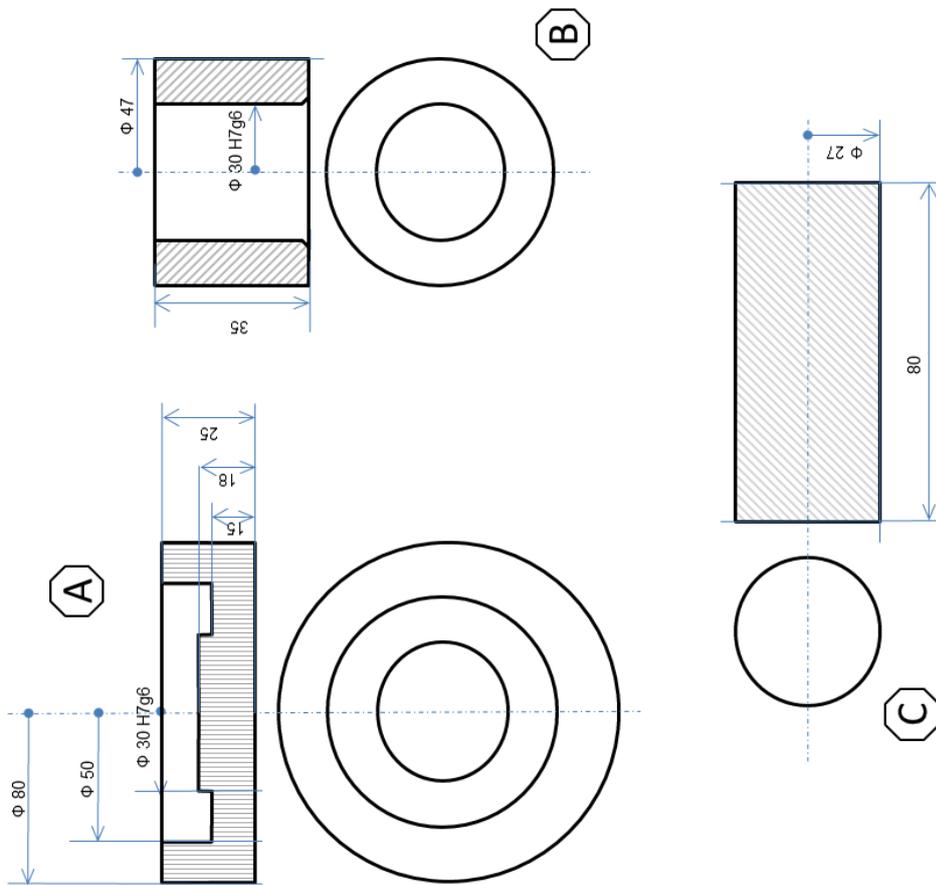
## Annexe 1 - Indexation des diffractogrammes.

	$2\theta$ (degrés)	Intensité (u.a.)	Indexation	
<b>Référent</b>	42	49041	110	
	61	15254	200	
	<i>Phase</i>	77	12156	211
	<i>CCi</i>	93	4041	220
		108	5959	310
<b>A<sub>50</sub>S<sub>0</sub></b>	42	48169	110	
	61	18192	200	
	<i>Phase</i>	77	10885	211
	<i>CCi</i>	92	4141	220
		107	6389	310
<b>A<sub>0</sub>S<sub>50</sub></b>	43	53195	110	
	62	4701	200	
	<i>Phase</i>	76	1865	211
	<i>CCi</i>	93	3709	220
		108	3141	310
<i>Phase</i> <i>Hex</i>	37	7112	110	
	40	8955	103	
	43	12358	112	
	44	9806	201	
	45	3709	004	
	49	3709	202	
	51	3000	104	
	68	4985	222	
	71	3000	302	
	78	6828	211	
	86	1582	206	
	117	2007	412	
	<i>Phase</i> <i>CCp</i>	38	11365	200
47		17179	211	
72		5410	320	
75		6261	321	
81		3000	400	
96		4134	421	
99		2432	332	

## Annexe 2 - Schéma Four 500C.

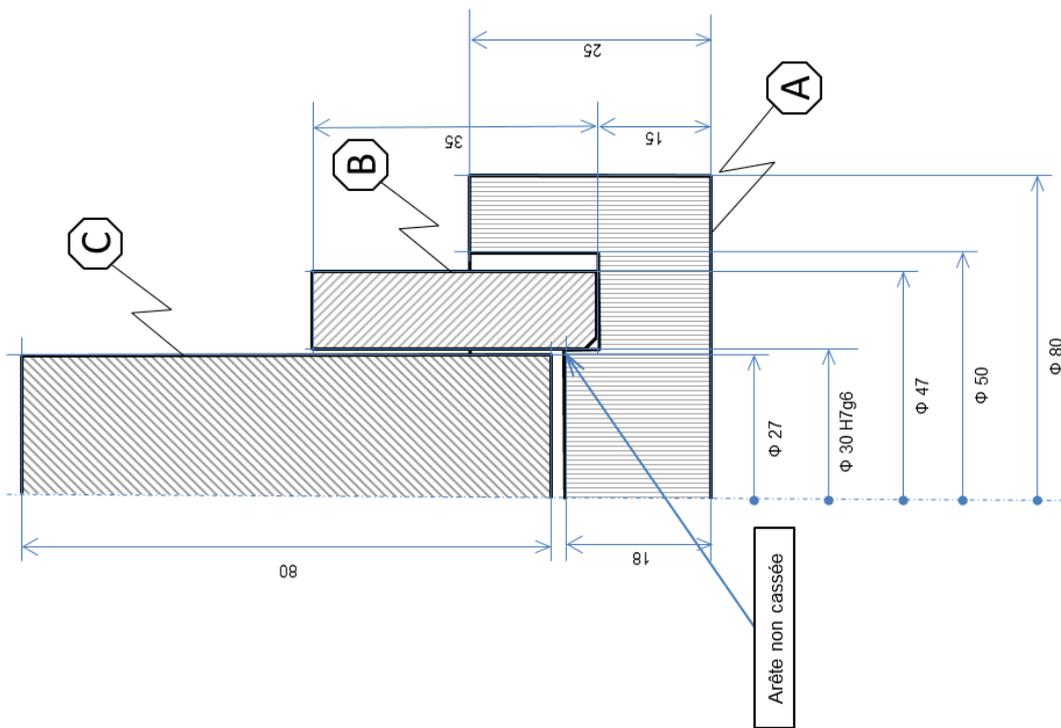


## Annexe 3 - Schéma Mortier d'Abiche.



<b>C</b>	Pilon	Acier trempé	Dessiné par: JB DENIS
<b>B</b>	Anneau	Acier trempé	
<b>A</b>	Socle	Acier trempé	
			CEA - Liten - LSH

Mortier d'Abiche



Arête non cassée

Tolérance générale ± 0,1



# Références bibliographiques

---

- [1] CEA, *L'énergie* 2002, 4.
- [2] Allegre, C., *Un Peu de Science Pour Tout Le Monde*, 2003.
- [3] CEA, *Energy Handb.* 2013.
- [4] Finley, M., *BP Statistical Review of World Energy*, 2011.
- [5] Maxim, L. D., *Environ. Rep. Trans-Alaska pipeline Syst.* 2001, 4.9, 1–5.
- [6] Larson, A., “La géopolitique du pétrole et du gaz naturel,” 2004.
- [7] Roberts, J. M., “Bosphorus Bypasses. Third Annual Conference on the Geopolitics of Energy,” 2004.
- [8] Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, *Repères - Chiffres Clés de L'énergie*, 2011.
- [9] Prevot, H., *La Récupération de L'énergie Issue Du Traitement Des Déchets*, 2000.
- [10] Commission européenne, *Green Paper – Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply*, 2002.
- [11] IEA, *Energy Technology Perspectives*, 2015.
- [12] ADEME, *Visions Énergie Climat 2030/2050 : Quels Modes de Vie Pour Demain ?*, 2014.
- [13] CEA, *Les Centrales Nucléaires Dans Le Monde*, 2004.
- [14] CEA, *L'énergie Nucléaire : Fusion et Fission*, 2012.
- [15] Conseil Supérieur de la Sûreté et de l'Information Nucléaires, *Sûreté Des Centrales et Des Déchets Nucléaires*, 2002.
- [16] Zask, G., *Rev. des Ingénieurs* 2003, 7–9.
- [17] ITER Organization, *Dossier - La Science*, 2015.
- [18] CEA Itercad.org, *Le Chantier*, 2014.

- [19] IEA, *Map of the World Electricity*, 2004.
- [20] Luciani, G., *Third Annual Conference on the Geopolitics of Energy*, 2004.
- [21] IFRIT, *Les Caractéristiques Du Commerce Énergétique Mondial Au XXIème Siècle*, 2002.
- [22] Javoy, F., *Gestion Des Déchets Organiques et Des Boues : Un Choix Local*, 2003.
- [23] L'encyclopédie du développement durable, *CO2 Dans Le Monde*, 2004.
- [24] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, *Dossier Energie, Air et Climat*, 2013.
- [25] United Nations Framework convention on climate change, *Le Protocole de Kyoto*, 2014.
- [26] Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, *Le Retraitement – Recyclage et Le Transport Des Matières Nucléaires En France*, 2001.
- [27] CEA, *Production de Déchets En France*, 2003.
- [28] J. Keith Guillory, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press 2009.
- [29] CEA, *L'hydrogène Un Vecteur D'énergie*, 2013.
- [30] Garrett, R. H., Grisham, C. M., *Biochimie*, De Boeck Université 2000.
- [31] McPhy Energy, *Stockage D'hydrogène Solide*, 2010.
- [32] CEA, *Les Énergies Renouvelables – L'hydrogène*, 2014.
- [33] Lefebvre-joud, F., Briottet, L., Gillia, O., Nony, F., *Matériaux de La Filière Hydrogène Stockage et Transport*, 2012.
- [34] Leung, W. B., March, N. H., Motz, H., *Phys. Lett. A* 1976, 56, 425–426.
- [35] Schulz, U., Wachtendorf, V., Klimmasch, T., Alers, P., *Prog. Org. Coatings* 2001, 42, 38–48.
- [36] CEA, *Dans L'intimité D'une Pile À Combustible*, 2014.
- [37] Challet, S., Latroche, M., Heurtaux, F., *Mater. Sci. Technol.* 2005, 13–21.
- [38] Switendick, A., *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1979, 447–470.
- [39] Lundin, C. E., Lynch, F. E., Magee, C. B., *J. Less Common Met.* 1977, 56, 19–37.
- [40] Westlake, D. G., *J. Less Common Met.* 1980, 75, 177–185.

- 
- [41] Westlake, D. G., Shaked, H., Mason, P. R., McCart, B. R., Mueller, M. H., Matsumoto, T., Amano, M., *J. Less Common Met.* 1982, 88, 17–23.
- [42] Westlake, D. G., *J. Less Common Met.* 1983, 90, 251–273.
- [43] Fukai, Y., *The Metal-Hydrogen System Basic Bulk Properties*, Springer 2005.
- [44] Miedema, A. R., *J. Less Common Met.* 1973, 32, 117–136.
- [45] Miedema, A. R., Boom, R., De Boer, F. R., *J. Less Common Met.* 1975, 41, 283–298.
- [46] Van Mal, H. H., Buschow, K. H. J., Miedema, A. R., *J. Less Common Met.* 1974, 35, 65–76.
- [47] Joubert, J.-M., Latroche, M., Černý, R., Percheron-Guégan, A., Yvon, K., *J. Alloys Compd.* 2002, 330, 208–214.
- [48] Vegard, L., *Zeitschrift für Phys.* 1921, 5, 17–26.
- [49] Prigent, J., Étude Des Composés Substitués  $\text{LaNi}_5\text{-xMx}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}$ ) et de Leurs Propriétés D'hydrogénation, 2008.
- [50] Joubert, J.-M., Charton, J., Percheron-Guégan, A., *J. Solid State Chem.* 2003, 173, 379–386.
- [51] Sakai, T., Oguro, K., Miyamura, H., Kuriyama, N., Kato, A., Ishikawa, H., Iwakura, C., *J. Less Common Met.* 1990, 161, 193–202.
- [52] Meli, F., Züttel, A., Schlapbach, L., *J. Alloys Compd.* 1995, 231, 639–644.
- [53] Flanagan, T. B., *Thermodynamics of Metal-Gas Reactions*, Springer Netherlands 1995.
- [54] Liten I. C. E. A., Lefebvre-joud, F., 2010.
- [55] Libowitz, G. G., Hayes, H. F., Gibb, T. R. P., *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 76–79.
- [56] Justi, E. W., Ewe, H. H., Kalberlah, A. W., Saridakis, N. M., Schaefer, M. H., *Energy Convers.* 1970, 10, 183–187.
- [57] Osumi, Y., Suzuki, H., Kato, A., Nakane, M., Miyake, Y., *J. Less Common Met.* 1980, 72, 79–86.
- [58] Reilly, J. J., Wiswall, R. H., *Inorg. Chem.* 1974, 13, 218–222.
- [59] Reilly, J. J., *1st World Hydrogen Energy Conference*, 1976.
- [60] Burch, R., Mason, N. B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1979, 75, 561.
- [61] Busch, G., Schlapbach, L., Stucki, F., Fischer, P., Andresen, A., *Int. J. Hydrogen Energy* 1979, 4, 29–39.
-

- [62] Noreus, D., Werner, P., Alasafi, K., Schmidtihn, E., *Int. J. Hydrogen Energy* 1985, 10, 547–550.
- [63] Soubeyroux, J. L., Fruchart, D., Lorthioir, G., Ochin, P., Colin, D., *J. Alloys Compd.* 1993, 196, 127–132.
- [64] Gualtieri, D. M., Narasimhan, K. S. V. L., Takeshita, T., *J. Appl. Phys.* 1976, 47, 3432.
- [65] Gualtieri, D. M., Wallace, W. E., *J. Less Common Met.* 1977, 55, 53–59.
- [66] Srinivas, G., Sankaranarayanan, V., Ramaprabhu, S., *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, 32, 2965–2970.
- [67] Li, H.-W., Ishikawa, K., Aoki, K., *J. Alloys Compd.* 2005, 388, 49–58.
- [68] Kandavel, M., Ramaprabhu, S., *Intermetallics* 2007, 15, 968–975.
- [69] Kandavel, M., Bhat, V., Rougier, a, Aymard, L., Nazri, G., Tarascon, J., *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 3754–3761.
- [70] Xu, Y., Chen, C., Wang, X., Lei, Y., Wang, Q., *J. Alloys Compd.* 2002, 337, 214–220.
- [71] Laves, F., Löhberg, K., *Metallwirtsch* 1935, 14, 111.
- [72] Laves, F., Witte, H., *MetallwirtschI* 1935, 14, 645–649.
- [73] Magee, C. B., Liu, J., Lundin, C. E., *J. Less Common Met.* 1981, 78, 119–138.
- [74] Joubert, J.-M., Latroche, M., Percheron-Guégan, A., Bouet, J., *J. Alloys Compd.* 1996, 240, 219–228.
- [75] Iwakura, C., *Denki Kagaku* 1985, 53, 722.
- [76] Blair, S., *10ème Conférence Canadienne Sur l'Hydrogène*, 2000.
- [77] Züttel, A., Meli, F., Schlapbach, L., *J. Alloys Compd.* 1994, 209, 99–105.
- [78] van Vucht, J., Kuijpers, F., Bruning, H., *Philips Res. reports* 1970, 25, 133–140.
- [79] Luo, S., Flanagan, T. B., Bowman, R. C., *J. Alloys Compd.* 2002, 330-332, 531–535.
- [80] Latroche, M., Rodríguez-Carvajal, J., Percheron-Guégan, A., Bourée-Vigneron, F., *J. Alloys Compd.* 1995, 218, 64–72.
- [81] Joubert, J.-M., Latroche, M., Černý, R., Bowman, R. C., Percheron-Guégan, A., Yvon, K., *J. Alloys Compd.* 1999, 293-295, 124–129.
- [82] Chartouni, D., Gross, K., *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, A241–A248.
- [83] Latroche, M., Percheron-Guégan, A., Chabre, Y., *J. Alloys Compd.* 1999, 293–295,

- 637–642.
- [84] Buckley, C. E., Gray, E. M., Kisi, E. H., *J. Alloys Compd.* 1995, 231, 460–466.
- [85] Maeland, A. J., Gibb, T. R. P., Schumacher, D. P., *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 3728–3729.
- [86] Maeland, A., *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 2197–2200.
- [87] Reilly, J. J., Wiswall, R. H., *Inorg. Chem.* 1970, 9, 1678–1682.
- [88] Fagerstroem, C., Manchester, F., Pitre, J., *ASM Int.* 2000, 273–292.
- [89] Okamoto, H., *America (NY)*. 1990, 1752.
- [90] Maeland, A. J., Libowitz, G. G., Lynch, J. P., *J. Less Common Met.* 1984, 104, 361–364.
- [91] Okada, M., Kuriwa, T., Tamura, T., Takamura, H., Kamegawa, a., *J. Alloys Compd.* 2002, 330-332, 511–516.
- [92] Okada, M., Kuriwa, T., Kamegawa, a, Takamura, H., *Mater. Sci. Eng. A* 2002, 329-331, 305–312.
- [93] Cho, S.-W., Han, C.-S., Park, C.-N., Akiba, E., *J. Alloys Compd.* 1999, 288, 294–298.
- [94] Dou, T., Wu, Z., Mao, J., Xu, N., *Mater. Sci. Eng. A* 2008, 476, 34–38.
- [95] Yan, Y., Chen, Y., Wu, C., Tao, M., Liang, H., *J. Power Sources* 2007, 164, 799–802.
- [96] Gauché, J., *Four À Induction À Creuset Pour La Fusion Des Métaux*, 2014.
- [97] Sieverts, A. Z., *Phys. Chem.* 1907, 60, 129–201.
- [98] Hemmes, H., Driessen, A., Griessen, R., *J. Phys. C Solid State Phys.* 1986, 19, 3571–3585.
- [99] Broll, N., *Caractérisation de Solides Cristallisés Par Diffraction X*, 1996.
- [100] Rietveld, H. M., *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65–71.
- [101] Gravereau, P., *Introduction À La Diffraction Des Rayons X*, Université Bordeaux 1 2012.
- [102] CNRS, *Présentation de La Microsonde Électronique (EPMA)*, Université Montpellier 2 2008.
- [103] Instruments Oxford, “Domaine d’émission des diverses interactions,” 2000.
- [104] Tsin-Khua, B., Kornilov, I. I., *Metall. i Topl.* 1659, 6, 110–112.

- [105] Tsin-Khua, B. et Kornilov, I. I., *Russ. J. Inorg. Chem.* 1960, 5, 434–436.
- [106] Prima, S., *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1987, 26, 414–415.
- [107] Massicot, B., Étude Du Système Fe – Ti – V et de Ses Applications Au Stockage de L'hydrogène, 2009.
- [108] Lynch, J. F., Maeland, A. J., Libowitz, G. G., *Z. Phys. Chem. Neue Fol* 1985, 145, 51–59.
- [109] Libowitz, G., Maeland, A., Lynch, J., *BNL37866, Brookhaven National Laboratory*, 1985.
- [110] Kagawa, A., Ono, E., Kusakabe, T., Sakamoto, Y., *J. Less-Common Met.* 1991, 172–174, 64–70.
- [111] Massicot, B., Latroche, M., Joubert, J.-M., *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 372–379.
- [112] Challet, S., Stockage de L'hydrogène Dans Les Hydrures Métalliques Pour L'alimentation En Hydrogène de Véhicules À Pile À Combustible ., 2005.
- [113] Shashikala, K., Kumar, A., Betty, C. A., Banerjee, S., Sengupta, P., Pillai, C. G. S., *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 9079–9083.
- [114] Guéguen, A., Latroche, M., *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 5562–5566.
- [115] Huang, Z., Cuevas, F., Liu, X., Jiang, L., Wang, S., Latroche, M., Du, J., *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, 34, 9385–9392.
- [116] Yan, Y., Chen, Y., Liang, H., Wu, C., Tao, M., *J. Alloys Compd.* 2007, 441, 297–300.
- [117] Dolan, M. D., McLennan, K. G., Song, G., Liang, D., Kellam, M. E., *J. Memb. Sci.* 2013, 446, 405–409.
- [118] Tong, Y., Gao, J., Deng, G., Zhang, X., Wang, N., *Mater. Lett.* 2013, 112, 142–144.
- [119] Hao, L., Yungui, C., Yigang, Y., Chaoling, W., Mingda, T., 2007, 448, 128–134.
- [120] Murray, J. L., Wriedt, H. A., *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, Chapter Ti*, 1987.
- [121] Jang, K., Jung, J., Kim, D., Yu, J., Lee, J., *J. Alloys Compd.* 1998, 268, 290–294.
- [122] Kohlhaas R, Dunner Ph, S.-P. N., *Zeitschrift fur Angew. Phys.* 1967, 23, 245–249.
- [123] Lemort, L., Latroche, M., Knosp, B., Bernard, P., 2011, 19437–19444.
- [124] Canet, O., Latroche, M., Bourée-Vignerion, F., Percheron-Guégan, A., *J. Alloys Compd.* 1994, 210, 129–134.

- [125] Boulghallat, M., Gerard, N., Canet, O., Percheron-Guegan, A., *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1993, 179, 199–209.
- [126] Prigent, J., Joubert, J. M., Gupta, M., *J. Alloys Compd.* 2012, 511, 95–100.
- [127] Moysan, I., Thiebaut, S., Sciora, E., Fournier, J. M., Cortes, R., Bourgeois, S., *J. Alloys Compd.* 2001, 322, 14–20.
- [128] H2FC, *Experimental Installations Book, FP7-2011- INFRASTRUCTURES-1-284522*, 2012.

