HAL
open science

Elaboration d'un alliage métallique de structure cubique centrée pour le stockage portatif de l'hydrogène

Damien Planté

To cite this version:

Damien Planté. Elaboration d'un alliage métallique de structure cubique centrée pour le stockage portatif de l'hydrogène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENY077 . tel-01558230

HAL Id: tel-01558230

https://theses.hal.science/tel-01558230v1

Submitted on 7 Jul 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Damien PLANTÉ

Thèse dirigée par **Salvatore MIRAGLIA**

préparée au sein de **l'Institut Néel (CNRS-Grenoble)**
dans **l'École Doctorale de Physique (Grenoble)**

Élaboration d'un alliage métallique de structure cubique centrée pour le stockage portatif de l'hydrogène.

Thèse soutenue publiquement le **11 Juillet 2013**,
devant le jury composé de :

M. Michel LATROCHE
Directeur de recherche (ICMPE-CNRS, Thiais), Rapporteur

M. Jean-Louis BOBET
Professeur (ICMCB-CNRS, Bordeaux), Rapporteur

M. Jacques HUOT
Professeur (UQTR, Trois Rivières, Québec), Examinateur

M. Dilson SILVA DOS SANTOS
Professeur (UFRJ, Rio de Janeiro, Brésil), Examinateur

Mme Patricia DE RANGO
Directrice de recherche (Institut Néel-CNRS, Grenoble), Examinateur

M. Jean-Luc MUSSOT
Ingénieur et chef d'entreprise (AD-VENTA, Bourg de péage), Examinateur

M. Salvatore MIRAGLIA
Directeur de recherche (Institut Néel-CNRS, Grenoble), Directeur de thèse

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /
Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein de l'institut Néel mais aussi au CRETA. Je tiens donc à remercier les personnes qui m'ont accueilli dans ces laboratoires.
Je suis tiens à remercier mon directeur de thèse M. Salvatore Miraglia pour m'avoir permis d'effectué thèse. J'espère qu'un étudiant comme moi ne l'a pas dégouté. Je remercie la mairie de Grenoble qui est à l'origine du financement de cette thèse.
Je remercie M. Michel Latroche et M. Jean-Louis Bobet d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse mais également Mme Patricia de Rango, M. Jacques Huot, M. Dilson Silva Dos Santos et M. Jean-Luc Mussot de faire partie du jury de soutenance.
Merci à toute l'équipe IICE, notamment Laetitia, et Daniel. Un remerciement plus particulier pour Patricia de Rango qui a exigé d'apporter son aide pour les corrections de ce manuscrit et tenter de valoriser mon travail.
Je remercie également Jérome Andrieux pour les expériences réalisées à l'ESRF, pour ses macros Matlab® et surtout pour sa bonne humeur même à 2 heures du matin, les mains dans la boîte à gant.
Cette thèse ne serait rien sans la précieuse aide technique de notre technicien, électricien, plombier, ACMO, tourneur, soudeur : M. Emmanuel Verloop. J'espère que tes formations en cintrage/découpe de tubes me seront bénéfiques.
Même si il nous a laissé tomber au bout de ma deuxième année de thèse, je remercie M. Bartosz Zawilski. Sans son aide technique et en programmation le banc d'essai n'aurait pas pu fonctionner (Attention 1 seconde polonaise correspond à 2 secondes internationales !!!).
Je remercie également tous les post-docs, thésards et stagiaires que j'ai pu côtoyer durant ces trois années. J'espère leur avoir apporté autant qu'eux m'ont apporté.
Enfin je tiens à remercier tous ceux qui m'ont fait souffrir sur mon VTT : Jérôme, Baptiste, Daniel, Paul ou encore Sophie. La palme revient au petit nouveau Arnaud, la prochaine fois on évitera l'hypoglycémie.

Nomenclature

Grandeurs physiques :

t : temps	[s]
T : Température	[°C]
P : Pression	[Pa]
L : Longueur	[m]
S : Surface	[m²]
V : Volume	[m^3]
R : Rayon	[m]
K : Conductance	[$W.m^{-1}$]
λ : Conductivité thermique	[$W.m^{-1}.K^{-1}$]
Cp : Chaleur spécifique	
h : Coefficient d'échange convectif	[$W.m^{-2}.K^{-1}$]
ΔG : Energie de Gibbs	[$J.mol^{-1}$]
ΔH : Enthalpie de réaction	[$J.mol^{-1}$]
ΔS : Entropie de réaction	[$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
E : Energie d'activation	
C : Constante cinétique	[s^{-1}]
$\alpha(t)$: Avancement	
$\frac{d\alpha(t)}{dt}$: Vitesse d'avancement	[s^{-1}]
U_{rr} : Déplacement radiale	[µm]
$\varepsilon_{\theta\theta}$: Déformation tangentielle	[$\mu m.m^{-1}$]
ε : Porosité	
ρ : Masse volumique	[$kg.m^{-3}$]
M : Masse molaire	[$kg.mol^{-1}$]
μ : Viscosité dynamique	[Pa.s]
η : Rendement	
P_e : Puissance électrique	[W]
λ_{RX} : Longueur d'onde du rayonnement X incident	[nm]
d_{hkl} : distance interréticulaire du plan (hkl)	[nm]
θ : angle de diffraction	[°]
β^T : Largeur intégrale liée à l'effet de taille d'un pic de diffraction	[°]
β^D : Largeur intégrale liée à l'effet de déformation d'un pic de diffraction	[°]
L^T : Taille des cristallites	[nm]
η^D : Taux de microcontraintes résiduelle	[%]

Constantes :

R_g : Constante des gaz parfait	[8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$]

P_0 : Pression standard
[$1{,}013.10^5$ Pa]
V_0 : Volume spécifique de l'hydrogène à 20°C et 10^5 Pa [11,11 $m^3.kg^{-1}$]
γ_{H_2} : Coefficient de Laplace de l'hydrogène [1,41]
E_{INOX} : Module Young de l'acier inoxydable 316L [193 MPa]
ν_{INOX} : Coefficient de Poisson de l'acier inoxydable 316L [0,3]
μ_{INOX} : Coefficient de Lamé de l'acier inoxydable 316L [MPa]
α_{INOX} : Coefficient de dilatation thermique de l'acier inoxydable 316L [17.10^{-6} K^{-1}]

Indices :

a : Absorption
d : Désorption
e : Extérieur
i : Intérieur
s : Solide (alliage métallique)
g : Gaz (hydrogène)
T : Total
LB : Ligne de base
ini : Initial
fin : Final
u : Tension
elec : Electrique
m : Matière
f : Faradique
ext : Extérieur
eq : Equilibre ou équivalent
0 : Standard ou référence

Abréviations :

PME : Petite et Moyenne Entreprise.
PAC : Pile à Combustible.
SOFC : Solid Oxide Fuel Cell.
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell.
DMFC : Direct Methanol Fuel Cell
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur de l'hydrogène [120.10^6 $J.kg^{-1}$]
TDS : Thermal desorption spectroscopy

Table des matières :

1. Introduction et contexte. 15
1.1. La problématique énergétique : L'enjeu du XXIème siècle. 16
1.1.1. Vers des besoins énergétiques croissants. 16
1.1.2. Les sources de production d'énergie. 17
1.2. Hydrogène : un excellent vecteur d'énergie. 19
1.2.1. L'intérêt énergétique. 19
1.2.2. La production. 20
1.2.3. De la production à son utilisation. 22
1.3. Le stockage de l'hydrogène. 24
1.3.1. Le stockage gazeux. 24
1.3.2. L'hydrogène liquide. 26
1.3.3. Le stockage solide dans des hydrures métalliques. 27
1.4. Stockage solide et ses applications.28
1.4.1. Les applications stationnaires. 28
1.4.2. Les applications mobiles. 29
1.5. Une approche pratique du sujet de recherche. 30
1.5.1. Présentation du projet FUI-HyCAN. 30
1.5.2. Les objectifs. 31
1.5.3. Le cahier des charges du projet et ses contraintes sur le choix de l'hydrure. 32
Références: 37

2. Moyens expérimentaux et méthodes de mesure mis en œuvre et/ou développés durant ces travaux. 39
2.1. Méthode d'élaboration des composés en secteurs. Erreur ! Signet non défini.
2.1.1. Fusion en four à induction. Erreur ! Signet non défini.
2.2. Caractérisation microstructurale. Erreur ! Signet non défini.
2.2.1. Diffraction des rayons X. Erreur ! Signet non défini.
2.2.2. Microscopie électronique à balayage. Erreur ! Signet non défini.
2.3. Caractérisation des propriétés physiques. Erreur ! Signet non défini.
2.3.1. Granulométrie laser. Erreur ! Signet non défini.
2.3.2. Conductivité thermique. Erreur ! Signet non défini.
2.3.3. Mesure dilatométrique et extensométrique. Erreur ! Signet non défini.
2.4. Caractérisation sous hydrogène. Erreur ! Signet non défini.
2.4.1. Mesures des propriétés thermodynamiques et cinétiques de sorption de l'hydrogène. Erreur ! Signet non défini.
2.4.2. Analyse spectrométrique de thermo-désorption (TDS). Erreur ! Signet non défini.
2.4.3. Essais sur réservoir. Erreur ! Signet non défini.
Références: Erreur ! Signet non défini.

3. Etat de l'art sur les hydrures métalliques de type « b.c.c. ». Erreur ! Signet non défini.
3.1. Le vanadium et ses hydrures. 41
3.1.1. Le vanadium : un métal aux propriétés de stockage intéressantes. 41
3.1.2. Modification des propriétés thermodynamiques de l'hydrure de vanadium par formation d'alliages intermétalliques. 45
3.2. Les alliages « b.c.c. » pour des applications de stockage à basses pressions. 51
3.2.1. Etudes du ternaire Ti-V-Cr. 51
3.2.2. Etude du ternaire Ti-V-Fe pour le développement d'hydrures à bas prix de revient. 54
3.2.3. Les composites « b.c.c. » activés par une phase « Laves ». 59
3.3. Les composés « b.c.c. » à hautes pressions d'équilibre pour les applications mobiles de transport grand public. 61
Conclusion et plan de la partie expérimentale. 63
Références: 66

4. Etude des composés de type Ti-V-Cr. 72
4.1. Présentation et étude de composés de type Ti-V-Cr. 73
4.1.1. Présentation. 73
4.1.2. Elaboration des matériaux. 73
4.1.3. Analyse microstructurale des composés. 74
4.1.4. Etude thermodynamique des propriétés d'absorption/désorption de l'hydrogène. 77

4.1.5. Etude des cinétiques d'hydruration et comportement au cyclage. 79
4.2. Etude sous faisceau Synchrotron. 84
4.2.1. Protocole expérimental. 84
4.2.2. Etude de la dissociation de l'hydrure. 86
4.2.3. Etude in-situ de l'hydruration des composés. 88
Conclusion 94

5. Elaboration et étude de composites de type « B.C.C. » à base de Vanadium avec une phase activante de type « Laves » pour le stockage mobile de l'hydrogène. 98
5.1. Introduction. 99
5.2. Choix des phases activantes. 99
5.2.1. Co-fusion avec une phase orthorhombique Zr_7Ni_{10}. 99
5.2.2. Vers d'autres structure la phase « Laves » : $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ (C14 type : $MgZn_2$) ou Ti_2Ni (C15 type $MgCu_2$). 100
5.3. Etude microstructurale des composites. 103
5.3.1. Les composites V+X wt% Zr_7Ni_{10}. 103
5.3.2. Les composites de type V+ X wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$. 105
5.3.3. Etude de la morphologie microstructurale en relation avec la vitesse de solidification. 109
5.4. Etude des propriétés thermodynamiques et cinétiques. 111
5.4.1. Activation des composés co-fondus avec $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ ou Zr_7Ni_{10}. 111
5.4.2. Influence de la morphologie microstructurale sur l'activation et les capacités des composés. 113
5.4.3. Hydrogénation et caractérisation des propriétés thermodynamiques. 114
5.4.4. Etude des cinétiques d'hydruration et du comportement au cyclage des composites pour le développement d'un prototype. 121
5.4.5. Validation d'un alliage élaboré par McPhy Energy. 128
Conclusion 138
Références: 140

6. Vers l'utilisation de composés à base de Ferro-Vanadium. 142
6.1. Caractérisation du ferro-vanadium commercial. 143
6.2. Etude des composés ternaires : Ti-V-Fe. 144
6.2.1. Synthèse et caractérisation. 144
6.2.2. Activation des composés et identification d'une gamme de compositions susceptibles de répondre au cahier des charges. 149
6.2.3. La relation Composition-Thermodynamique dans les composés Ti-V-Fe. 153
6.2.4. Essai de désorption à haute température. 158
6.3. Essais de co-fusion avec $Zr(NiCr)_2$ sur des alliages de type Ti-V-Fe. 159
6.3.1. Etude microstructurale. 159
6.3.2. Activation des composés et conclusions préliminaires. 164
6.4. Vers un système Ti-V-Fe-Cr. 166
6.4.1. Synthèse et caractérisation. 166
6.4.2. Etude des propriétés thermodynamiques. 168
6.4.3. Essais d'hydruration de composés Ti-V-Fe-Cr à faible teneur en vanadium. 170
Conclusion 174
Références: 175

7. La problématique du stockage et ses applications. 180
7.1. Introduction. 181
7.2. Implémentation du problème par calcul matriciel en 2D. 182
7.2.1. Description des équations. 182
7.2.2. Conditions initiales et aux limites. 185
7.2.3. Discrétisation par éléments finis. 186
7.3. Validation du calcul et comparaison entre le modèle et l'expérience. 188
7.3.1. Description du protocole expérimental. 188
7.3.2. Cas de l'absorption. 189
7.3.3. Cas de la désorption. 193
7.4. Utilisation en conditions réelles de service. 195
7.5. Impact des conditions d'échange et géométriques sur le chargement-déchargement d'un réservoir. 198
7.5.1. Influence de l'échange convectif pariétal sur le chargement du réservoir. 198
7.5.2. Influence des épaisseurs de parois. 200

7.5.3. Influence de la conductivité thermique équivalente du lit de poudre. 201
7.6. Développement du prototype. 203
7.6.1. Comportement d'un réservoir métal-hydrogène soumis à une variation de température. 203
7.6.2. Mesure des contraintes liées au gonflement du matériau. 206
Conclusion 216
Références 218
Conclusion générale et perspectives 222

Chapitre 1

1. Introduction et contexte.

1.1. La problématique énergétique : L'enjeu du XXIème siècle.

1.1.1. Vers des besoins énergétiques croissants.

Depuis le début de son évolution, l'homme a su élaborer des outils et moyens de production nécessaires à sa survie et son développement. Les besoin énergétiques de l'homme sont en constante augmentation. Cette augmentation s'est accélérée depuis le début de l'industrialisation et subit actuellement une nouvelle accélération liée à l'émergence de nouveaux pays (Chine, Inde, Brésil…). Les figures 1.a et 1.b nous le démontrent en comparant les deux fortes puissances mondiales que sont les Etats-Unis et la Chine. Ces résultats sont à corréler avec l'évolution démographique et économique de chacun des deux pays.

On constate que la consommation annuelle énergétique mondiale atteint $1{,}25 \times 10^7$ kT d'équivalent pétrole (soit 16 TW). Ces besoins sont considérables et sont en augmentation constante. On enregistre une augmentation de près de 30 % en dix ans.

Cette dernière décennie, la Chine a connu un développement économique sans précédent, cette croissance a été accompagnée par une explosion de la consommation énergétique (multipliée par deux en dix ans). Parallèlement on constate que dans un pays tel que les Etats-Unis, la consommation est restée stable.

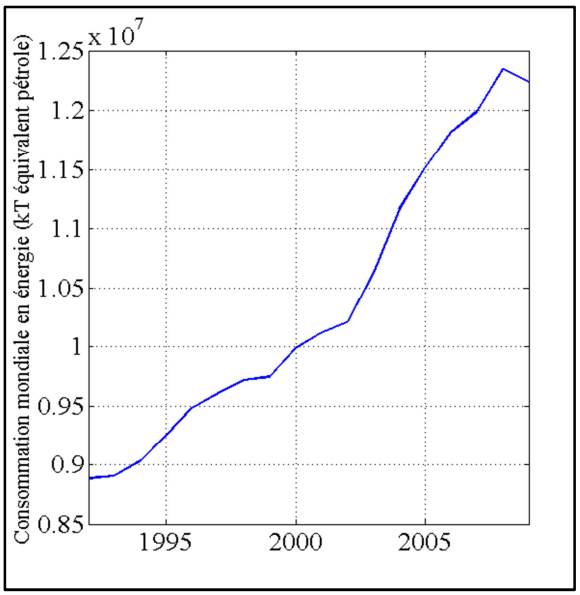


Figure 1.a

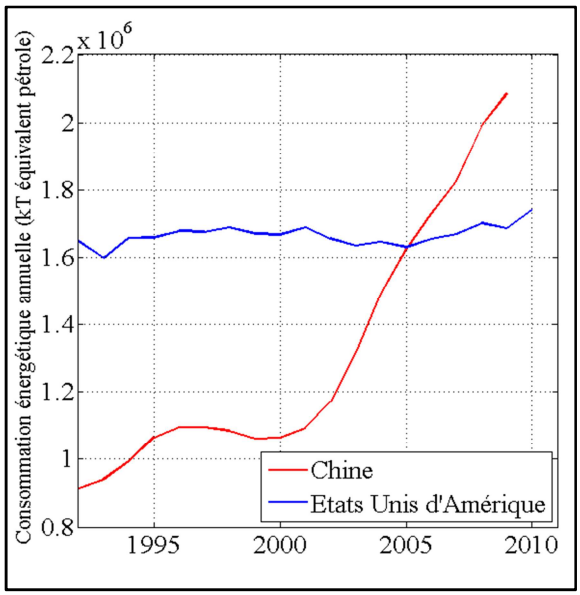


Figure 1.b

Figure1 : a) Evolution de la consommation énergétique annuelle mondiale depuis 1992 et b) Evolution de la consommation énergétique annuelle de la chine et des Etats Unis depuis 1992 (Source : The World Bank Group)

On peut imaginer que la consommation des pays émergents est pour une bonne partie responsable de l'augmentation mondiale. Cette nouvelle demande nous met en face d'un vrai défi énergétique et environnemental. Il est donc urgent de tout mettre en œuvre pour changer nos moyens de

production et nos modes de consommation des énergies. On doit rendre les énergies alternatives rentables et surtout plus respectueuses de notre environnement.

1.1.2. Les sources de production d'énergie.

On vient de voir qu'aujourd'hui les besoins énergétiques sont variés et font appel à différentes sources énergétiques. Ces différentes énergies primaires peuvent être classées suivant 3 grandes familles :

- Energie fossile
- Energie nucléaire
- Energie renouvelables

1.1.2.1. Les énergies fossiles.

Les principales énergies qui composent cette famille sont le pétrole, le charbon et le gaz, se sont à l'heure actuelle les plus utilisées du fait de leur facilité de stockage et d'utilisation. Ces sources sont issues des combustibles fossiles et émettent des gaz à effet de serre. Elles sont dites non-renouvelables, ou plutôt renouvelables à très long terme. Depuis de nombreuses années, il est connu que les ressources en énergie fossile ne sont pas inépuisables et l'augmentation de leur consommation entraine leur raréfaction et provoque une forte spéculation sur leur prix. Le cas le plus flagrant est l'augmentation du prix des carburants.

Par exemple, nous dépendons du pétrole, de manière directe pour nous chauffer et nous déplacer entre autres, mais aussi de manière indirecte avec toutes les matières plastiques ou autres objets manufacturés qui nous utilisons au quotidien. La production de ces matières entraine aussi une raréfaction des ressources fossiles.
En 2010, ces sources d'énergies représentaient 70% de la consommation énergétique française ([DUM11_1] et [DUM11_2]).

1.1.2.2. L'énergie nucléaire.

L'énergie nucléaire présente l'avantage de produire très peu de gaz à effet de serre mais nécessite la mise en œuvre d'une vraie filière de production de par la potentielle dangerosité des mécanismes réactionnels mis en jeu mais surtout pour le retraitement et le conditionnement de déchets devenus dangereux.

L'énergie nucléaire est généralement utilisée pour la production d'électricité. On estime à 14% la part du nucléaire dans la production d'électricité mondiale. Dans certains pays tel que la France cette part atteint 75%.

Le séisme au Japon de Mars 2011 conduisant à l'incident nucléaire de Fukushima a poussé de nombreux pays à reconsidérer leur politique nucléaire. C'est le cas du Japon mais également de l'Allemagne. L'avenir

de l'électricité « 100% nucléaire» est fortement compromis et il serait de bon ton d'imaginer de solution des productions électriques durables.

En 2010, cette source d'énergie représentait 17% de la consommation énergétique de la France ([DUM11_1] et [DUM11_2]).

1.1.2.3. Les énergies renouvelables.

Outre l'enjeu environnemental, le développement des énergies renouvelables répond aussi à un besoin de diversification des différentes sources d'énergie. Même si les énergies renouvelables sont théoriquement inépuisables, leurs potentiels varient en fonction des facteurs climatiques, de la localisation géographique et des possibilités de stockage. Cet aspect pose de nombreux problèmes au niveau de la gestion des intermittences de ces énergies. Ces ressources représentaient 13% de la consommation énergétique de la France ([DUM11_1] et [DUM11_2]). Aujourd'hui, les énergies renouvelables commencent à occuper une place important dans la production d'énergies en France. L'instauration du Grenelle de l'environnement nous impose qu'elles occupent 23 % de notre consommation énergétique d'ici 2020. Ceci posant les problèmes de gestions des intermittences mais aussi de l'amélioration de leur rendement économique.

Dans les énergies renouvelables on compte :

- La biomasse (54% de la consommation d'énergies renouvelables en 2010) :

C'est une énergie qui émet peu de gaz à effet de serre et qui peut être stockée. Concernant particulièrement le bois-énergie, il y a une large disponibilité de la ressource et le prix du bois de chauffage ne suit pas le cours du pétrole. Elle ne peut avoir qu'un apport limité car le recours intensif à la biomasse entrainerait des impacts négatifs sur l'environnement tels que des phénomènes de déforestations (en cas d'exploitation intensive du bois-énergie), d'érosions des sols, de pollution des sols et des eaux (en cas de production intensive de biocarburant).

- L'énergie hydraulique (29,6% de la consommation d'énergies renouvelables en 2010) :

C'est une énergie disponible tant que les cours d'eau ne sont pas à sec. De plus, elle fournit de fortes puissances et elle peut être stockée dans les retenues d'eau. Elle a également un fort potentiel car seulement 20% des sites possibles font l'objet d'une exploitation dans le monde.

Son exploitation a des impacts écologiques dans le sens où les barrages menacent d'extinction des espèces terrestres et aquatiques, mais portent aussi atteinte à la biodiversité. Par ailleurs, les plus gros barrages entraînent parfois un déplacement de population et il y a toujours des risques de rupture de barrage qui peuvent engendrer des dégâts matériels et humains considérables.

- L'énergie éolienne (5% de la consommation d'énergies renouvelables en 2010) :

C'est une énergie totalement propre et renouvelable et son exploitation n'engendre ni déchet, ni rejet. De plus, les petites installations permettent d'électrifier les sites isolés, et les sites où sont implantées des éoliennes

restent toujours exploitables. Le rendement dépend totalement du vent et le vent ne souffle pas toujours quand on en a besoin. Par ailleurs, les éoliennes sont inesthétiques pour le paysage et elles demandent un certain entretien (nettoyage des pales, graissage…) pour ne pas perdre de leurs qualités car ce sont des systèmes mécaniques mobiles.

- L'énergie solaire thermique (1% de la consommation d'énergies renouvelables en 2010):

L'énergie solaire thermique produite avec rendement élevé et après retour sur investissement, permet d'avoir de l'eau chaude gratuitement. Elle permet également de produire 50% de l'énergie de chauffage utile à une habitation. Malheureusement c'est une énergie très coûteuse car le retour sur investissement est plutôt long (environ 10 ans) et la durée de vie des panneaux est limitée (20 à 25 ans).

- L'énergie solaire photovoltaïque (1% de la consommation d'énergies en renouvelables 2010):

Elle est idéale pour les sites isolés ou les sites qui ne sont pas reliés à un réseau électrique. Cependant, le rendement est assez faible mais la quantité d'énergie produite par les panneaux photovoltaïques dépend du climat et de la situation géographique.

- L'énergie géothermique (0,5% de la consommation d'énergies renouvelables en 2010):

C'est une énergie qui ne produit aucun déchet et sa ressource reste inépuisable. La surexploitation d'un gisement entraîne une chute de température du sous-sol, ce qui fait que la qualité du gisement baisse progressivement.

1.2. Hydrogène : un excellent vecteur d'énergie.

1.2.1. L'intérêt énergétique.

L'hydrogène apparait comme une bonne solution pour la production d'énergie propre mais aussi pour le stockage des énergies renouvelables. Il possède de nombreux atouts pour devenir un vecteur d'énergie incontournable:

- Il dispose d'une très grande capacité énergétique (PCI → 3 fois le pétrole).
- Il peut être produit de façon « décarbonée » (électrolyse de l'eau) et réversible (pile à combustible).
- Les rendements de conversion de l'hydrogène en électricité sont particulièrement bons (60 à 70%).
- L'utilisation de l'hydrogène ne produit pas de substances toxiques.

Cependant l'hydrogène présente d'autres particularités qui engendrent beaucoup de difficultés pour sa mise en œuvre :

- L'hydrogène est sous forme gazeuse dans les conditions standards de température et de pression. Il a donc une faible capacité énergétique volumique mais peut avoir une forte capacité massique de stockage à condition d'optimiser la masse du contenant et surtout en utilisant des pressions de stockage élevées.
- L'hydrogène est inflammable avec l'air dans un domaine de composition large entre 4% et 75% en volume. L'énergie nécessaire à l'inflammation est 10 fois inférieure à celle des hydrocarbures classiques.

1.2.2. La production.

1.2.2.1. Production actuelle.

A l'heure actuelle, on ne peut pas considérer l'hydrogène comme un vecteur d'énergie vert car 95% de la production mondiale est assurée grâce à la transformation d'énergie fossile.
Le procédé est connu sous le terme de vaporéformage du méthane. Le principe est le suivant : en présence de vapeur d'eau et de chaleur, les atomes carbonés (C) du méthane (CH_4) provoquent la dissociation de l'eau (H_2O). Après deux réactions successives, on obtient d'un côté, du dihydrogène (H_2) et de l'autre, du dioxyde de carbone (CO_2).
Réaction 1 : $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Réaction 2 : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
<u>Bilan :</u> $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$
D'après G. Bourbonneux [BOU98], ce procédé de synthèse permet d'obtenir un taux de récupération de l'hydrogène de 98% par rapport au méthane. L'hydrogène est produit à une pureté comprise entre 95% et 98%. Malheureusement la réaction a lieu à haute température (entre 840°C et 925°C) ce qui lui confère un rendement énergétique de l'ordre de 65%. D'autre part, cette synthèse produit du CO_2 ce qui n'est pas très respectueux de l'environnement. D'autres voies sont explorées pour améliorer le rendement et le coût de ce moyen de production mais toutes font appel aux ressources fossiles.
La recherche-développement sur les procédés de production d'hydrogène porte sur plusieurs aspects qui visent d'une part à en baisser le coût de production, avec l'objectif de passer en dessous de 1 €/kg, d'autre part à promouvoir des filières compatibles avec un développement durable et avec des sources d'énergies renouvelables. Ainsi, en allant des travaux les plus proches de l'application, aux recherches les plus en amont, on évalue actuellement :

- des reformeurs au gaz naturel compacts pour alimenter des stations-service,
- des réacteurs de gazéification et reformage de biomasse par une oxydation partielle en présence d'eau,
- des électrolyseurs couplés à des sources d'électricité renouvelables intermittentes (éoliennes ou panneaux solaires photovoltaïques) comme moyen de stockage,
- l'électrolyse à haute pression, pour gagner sur le coût énergétique de la compression dans le stockage de l'hydrogène,
- des cycles thermochimiques de dissociation de l'eau à des températures de 500 - 900 °C faisant intervenir différents couples d'éléments chimiques (iode-soufre, Ca-Br, etc.), avec la perspective de pouvoir exploiter la chaleur provenant de réacteurs nucléaires dits de " 4ème génération ", ou bien de fours solaires à concentration,
- des procédés photochimiques ou photobiologiques.

1.2.2.2. L'électrolyse de l'eau.

L'électrolyse de l'eau permet de produire de l'eau et de l'hydrogène par conversion de l'énergie électrique.

Néanmoins, si cette méthode est efficace (rendement Faradique de 90 % en solution alcaline), elle n'est pas la moins chère pour produire du dioxygène et du dihydrogène industriellement. Cette valeur se réfère seulement au rendement de la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique de l'hydrogène. L'énergie perdue lors de la génération de l'électricité n'est pas comptabilisée. Ainsi, lorsque l'on considère une centrale nucléaire convertissant la chaleur des réactions nucléaires en hydrogène par électrolyse, le rendement total est de l'ordre de 25-40 %. La réaction nécessite une énergie d'activation importante imposant l'utilisation de tensions électriques élevées pour obtenir une intensité correcte, et donc un rendement significatif. C'est dans ces conditions que l'électrolyse basse température permet d'atteindre un coût de production d'environ 3€/kg.
Cependant les travaux se concentrent sur l'électrolyse à haute température qui est plus efficace que le procédé à température ambiante puisqu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction est apportée via la chaleur, moins chère à obtenir que l'électricité, et que les réactions d'électrolyse ont un meilleur rendement à haute température. L'objectif est d'approcher un coût de procédé de 2,5€/kg d'hydrogène ce qui a semble-il été obtenu en 2012 ([LAV12]).
Le bilan carbone reste bien inférieur à celui de l'hydrogène produit par vaporéformage. Il y a néanmoins deux gros inconvénients à cette technologie, l'hydrogène produit n'est pas exempt de traces d'humidité et surtout il est produit à basse pression ce qui conduit à une étape de compression afin de le stocker dans un volume raisonnable.
Pour illustration, plusieurs types d'électrolyseurs sont commercialisés aujourd'hui, dont la production varie entre 0,5 $Nm^3.H^{-1}$ (soit 40 g d'H_2 par heure) et plus de 750 $Nm^3.H^{-1}$ (soit 70 kg d'H_2 par heure).

1.2.3. De la production à son utilisation.

1.2.3.1. La combustion directe.

Ayant de très bonnes propriétés énergétiques, l'hydrogène peut être utilisé directement comme un combustible. On peut par exemple le brûler pour produire de la chaleur ou encore l'utiliser en tant que carburant dans un moteur thermique.
L'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans un moteur à combustion interne a une longue histoire. En 1820, Cecil a été le premier à préconiser l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans les moteurs. En 1860, Lenoir teste un véhicule au gaz de houille (mélange d'hydrogène (60%) et d'oxyde de carbone), l'Hippomobile, à Paris.

La conversion à l'hydrogène des moteurs à essence (biocarburant ou non) peut être aujourd'hui réalisée sur la base des technologies développées pour le gaz naturel avec l'installation d'un système d'injection électronique en parallèle avec le système essence existant. Il est aussi possible de convertir des moteurs Diesel soit à l'hydrogène pur, soit en injection simultanée d'hydrogène et de Diesel (injection pilote).

Un moteur à hydrogène rejette à l'échappement de la vapeur d'eau ainsi que de très faibles quantités de dioxyde de carbone (CO_2), de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures (HC). La présence de ces polluants est liée à la présence de lubrifiants dans le moteur.

Les émissions d'oxydes d'azote (NO_x : NO et NO_2) ont été constatées sur les premiers véhicules convertis à l'hydrogène. Des stratégies de combustion adaptées comme l'utilisation de mélange pauvre (excès d'air important) permettent de limiter la température dans la chambre de combustion, et donc la formation d'oxydes d'azote (NO_x) à quelques ppm.

1.2.3.2. La pile à combustible.

Une fois produit, l'hydrogène peut être utilisé directement par combustion comme un carburant standard, mais en prenant quelques précautions du fait de sa dangerosité. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est couramment associée avec la pile combustible car elle permet de façon sûre de produire de l'énergie électrique à partir du gaz.

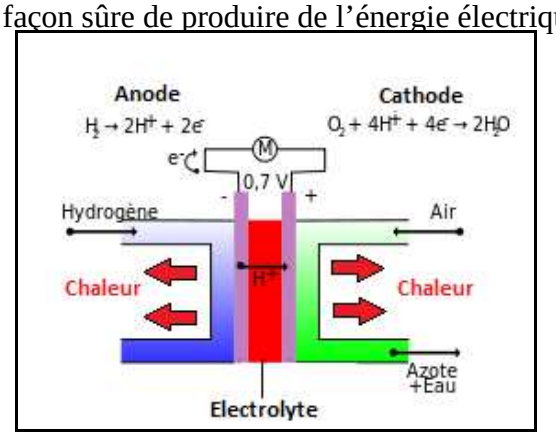


Figure 2: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible hydrogène-air.

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement en énergie électrique l'énergie chimique issue de la réaction entre un combustible (hydrogène, méthanol...) et un comburant (généralement oxygène ou air). Elle se différencie des autres piles par le fait que la masse des électrodes n'est pas consommée. Elle comprend en général deux électrodes poreuses, l'anode alimentée en combustible et la cathode alimentée en comburant, séparées par un électrolyte. La figure 2 présente le fonctionnement de ce système de conversion.

Une pile à combustible H_2/O_2 effectue la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. La réaction chimique d'oxydation produite génère uniquement de l'eau et de la chaleur.

Leur température de fonctionnement varie de 20 à 800 °C selon les modèles. L'eau est généralement évacuée sous forme de vapeur avec l'excédent de dioxygène et la chaleur dégagée par la pile.

Il existe plusieurs types de piles à combustibles utilisant l'hydrogène comme combustible mais les plus connues restent:

- la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC).
- la pile à oxyde solide (SOFC).

Du fait de leurs hautes températures d'utilisation, les piles SOFC ne sont pas adaptées à un usage mobile. Les piles PEMFC semblent être en bonne place pour ce marché et le recherche se focalisent sur l'amélioration de leur durée de vie, sur la réduction des coûts de fabrication et sur l'optimisation de compacité.

Le rendement global d'une pile à combustible est établi en tenant compte du rendement électrique (η_{elec}), faradique (η_f) et matière (η_m).

Le rendement faradique rend compte du nombre d'électrons réellement produit par rapport au nombre d'électron théoriquement. Il tient compte d'un éventuel courant de fuite à travers la membrane, traversée par des électrons qui vont réagir avec l'oxygène sans fournir de travail électrique mais aussi de la diffusion d'hydrogène et/ou d'oxygène à travers cette membrane. Pour une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène, ce rendement est égal à 1.

Le rendement matière (η_m) est en général supérieur à 0,9. Il rend compte du taux d'utilisation de l'hydrogène par la cellule. En effet, l'eau produite à la cathode diffuse à travers la membrane si bien qu'il faut purger périodiquement le compartiment anodique, ce qui ne peut se faire sans perte d'hydrogène.

Le rendement électrique (η_{elec}) est défini par le rapport entre le travail électrique produit et la chaleur théorique produite par la réaction de l'oxygène et de l'hydrogène. Cette enthalpie de réaction est conditionnée par l'état de l'eau (liquide ou vapeur) produite par le convertisseur. On obtient généralement des rendements de l'ordre de 0,8 à 0,95, mais abaissé par à rendement un rendement de tension (η_u). En effet, le système est une accumulation de résistances électriques qui sont liées à la nature de l'électrolyte, des électrodes mais également des conditions géométriques et d'utilisation, ceci entraine une perte ohmique. En règle générale, on obtient un rendement de tension de l'ordre de 0,6.

Globalement, le rendement d'une pile est compris entre 0,45 et 0,6. Nous considérons pour la suite de ces travaux que le rendement est proche de 0,6. La figure 3 représente la courbe de débit volumique en fonction de la puissance électrique nominale développée par une pile à combustible ayant un rendement globale de 0,6.

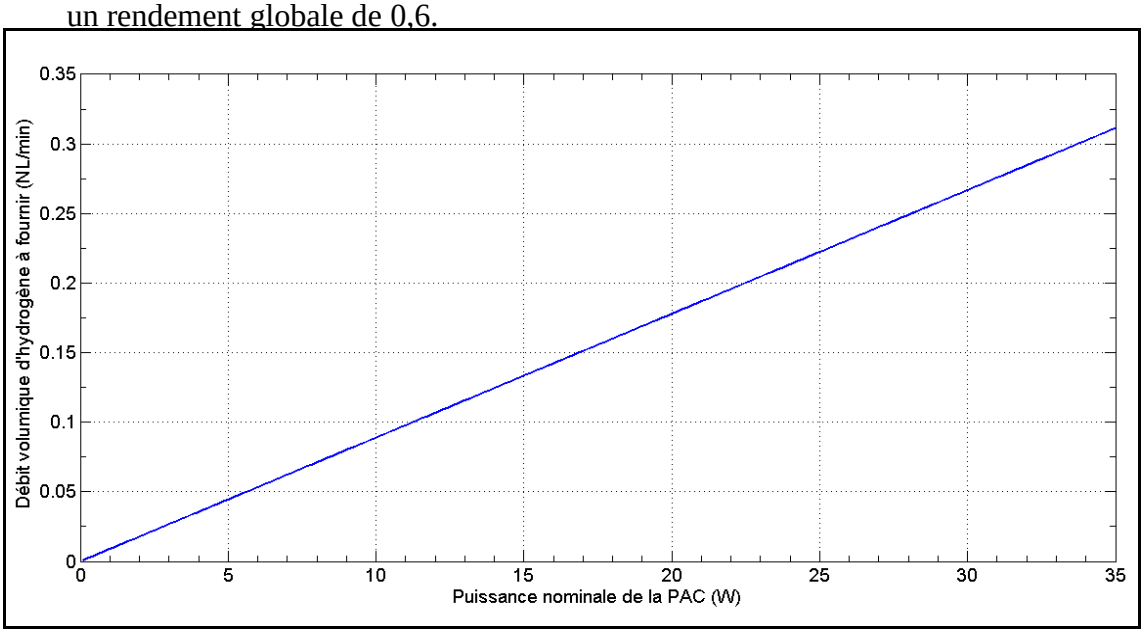


Figure 3: Débit volumique en fonction de la puissance électrique nominale développée par une pile à combustible ayant un rendement globale de 0,6.

1.3. Le stockage de l'hydrogène.

1.3.1. Le stockage gazeux.

Ce mode de stockage est plus communément appelé le stockage hyperbare car il met en œuvre des pressions gazeuses souvent très élevées. Le stockage gazeux à haute pression permet d'avoir une grande capacité gravimétrique mais une faible capacité volume. Le poids global du système de stockage est entièrement dû au poids de l'enveloppe contenant le gaz.

De nombreuses solutions ont été développées menant vers des réservoirs de plus en plus légers et de plus en plus résistants à la pression. La pression de service actuelle pour ce genre de réservoir est de 70 MPa.

Figure 4: Présentation de la Honda® Clarity FCX qui sera commercialisée pour l'année 2015.

Des véhicules disposants de réservoir hyperbare sont proches d'être lancés sur le marché automobile. On peut citer le cas de Honda qui propose une berline ayant une autonomie de 435 km, ce qui est encore en dessous des autonomies actuelles mais deux fois supérieur à ce qui se fait de mieux en électrique. La puissance développée par cette voiture est de 134 cv. Le stockage gazeux répond bien à cette demande de part la disponibilité quasi instantanée d'un important débit de gaz (Fig.4).

Les inconvénients majeurs sont les problèmes de sécurité importants inhérents à l'utilisation d'hydrogène à haute pression et à l'énergie utilisée pour comprimer le gaz n'est pas négligeable. La figure 5 présente le cout énergétique de compression de l'hydrogène par rapport à son PCI. On peut estimer l'énergie nécessaire à la compression de l'hydrogène par une équation de compression adiabatique qui peut être appliquée au gaz parfait ou encore aux gaz réels tel que l'hydrogène ([SCH75]). Pour être encore plus exacte, il faudrait encore prendre en compte les éventuelles pertes liées au rendement de mécanique par exemple.

$$W = \frac{\gamma_{H_2}}{\gamma_{H_2}-1} P_{ini} V_0 \left(\left(\frac{P_{fin}}{P_{ini}} \right)^{\frac{\gamma_{H_2}-1}{\gamma_{H_2}}} - 1 \right) \qquad \text{(eq. 1.1)}$$

W: Energie nécessaire à la compression de l'hydrogène ($J.kg^{-1}$).

γ_{H_2}: Coefficient de Laplace de l'hydrogène (1,41).
P_{ini} : Pression avant compression (10^5 Pa).
P_{fin} : Pression après compression (Pa).
V_0 : Volume spécifique initial de l'hydrogène (11,11 m^3/kg à une température de 20°C et une pression de 10^5 Pa).

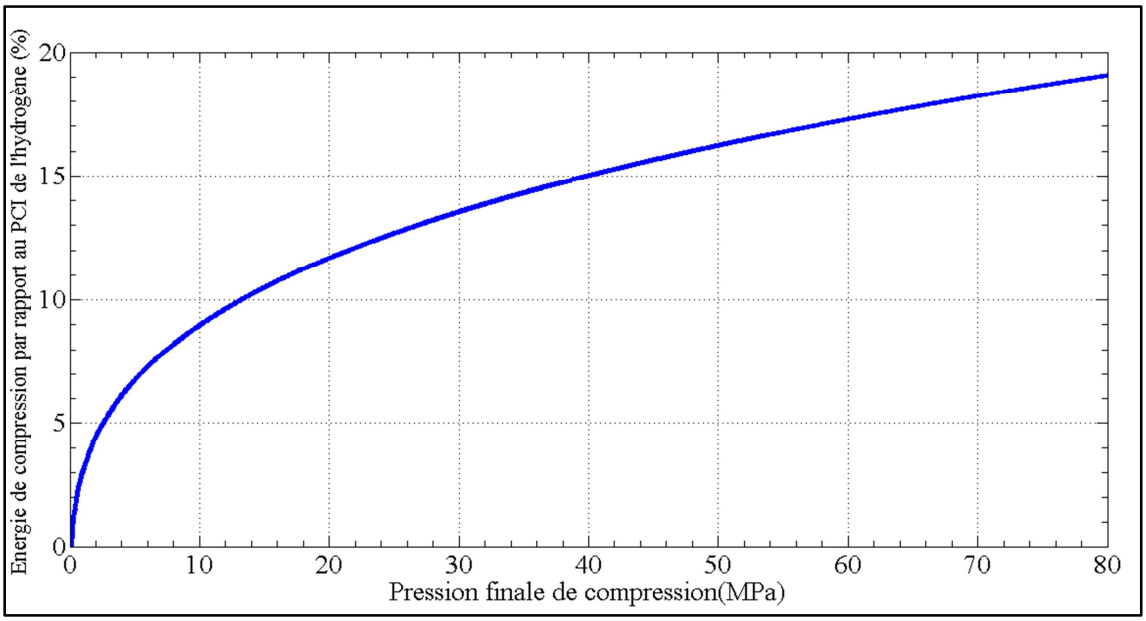


Figure 5: Représentation de l'énergie à fournir pour comprimer l'hydrogène par rapport à son PCI pour une pression initiale de 0,1MPa.

1.3.2. L'hydrogène liquide.

La méthode de liquéfaction la plus simple est le cycle de Linde pré-refroidi également appelé cycle de Joule-Thomson. Initialement, le gaz est comprimé à température ambiante. Il est ensuite refroidi à 80 K par un flux à contre-courant d'azote liquide. Finalement, le gaz comprimé et refroidi passe au travers d'une vanne d'étranglement ou détendeur mécanique où une détente isenthalpique a lieu jusqu'à la pression ambiante en produisant de l'hydrogène liquide à 20 K. L'hydrogène liquide est soustrait et le gaz frais est renvoyé au compresseur via les échangeurs de chaleur. Le stockage cryogénique, grâce à sa faible pression de travail comparée à celle des systèmes haute pression, permet de réduire le poids. Le remplissage de ces réservoirs devient aussi pratique que les réservoirs traditionnels de carburant liquide. Cependant une grande attention doit être portée à la conception du réservoir afin d'assurer une bonne isolation thermique, et empêcher ainsi l'évaporation de l'hydrogène (phénomène de « boil-off »). Si un véhicule, équipé d'un tel système, n'est pas utilisé pendant une courte durée (3 jours environ) la pression augmentera sous l'effet d'apport de chaleur. Une pression critique est finalement atteinte et déclenche des pertes inacceptables d'hydrogène par évaporation.

La liquéfaction cryogénique rencontre des difficultés liées au faible rendement énergétique du procédé de liquéfaction et à la complexité accompagnant la mise en œuvre de technologies fonctionnant à des

températures aussi basses que celle du point d'ébullition de l'hydrogène. On estime qu'entre 20%-30% du pouvoir énergétique supérieur de l'hydrogène est nécessaire pour la liquéfaction. On arrive à chiffrer le travail théorique nécessaire pour liquéfier de l'hydrogène gazeux à température ambiante à 3,23 kWh/kg [ZHO05].

1.3.3. Le stockage solide dans des hydrures métalliques.

Nous allons maintenant nous intéresser à la technologie de stockage développée dans ce travail. Certains métaux peuvent absorber de manière réversible l'hydrogène. Cette réaction est régie par deux variables thermodynamiques que sont la pression et la température (§2.4.1).

Dans tous les cas, la réaction peut être décomposée en 3 étapes (Fig.6):

- La dissociation : la molécule de gaz est adsorbée à la surface du métal puis dissociée en deux atomes.

- L'insertion : l'atome d'hydrogène s'insère dans la maille métallique pour former une solution solide d'insertion. Du fait de sa taille l'hydrogène occupe les sites interstitiels du réseau cristallin.

- La formation d'hydrure : si les conditions de pression et température le permettent, la maille métallique subit une transformation structurale afin de diminuer l'énergie interne du système. Ces conditions seront détaillées par la suite. Cette transformation entraine l'absorption d'une grande quantité d'hydrogène.

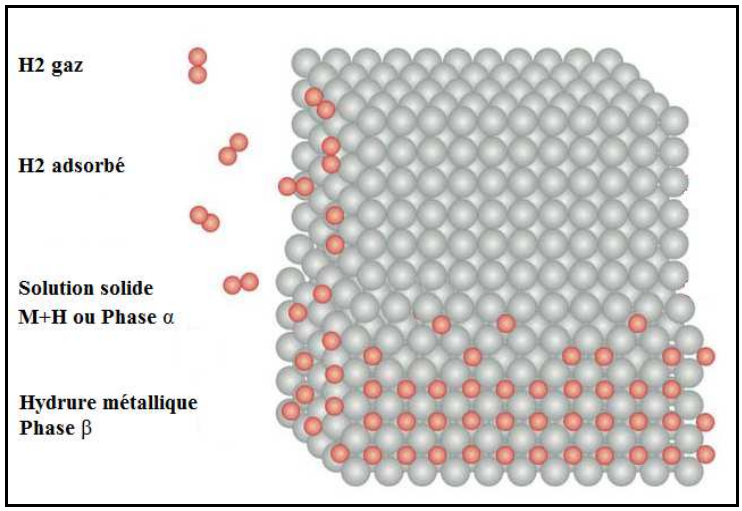


Figure 6: Schématisation d'une réaction d'équilibre Métal/Hydrogène

Après avoir présenté les différents types de stockage d'hydrogène, il est bon de pouvoir établir des comparaisons en termes de capacité de stockage et de densité d'énergie. Pour cela, les différents sources et vecteurs d'énergies ont été rassemblées dans le tableau 1.

Des trois moyens de stockage de l'hydrogène, le stockage solide présente un avantage certain en termes de capacité volumique de stockage, mais une capacité massique plus faible. L'avantage majeur du stockage solide est qu'il met en jeu des pressions d'hydrogène faibles et à des températures d'utilisation au-dessus de l'ambiante. Comparativement, l'hydrogène est bien positionné sauf par rapport aux dérivés pétroliers.

Le bilan énergétique des accumulateurs est faible mais il faut le relativiser car la masse de l'unité de conversion de l'hydrogène vers l'énergie finale (pile à combustible, moteur thermique…) n'est pas reportée pour les autres solutions. L'inconvénient majeur des batteries et accumulateurs est qu'il y a toujours une perte énergétique par autodécharge et qu'il a une perte d'efficacité à basses températures liée à l'augmentation de la résistance interne de la batterie.

De plus certains de ces systèmes contiennent des métaux lourds (mercure, zinc, plomb, cadmium) ce qui rend leur recyclage très délicat.

	Capacité massique (wt%)	Capacité volumique (g H2/l)	Densité énergétique
			kWh/kg
Hydrogène gazeux (20 MPa)	100*	17*	39*
Hydrogène liquide (T=-240°C)	100*	70*	39*
Hydrure de magnésium	7,6	101	3
Hydrure AB (FeTi) (ρ=6500 kg.m^{-3})	1,7 max	110	0,6
Hydrure AB_2 ($TiMn_2$) (ρ=6000 kg.m^{-3})	1,5	90	0,46
Hydrure AB5 ($LaNi_5$) (ρ=8300 kg.m^{-3})	1,4	116	0,52
Hydrure B.C.C. (base vanadium) (ρ=6000 kg.m^{-3})	1,9 (max 3,8)	114	0,61(max 1,13)
Technologie Alcool-Pile à combustible (DMFC)			5,52
Dérivés pétroliers			6,3
Essence			13,2
Batterie au plomb			0,05
Batterie (Lithium polymère)			0,20

Tableau 1: Principales caractéristiques énergétiques des hydrures métalliques et des modes de stockage plus conventionnels.
** On ne prend pas en compte le poids du réservoir, des dispositifs de sécurité et de tous les isolants.*

1.4. Stockage solide et ses applications.

Le stockage solide de l'hydrogène s'est beaucoup développé et on compte désormais de nombreuses solutions de stockage. On peut pratiquement classer toutes ces solutions en deux grandes catégories :

- Les applications stationnaires
- Les applications mobiles

1.4.1. Les applications stationnaires.

Dans ce type d'installation, l'hydrogène est stocké au moment où les besoins énergétiques sont faibles puis redistribués au moment de pics de

consommation importants. Ceci permet de gérer au mieux l'intermittence des énergies renouvelables. C'est la solution industrialisée par McPhy Energy, une PME issue de précédents travaux au sein de l'institut Néel ([CHA05], [CHA08], [GAR11], [DEL12]).

1.4.2. Les applications mobiles.

Des exemples de stockages mobiles d'hydrogène (Fig. 7) commencent à voir le jour, le marché et le potentiel de cette technologie incitant de nombreux industriels à s'y intéresser. Des exemples sont présentés dans le tableau 2.

Ces systèmes permettent d'alimenter des piles à combustible délivrant des puissances électriques de 1 à 100 W. On peut ainsi alimenter des chargeurs électriques ainsi que de l'équipement électronique et de télécommunication de faible puissance.

Figure 7: Exemple d'intégration d'une cartouche de stockage solide d'hydrogène avec une pile à combustible développant une puissance de 2 watts électrique (HORIZON ®).

On constate que, dans la plupart des cas, il s'agit de capacité de stockage de l'ordre de 10 à 50 NL d'hydrogène, ce qui peut déjà apporter plusieurs heures d'autonomie. La densité d'énergie a été calculée pour en tenant compte du poids complet du système de stockage (hors pile). Par rapport aux densités d'énergie théorique des différentes familles d'hydrure (Tableau 1), on voit que le poids du conditionnement entraine une diminution d'un facteur deux de la densité d'énergie massique.
Les prix sont tous situés dans la même tranche sauf pour la solution d'Horizon FuelCell qui met en place un système de consigne et propose un ensemble PAC réservoir hydrure (Fig. 7). Ainsi le prix indiqué est le prix d'une recharge et non pas le prix de la solution de stockage complète. Un système de « leasing » semble être une solution bien plus avantageuse pour la mise sur le marché de ce type d'appareil.

Fabricant	Type d'hydrure	Dimensions	Volume de gaz stocké (NL)	Masse totale du	Débit H2 (NL/min)	Prix unitaire	Densité d'énergie

				réservoir (gr)		(€)	(réservoir seul) (kWh/kg)
Pragma-industries	AB5	⌀19*L82	10	112	0.1	130	0,25
		⌀20*L158	20	350	0.5	268	0,16
		⌀54*L180	150	1600	0.5	NC	0,26
Horizon Fuel cell	AB5	⌀22*L88	10	105	0.28	13,9	0,26
SOLID-H	AB/AB5	⌀25*L104	20	300	NC	505	0,18
Ovonic Solid Hydrogen Storage	NC	⌀51*L203	60	800	0.5	NC	0,2
Singapour	NC	⌀30*L240	50	650	NC	696	0,21
PALCAN	AB5	⌀81*L330	600	6500	10	NC	0,25
SOLID-H	AB/AB5	⌀25*L127	18	329	NC	258	0,15

Tableau 2: Exemples de réservoir de stockage solide commercialisés.

1.5. Une approche pratique du sujet de recherche.

1.5.1. Présentation du projet FUI-HyCAN.

Le travail présenté dans ce manuscrit et développé dans le cadre de ce projet industriel avait pour but d'étudier la faisabilité du développement d'un dispositif portatif de stockage d'hydrogène soit sous forme gazeuse ou soit à partir d'un hydrure.

Ce travail est tourné vers l'application industrielle, il regroupe donc :

- Ad-Venta
- Paxitech
- Mc Phy Energy
- Boxal
- LEREM

L'idée initiale du projet consiste à développer les 2 types de stockage en utilisant la technologie des boîtiers aluminium employée par l'industrie de l'aérosol dont Boxal en est le leader mondial. Les boitiers proposés pour le projet sont des boitiers de 200 ml ayant d'après le constructeur une pression d'éclatement proche de 3 MPa, cette donnée n'a jamais pu être vérifiée mais l'épaisseur 0,5 mm s'est avérée trop faible pour supporter une pression aussi élevée. Une simulation grâce à la suite Comsol® a démontré que la limite élastique du matériau constituant le boitier était atteinte pour une pression de 1,8 MPa. Il semble donc peu envisageable de conserver cette solution pour une industrialisation.

Le stockage sera décliné en 2 versions, un stockage gazeux et un stockage solide à partir d'hydrures métalliques. On pourra donc couvrir des applications où la masse doit être limitée au maximum et les applications qui nécessitent de plus grandes autonomies. Pour les deux solutions la pression à l'intérieur du contenant doit être limitée à 2 MPa et même moins dans le cas gazeux afin de rester dans le cadre de la législation aérosol (1,2 MPa à 50°C). L'ensemble du système doit être recyclable à 99%. Chose évidente pour la solution gaz, mais peut être particulièrement

difficile pour les hydrures métalliques car au cours du cyclage du matériau, on a une réduction importante de la taille des particules métalliques qui conduit à une forte réactivité du matériau vis-à-vis de l'air et de l'humidité (pyrophoricité). Il faut ainsi prendre des précautions particulières pour recycler ce matériau pulvérulent sachant que la meilleure solution de recyclage serait la refonte du matériau en vue d'une réutilisation.

Une solution mixte sera abordée (hydrures + gaz sous pression), elle permettra d'obtenir une grande capacité de stockage tout en s'affranchissant de la limitation de la température liée aux propriétés thermodynamiques de l'hydrure.

1.5.2. Les objectifs.

L'objectif de ce projet est d'aboutir à des solutions de stockage d'hydrogène en petites quantités disponibles facilement, d'utilisation simple, abordables, et, de surcroît, très performantes, afin d'être compétitive vis-à-vis d'une solution batterie ion/lithium.

L'objectif est de pouvoir atteindre une densité d'énergie sur le réservoir (Hors système de conversion) de 350 Wh/kg. Cette valeur est proche du double des meilleurs accumulateurs actuels et permettrait de proposer une solution de stockage solide en marge par rapport à ce qui se fait actuellement (Tableau 1). Elle semble accessible avec les hydrures de type « b.c.c. ». Un travail sur l'enveloppe, le système de fermeture ainsi que sur le système de détente sera néanmoins nécessaire pour optimiser la performance du système.

La perspective est de pouvoir proposer de nouveaux produits innovants de stockage énergétique, d'ouvrir de nouveaux marchés et permettre d'asseoir la position des partenaires du projet dans la chaîne de la valeur « nouvelle source d'énergie ». Ce projet s'inscrit donc dans une stratégie de développement des partenaires industriels afin de créer et/ou pérenniser leurs activités et par conséquent les emplois s'y rattachant. Par ailleurs, une société de commercialisation a été créée en cours de projet.

Les problématiques du développement durable sont prises en compte dans ce projet en proposant:

- une solution moins polluante que les solutions batteries.
- une solution intégrant une approche d'écoconception en garantissant un contenant recyclable à 99 %.

1.5.3. Le cahier des charges du projet et ses contraintes sur le choix de l'hydrure.

Les objectifs initiaux du projet HyCAN sont d'atteindre une capacité de stockage de l'ordre de 2 % massique sur le matériau et permettant de fonctionner à basses températures. Pour des contraintes de sécurité, ce matériau doit avoir une faible réactivité vis-à-vis de l'air.
A la vue de ces contraintes, une classe de matériau nous a apparu intéressante et a été envisagée. Il s'agit des alliages cubiques à corps centré (« b.c.c. »). On retrouve dans cette famille tous les alliages à partir des éléments du groupe VI du tableau de classification périodique. Ces matériaux ont la particularité d'avoir de bonnes capacités de stockage et des cinétiques de réaction rapides dans des conditions de température et de pression proches de l'ambiante (c'est-à-dire 20°C et 0,1 MPa). Malgré leur coût de production, ils présentent un avantage certain pour le stockage de l'hydrogène (capacité massique maximale de 3,8 wt%). De plus, jusqu'à présent ces alliages ont été envisagés pour du stockage mobile pour des applications de transport, mais très peu pour des applications de faibles puissances électriques.
Depuis janvier 2008, tous les dispositifs de stockage d'hydrogène sous forme solide sont soumis à la législation ([ISO08]). A cela s'ajoute le cahier des charges du projet qui impose les températures de services ainsi que des pressions limites. La pression maximale doit être égale à deux tiers de la pression d'éclatement de l'enveloppe du réservoir. Cette pression ne doit pas être atteinte en dessous de la température maximale de service du système (fixé à 65°C). Avec le boitier fourni, on doit donc avoir une pression inférieure à 2MPa à 65°C. De plus, le cahier des charges du projet nous impose l'élaboration d'un composé permettant une désorption de l'hydrogène pour des températures inférieures à 20°C (idéalement 0°C).
Grâce à ces deux conditions, il est aisé de déterminer en utilisant la loi de Van't Hoff (cf. Chapitre 2), les propriétés thermodynamiques de l'hydrure répondant au cahier des charges du projet HyCAN. On retiendra que pour des raisons de commodité la valeur de l'entropie de réaction sera fixée à 130 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Cette valeur est relativement proche de la réalité car elle correspond à l'arrangement de l'hydrogène gazeux dans une maille métallique. Nous verrons que cette valeur peut varier de ±30%.
Sur la figure 8, on a tracé les courbes d'équilibre pour plusieurs enthalpies de réaction en désorption, on constate qui si l'on veut avoir une pression inférieur à 2 MPa à 65°C, on doit avoir une enthalpie de réaction supérieur à 33,5 $kJ.mol^{-1}$. Par contre pour que l'hydrure fonctionne jusqu'à 0°C (pression d'équilibre supérieure à 0,1 MPa) on doit avoir une chaleur de réaction en désorption inférieure à 35,5 $kJ.mol^{-1}$. L'intervalle de sélection est extrêmement étroit et la sélection d'un hydrure adéquate très délicate.
En ce qui concerne l'utilisation du système, il a été initialement prévu que le système puisse assurer le fonctionnement d'une pile à combustible de 15 W. Il faut donc que le réservoir puisse fournir un débit de 0,15 NL/min en considérant que le rendement de la pile est constant et égale à 0,6.

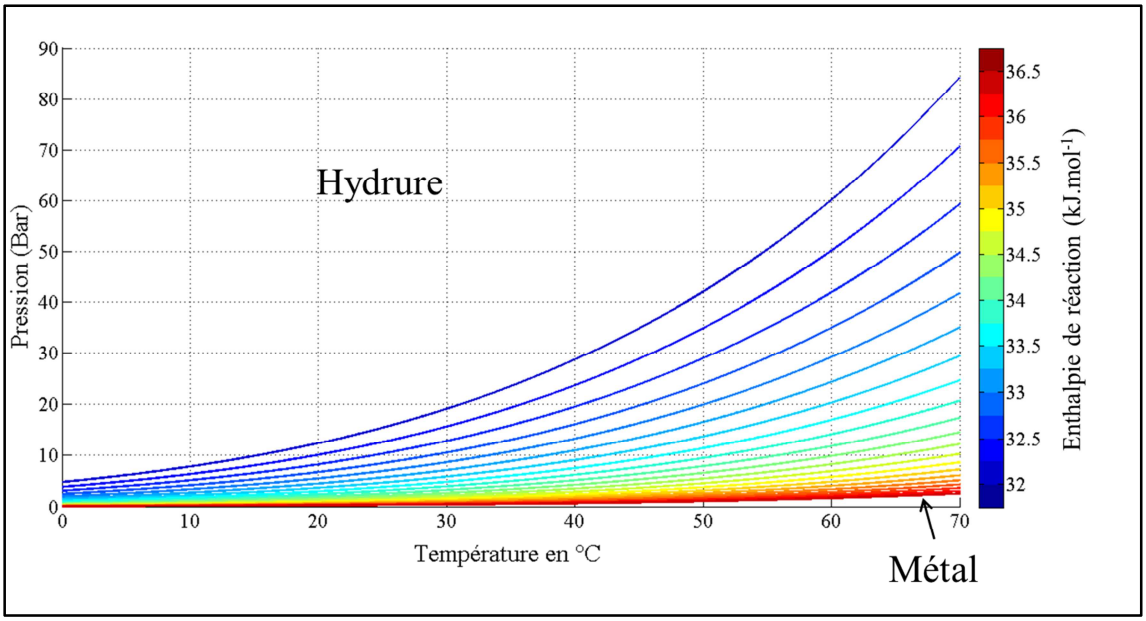


Figure 8: Courbes d'équilibre métal-hydrogène en désorption pour plusieurs valeurs d'enthalpies de réaction (On ne prend pas en compte le phénomène d'hystérèse propre aux hydrures).

Conclusion :

La problématique du stockage de l'hydrogène a été introduite et les enjeux du projet ont été clairement définis. La famille de l'hydrure a été sélectionnée par le CNRS pour sa pertinence vis-à-vis du projet mais aussi pour l'intérêt scientifique. Les alliages de type « b.c.c. » offrent la possibilité d'atteindre des capacités de stockage supérieures à 2 % massique et des températures de fonctionnement basses en envisageant un couplage avec une pile à combustible.

Le cahier des charges et les contraintes de la réglementation, nous ont conduits à déterminer une fourchette d'enthalpie de réaction très étroite. Les caractéristiques thermodynamiques ainsi que les performances énergétiques de certains alliages de type « b.c.c. » pourraient satisfaire à cette contrainte en adaptant leur formulation. L'élaboration devra être réalisée en essayant de conserver des capacités de stockage élevées et proches des objectifs du projet. Pour les adapter aux besoins du projet, il va falloir formuler un alliage pour essayer de l'atteindre tout en gardant des capacités de stockage élevées et proches des objectifs du projet.

Une approche système sera développée pour comprendre les principaux paramètres à quantifier pour concevoir un système métal-hydrogène complet et cela pour tout type d'hydrure.

Références:

[CHA05] J. Charbonnier, Thèse intitulée: « Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène», Grenoble, France, 2005.

[CHA08] A. Chaise, Thèse intitulée: « Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium », Grenoble, France, 2008.

[DUM11_1] O. Dumont, « Chiffres clés de l'énergie », SEOS, 2011.

[DUM11_2] O. Dumont, « Bilan énergétique de la France », SEOS, 2011.

[BOU98] G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de
transformation» par P. LEPRINCE, Technip, 1998.

[DEL12] B. Delhomme, Thèse intitulée : « Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur», Grenoble, France, 2012.

[GAR11] S. Garrier, Thèse intitulée : « Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase », Grenoble, France, 2011.

[ISO08] Norme ISO 16-111:2008, « Appareils de stockage de gaz transportables : Hydrogène absorbé dans un hydrure métallique réversible », 2008.

[LAV12]S. Laveissière, Les technologies de l'hydrogène au CEA, Communiqué de presse, Mai 2012.

[SCH75]E. Schmidt, "Technische Thermodynamik", Vol.1, p.287, 1975.

[ZH05] Zhou Li, Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9, 395-408, 2005.

Chapitre 2

2. Moyens expérimentaux et méthodes de mesure mis en œuvre et/ou développés durant ces travaux.

2.1. Le vanadium et ses hydrures.

Les hydrures de type « b.c.c. » ont fait l'objet de nombreuses recherches, leur intérêt en terme de stockage à température ambiante n'est plus à démontrer car leur capacité maximale est de 3,8 wt% pour une capacité massique réversible de 1,9 wt%.

L'inconvénient majeur reste leur coût car ils contiennent majoritairement du vanadium. Cependant on peut noter que pour ce type d'application le prix reste la plus part du temps secondaire, puisque l'on peut très bien imaginer un système de consignation des réservoirs. L'utilisateur louant le réservoir n'a pas de problème de rechargement car une fois vide le réservoir est pris en charge par le distributeur.

Le deuxième inconvénient est la toxicité des oxydes de vanadium en particulier du pentoxyde (V_2O_5). En effet, il fait l'objet d'une classification particulière puisqu'il est reconnu comme reprotoxique et cancérigène. On peut noter que cet oxyde se forme à l'air à une température de 660°C. La principale source d'exposition reste liée à son élaboration. Elle est généralement assurée par fusion sous atmosphère inerte. Le danger peut donc être maitrisé grâce à l'utilisation de hottes aspirantes permettant de gérer les suies issues de la fabrication.

Un troisième inconvénient peut intervenir, le vanadium étant un métal très utilisé pour élaborer des alliages à haute tenue mécanique, principalement dans le secteur de la construction et dans l'aéronautique. Ces secteurs bénéficient d'une plus grande attractivité à l'heure actuelle et il ne fait pas de doute que les cours des marchés sont principalement dictés pour ses activités.

En dépit de ces facteurs défavorables, la recherche sur ces alliages mérite une attention et c'est ce que nous allons essayer de démontrer au cours de ce travail.

2.1.1. Le vanadium : un métal aux propriétés de stockage intéressantes.

Comme nous venons de le rappeler, le vanadium est un métal qui peut absorber une grande quantité d'hydrogène dans ses sites interstitiels. Cette propriété est dûe à la taille du réseau cristallin qui offre un volume conséquent pour l'hydrogène mais également au fait que comme tous les éléments de la colonne V, le vanadium peut prendre un grand nombre d'états électroniques. Il en résulte un grand nombre d'arrangements possibles avec l'hydrogène.

Ces multiples hydrures ont des domaines de composition étendus entre les solutions solides et les compositions très denses. Leurs propriétés sont étroitement liées à la mobilité très importante des atomes d'hydrogène dans le vanadium et plus généralement dans les métaux de transition.

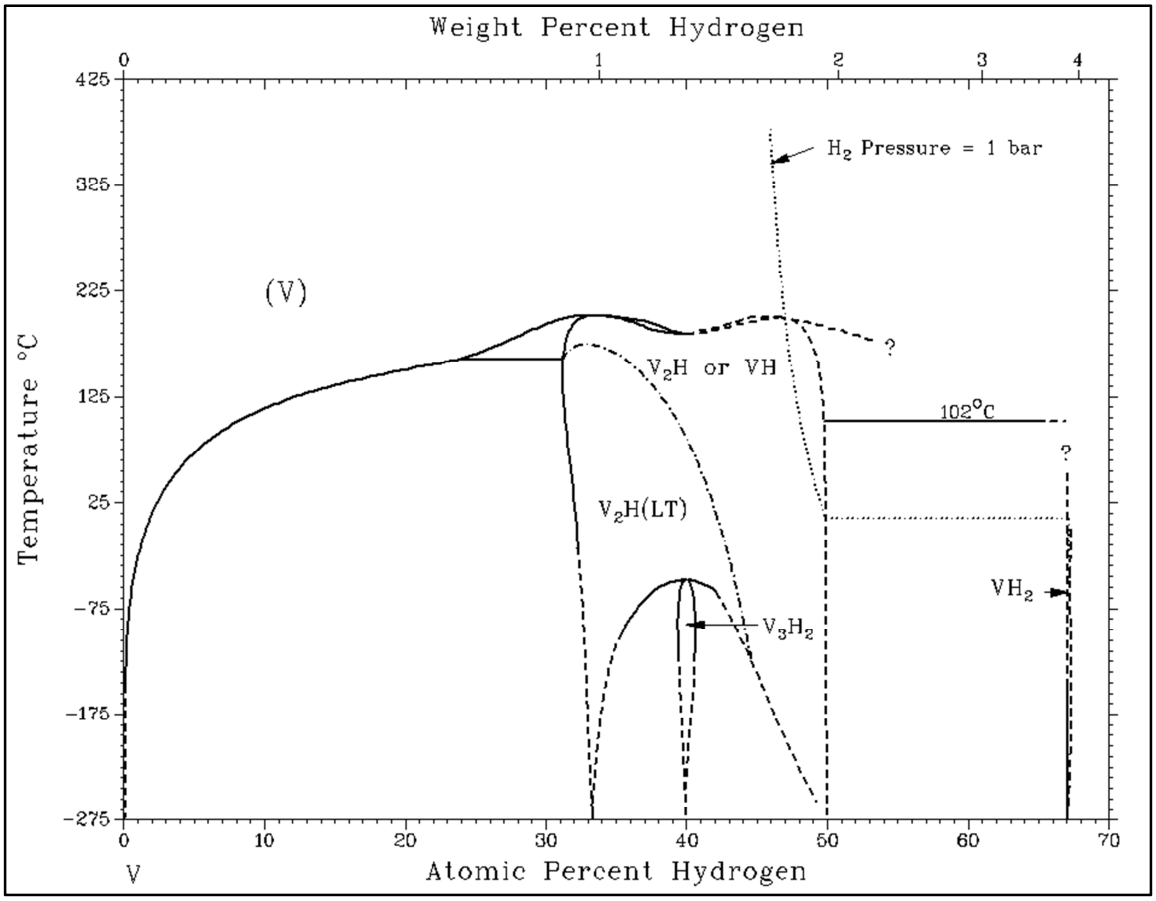
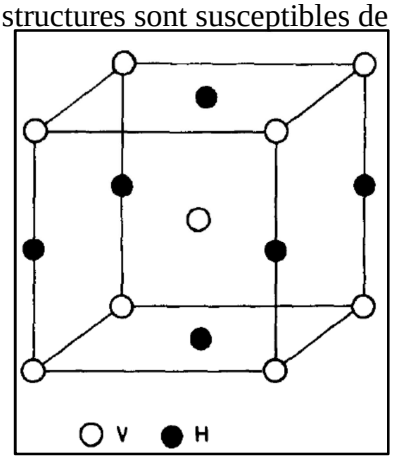
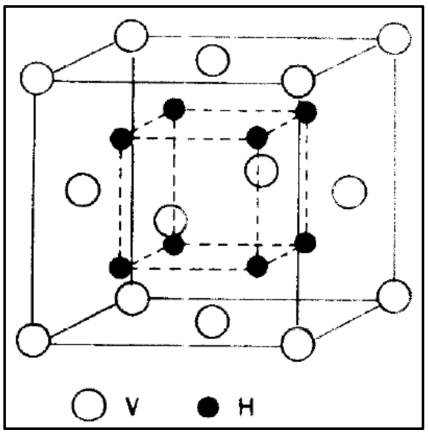


Figure 1: Diagramme de phase du système binaire Vanadium-Hydrogen [SMI89].

Le vanadium peut former avec l'hydrogène différents hydrures allant de la solution solide de type V+H (notée α) aux structures de type $V_2H(\beta 1)$, $VH(\beta 2)$ ou encore $VH_2(\gamma)$ comme nous pouvons le voir sur le diagramme de phase de la figure 1 ci-dessus. Chaque phase dispose d'un domaine de stabilité qui lui est propre. On constate qu'à température ambiante les 4 structures sont susceptibles de coexister.



a. Structure quadratique de formule VH



b. Structure cubique face centrée de formule VH_2.

Figure 2 : Description cristallographique des différentes formes d'hydrures de vanadium connues [KUM95].

Le sous réseau cristallin du vanadium dans ces divers hydrures est généralement cubique centré ou orthorhombique centré, selon l'occupation

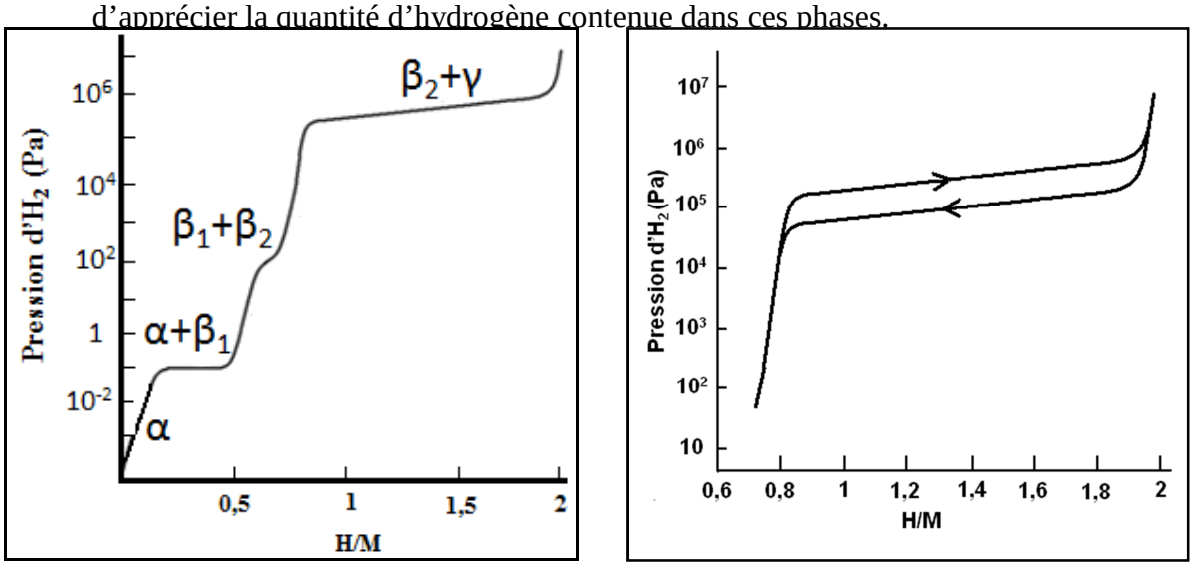
des sites interstitiels tétraédriques ou octaédriques qui entraîne une dilatation relativement importante de la maille cristalline.
Dans le cas d'une structure cubique centrée, la taille des sites octaédriques ($r_i = 0{,}2$ Å) est beaucoup plus petite que celle des sites tétraédriques ($r_i = 0{,}38$ Å). L'hydrogène ($r_a = 0{,}25$ Å) va donc occuper aléatoirement ces derniers. Cette affirmation a été confirmée par les nombreuses investigations réalisées sous faisceau de neutrons ([ROW71, GRA72]). La diffraction des rayons X n'est pas une technique appropriée pour localiser les atomes d'hydrogène en insertion dans un réseau d'atomes lourds (cf §2.). L'hydrogène a un très faible facteur de diffusion car il est trop léger.
Un mécanisme d'hydruration a pu être proposé à partir de ces observations. A faible taux d'hydruration, les atomes de vanadium forment une structure quadratique centrée avec une légère distorsion monoclinique (β_1). Lorsque ce taux d'hydruration augmente, on observe une transition du second ordre pour former la phase quadratique β_2 [PES82] (Fig. 2.a). Dans la phase β_1, les atomes d'hydrogène occupent préférentiellement les sites Oz1, la phase β_2 se formant lorsque les atomes d'hydrogène commencent à occuper également les sites Oz2 ([ASA76, WES73, NOD85]).

	V (α)	V_2H (β1)	VH (β2)	VH_2 (γ)
Structure	b.c.c.	Monoclinique	Quadratique	f.c.c. (CaF_2)
Paramètre de maille (Å)	a= 3,028	a= 4,4554 b= 3,0090 c= 4.4719 β=95,30° [NOD85]	a= 6,0349 c= 6,8716 [NOD85]	a= 4,27 [MAE61]
Paramètre de maille rapporté à la maille initiale (Å)	a= 3,028	a=3,008 c= 3,2989	a= 3,0174 c= 3,4358	a=3,019 c=4,27
Capacité massique en Hydrogène (wt%)	0-0,19	0,2-1,3	1,31-1,92	1,93-3,8
Enthalpie de réaction ($kJ.mol^{-1}$)	-	77,2 [FUJ79]	-	38,2 [REI70]
Facteur d'hystérèse ($J.mol^{-1}$)	-	400 [SCH63]	-	1040 [FLA80]
Expansion volumique de la maille cristallographique (%)	0	7,5%	12,7%	40,2%

Tableau 1: Données cristallographiques et thermodynamiques des différentes phases formées au cours de l'hydruration du vanadium.

A plus haute pression, on observe une transition structurale, les atomes de vanadium forment la structure cubique faces centrées « f.c.c. » (Fig. 2.b). Il s'agit de la structure CaF_2, dans laquelle les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques de la maille cubique centrée de départ. Cette structure a été facilement identifiée par diffraction des rayons X et de neutrons ([REI70]). Le tableau 1 rapporte les paramètres des différentes structures cristallines formées au cours de l'hydruration. On constate que si l'on rapporte toutes ces grandeurs à la structure corps centrée de départ,

on a une forte élongation du cristal suivant l'axe c. Cette élongation s'accompagne d'une forte augmentation du volume de la maille puisqu' à la fin de l'hydruration, la structure s'est dilatée à hauteur de 40%.
Les phases β_1 et β_2 sont très stables dans des conditions normales de pression et de température. Pour exemple, la pression d'équilibre de la phase β_1 a été évaluée à 0.1 Pa à température ambiante [FUJ79] (Fig. 3.a). Il est difficile de mesurer des isothermes de Pression-Composition à très basse pression. Compte tenu de cet aspect, une méthode gravimétrique semble plus adaptée car plus précise au niveau de la quantification. Nous verrons néanmoins que des mesures ont pu être réalisées sur ces phases basses pressions. Les courbes sont mal définies, mais permettent d'apprécier la quantité d'hydrogène contenue dans ces phases.



a. Courbe représentant l'équilibre à basse et haute pression.

b. Courbe représentant l'équilibre $\beta_2 \rightarrow \beta_2+\gamma \rightarrow \gamma$.

Figure 3: Isothermes de composition (P.C.T) pour le vanadium proche de la température ambiante.

La dernière transformation du système ($\beta_2+\gamma$) a lieu à une pression de 0,3 MPa à 40°C et permet d'atteindre une capacité de stockage intéressante pour des applications mobiles. La figure 3.b. présente l'allure de la courbe P-C-T du vanadium à 40°C. La réaction $\beta_2+\gamma \rightarrow \gamma$ a une chaleur de réaction de 38,7kJ.mol^{-1} (en désorption) ce qui est trop stable compte tenu du cahier des charges matériau du projet HyCAN. Il faut donc rechercher un moyen de déstabiliser cet hydrure. La solution retenue est de substituer au vanadium d'autres métaux de transition.
Il est également important de signaler que, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2., l'équilibre ($\beta_2+\gamma$) présente une hystérèse entre les courbes d'absorption et de désorption (Fig 3.b). Cette hystérèse a été définie comme étant une perte énergétique liée à la déformation importante de la maille cristalline. Cette perte dépend donc de la facilité avec laquelle le système accommode les contraintes. Elle est dépendante de la composition de l'alliage mais également de la température car une augmentation de la température permettra de mieux accommoder les contraintes. Ceci a notamment été mis en évidence sur des alliages binaires V-Nb par A. Esayed et D. O. Northwood ([ESA92, ESA93]). Ils ont également montré que l'augmentation du nombre de cycles d'absorption/désorption permet

de diminuer ce facteur. Nous pouvons expliquer cela par un phénomène d'activation. En effet, lors des premiers cycles, le composé n'a pas encore les propriétés de sorption optimales. Dans le cas d'une faible décrépitation la poudre est parfois grossière et un phénomène de diffusion dans le composé peut augmenter de manière importante la pression d'équilibre apparente du composé ; on note que généralement c'est l'équilibre en absorption qui est le plus affecté par ce phénomène. Dans le cas du vanadium, Flanagan a proposé la valeur de 1040 $J.mol^{-1}$ pour estimer le facteur d'hystérésis à 40°C ([FLA80]). Ces valeurs d'hystérésis ainsi que les données cristallographiques ont également été reporté dans le tableau 1.

2.1.2. Modification des propriétés thermodynamiques de l'hydrure de vanadium par formation d'alliages intermétalliques.

Dans les familles d'hydrures intermétalliques (AB, AB_2, AB_5...), il est possible de jouer sur la nature des atomes composant l'alliage dans le but de modifier les propriétés thermodynamiques de ce dernier. Miedema ([MIE72, MIE74, BOU80, BUS82, HER02]) a proposé un modèle semi-empirique mettant en évidence la relation enthalpie/composition de l'alliage. En première approximation, l'enthalpie de réaction de formation/dissociation de l'hydrure $A_xB_yH_{2m}$ à partir du composé A_xB_y est la somme des enthalpies de réaction des éléments purs pondérée par leur proportion dans le composé.

$$H(A_xB_yH_{2m}) = x\,H(AH_m) + y\,H(BH_m) - H(A_xB_y) \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

On constate que pour avoir un hydrure stable, on doit former un alliage métallique instable donc difficilement synthétisable. Ce modèle est souvent énoncé comme la règle de stabilité inverse. Ce modèle très simple permet d'avoir une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience en particulier sur les alliages de métaux de transition représentés en bleu sur le graphique de la Figure 4. On tâchera de confronter à ce modèle tous les résultats obtenus sur les différents alliages que l'on étudiera au cours de ce travail et on essayera de comparer les résultats à ceux de la littérature.

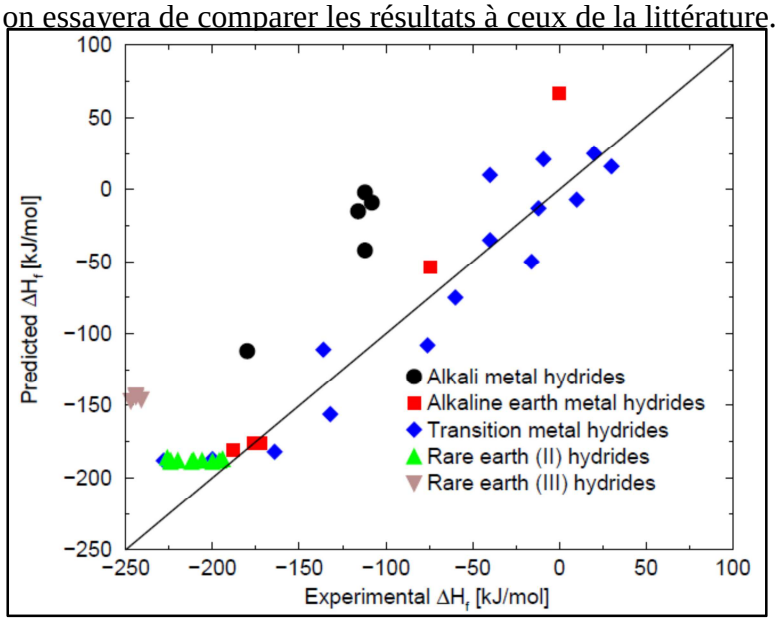


Figure 4: Courbe comparative des enthalpies de réaction obtenues par la méthode de Miedema avec celles mesurées expérimentalement [HER02].

On citera à titre d'illustration un exemple simple basé sur les travaux de J. F. Lynch ([LYN78]). Il a réalisé l'étude thermodynamique du binaire vanadium-chrome pour les fortes concentrations en vanadium (80 % atomique). On peut ainsi connaitre l'influence du chrome sur l'équilibre de l'hydrure formé. Les résultats ont été reportés sur la figure 5, On peut linéariser la chaleur de réaction en fonction de la concentration en chrome. Le coefficient directeur de la droite, permet d'accéder au facteur de variation d'enthalpie pour le chrome dans le binaire V-Cr. Cet effet a été récemment corrélé avec la diminution de la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le vanadium liée à la diminution du volume de la maille par le chrome. L'hydrogène a plus de difficultés des sites octaédriques aux sites tétraédriques lors de la formation de la phase γ ([ASA12]).

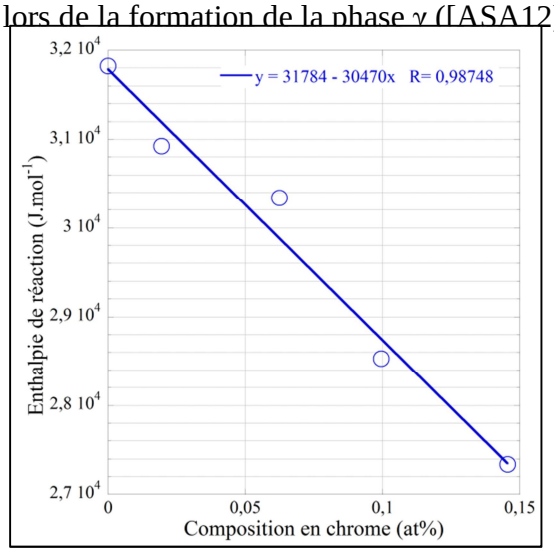


Figure 5: Enthalpie de réaction en désorption de l'hydrure du binaire V-Cr en fonction de la concentration en chrome [LYN78].

D'autres calculs plus précis permettent d'obtenir les chaleurs de réaction des différents hydrures. Les plus intéressantes restent la méthode de calcul CALPHAD ou encore la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) mais il n'a pas été envisagé d'utiliser ces méthodes au cours de ces travaux.

En se basant sur la méthode de Miedema, on peut formuler un alliage à base de vanadium combinant les propriétés thermodynamiques d'autres éléments de transitions proches du vanadium dans le tableau périodique. On retrouve couramment dans la littérature le vanadium allié avec des métaux tels que le titane, le chrome, le manganèse, le fer voire même le molybdène. Le choix des éléments d'addition est souvent conditionné par l'application visée.

En se reportant sur la Figure 6 qui représente les enthalpies de réaction d'hydruration des éléments de la classification périodique, on constate que tous les éléments situés à gauche du vanadium ont des chaleurs de réaction d'hydruration plus faibles cela veut dire que leurs hydrures sont plus stables comparativement à l'hydrure (γ) du vanadium. Inversement à droite, les éléments ont une chaleur de réaction d'hydruration plus élevée et ont donc une stabilité plus faible comparativement à VH_2. De nombreux éléments peuvent être de bons candidats pour un alliage. Nous nous sommes concentrés sur des éléments voisins du vanadium.

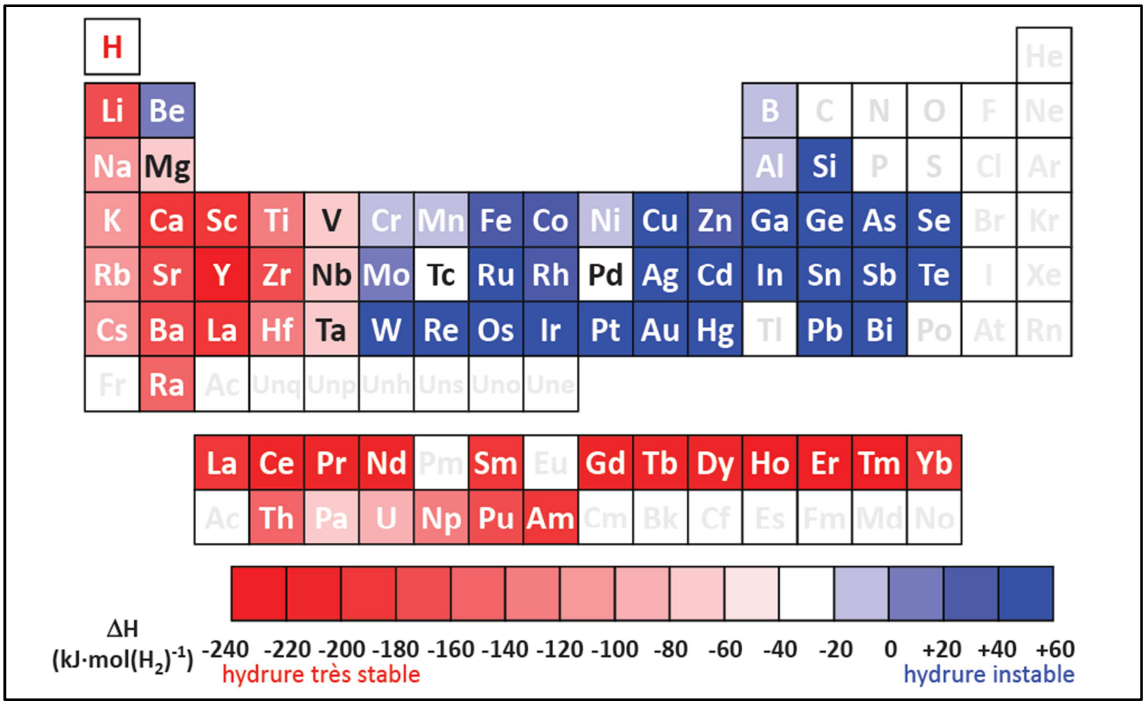
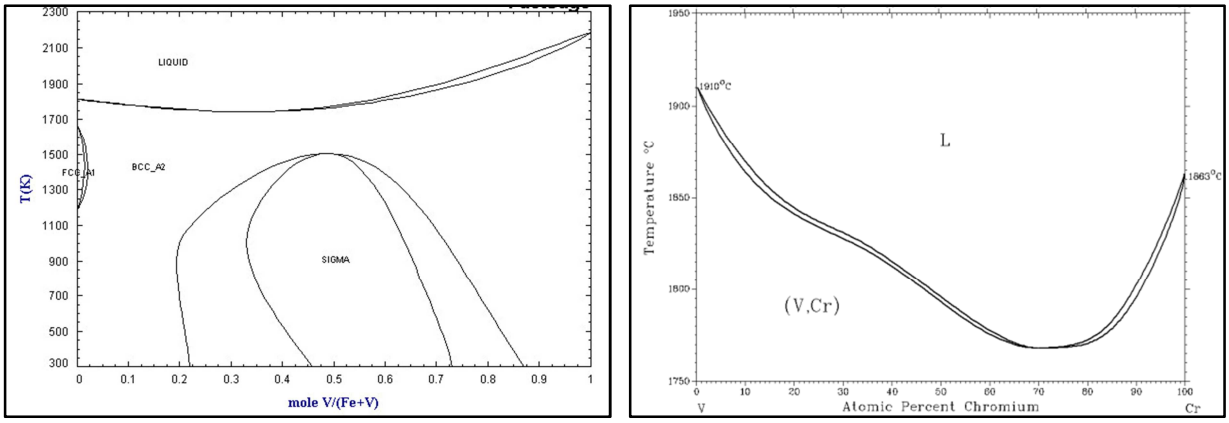


Figure 6: Tableau de classification des éléments. L'échelle de couleur indique la valeur de l'enthalpie de réaction de chacun des éléments [MAS09].

Outre l'enthalpie propre à chaque élément, l'encombrement stérique fait varier la taille des sites interstitiels ce qui a pour principal effet de modifier les conditions de formation des hydrures et par conséquent de modifier l'enthalpie de réaction. Cet effet ne doit pas être négligé car dans le cas de solutions solides on peut faire varier le volume de maille de façon significative avec la composition. Dans notre cas, la loi de Végard s'applique de façon satisfaisante aux solutions solides de substitution.

Le vanadium présente l'avantage de pouvoir s'allier à de nombreux métaux de transition (MT) pour former des solutions solides centrées désordonnées. Cet intérêt a été beaucoup étudié par les métallurgistes dans le but de préparer des alliages à hautes tenues mécaniques. Pour le stockage de l'hydrogène cet aspect est très intéressant car il est possible de formuler un hydrure ayant de bonnes propriétés d'hydruration à l'ambiante mais également dans des conditions de température plus basses. Dans ce cas précis, il semble qu'allier le vanadium avec des éléments disposant d'enthalpies de réaction plus basses permet de déstabiliser l'hydrure du composé final. Cependant les éléments en question ont des rayons atomiques plus petits que le vanadium. La structure « b.c.c. » présente alors de fortes distorsions et les capacités de stockage sont dégradées. Il faut donc dans la plupart des cas conjuguer les propriétés thermodynamiques du vanadium avec à la fois celles d'éléments ayant des hydrures moins stables (à droite dans le tableau périodique) mais également plus stables (à gauche dans le tableau périodique).

Les diagrammes ci-dessous présentent des exemples de binaires Vanadium-MT (Fig. 7). Les deux exemples choisis sont les binaires V-Cr et V-Fe. On constate que pour n'importe quelle composition on peut former aisément une solution solide « b.c.c. ».



a. Système binaire V-Fe *b. Système binaire V-Cr*

Figure 7: Diagramme de phase des systèmes binaires V-Fe et V-Cr.

Cet aspect est un atout indéniable pour le stockage solide, permettant d'ajuster les propriétés thermodynamiques de ce matériau pour des applications spécifiques. On peut présenter les travaux H. Yukawa ([YUK02, YUK03]) qui a en particulier étudié l'équilibre des phases β (basse pression). La figure 8 présente les effets de la substitution du vanadium sur la stabilité des hydrures à basse pression. Les résultats présentés respectent bien les résultats pressentis, autrement dit que tous les éléments à droite du vanadium dans le tableau périodique déstabilisent les hydrures formés par ce dernier. L'effet inverse est observé pour les éléments de la colonne de gauche.

Néanmoins, l déstabilisation des phases β_1 et β_2 entraine une diminution de la lacune de miscibilité qui se traduit dans le pire des cas à la disparition de l'équilibre $\beta_1 + \beta_2 \rightarrow \beta_2$. Cette déstabilisation implique une plus grande miscibilité de l'hydrogène dans la maille « b.c.c. » (phase α). Compte tenu des moyens expérimentaux à notre disposition, il est difficile de déterminer par mesure d'isotherme Pression-Composition la formation ou l'absence de formation des hydrures dans le cas des très basses pressions. C'est ce manque de sensibilité qui a motivé l'étude in situ par diffraction X par rayonnement synchrotron présentée dans le chapitre 4. Une expérience d'hydruration sous faisceau X peut, en effet, permettre d'identifier les grandes étapes de l'hydruration d'un composé Ti-V-Cr en fonction de sa composition nominale.

Globalement, si différents éléments d'additions permettent de déstabiliser les phases β_1, β_2 mais n'ont pas qu'un rôle positif sur les propriétés de stockage, car ils induisent également une augmentation de la pente des courbes d'équilibres. Il est toujours plus pratique de concevoir un moyen de stockage avec un hydrure absorbant une grande d'hydrogène à une pression donnée plutôt que de disposer d'un système sur une large plage de pressions.

Ce qu'il faut également retenir sur la déstabilisation des phases basses pressions c'est que même après substitution, ces phases conservent des pressions d'équilibre bien en dessous de 0.1MPa à 20°C, et ne permettent pas d'avoir un hydrure réversible à basses températures. Les phases β_1 et β_2 conservent des pressions gazeuses de l'ordre de la centaine de Pa (trop faibles au regard du cahier des charges du projet).

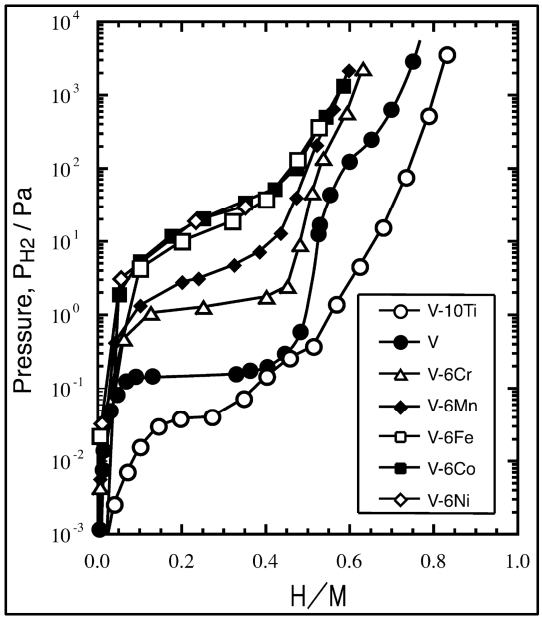
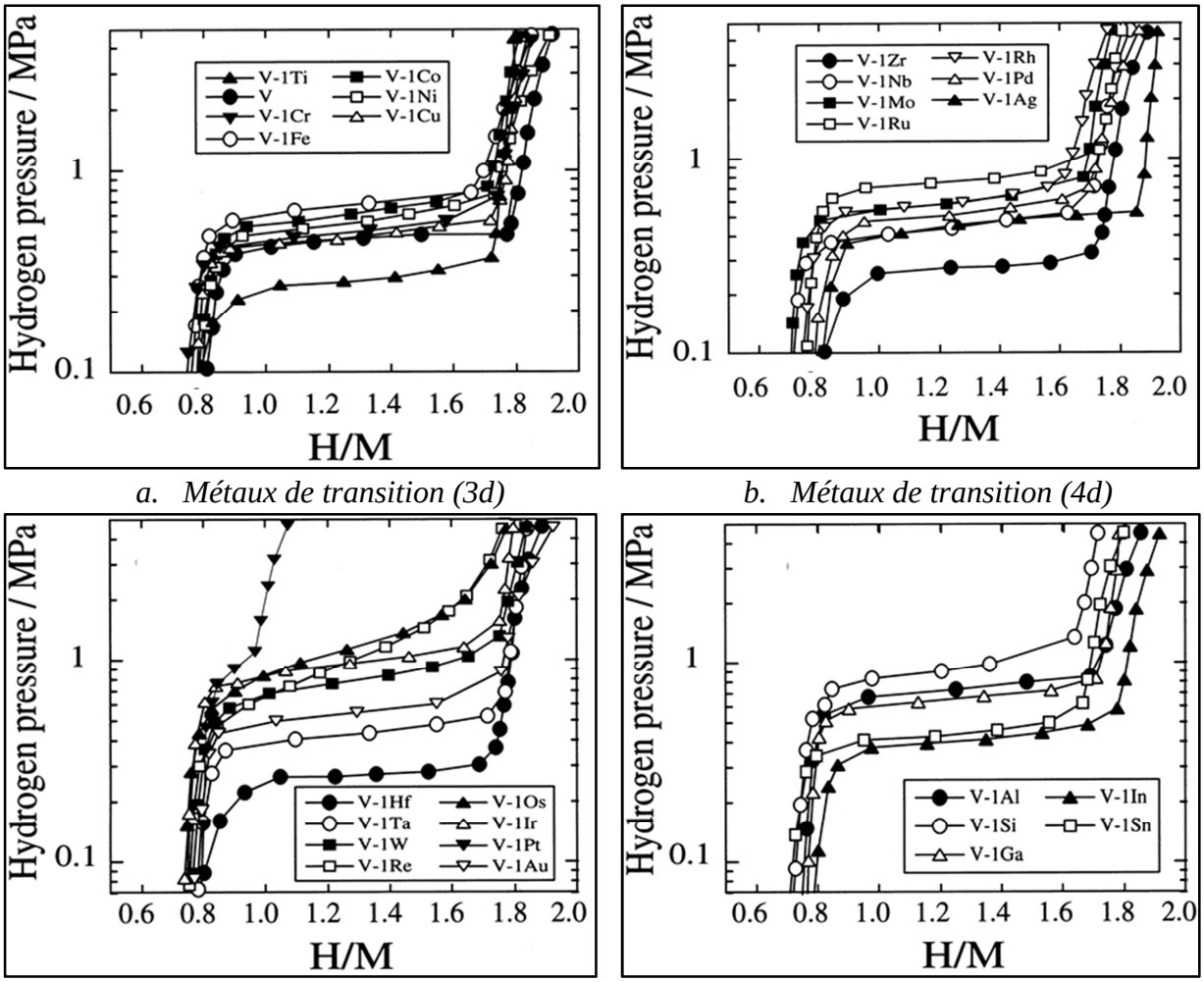


Figure 8: Equilibre des phases β_1 et β_2 à basse pression et 40°C d'après H. Yukawa [YUK03].

Nous présentons maintenant l'équilibre thermodynamique du dihydrure (VH_2) qui correspondant à la réaction $\beta_2 \rightarrow \gamma$. Elle est plus intéressante pour des applications de stockage. On peut voir sur la figure 9 l'effet des différents métaux de transitions sur la stabilité de la phase γ. L'expérience est en parfait accord avec la loi de Miedema et confirme dans la majorité des cas la tendance observée sur les phases β.

Les courbes de la figure 9 sont intéressantes car elles montrent que la capacité réversible ou largeur du plateau d'équilibre peut également être modifiées par l'ajout d'un élément de transition. Pour les métaux alcalins ou les métalloïdes en figure 9.d, la capacité semble être particulièrement diminuée même à basse concentration. Pour les métaux de transition, les capacités de stockages semblent conservées.

Cependant lors que l'on souhaite augmenter le taux de substitution, la capacité peut être légèrement diminuée. Cela peut s'expliquer par le fait que la solution solide est par définition désordonnée à l'échelle atomique : statistiquement tous les sites d'insertion de l'hydrogène n'ont pas la même composition et n'ont donc pas le même équilibre thermodynamique. On peut donc moduler les quantités absorbées en favorisant des sites d'insertions très stables ou au contraire très instables.



a. Métaux de transition (3d) *b. Métaux de transition (4d)*

c. Métaux de transition (5d) *d. Autres métaux*

Figure 9: Isothermes de composition à 40°C présentant la déstabilisation de la phase γ par la formation d'alliage avec différents éléments d'après H. Yukawa [YUK02]

Pour des raisons pratiques, nous avons sélectionné des éléments voisins du vanadium pour réaliser ces travaux en prenant garde de choisir des éléments qui s'allient facilement avec le vanadium et qui ne conduisent pas à la formation de phases secondaires ce qui aurait pour conséquence de diminuer les capacités de stockage et de modifier les stœchiométries des composés. Pour élaborer nos solutions solides, nous avons choisi pour éléments d'addition, le titane, le chrome, le fer et le molybdène. Cependant des éléments tels que le zirconium et le nickel peuvent être utilisés minoritairement afin de former une phase secondaire favorisant l'activation des composés (cf §3.1.3.3).

2.2. Les alliages « b.c.c. » pour des applications de stockage à basses pressions.

2.2.1. Etudes du ternaire Ti-V-Cr.

Ces composés sont de loin les plus étudiés notamment au laboratoire par J. Charbonnier ([CHA05]). Il semble que la proximité des trois éléments dans le tableau leur confère une certaine facilité d'utilisation. En effet, leurs enthalpies de réaction vis-à-vis de l'hydrogène sont très proches. Ils sont donc facilement substituables entre eux.

Sur la figure 10, J. Y. Lee [LEE99] a étudié le diagramme ternaire pour en déterminer les équilibres de phases possibles. On constate que le domaine de solution solide « b.c.c. » s'étend sur une large plage de compositions. Les seuls composés définis susceptibles d'exister sont les phases de type $TiCr_2$ notées α-$TiCr_2$, β-$TiCr_2$ et γ-$TiCr_2$ qui sont des phases de types « Laves » successivement notées C15 (type $MgCu_2$), C14 (type $MgZn_2$) et C36 (type $MgNi_2$). On passe de l'une à l'autre des structures par des transformations allotropiques ayant lieu à 1220°C et 1270°C. La phase β-$TiCr_2$ est obtenue facilement surtout pour des faibles concentrations de vanadium ([PEI08, KUR99, PAN05]). Cette phase peut même contenir une certaine proportion de vanadium.

Deux solutions solides sont également possibles, elles sont notées α et β, et correspondent respectivement à une solution solide de type « b.c.c. » et d'une solution solide riche en titane de structure hexagonale.

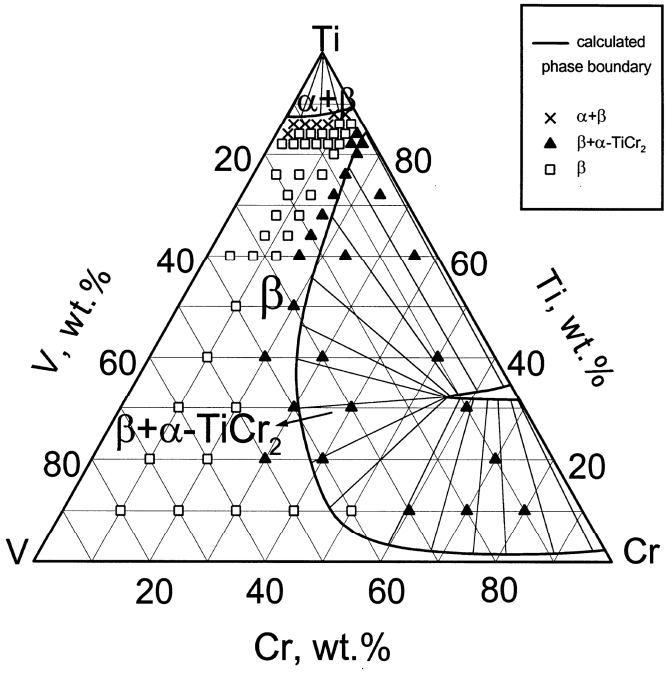


Figure 10: Diagramme de phase du ternaire Ti-V-Cr à 700°C [LEE99].

On trouve dans la littérature un foisonnement de compositions si nombreuses qu'il est parfois difficile de s'y retrouver. Le choix a premièrement été dicté en prenant en compte le taux de vanadium dans l'alliage car c'est ce dernier élément qui conditionne le prix final de l'alliage. Nous verrons par la suite que l'aspect économique n'est pas forcément conciliable avec la démarche du cristallochimiste.

Nous avons vu que les alliages se comportent de la même manière que le vanadium pur. On peut ainsi espérer obtenir des capacités d'absorption plus importantes que celles qui existent à l'heure actuelle. Généralement les auteurs arrivent à atteindre des capacités de l'ordre de 1,8-2 % massique en jouant avec l'équilibre $\beta_2+\gamma \rightarrow \gamma$, sachant que la pression du premier plateau d'équilibre (phases β_2) peut évoluer de façon significative avec le taux d'élément d'addition comme nous l'avons plus haut ([YUK03, MAT99]).

Il a été facilement constaté que la transition de la phase α à la phase γ correspond à une transformation martensitique. Il passe ainsi d'une

structure « b.c.c. » à une structure cubique face centrée. Une analyse in-situ par diffraction des neutrons a permis de mettre en évidence et d'affiner les structures formées ([MIR07, MIR12]). Malgré les éléments d'addition, les paramètres structuraux restent très proches de ceux du composé pur.

Pour modifier l'équilibre de l'hydrure, on modifie généralement le rapport de concentration Ti/Cr. Les meilleurs résultats en termes de capacité sont obtenus pour un rapport Ti/Cr proche de 0,8. Nous fixerons donc ce rapport au cours de notre étude sur le ternaire Ti-V-Cr (chapitre 4) pour essayer au maximum de ne pas modifier la capacité d'absorption des alliages. Généralement plus le rapport Ti/Cr est faible plus la capacité diminue. Du fait de la déstabilisation de sites d'insertion de l'hydrogène par le chrome. De plus, sont également rapportées dans la littérature des études sur la tenue des composés au cours des cycles d'absorption/désorption pour différentes valeurs du rapport Ti/Cr, H. C. Lin montre par exemple qu'un taux de titane trop important peut provoquer une chute de capacité très importante et très rapide ([LIN07]). En effet l'ajout du titane peut favoriser la formation de sites très stables, l'hydrogène se retrouvant ainsi « piégé » dans la maille cristalline de manière irréversible. Ce comportement a été observé quelle que soit la température à laquelle l'échantillon est exposé.

Il a été noté que la concentration en vanadium joue un rôle important sur la propriété les capacités de stockage du matériau, en particulier lorsque l'on répète de nombreux cycles d'hydruration/déshydruration ([HUA05, ITO05]). H. Itoh a montré que l'homogénéité des composés mais également une forte concentration en vanadium améliore la tenue au cyclage. Huang a prouvé qu'un fort taux de vanadium permet de limiter la démixtion de l'alliage. L'hydrure de titane (TiH_2) se forme facilement et est très stable à température ambiante. Il va donc avoir naturellement tendance à créer des contraintes importantes sur la structure du matériau et va donc progressivement conduire à une ségrégation. T. Huang a noté qu'un taux de vanadium élevé peut également limiter la formation de phases secondaires lors de l'élaboration. Une étude récente de T. Kuriiwa ([KUR10]) montre l'intérêt d'utiliser des alliages à forte concentration en vanadium. Un alliage de type $Ti_8V_{80}Cr_{12}$ conserve une capacité d'absorption élevée même à basse température. Il est important de noter que l'auteur obtient de très bonnes propriétés de sorption avec un plateau d'équilibre à 0,1 MPa à 20°C.

Soulignons que les alliages à base de vanadium peuvent accueillir en position interstitielle des éléments légers autres que l'hydrogène. En particulier l'oxygène ou carbone qui peuvent facilement s'insérer en position interstitielle pour des températures comprises entre 500-600°C. Cette insertion diminue évidement la capacité de stockage en hydrogène et peut modifier l'enthalpie de réaction d'hydruration (problème de diffusion de l'hydrogène). Ce phénomène reste peu étudié, mais on peut supposer que la présence d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin diminue la mobilité de l'hydrogène, conduisant à des enthalpies décroissantes et donc des pressions d'équilibres plus élevées ([YAM95]).

De nombreux auteurs recommandent un traitement thermique d'homogénéisation ([OKA01, OKA02, TSU96, ITO02]). Ce traitement est

effectué à une température comprise entre 1300°C et 1400°C sur un temps très court, inférieur à 10 min. Un temps plus long conduit à la formation de phase α-Ti qui diminue la concentration en titane dans la matrice principale et déstabilise l'équilibre de l'hydrure.
L'utilisation du vanadium sous sa forme la plus pure pose des problèmes de coût et de toxicité comme nous l'avons vu en introduction. Il est donc souhaitable de développer et d'utiliser des matières premières moins onéreuses, et si possible d'utiliser du vanadium sous une forme alliée.
Nous nous sommes tournés dans un second temps vers l'étude de composés élaborés à partir du Ferro-Vanadium en nous concentrant sur les alliages Ti-V-Fe ou Ti-V-Cr-Fe. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 6.
Au cours de nos travaux, nous allons nous intéresser au ternaire Ti-V-Cr pour essentiellement appréhender les mécanismes d'hydruration de ces composés et essayer de décrire le comportement du matériau.

2.2.2. Etude du ternaire Ti-V-Fe pour le développement d'hydrures à bas prix de revient.

Récemment Guo C. [GUO12] a établi le diagramme de phase du système Ti-V-Fe par la méthode CALPHAD et a obtenu un très bon accord avec ce qui avait été obtenu précédemment par B. Massicot [MAS09]. On retrouve quatre phases possibles (Fig. 11) :

- Fe_2Ti : Il s'agit d'une phase de type C14 dans laquelle on peut dissoudre 34 % atomique de vanadium à 1000°C ([GUO12]).
- TiFe: Phase cubique centrée de type B2 (CsCl, groupe d'espace: Pm3m) qui peut contenir 9 % atomique de vanadium à 1000°C ([GUO12]).
- phase intermétallique (σ) issue du binaire V-Fe de composition proche de $Fe_{52.1}V_{47.9}$ de structure quadratique (g.e. : $P4_2/mnm$ [CIE08]).
- « b.c.c. » : solution solide de type cubique corps centré.

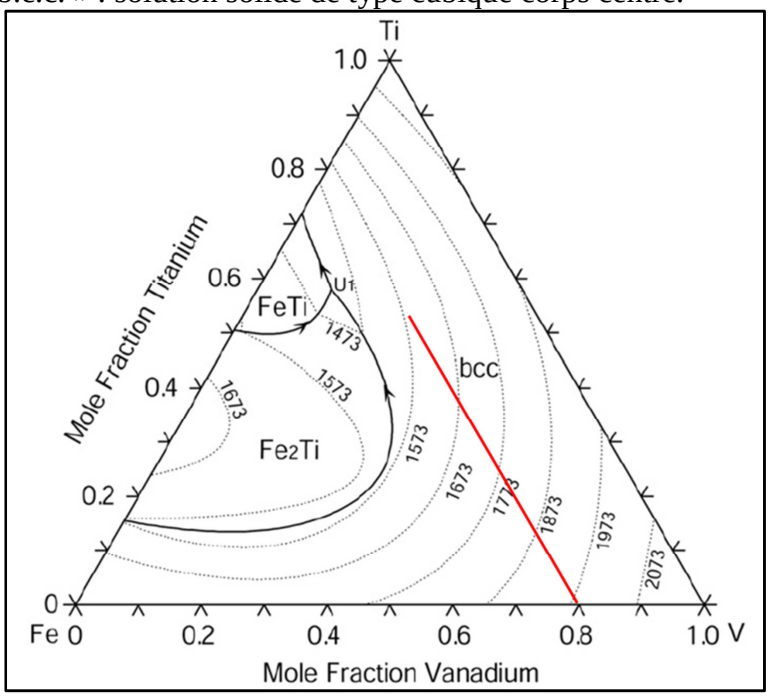


Figure 11 : Diagramme ternaire du système Ti-V-Fe d'après C. Guo [GUO12]. La ligne

rouge représente le domaine de composition étudié au cours de ce travail.

La solution solide « b.c.c. » présente un large domaine d'existence et présente donc l'avantage d'être facilement synthétisable par fusion à induction hautes fréquences. Dans le cadre de ce travail, on s'intéressera principalement à l'utilisation de Ferro-Vanadium composé de 80 at% de Vanadium pour 20 at% de Fer et on étudiera les propriétés thermodynamiques d'un mélange de type $Ti_x(V_{80}Fe_{20})_{(1-x)}$. Nous suivrons la ligne de concentration en rouge (voir Fig. 11) située dans un domaine monophasique de structure cubique centrée. Les propriétés thermodynamiques seront alors quantifiées et mises en relation avec la composition de l'alliage.

Ces alliages ternaires sont étudiés pour leurs propriétés de sorption de l'hydrogène depuis de nombreuses années. On peut citer les travaux de Nomura et Akiba qui ont pu étudier un domaine de composition riche en vanadium dans lequel ils ont atteint des capacités maximales de stockages de l'ordre 3,8 % massique et une capacité maximale réversible proche de 2,4 % pour une désorption à 300°C, dans un domaine de pression proche de la pression atmosphérique ([NOM95, AKI98]).

Le principal problème engendré par ces alliages provient du fait que le fer présente un équilibre très différent de celui du vanadium. Il a tendance à déstabiliser de façon importante la formation de l'hydrure de vanadium. Il augmente aussi les facteurs de pentes et d'hystérésis des courbes d'équilibres.

B. Massicot ([MAS09, MAS11]) a eu de bons résultats sur ce point précis. Il a démontré le comportement très linéaire des propriétés thermodynamique de ces hydrures avec la composition nominale. Une relation entre les enthalpies de réaction en absorption/désorption et la composition a été mise en évidence (Eq. 3.2 et 3.3).

$$\Delta H_{abs} = -102000\, x_{Ti} - 36000\, x_V + 73000\, x_{Fe} \qquad \text{(Eq. 3.2)}$$

$$\Delta H_{des} = 117000\, x_{Ti} + 38000\, x_V - 80000\, x_{Fe} \qquad \text{(Eq. 3.3)}$$

Pour obtenir ces relations, il a admis que l'entropie de réaction était constante (130 $J.mol^{-1}.K^{-1}$). Il avait vu que la relation établie en désorption était en bon accord avec la littérature.

Le diagramme d'équilibre de la figure 12 résume les résultats obtenu par B. Massicot sur cette famille de composés. Dans cette thèse nous avons exploré une plage de composition qui semble intéressante, se situant entre 0 et 40 at% de Ti en gardant une proportion de V/Fe constante, ce qui permet d'utiliser du Ferro-Vanadium (Ligne rouge).

On constate en superposant ce domaine au diagramme ternaire rapportant les enthalpies de dissociation de l'hydrure mesurées par B. Massicot que notre zone d'étude couvre des chaleurs de réaction allant de 20 à 50 $kJ.mol^{-1}$. On couvre donc un domaine de compositions intéressantes pour du stockage portatif et non rapportées dans la littérature.

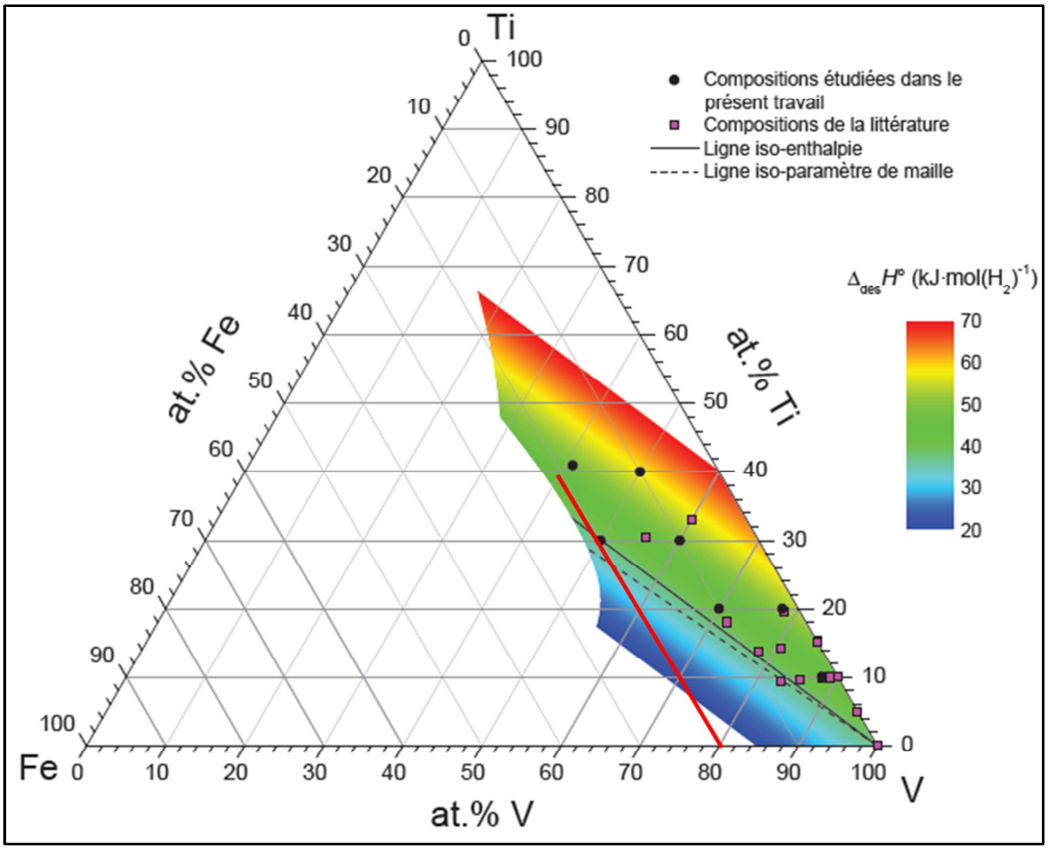


Figure 12: Diagramme ternaire du système Ti-V-Fe rapporté par B. Massicot [MAS09], nous avons rapporté en rouge la ligne représentant le domaine de composition étudié au cours de cette thèse.

Une fois ce travail effectué nous obtiendrons une expression de l'enthalpie de réaction en fonction de la concentration en titane. Il sera possible alors de dégager une composition répondant au cahier des charges du projet HyCAN.

Cette composition ne sera peut-être pas réalisable tel quelle car B. Massicot a également mis évidence un problème de diffusion sur les composé Ti-V-Fe mais aussi une dégradation rapide de ces composé une fois soumis au cyclage. On peut expliquer cela par les différences de comportement entre les atomes de vanadium et de fer. Ils ont des chaleurs de réactions (à l'hydrogénation) mais aussi des rayons atomiques très différents. Il a été évoqué par K. Asano que les atomes plus petits que l'atome de vanadium pouvait dégrader les propriétés de sorption de l'alliage [ASA12].

Il a donc été décidé d'étudier l'influence que peut avoir un 4ème élément tel que le chrome sur les propriétés thermodynamiques et la tenue au vieillissement des composés « b.c.c. ». Dans la littérature on trouve quelques travaux sur les composés du type Ti-V-Fe-Cr. Ces compositions permettent d'avoir une concentration en vanadium encore plus faible avec un rapport Fe/V égale à 0,2. On peut également diminuer la proportion relative de fer afin de limiter les distorsions cristallines.

A l'issue de la recherche bibliographique, nous avons fait la synthèse des différentes compositions disponibles, le bilan est rapporté dans le tableau 2. Nous avons rapporté le paramètre de maille, les capacités maximale et

réversible (largeur du plateau), au moins une pression d'équilibre en désorption pour laquelle nous déterminons une enthalpie de réaction de déshydruration. Les différentes enthalpies de réaction sont ensuite linéarisées en fonction de la composition nominale par la méthode des moindres carrées ceci nous permet d'obtenir l'équation 3.4. La même démarche n'a pu être réalisée en absorption car nous ne disposions pas assez d'informations, la majeure partie des publications ne présentant que les courbes de désorption. Ceci est très vraisemblablement lié au fait que l'hystérésis est trop importante.

On constate que les différents facteurs de l'équation 3.4 sont très proches de ce que B. Massicot propose pour les composés de type Ti-V-Fe, excepté pour le coefficient du fer :

$$\Delta H_{des}(LSQR) = 104686\, x_{Ti} + 37436\, x_V - 113196\, x_{Fe} - 20472\, x_{Cr} + 8454 \quad \text{(Eq. 3.4)}$$

Nous avons repéré dans toutes ces compositions certaines susceptibles de convenir à notre application. Les plus intéressantes semblent être celles réalisées par J. H. Yoo ([YOO07]). Il obtient une bonne capacité réversible sur un domaine d'équilibre étendu. Nous avons donc décidé d'élaborer les compositions $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$ et $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,33}Fe_{0,08}$. Ces alliages présentent le double avantage d'avoir des enthalpies de réaction plutôt basses et des capacités de stockage élevées. Il nous faut donc vérifier leur comportement au vieillissement. Compte tenu de leur faible concentration en vanadium un traitement thermique d'homogénéisation sera effectué dans le but de limiter la formation de phases secondaires et de limiter la micro- ségrégation.

Composition(At%)				Paramètre de maille (Å)	Capacité maximale (wt%)	Capacité réversible (wt%)	Pression d'équilibre (MPa)	Enthalpie de réaction ($J.mol^{-1}$)	Enthalpie calculée par LSQR	Ecart relatif (%)	Ré
V	Ti	Cr	Fe								
0,15	0,384	0,436	0,03	3,057	3,67	1,92	0,024	42307	41947	0,86	[Y
0,2	0,364	0,396	0,04	3,047	3,63	2,03	0,04	41042	41412	-0,89	[Y
0,25	0,344	0,356	0,05	3,046	3,63	2,14	0,046	40695	40877	-0,44	[Y
0,3	0,324	0,316	0,06	3,044	3,78	2,26	0,063	39916	40343	-1,06	[Y
0,35	0,304	0,276	0,07	3,042	3,77	2,22	0,064	39877	39808	0,17	[Y
0,4	0,284	0,236	0,08	3,042	3,82	2,3	0,069	39691	39273	1,06	[Y
0,45	0,264	0,196	0,09	3,043	3,71	2,2	0,08	39324	38738	1,51	[Y

0,5	0,244	0,156	0,1	3,042	3,67	2,08	0,13	38121	38203	-0,21	[Y
0,55	0,224	0,116	0,11	3,041	3,55	2,02	0,16	37607	37668	-0,16	[Y
0,6	0,204	0,076	0,12	3,04	2,47	1,04	0,22	36818	37133	-0,85	[Y
0,2	0,4	0,286	0,114	-	3,21	1,74	0,088	39088	39057	0,08	[H
0,25	0,375	0,268	0,107	-	3,49	1,89	0,083	39233	39472	-0,60	[H
0,3	0,35	0,25	0,1	-	3,6	2	0,058	40121	39888	0,58	[H
0,42	0,29	0,207	0,083	-	3,64	2,06	0,042	40921	40903	0,04	[H
0,55	0,225	0,161	0,064	-	3,73	2,08	0,027	42015	42058	-0,10	[H
0,25	0,32	0,4	0,03	3,04	3,7	2,2	0,07	38990	39728	-1,86	[Y
0,25	*0,32*	*0,38*	*0,05*	*3,033*	*3,5*	*2*	*0,15*	37133	*37874*	*-1,95*	*[Y*
0,25	*0,32*	*0,35*	*0,08*	*3,032*	*3,5*	*2*	*0,3*	*35445*	*35092*	*1,00*	*[Y*
0,25	*0,32*	*0,33*	*0,1*	*3,024*	*3,2*	*1,7*	*0,7*	*33381*	*33237*	*0,43*	*[Y*
0,372	*0,248*	*0,31*	*0,07*	*-*	*3,4*	*2,05*	*0,8*	*33620*	*34111*	*-1,44*	*[L*
0,5	0,24	0,175	0,085	-	3,5	1,12	0,09	39033	39093	-0,15	[M
0,45	0,265	0,2	0,085	-	3,5	1,5	0,085	39174	39326	-0,38	[M
0,373	0,27	0,28	0,0745	-	3,5	1,6	0,18	37315	36751	1,53	[
0,6	0,204	0,076	0,12	3,03	2,47	1,04	0,22	36818	37133	-0,84	[V
0,6	0,214	0,066	0,12	3,036	3,83	1,92	0,12	38320	38384	-0,17	[V
0,6	0,22	0,06	0,12	3,039	3,8	2,05	0,068	39727	39135	1,51	[V
0,6	0,224	0,056	0,12	3,042	3,83	2,12	0,062	39956	39636	0,81	[V
0,6	0,23	0,05	0,12	3,044	3,84	2,06	0,045	40750	40387	0,9	[V
0,6	0,234	0,046	0,12	3,045	3,88	2	0,037	41235	40887	0,85	[V
0,6	0,244	0,036	0,12	3,047	3,8	1,97	0,021	42638	42139	1,18	[V
0,49	*0,16*	*0,34*	*0,01*	*3,014*	*-*	*2*	*0,4*	*34744*	*35455*	*-2,00*	*[T*

Tableau 2: Bilan bibliographique des composé de type Ti-V-Cr-Fe. Les compositions intéressantes sont notées en rouge.

On notera enfin que pour les alliages à bases Ti-V-Fe ou Ti-V-Fe-Cr ([LIU09_1, LIU09_2, JIN10]), il a été constaté une amélioration des propriétés thermodynamiques par ajout de 1 à 2 % atomique de cérium dans la composition des alliages. Cet élément ne s'insère pas dans la maille « b.c.c. ». Il se retrouve en région intergranulaire, joue le rôle de getter pour l'oxygène et favorise ainsi l'homogénéité de la solution solide. Les conséquences sont que les composés présentent de plus grandes capacités et surtout des isothermes d'équilibre très plats. Cette voie ne sera pas explorée mais semble être très intéressante.

2.2.3. Les composites « b.c.c. » activés par une phase « Laves ».

La méthode de la co-fusion consiste à créer une microstructure qui permet d'activer le matériau « b.c.c. » mais surtout qui le fragilise afin d'obtenir plus facilement des poudres. Du fait des éléments qui le composent, l'alliage Ti-Cr-V présente une très grande dureté et des essais par broyage mécanique ont mis en évidence la difficulté d'élaborer des poudres avec ce matériau. J. Huot ([HUO08]) a ainsi réalisé des essais de broyage mécanique grâce à un dispositif de broyage comprenant un broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette 5 avec des bols ainsi que des billes de broyage en acier à haute dureté. Au cours de cette étude, il a observé une contamination par le fer de l'ordre de 50% massique. Cette

contamination a été attribuée à la dureté du matériau mais également à la forte affinité chimique entre le chrome et le fer de l'acier des billes.
L'un des précurseurs sur l'étude de ces microstructures composites appliquées aux solutions cubiques centrées est E. Akiba. Il été le premier à mettre en évidence l'intérêt du développement de phases secondaires permettant une meilleur activation des composés mais aussi une diffusion plus rapide de l'hydrogène dans une matrice de type « b.c.c. » ([AKI98, IBA95]). On notera que le domaine de compositions visé par Akiba ne répond pas au cahier des charges du projet et ne permet pas d'envisager une utilisation pour des températures inférieures à 40°C.
Pour permettre une mise en forme et une activation plus aisée sur l'alliage Ti-V-Cr. La méthode de co-fusion et de décrépitation a été mise au point. Le but étant de trouver un composé susceptible d'être mélangé (de façon non miscible) à l'alliage Ti-V-Cr et présentant une très bonne réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. L'élément que l'on retrouve communément dans la littérature est le Zirconium ([CHO00, CHO99, KUR99, SHA09]).
On peut également citer les travaux de M. Tsukahara ([TSU95, TSU96, TSU97]) qui a travaillé sur l'ajout d'une faible proportion de nickel à des composés de type Ti-V ceci afin d'améliorer la diffusion de l'hydrogène dans la phase « b.c.c. ». Les composés de ce type trouvent aujourd'hui leurs applications pour les membranes de séparation et purification de gaz. Il a montré également qu'un recuit pouvait avoir un intérêt mais uniquement pour des températures inférieures à 1000 K, les recuits à plus 1300 K conduisant à une disparition de la phase intergranulaire ([TSU96]).

Une voie intéressante pour remédier à ce problème est le développement de microstructures composites. Dans le cadre de sa thèse J. Charbonnier ([CHA05]) a travaillé sur un procédé d'activation de composés de type Ti-V-Cr. L'idée était de développer une microstructure particulière comportant une matrice Ti-V-Cr (phase de stockage) et une phase intergranulaire Zr_7Ni_{10} (phase activante) favorisant la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau massif. De plus, cette phase intergrannulaire réagie très rapidement avec l'hydrogène et donc se dilate rapidement ce qui a pour effet de promouvoir une fragmentation de la matrice. On crée ainsi de nouvelles surfaces de réaction accélérant la réaction de sorption de la phase de stockage « b.c.c. ». Cette recherche a fait l'objet d'un brevet utilisé par McPhy Energy pour la préparation d'un hydrure composite à base de magnésium. Après co-fusion de composé de type Ti-V-Cr avec 8 % massique de Zr_7Ni_{10}, on obtient une structure biphasée comme présenté sur la figure 13.

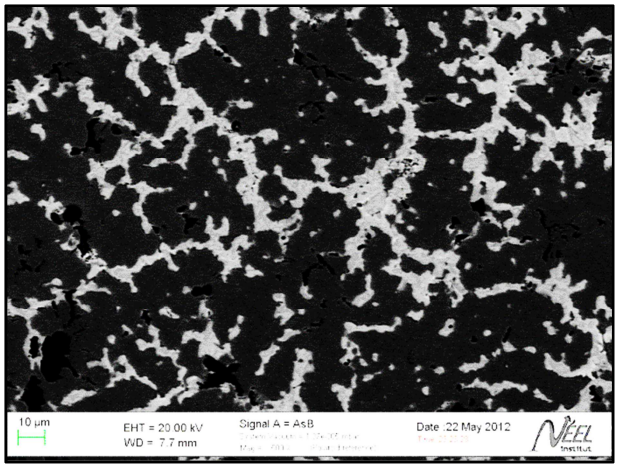


Figure 13 : Microstructure composite obtenue co-fusion de $Ti_{0.3}V_{0.25}Cr_{0.45}$ avec 8% massique de Zr_7Ni_{10} vu aux électrons secondaires. En noir il s'agit de la phase « b.c.c. » et en gris la structure intergranulaire riche en zirconium et nickel.

Des travaux initiés par B. Massicot et poursuivis par A. Guéguen ([GUE11]) ont montré qu'une structure 3D composée d'une phase principale de type « b.c.c. » entourée d'une phase secondaire de structure C14 peut conduire à une dégradation des propriétés de sorption. Ceci peut être en partie lié à une diffusion préférentielle de certains éléments dans la phase secondaire et un appauvrissement de la solution solide « b.c.c. » des éléments favorisant la sorption. De plus l'étude a été menée sur des compositions contenant du fer qui ne favorise pas la réaction d'hydruration. On doit donc pouvoir maitriser et surtout quantifier de façon précise la croissance de ces phases.

2.3. Les composés « b.c.c. » à hautes pressions d'équilibre pour les applications mobiles de transport grand public.

Le large éventail de substitutions possibles dans ces solutions solides désordonnées permet de proposer cette famille de composés pour des applications haute pression. C'est ce qui a été fait dans le cadre de l'ANR MODERNHY-T qui proposait l'utilisation des composés « b.c.c. » pour un stockage haute pression. Ces composés hautes pressions sont utilisé principalement pour le secteur automobile ou l'on retrouve en pointe de ces recherches, le constructeur automobile japonais Toyota. L'idée de base est de combiner les avantages du stockage gazeux hyperbare (capacité massique et débit d'hydrogène importants) et du stockage solide (capacité volumique élevée et débit d'hydrogène important si la gestion des échanges thermiques est efficace).

Des études récentes, ont été menées pour des applications mobiles à haute pression sur les ternaire Ti-Cr-Mn (structure de type C14, $MgZn_2$), Ti-V-Mn (composite C14-b.c.c.) et surtout Ti-V-Cr-Mo (structure « b.c.c. ») [TAK03, SHI09, MAT09, KOJ06].

Les travaux de Matsunaga montrent que la substitution par du molybdène dans un alliage de type Ti-V-Cr permet d'augmenter de manière importante les pressions d'équilibre de la réaction monohydrure → dihydrure dans un composé « b.c.c. ». Les capacités de stockage restent quant à elles très intéressantes (proche de 2

wt%) et sont bien supérieures à ce que l'on peut obtenir avec des phases de type « Laves » ([MAT09]).
La prédiction des effets induits sur l'équilibre des hydrures correspondants par la substitution au molybdène dans les solutions solides Ti-V-Cr n'est pas directe. Aussi, les auteurs ont étudié la relation entre les pressions d'équilibre et les modules d'élasticité dans les alliages substitués par du molybdène.
Se basant sur ces travaux, le groupe Toyota a beaucoup travaillé sur les ternaires Ti-V-Mo, Ti-V-Mo ou encore les quaternaires Ti-V-Cr-Mo. Ces compositions ont toutes la particularité de former une solution solide de type « b.c.c. ». Il devient alors assez facile de jouer sur la composition de la solution pour obtenir des pressions de stockage et des capacités de stockage adaptées à une utilisation mobile.
L'inconvénient de la solution est le poids total du réservoir qui restera supérieur au poids des réservoirs actuels. Cependant on peut pondérer ce désavantage par le fait qu'un moteur électrique est moins lourd qu'un moteur thermique et que dans une voiture électrique on peut se passer de boite de vitesses. Par contre il faut prendre en compte le poids de la pile à combustible et bien sûr du réservoir d'hydrure. Le bilan massique est présenté dans le tableau 3. Il est en la défaveur de la solution hydrure, mais la solution reste intéressante. Puis qu'avec cette solution, on arrive à stocker 4 kg d'hydrogène dans 200 kg de matériau. Cela représente une autonomie de 400 km rien que pour le matériau. Un compromis peut être trouvé entre le poids et la pression de fonctionnement.

	Voiture à moteur diesel	Véhicule hydrogène (type Honda FCX clarity) (60kW)
Moteur de 90CV	170 kg	30 kg
Boite de vitesses	20 kg	-
Réservoir	50 kg	200 kg (hydrure 2 wt%) + 50 kg d'enveloppe
Pile à combustible	-	180 kg
Total	240kg	460 kg

Tableau 3: Comparaison de la technologie de motorisation diesel avec la propulsion électrique PAC.

Il est important de signaler que ces dernières années, les constructeurs automobiles ont énormément travaillé sur le poids des véhicules et ce, afin d'offrir des véhicules consommant de moins en moins de carburant. On peut par exemple citer le cas de PSA qui a réussi à faire passer le poids de son véhicule de 1200 à 1000 kg entre la Peugeot 207 et sa remplaçante la 208. On constate donc qu'entre le gain de poids obtenu par l'utilisation d'une technologie PAC et par l'allégement des structures d'un véhicule on peut tout à fait envisager un réservoir couplant les hautes pressions et les hydrures.
Au CNRS, un alliage de structure cubique corps centrée a été élaboré pour des applications de hautes pressions donc pour des besoins énergétiques importants. Il s'agit d'un alliage de composition $Ti_{0,5}V_{1,75}Cr_{0,6}Mo_{0,05}$. La figure 14 présente les isothermes de pression composition obtenus à une température de 20 °C pour une pression comprise entre 0,1 et 10MPa L'alliage présente l'avantage de stocker 2 % massique sur l'intervalle de pression étudié. Il a de plus une bonne réversibilité puisqu'après 10 cycles la perte de capacité n'est que de 0,1 wt%. Cette capacité couplée avec un stockage hyperbare doit permettre de réaliser des réservoirs ayant une grande capacité pour des applications mobiles.

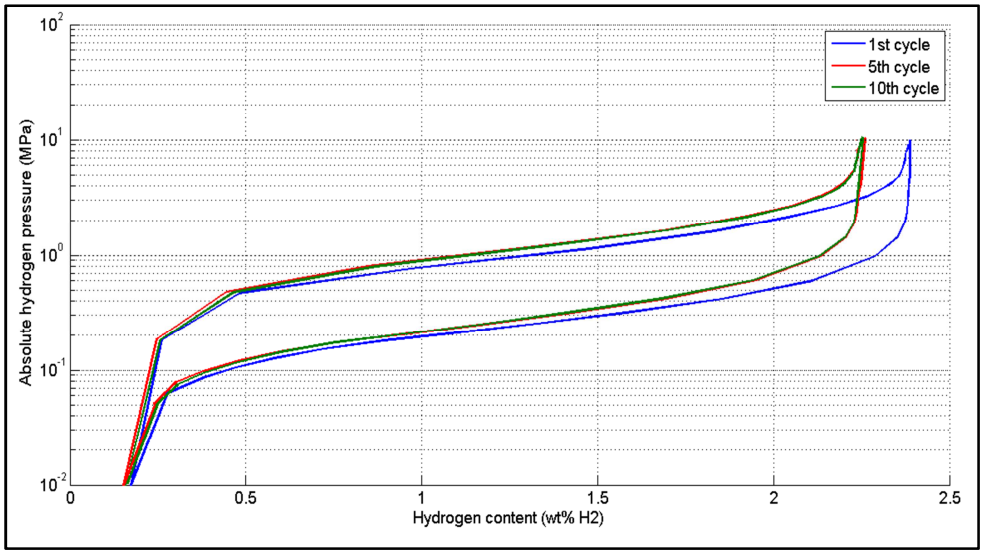


Figure 14 : Isotherme de Pression-Composition réalisé à 20 °C pour la composition $Ti_{0,5}V_{1,75}Cr_{0,6}Mo_{0,05}$ dans le cadre du projet MODERNHY-T *[RAU13]*.

Conclusion et plan de la partie expérimentale.

La conception d'un système de stockage hydrure implique de maîtriser de nombreux aspects techniques. La formulation de l'hydrure reste la clé du problème. Les alliages « b.c.c. » permettent d'élaborer des hydrures répondant à de nombreuses applications depuis la basse pression jusqu'à la haute pression et de couvrir un large domaine d'applications en terme de puissance. L'avantage est que dans la plupart des cas. Ces hydrures fonctionnent à basse température et les chaleurs de réaction misent en jeu restent modérées.

Compte tenu des spécificités du projet, les hydrures à base de Vanadium sont une bonne solution pour atteindre et même dépasser les solutions existantes sur le marché du stockage nomade. En effet, avec ces matériaux, on peut espérer atteindre des capacités de stockage réversibles de l'ordre de 2% massique.

La première partie de nos travaux (chapitre 4) sera consacrée à l'étude des composés de type Ti-V-Cr par rayonnement synchrotron afin de connaitre les changements structuraux ayant lieu lors de l'hydruration. On identifiera les différents comportements possibles en fonction de la composition de l'alliage.

Dans le chapitre suivant (chapitre 5), nous proposerons un alliage « b.c.c. » ayant de bonnes aptitudes pour le développement d'un prototype de stockage portatif. Cet hydrure sera élaboré grâce à la précipitation de phases intergranulaires de type « Laves » (C14). Nous étudierons en particulier la co-fusion du vanadium avec un alliage de composition $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

Le dernier chapitre portant sur le matériau (chapitre 6) sera consacré à l'étude des composés de type Ti-V-Fe et Ti-V-Cr-Fe. Nous essayerons en particulier de déterminer le domaine de composition susceptible de nous intéresser en termes de pression et de température de fonctionnement, mais surtout au niveau des capacités de stockage. Nous fournirons un modèle décrivant l'enthalpie de réaction en fonction de la composition pour les ternaires Ti-V-Fe et Ti-V-Cr-Fe présentant un rapport Fe/V égale à 0,2, ceci afin de d'utiliser des alliages de Ferro-Vanadium commerciaux.

Pour compléter l'étude du matériau, une étude du système sera proposée dans le chapitre 7. Elle permettra de valider un modèle thermique du dispositif de

stockage en régime stationnaire ou en régime transitoire. Cette étude pourra servir au couplage d'un système avec une pile à combustible. Les contraintes mécaniques liées au gonflement des hydrures seront abordées et ce afin de proposer une solution simple permettant de s'affranchir de ce problème. Nous ne proposerons pas de modèle décrivant cette problématique, ceci nécessitant une approche par la mécanique des milieux granulaires approfondie. Nous avons néanmoins développé au cours de ces travaux une méthode permettant de quantifier les contraintes mécaniques et d'optimiser les mini-réservoirs de stockage. Cet aspect devrait faire l'objet de travaux complémentaires. Nous discuterons également du comportement du dispositif en conditions de fonctionnement et nous discuterons des limites d'utilisation du système final à la lumière d'une approche système.

Références:

[AKI98] E. Akiba, H. Iba, "Hydrogen absorption by Laves phase related B.C.C. solid solutions", Intermetallics 6, p 461-470, 1998.
[ASA76] H. Asano, Y. Abe and M. Hirabayashi, "A neutron diffraction study of V_2H", Journal of the physical society of Japan, Vol. 41, N°3, 1976.
[ASA12] K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, "Effect of substitutional Cr on hydrogen diffusion and thermal stability for the BCT monohydride phase of the V–H system studied by 1H NMR", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 524, p. 63-68, 2012.
[BOU80] Bouten P., "On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals", Journal of the Less-Common Metals, Vol. 71, p. 147-160, 1980.
[BUS82] Buschow K. H. J., "Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys", Rep. Prog. Phys., Vol. 45, p. 937-1039, 1982.
[CHO99] S. W. Cho, C. S. Hana, C. N. Parka, E. Akiba , "Hydrogen storage characteristics of Ti–Zr–Cr–V alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 289, p. 244-250, 1999.
[CHO00] S. W. Cho, H. Enoki, E. Akiba , "Effect of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti Zr Cr V alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 307, p. 304-310, 2000.
[CIE08] J. Cieslak, M. Reissner, S. M. Dubiel, J. Wernisch, W. Steiner, "Influence of composition and annealing conditions on the site-occupation in the σ-phase of Fe–Cr and Fe–V systems", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 460, p.20–25, 2008.
[ESA92] A. Y. Esayed, D. O. Northwood, "The effect of hydride formation and decomposition cycles on hysteresis in VxNbl-x-H systems", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 17, N°3, p. 211-218, 1992.
[ESA94] A. Y. Esayed, D. O. Northwood, "Hysteresis in Vx-Nbtx-H systems: effect of composition, temperature and cycling", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 19, N°7, p. 591-595, 1994.
[FLA80] T. B. Flanagan, B. S. Bowerman and G. F. Biehl, Scripta Metall. Mater., Vol.14, p.443, 1980.
[FLA81] T.B. Flanagan T.B., "The effect of stress on hydride precipitation", Scripta metallurgica, Vol. 15, p. 109-112, 1981.
[FUJ79] K. Fujita, J. Jpn. Inst. Met., Vol. 43, p. 60, 1979.
[GRA72] L.A. Graaf, J. Chem. Phys., Vol. 56, p. 4574-4581, 1972.
[GUE11] A. Guéguen, J.-M. Joubert, M. Latroche, "Influence of the C14 $Ti_{35.4}V_{32.3}Fe_{32.3}$ Laves phase on the hydrogenation properties of the body-centered cubic compound $Ti_{24.5}V_{59.3}Fe_{16.2}$", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, p. 3013–3018, 2011.
[GUO12] Guo C., "Thermodynamic modeling of the Fe–Ti–V system", Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 38, p. 155–160, 2012.
[HER02] Herbst J. F., "On extending Miedema's model to predict hydrogen content in binary and ternary hydrides", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 337, p. 99-107, 2002.
[HUA05] T. Huang, Z. Wu, B. Xia, T. Huang, "Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV-based hydrogen storage alloys", Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, p. 544-547, 2005.

[HUO08] J. Huot, H. Enoki, E. Akiba, "Synthesis, phase transformation, and hydrogen storage properties of ball-milled TiV0.9Mn1.1", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 453, p. 203–209, 2008.
[IBA95] H. Iba, E. Akiba, "The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p.508-512, 1995.
[ITO02] H. Itoh, "The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti–Cr–V alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 330-332, p. 99-107, 2002.
[JIN10] M. Jing, "Enhancement of cerium and hydrogen storage property of a low-cost Ti-V based B.C.C. alloy prepared by commercial ferrovanadium", Journal of Rare Earths, Vol. 28, N°5, p. 78, 2010.
[JOU96] J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet, "Improvement of the electrochemical activity of Zr-Ni-Cr Laves phase hydride electrodes by secondary phase precipitation", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 240, p. 219-228, 1996.
[KOJ06] Y. Kojima, Y. Kawai , S. Towata , T. Matsunaga ,T. Shinozawa , M. Kimbara, "Development of metal hydride with high dissociation pressure", Journal of Alloys and Compounds , Vol. 419,p. 256–261, 2006.
[KUR99] T. Kuriiwa, "New V-based alloys with high protium absorption and desorption capacity", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293–295, p. 433–436, 1999.
[KUR10] T. Kuriiwa, "Effects of V content on hydrogen storage properties of V-Ti-Cr alloys with high desorption pressure", International journal of hydrogen energy, Vol. 35, p. 9082-9087, 2010.
[KOJ06] Y. Kojima, "Development of metal hydride with high dissociation pressure", Journal of Alloys and Compounds Vol. 419, p. 256–261, 2006.
[LEE99] Lee J.Y., "Phase equilibrium of the Ti–Cr–V ternary system in the non-burning b-Ti alloy region", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 291, p. 229–238, 1999.
[LIN07] H.C. Lin, K.M. Lin, K.C.Wu, H.H. Hsiung, H.K. Tsai, "Cyclic hydrogen absorption–desorption characteristics of TiCrV and Ti0.8Cr1.2V alloys", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, p. 4966 – 4972, 2007.
[LIU09_1] X.P Liu, L.J. Jiang, Z.N. Li, Z. Huang, S.M. Wang, "Improve plateau property of Ti32Cr46V22 B.C.C. alloy with heat treatment and Ce additive" ,Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471, L36–L38, 2009.
[LIU09_2] X.P. Liu, F. Cuevas, L.J. Jiang, M. Latroche, Z.N. Li, S.M.Wang, "Improvement of the hydrogen storage properties of Ti–Cr–V–Fe B.C.C. alloy by Ce addition", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 476, p. 403–407, 2009.
[LYN78] J. F. Lynch, J. J. Reilly and F. Millot, "The absorption of hydrogen by binary Vanadium-Chromium alloy", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 39, p.883-890, 1978.
[MAE61] Maeland A.J., J. Am. Chemical Soc., Vol. 83, p. 3728, 1961.
[MAS09] B. Massicot, PhD Thesis: "Study of the Fe–Ti–V System and its Application for Hydrogen Storage", Paris XII, France, 2009.
[MAS11] B. Massicot, M. Latroche, J.-M. Joubert, "Hydrogenation properties of Fe–Ti–V b.c.c. alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, p. 372–379, 2011.

[MAT99] T. Matumura, H. Yukawa, M. Morinaga, "Alloying effects on the electronic structures of VH_2 and V_2H", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 284, p.82–88, 1999.
[MAT09] T. Matsunaga, M. Kon, K. Washio, T. Shinozawa, M. Ishikiriyama , "TiCrVMo alloys with high dissociation pressure for high-pressure MH tank", International journal of hydrogen energy, Vol. 34, p. 1458 – 1462, 2009.
[MAZ08] G. Mazzolai, B. Coluzzi, A. Biscarini, F.M. Mazzolai, A. Tuissi, F. Agresti, S. Lo Russo, A. Maddalena, P. Palade, G. Principi, "Hydrogen-storage capacities and H diffusion in b.c.c. TiVCr alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 466, p. 133–139, 2008.

[MI09] J. Mi, X. Liu, Y. Li, L. Jiang, Z. Li, Z. Huang, S. Wang, "Effect of cerium content on microstructure and hydrogen storage performance of Ti24Cr17.5V50Fe8.5Cex (x=0–1.0) alloys", Journal of Rare Earths, Vol. 27, N°1, p. 154, 2009.
[MI10] J. Mi, F. LU, X. Liu, L. Jiang, Z. Li, S. Wang, "Enhancement of cerium and hydrogen storage property of a low-cost Ti-V based B.C.C. alloy prepared by commercial ferrovanadium" , Journal of Rare Earths, Vol. 28, N°5, p. 781, 2010.
[MIY97] H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama, H. Tanaka, I. Uehara, H. Ishikawa, "Hydrogenation and phase structure of Ti–Fe–V alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 253–254, p. 232-234, 1997.
[MIR07] S. Miraglia, D. Fruchart, N. Skryabina, M. Shelyapina, B. Ouladiaf, E.K. Hlil, P. de Rango, J. Charbonnier, "Hydrogen-induced structural transformation in TiV0.8Cr1.2 studied by in situ neutron diffraction", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 442 p. 49–54, 2007.

[MIR12]S. Miraglia, P. de Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, N. Skryabina, "Hydrogen sorption properties of compounds based on B.C.C. $Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y}$ alloys", Journal of Alloys and Compounds, 536, p.1–6, 2012.
[NOD85] Y. Noda, T. Kajitani, M. Hirabayashi, S. Sato, "X-ray Structure Determination of Divanadium Hydride, β_1-V_2H, and Divanadium Deuteride, β-V_2D", Acta Cryst, C41, p.1566-1571, 1985.
[NOM95] K. Nomura, E. Akiba, "H2 Absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p.513-517, 1995.
[OKA01] M. Okada, T. Kuriiwa, T. Tamura, H. Takamura, A. Kamegawa , "Ti-V-Cr B.C.C. Alloys System with High Protium Content", METALS AND MATERIALS International, Vol. 7, N°1, p. 67-72, 2001.
[PES82] Pesch W., Scripta Metall., Vol. 16, p. 307, 1982.
[RAU13] C. Raufast, S. Miraglia, D. Planté, Manuscrit en cours d'écriture, 2013.
[REI70] J. REILLY, J. Inorg. Chem., Vol. 9, p. 1678-1682, 1970.
[ROW71] Rowe J. M., J. Phys. Chem. Solids, Vol. 32, p. 41-54, 1971.
[SCH63] N. A. Scholtus, W. K. Hall, J. them. Phys., Vol.39, p.868, 1963.
[SCH87] Schober T., Hydrogen in Metal II, Top. Appl. Phys., Vol. 29, p. 1, 1987.
[SHA09] K. Shashikala, S. Banerjee, A. Kumar, M.R. Pai, C.G.S. Pillai, "Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti", International journal of hydrogen energy, Vol. 34, p. 6684-6689, 2009.
[SHI09] M. Shibuya∗, J. Nakamura, H. Enoki, E. Akiba, "High-pressure hydrogenation properties of Ti–V–Mn alloy for hybrid hydrogen storage vessel", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 475, p. 543–545, 2009.

[SMI89] J.F. Smith, D.T. Peterson, Publié dans « Phase Diagram of binary Alloys », 1989.
[TAK03]Takeichi N, Senoh H, Yokota T, Tsuruta H, Hamada K, Takeshita HT, et al. ''Hybrid hydrogen storage vessel, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, p. 11-21, 2003.
[TOW13] S. Towata, T. Noritake, A. Itoh, M. Aoki, K. Miwa, "Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti-Cr-V alloys", International journal of hydrogen energy, Vol. 38, p. 3024-3029, 2013.

[TSU95] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima , T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, I. Uehara, "Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV3Nix (0<x<0.75)", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 226, p. 203-207, 1995.

[TSU96] M. Tsukahara , K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, "Heat-treatment effects of V-based solid solution alloy with TiNi-based network structure on hydrogen storage and electrode properties", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 243, p. 133-138, 1996.

[TSU97] M. Tsukahara , K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, T. Sakai, "Vanadium-based solid solution alloys with three-dimensional network structure for high capacity metal hydride electrodes", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 253–254, p. 583–586, 1997.

[WES73] D.G. Westlake, M.H. Mueller, H.W. Knott, "Structural Transitions at Low Temperatures in Vanadium Deuterides", J. Appl. Cryst., Vol. 6, p. 206, 1973.
[WU10] C. Wu, X. Zheng, Y. Chen, M. Tao, G. Tong, J. Zhou, "Hydrogen storage and cyclic properties of $V_{60}Ti_{(21.4+x)}Cr_{(6.6-x)}Fe_{12}$ ($0 < x < 3$) alloys", International journal of hydrogen energy, Vol. 35, p. 8130-8135, 2010.
[YAM95] S. Yamanaka, Y. Kashiwara, M. Miyake, "Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in vanadium", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p.730-734, 1995.
[YOO07] J.-H. Yoo, G. Shim, S.-W. Cho, C.-N. Park , "Effects of desorption temperature and substitution of Fe for Cr on the hydrogen storage properties of $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, p. 2977-2981, 2007.

[YUK02] H. Yukawa, "Alloying effects on the stability of vanadium hydrides", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 330–332, p. 105–109, 2002.

Chapitre 4

3. Etude des composés de type Ti-V-Cr.

3.1. Présentation et étude de composés de type Ti-V-Cr.

3.1.1. Présentation.

L'étude s'est tout d'abord concentrée sur l'étude de composés du système Ti-V-Cr et en particulier sur le développement d'une structure composite comportant une phase majoritaire « b.c.c. » et une phase secondaire permettant d'améliorer les cinétiques d'hydruration surtout lors de l'activation des composés.

Pour assurer de bonnes capacités et d'une bonne réversibilité des matériaux, l'étude s'est concentrée sur des compositions riches en vanadium pour lesquelles le rapport Ti/Cr a été fixé à 0,8.

L'objectif étant de rester dans un domaine de composition où l'on forme un composé monophasé dans le but d'effectuer dans une seconde étape une co-fusion avec une phase binaire de zirconium et de nickel (Zr_7Ni_{10}).

3.1.2. Elaboration des matériaux.

Certaines compositions ont été retenues pour une étude par rayonnement synchrotron. Nous avons pu étudier par diffraction des rayons X in-situ la formation et la dissociation des différents hydrures sous faisceau grâce à un montage réalisé par Jérôme Andrieux sur la ligne ID15. Les compositions élaborées ont pour formule $V_{(1-x)}(Ti_{0,8}Cr)_x$ et sont nommées comme indiqué dans le tableau 1.

Référence	Composition
B.C.C.1	$V_{0.9}(CrTi_{0.8})_{0.1}$ + 4wt% Zr_7Ni_{10}
B.C.C.2	$V_{0.8}(CrTi_{0.8})_{0.2}$ + 4wt% Zr_7Ni_{10}
B.C.C.3	$V_{0.7}(CrTi_{0.8})_{0.3}$ + 4wt% Zr_7Ni_{10}
B.C.C.4	$V_{0.6}(CrTi_{0.8})_{0.4}$ + 4wt% Zr_7Ni_{10}

Tableau 1: Composés utilisés pour l'étude synchrotron

Tous les échantillons ont été co-fondus avec la même proportion massique de 4% de Zr_7Ni_{10} ceci afin d'améliorer les propriétés d'activation tout évitant de modifier la stœchiométrie initiale.

3.1.3. Analyse microstructurale des composés.

3.1.3.1. Analyse de la microstructure de solidification.

Les micrographies de la figure 1 permettent de constater que le développement de la phase intergranulaire est correct dans chacun des échantillons. Cette phase intergranulaire permet de former une microstructure composée de pseudos cellules de phase « b.c.c » entourées par des phases se développant aux joints de grains. J. Charbonnier ([CHA05]) a montré dans sa thèse que la présence de ces phases favorise l'activation des alliages.

La faible proportion de ces phases permet d'avoir un bon contrôle de leur croissance mais surtout de ne pas modifier dans des proportions

significatives la composition nominale de la phase majoritaire. C'est ce que montrent les résultats rassemblés dans le tableau 2.

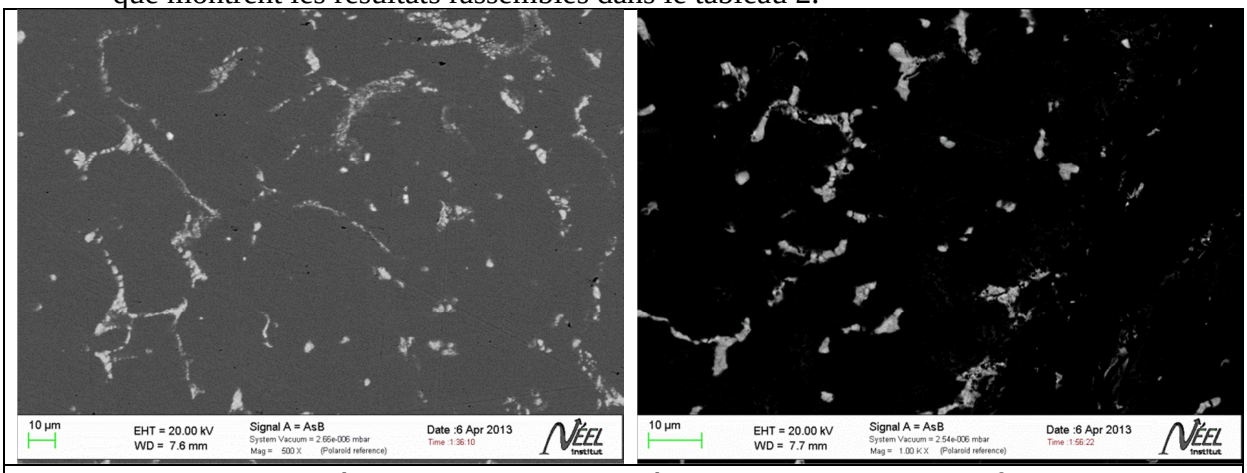
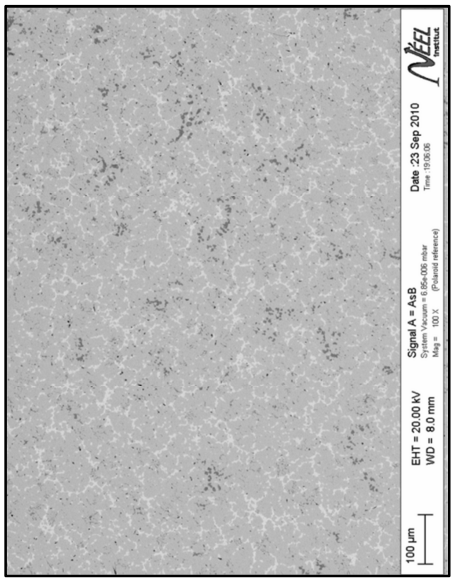


Figure 1: Image en électrons secondaires d'échantillons issus de la co-fusion de $V_{(1-x)}(Ti_{0,8}Cr)_x$ *avec 4% massique de* Zr_7Ni_{10}

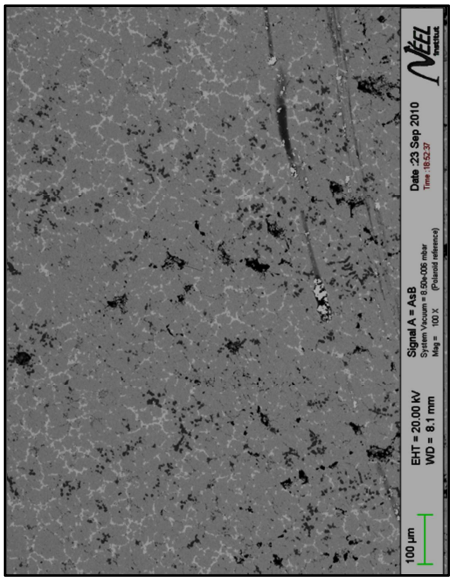
D'autre part, les analyses au MEB de la morphologie de lingot après co-fusion nous a permis de comprendre que la vitesse de solidification était un paramètre important.

La figure 2 montre différentes zones du lingotin : bord extérieur en contact avec le creuset, centre du lingotin et surface extérieure refroidie par convection. Ces zones n'ont pas été soumises à la même vitesse de refroidissement et on constate que, dans les zones où la solidification est la plus rapide, par exemple les zones en contact direct avec les bords du creuset froid, on retrouve peu de phases intergranulaires. Dans ces zones, la répartition des phases intergranulaires est plus disperse et leur taille moyenne est plus petite. Ceci peut conduire à des fragments de matériaux difficilement activables et surtout à une dispersion des cinétiques de sorption du composé. Ce phénomène peut être plus marqué pour des lingots de plus grosses dimensions.

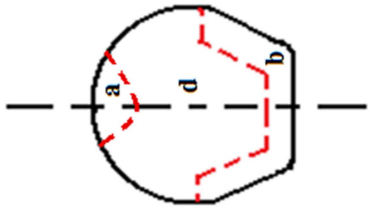


d. Centre du lingot

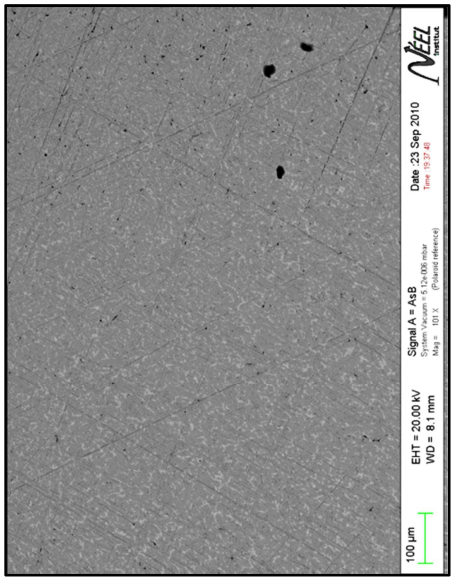
gramme de Ti-V-Cr (co-fondu Zr_7Ni_{10}*) avec observation MEB de la microstructure*



a. Surface extérieure refroidie par convection.



c. Vue en coupe du lingot.



b. Surface extérieure refroidie par le creuset froid.

Echantillon	Phase	Composition					Paramètre de maille (Å)	Proportion volumique (%)
		Ti (at%)	V (at%)	Cr (at%)	Ni (at%)	Zr (at%)		
B.C.C.1	Phase ”b.c.c”	4,34 (±0,99)	90,38 (±1,43)	4,14 (±0,14)	0,96 (±0,99)	0,18 (±0,99)	3,026(5)	93,98 (±1)
	Composition nominale	4,44	90	5,55	-	-		
	Phase Intergranulaire	21,06 (±3,89)	29,50 (±8,88)	1,19 (±0,39)	23,33 (±6,59)	24,92 (±1.98)	-	6,02 (±1)
B.C.C.2	Phase ”b.c.c”	7,31 (±1,33)	81,88 (±1,8)	9,86 (±0,19)	0,80 (±0,21)	0,15 (±0,09)	3,028(2)	95,25 (±1)
	Composition nominale	8.9	80	11,1	-	-		
	Phase Intergranulaire	28,94 (±2,68)	22,58 (±5,59)	2,80 (±0,68)	22,52 (±5,29)	23,16 (±2.75)	-	4,75 (±1)
B.C.C.3	Phase ”b.c.c”	14,07	69,24	15,29	1,14	0,27	3,030(7)	95,6

		(±0,49)	(±0,62)	(±0,17)	(±0,11)	(±0,04)		(±1)
	Composition nominale	13,4	70	16,6	-	-		
	Phase Intergranulaire	30,75 (±3,26)	20,83 (±9,29)	4,91 (±1,87)	18,66 (±5,29)	24,83 (±2.40)	-	4,4 (±1)
B.C.C.4	Phase "b.c.c"	12,06 (±1,57)	59,05 (±1,82)	17,25 (±0,23)	0,75 (±0,19)	0,17 (±0,16)	3,032(2)	96,1 (±1)
	Composition nominale	17,78	60	22 ,22	-	-		
	Phase Intergranulaire	25,79 (±2,41)	15,71 (±3,71)	6,15 (±1,28)	16,52 (±1,28)	24,68 (±2.02)	-	3,9 (±1)

Tableau 2: Analyse de la composition, de la structure cristalline et de la proportion des différentes phases présentent dans les alliages.

3.1.4. Etude thermodynamique des propriétés d'absorption/désorption de l'hydrogène.

L'activation de ces composés a été réalisée à température ambiante et sous une pression d'hydrogène de 3 MPa. Plusieurs cycles d'absorption et de désorption ont été réalisés.

Après activation, une étude complète des propriétés thermodynamiques grâce à des mesures d'isothermes de Pression-Composition a été réalisée. Les courbes à 20°C sont repportées sur la figure ci-dessous. Ces courbes ont été réalisées dans les mêmes conditions. Les échantillons préalablement activés à température ambiante sont entièrement désorbés par un traitement thermique sous vide à 400°C.

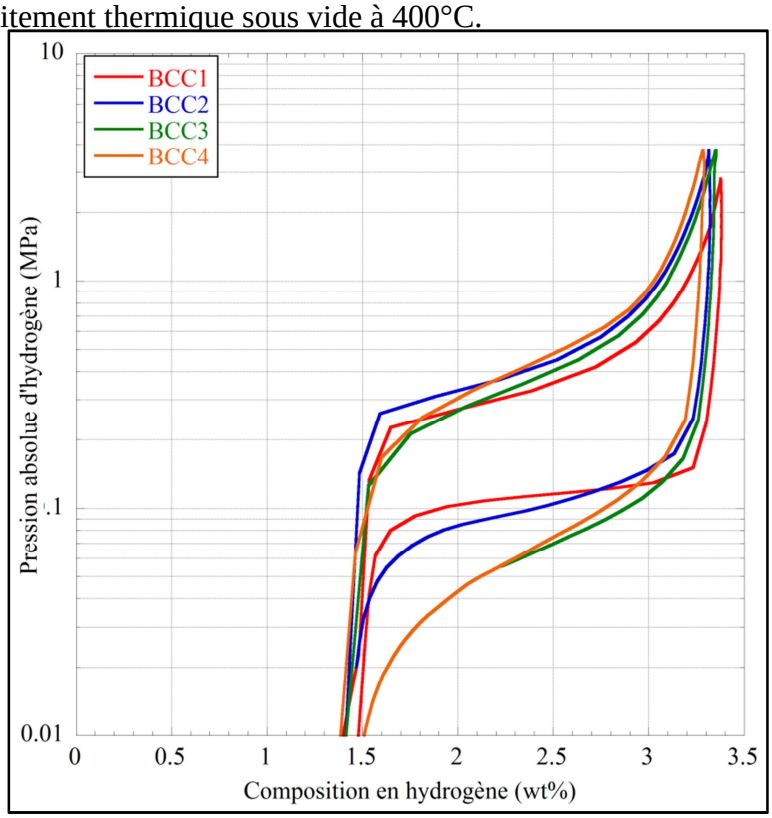
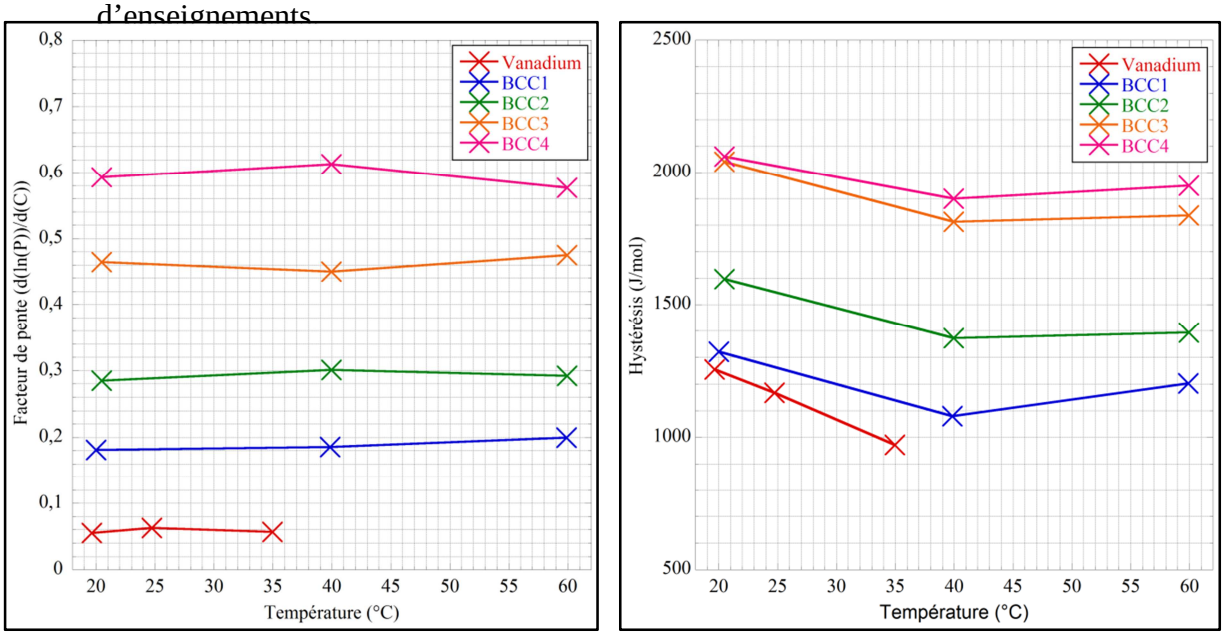


Figure 3: Isothermes de Pression-Composition à 20°C des composés de type $V_{(1-x)}(Ti_{0,8}Cr)_x$+ 4wt% Zr_7Ni_{10}.

On remarque sur la figure 3 que la capacité maximale des composés est la même pour les 4 compostions (3,3 wt%). Cette valeur reste inférieure à la capacité maximale théorique attendue pour une hydruration totale d'un composé « b.c.c. » (3,8 wt%). On observe pour tous les alliages une forte absorption d'hydrogène à basse pression, inférieure à 0,01 MPa. Nos équipements ne permettent pas de déterminer les caractéristiques de leur équilibre mais il s'agit des phases β1 et β2 qui sont très stables et donc ont des pressions d'équilibre basses.
Les pentes des plateaux d'équilibre et les valeurs de l'hystérésis s'accentuent lorsque l'on diminue le taux de vanadium dans l'alliage. Ces valeurs sont reportées pour différentes températures sur les figures 4.a et 4.b. Le facteur de pente reste stable avec la température. Ce comportement a également été observé sur du vanadium pur n'ayant pas de pente, ce qui semble confirmer que cet effet de pente peut être directement relié à l'hétérogénéité de l'alliage. La trop forte concentration en éléments d'addition peut conduire à des gradients de concentration dans la solution solide et être à l'origine de problèmes de diffusion de l'hydrogène dans la structure. Il convient également de signaler que les sites d'insertion de l'hydrogène n'ont plus dans ce cas le même équilibre thermodynamique puisque chaque site a sa propre stœchiométrie. La conduite du projet n'a pas permis d'approfondir ce dernier volet ; à cet égard une étude de l'ordre local par une technique telle que l'EXAFS serait très riche d'enseignements.



a. Facteur de pente *b. Facteur d'hystérésis*

Figure 4: Paramètres des isothermes de composition pour les différents échantillons en fonction de la température.

Le facteur d'hystérésis a également été mesuré pour différentes températures. Le facteur d'hystérésis diminue avec l'augmentation de la température. Cet effet a déjà été fréquemment reporté dans la littérature. Les valeurs de l'hystérésis augmentent également avec le taux de substitution du vanadium par le chrome et le titane. On constate que pour le vanadium pur, les valeurs mesurées sont très proches de celles

rapportées dans la littérature. T.B. Flanagan reporte un facteur d'hystéresis de 1040 J.mol^{-1} d'hydrogène à 40°C ([FLA80]). Le facteur augmente de façon importante allant jusqu'à le doubler pour des alliages fortement substitués.

	Absorption			Désorption			Capacité maximale	Capacité réversible
	ΔH (J/mol d'H_2)	ΔS (J/mol d'H_2/K)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ (J/mol d'H_2)	ΔH (J/mol d'H_2)	ΔS (J/mol d'H_2/K)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ (J/mol d'H_2)		
Vanadium	-29771	114	-34389	43104	-151	36662	3,8	1,9
B.C.C.1	-37083	133	-35625	41388	-142	37791	3,4	1,9
B.C.C.2	-38542	140	-35159	45068	-150	38222	3,4	1,9
B.C.C.3	-38754	140	-35313	44789	-147	39328	3,4	1,9
B.C.C.4	-39134	135	-34418	43789	-140	40042	3,3	1,9

Tableau 3: Bilan des propriétés thermodynamiques des échantillon de type $V_{(1-x)}(Ti_{0,8}Cr)_x$+ 4wt% Zr_7Ni_{10}.

L'enthalpie de réaction a été calculée pour tous les échantillons et les résultats sont rassemblés dans le tableau 3. On effectue le calcul de deux façons, à entropie constante ou non. Pour des raisons de commodité, il est plus simple de comparer la stabilité relative des hydrures formés par chacun des échantillons en comparant l'enthalpie de réaction (rapportées en rouge dans le tableau 3) pour une entropie constante (=130 J.mol^{-1}.K^{-1}). Si la linéarisation est réalisée de telle manière que l'on détermine également l'entropie de réaction, il est tout de même possible de comparer les stabilités des hydrures par un calcul de l'énergie de Gibbs tel que :

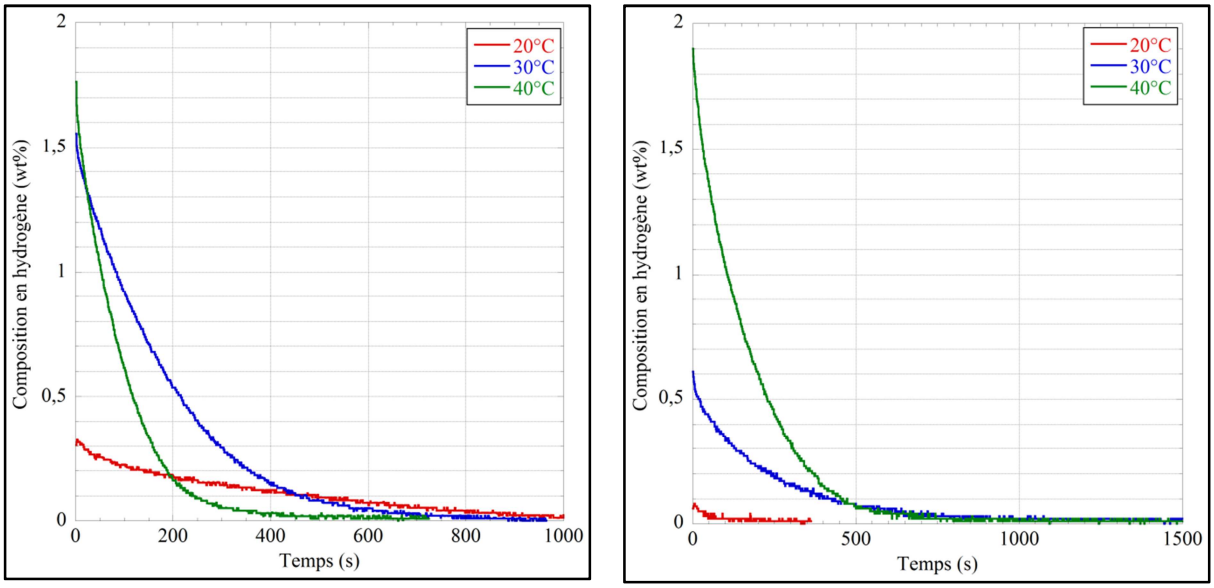
$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(eq. 4.1)}$$

Dans ce cas, il faudra effectuer le calcul à une température de référence. En comparant les enthalpies calculées à entropie constante, on remarque que l'enthalpie de formation reste pratiquement identique pour les quatre échantillons alors que l'enthalpie de désorption semble augmenter et traduit une stabilisation de l'hydrure induite par ajout du titane et du chrome.

3.1.5. Etude des cinétiques d'hydruration et comportement au cyclage.

3.1.5.1. Etude cinétique des ternaires Ti-V-Cr.

Des essais de chargement/déchargement ont été menés sur deux compositions différentes. Ces mesures ont été effectuées dans les conditions d'utilisation des futurs réservoirs, c'est-à-dire que le chargement est fait à 20°C et sous 2 MPa de pression d'hydrogène. En revanche le déchargement est fait sous différentes températures allant de 20°C à 60°C et une pression d'hydrogène de 0,1 MPa. La masse de poudre est de 500 mg dans le but de limiter les effets thermiques qui fausseraient la cinétique par les effets thermodynamiques de réaction.



a. Vanadium pur *b. B.C.C.1*

Figure 5: Courbes de désorption de l'hydrogène pour différentes températures après une formation de l'hydrure à 20°C.

La figure 5 présente les cinétiques de désorption obtenues sur les différents alliages. Le vanadium pur a une cinétique d'hydruration beaucoup plus rapide que le $V_{0,9}(Ti_{0,8}Cr)_{0,1}$. La capacité réversible diminue lorsque la température de fonctionnement diminue. Ceci est dû à un problème de réversibilité. En effet le plateau d'équilibre à basse température est très proche de 0.1MPa. Ce problème est amplifié dans le cas du $V_{0,9}(Ti_{0,8}Cr)_{0,1}$ (B.C.C.1) car le plateau d'équilibre de ce matériau est pentu. Ces résultats sont en accord avec les isothermes mesurés auparavant. Le vanadium pur présente la plus grande capacité réversible à 20°C, environ 20% de la capacité réversible théorique maximale. Cette capacité remonte rapidement avec la température puisqu'à 30°C on dispose déjà de 75% de réversibilité. Ces expériences permettent de conclure que le taux de substitution vanadium conditionne l'amplitude du facteur de pente. Une pente trop élevée diminue la capacité réversible du matériau et diminue également la cinétique de réaction.

3.1.5.2. Comportement au cyclage sous hydrogène

a. banc d'essai développé par la société Mc Phy Energy *b. Ensemble Autoclave*

Figure 6: Outils de caractérisation et de cyclage sous pression d'hydrogène.

En utilisant un dispositif développé au sein de la société Mc Phy Energy (Figure 6), un essai de cyclage a été réalisé en autoclave. L'objectif initial était de voir si la dilatation volumique durant l'hydruration du matériau pouvait induire des contraintes importantes sur les parois d'une canette dans les conditions d'utilisation prévues dans le cadre du projet HyCAN. On ainsi pu étudier l'évolution des cinétiques et des capacités de stockage tout au long du cyclage d'un alliage de Ti-V-Cr élaboré par McPhy Energy. La composition de l'alliage est $Ti_{0,6}V_{1,9}Cr_{0,5}$ additionnée de 8 % massique de Zr_7Ni_{10} ce qui est relativement proche de l'alliage B.C.C.4. L'utilisation de ce banc nous a permis de faire des cycles à température ambiante avec une pression d'hydrogène de 1.7 MPa à l'absorption et 0.1 MPa à la désorption.

Pour compléter l'étude nous avons décidé d'effectuer des prélèvements de poudre pour différents nombre de cycles. Les prélèvements ont été effectués sur toute la hauteur de la canette afin d'éviter le phénomène de ségrégation des petites particules. Nous avons ensuite tamisé la poudre pour répartir les particules en trois catégories selon leurs granulométries:

- diamètre supérieur à 200µm.
- diamètre compris entre 200 et 100 µm
- diamètre inférieur à 100 µm

La proportion massique de chaque catégorie dans le prélèvement est ensuite déterminée par pesée. Les résultats sont reportés sur le graphique de la Figure 7. La proportion de particules de petit diamètre augmente au fur et à mesure du nombre de cycles au détriment des particules les plus grosses. Cette observation témoigne de la décrépitation du composé. Notons que ce phénomène n'a pas lieu que lors des premiers cycles mais qu'il se poursuit au-delà de la centaine de cycles.

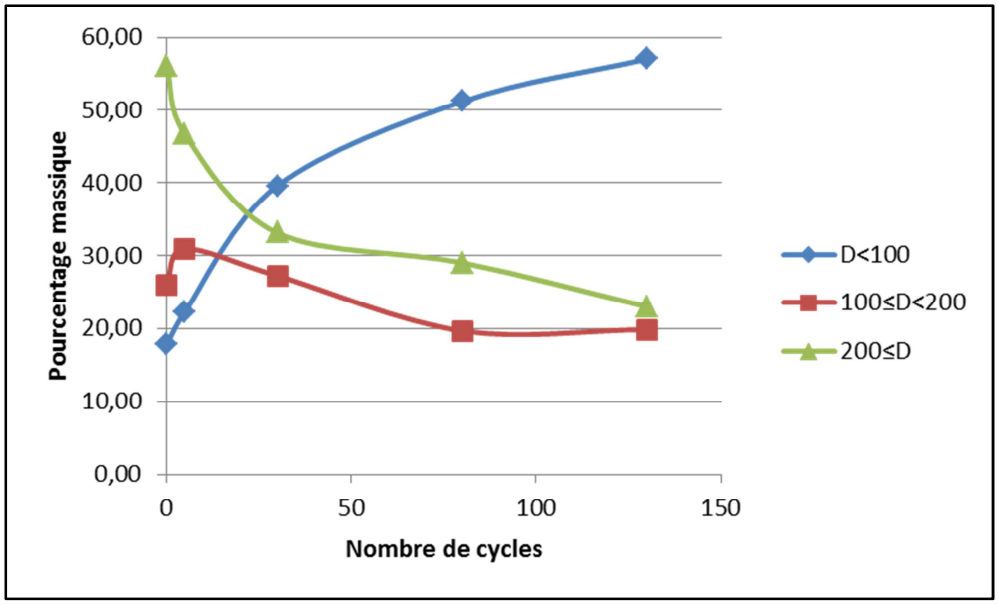
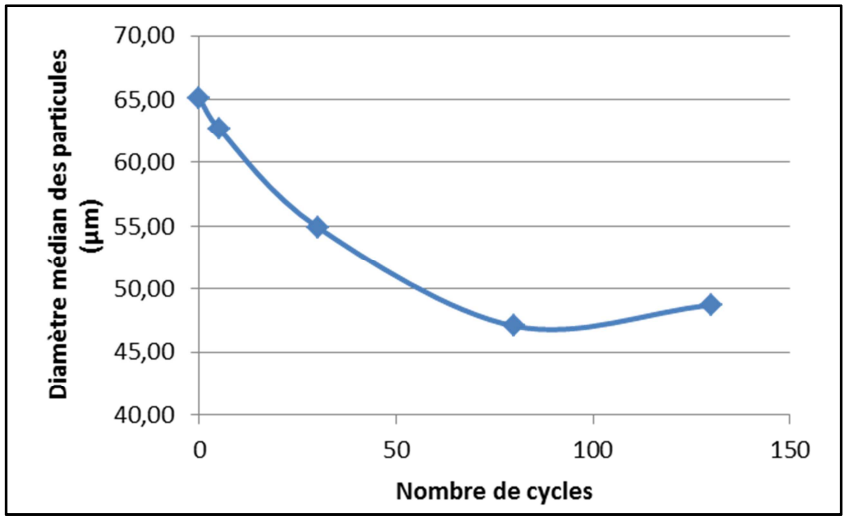
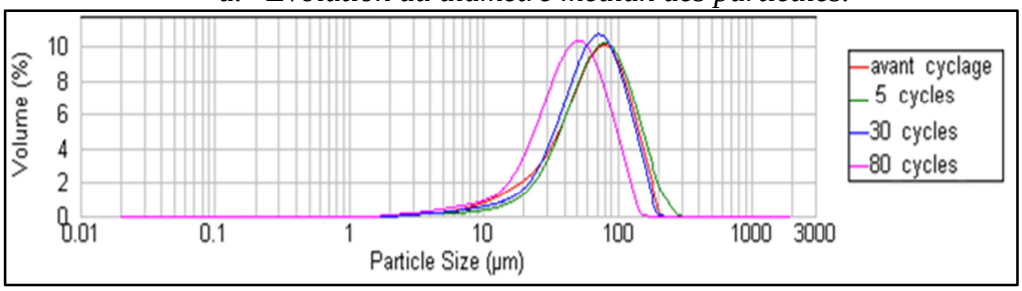


Figure 7: Répartition massique des tailles de particules en fonction du nombre de cycles.

Une étude granulométrique sur les poudres les plus fines a permis de quantifier de manière beaucoup plus précise l'évolution de la taille des grains. Les courbes de la figure 8 représentent l'évolution du diamètre médian des particules en fonction du nombre de cycles. Le diamètre médian diminue de façon importante entre le premier et 100ème cycle. Après 100 cycles, la taille des particules tend à se stabiliser. La décrépitation a donc majoritairement lieu au cours des 100 premiers cycles et se stabilise lorsque les particules ont atteint une taille de grain minimale. En comparaison, le phénomène de décrépitation semble être beaucoup moins conséquent qu'avec d'autres familles d'hydrure telles que les AB_2 ou AB_5. C. Pohlmann a montré une forte réduction des cristallites après cyclage sur un alliage commercial de type AB_2. Il voit que la taille passe d'une centaine de nanomètres à 5 nm après 85 cycles. Ce phénomène peut être préjudiciables en termes de sécurité car la poudre devient ainsi de plus en plus réactive à l'hydrogène mais aussi à l'oxygène et à l'eau. Ces réactions sont par nature plus exothermiques et rendent le matériau très pyrophorique. Une réduction de la taille des particules peut également entrainer une ségrégation puis une compaction des poudres en fonction du nombre de cycles.



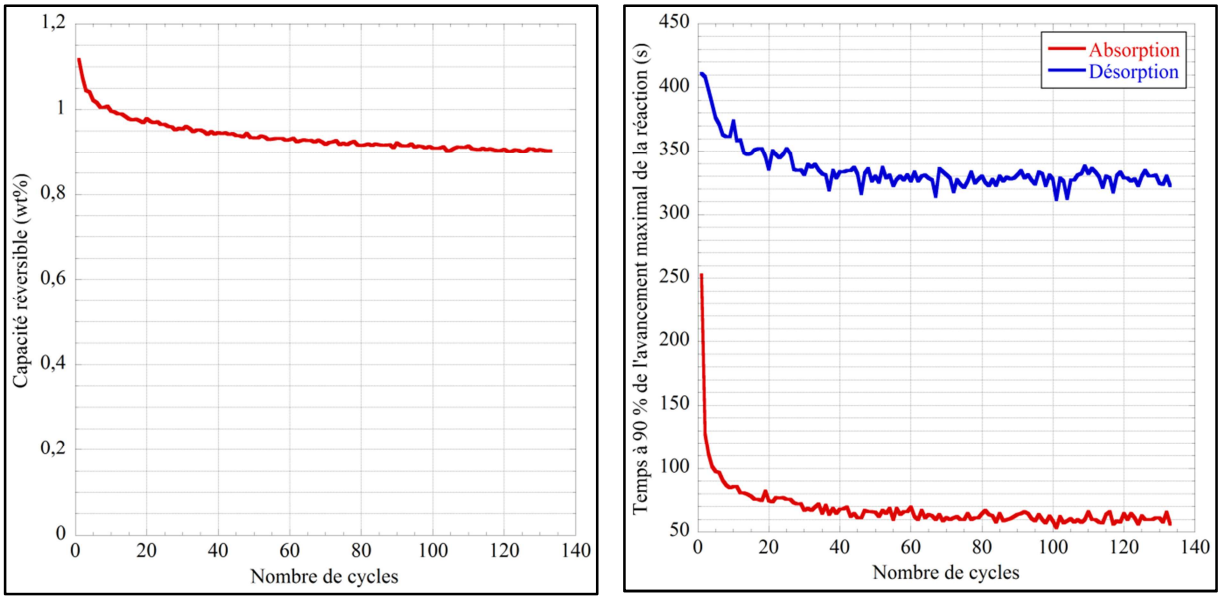
a. Evolution du diamètre médian des particules.



b. Répartition des diamètres de particules en fonction du nombre de cycles.

Figure 8: Résultats de la granulométrie laser avant et après 5, 30 et 80 cycles d'absorption/désorption.

Suite à cet essai, un cyclage a été réalisé en PCT dans les mêmes conditions expérimentales que l'essai sur le banc. Ce cyclage avait pour but de connaitre le comportement du matériau lorsqu'il subit un grand nombre de cycles d'hydruration/déshydruration. Une chute importante de la capacité d'absorption est identifiée au cours des dix premiers cycles puis le phénomène ralentit (Figure 9.a.). Dans le même temps, les cinétiques d'absorption et de désorption s'accélèrent puis tendent à se stabiliser (Figure 9.b.).



a. Capacité en fonction du nombre de cycles

b. Temps de réaction en fonction du nombre de cycles

Figure 9: Résultats obtenus par mesures des cinétique de sorption de l'hydrogène sur l'échantillon de $Ti_{0,6}V_{1,9}Cr_{0,5}$+8wt% Zr_7Ni_{10}.

3.2. Etude sous faisceau Synchrotron.

3.2.1. Protocole expérimental.

Les expériences de diffraction X in-situ par rayonnement synchrotron ont été effectuées sur la ligne haute énergie ID15 de l'ESRF. Cette ligne de moyenne résolution offre les avantages d'une ligne d'imagerie haute énergie (90 KeV) qui permet des acquisitions ultra rapides. Les échantillons (poudres pré-compactées) ont été insérés dans des capillaires en saphir d'un diamètre intérieur de 3mm. Le capillaire était relié à une cellule de réaction solide-gaz haute pression-haute température dédiée pour cette étude et conçue par M. Jérôme Andrieux. Un four transparent aux rayons X muni d'un système très précis de régulation de température vient compléter cet environnement. Les figures de diffraction sont enregistrées sur un détecteur ultra rapide de type plaque image (Pixium 4700). Ce type de détecteur permet des temps d'exposition de 1.6 sec pour collecter suffisamment d'information après traitement du signal et enregistrement du spectre, on a pu collecter un spectre toutes les 5 secondes. La conception d'un masque en plomb a été rendue nécessaire par les besoins de l'expérience afin de s'affranchir des signaux de diffusion/ diffraction dûs au capillaire en saphir. La surface éclairée par les rayons X était de 0.3× 0.3 mm^2. La valeur exacte de la longueur était de λ = 0.1423(31) Å. Celle-ci a été déterminée en utilisant une référence de CeO_2 pour la calibration des spectres. Les spectres de diffraction ont été obtenus par intégration radiale du signal sur la plaque image et ont été corrigés des effets de polarisation et d'efficacité du détecteur.

3.2.1.1. Phase de désorption sous flux de gaz.

Avant de démarrer l'observation sous faisceau synchrotron, les échantillons ont été préalablement activés en effectuant 5 cycles d'absorption/ désorption. Les échantillons sont ensuite chargés dans les tubes en saphir en boite à gant. La procédure exécutée pour la phase de désorption est rappelé sur la figure 10. Chaque échantillon est ensuite hydruré sur la ligne ID15 puis mis sous flux d'argon pendant 5 minutes avant de démarrer le chauffage pour suivre la désorption du composé. La température varie alors de la température ambiante à 550°C avec une vitesse de monté en température de 10K/min.

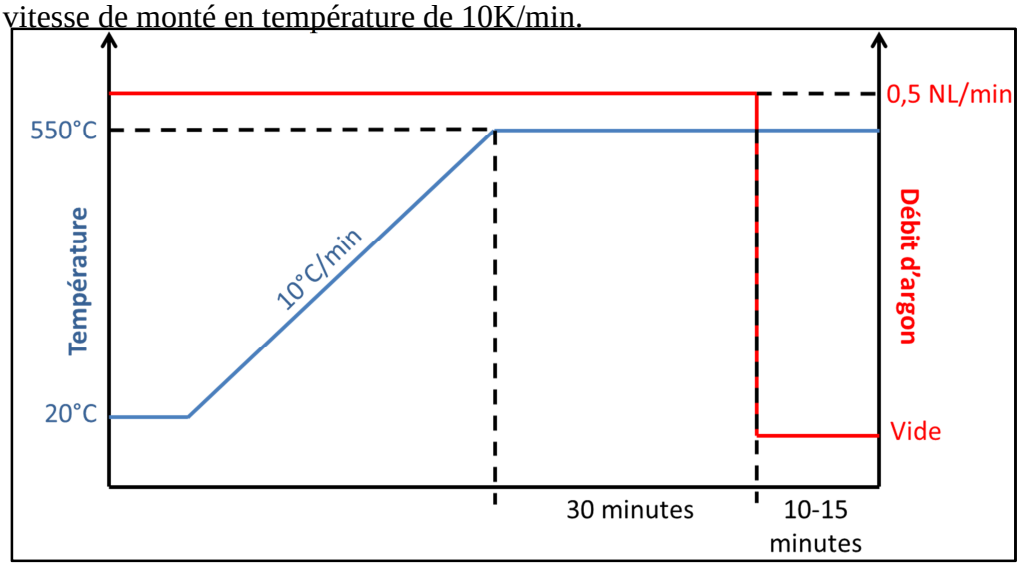


Figure 10: Schématisation du profil de température et d débit d'argon utilisé durant l'étape de désorption in-situ.

La température est ensuite maintenue à 550°C pendant 30 minutes avant mettre sous vide primaire l'ensemble de la ligne de gaz. Un spectre de diffraction réalisé à température ambiante au laboratoire et un autre à 550°C à l'ESRF ont permis de soustraire l'influence de la dilatation thermique de la maille cristalline lors de l'affinement des paramètres de maille.

3.2.1.2. Phase d'absorption sous pression d'hydrogène.

La procédure exécutée pour la phase d'absorption est rappelé sur la figure 11. On maintient la température de l'échantillon à 550°C sous 4 MPa de pression d'hydrogène pendant 10-15 minutes dans le but de laisser l'hydrogène diffuser dans la maille cristalline et de se placer à l'équilibre thermodynamique. Après ce premier plateau, on commence à diminuer la température en essayant de maintenir la vitesse de refroidissement constante (-10°C/min). Cependant cette vitesse ne peut pas être maintenue constante en dessous de 150°C car le refroidissement se fait par échange convectif avec l'air ambiant.

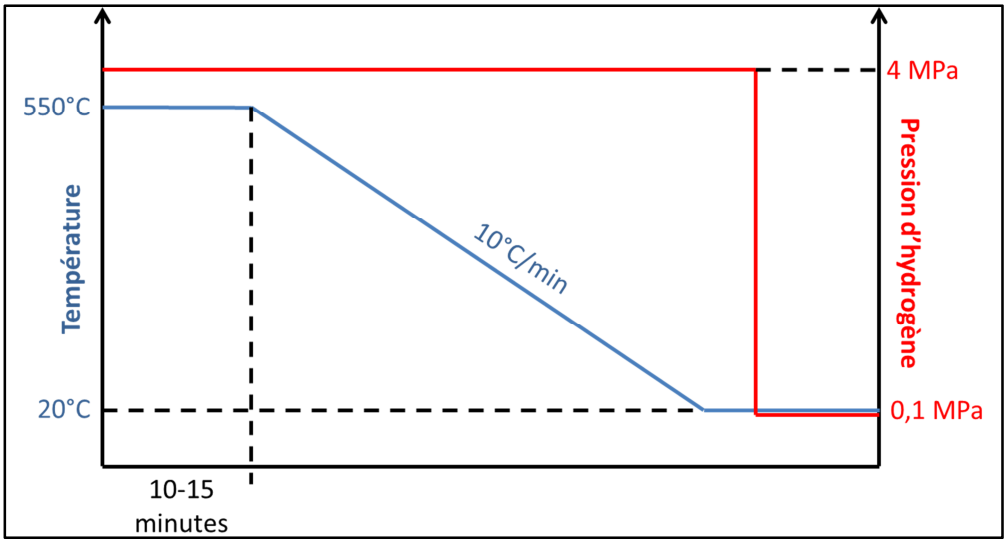


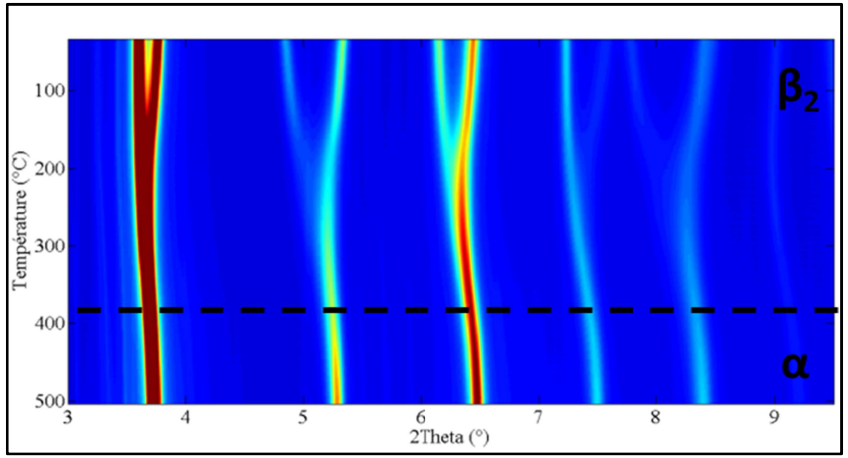
Figure 11: Schématisation les profils de température et de pression d'hydrogène utilisés durant l'étape d'absorption in-situ.

Lorsque la température a atteint une valeur proche de l'ambiante, la pression est ramenée à 0,1 MPa d'hydrogène dans le but de faire l'acquisition d'un spectre lorsque l'échantillon est partiellement déshydruré.

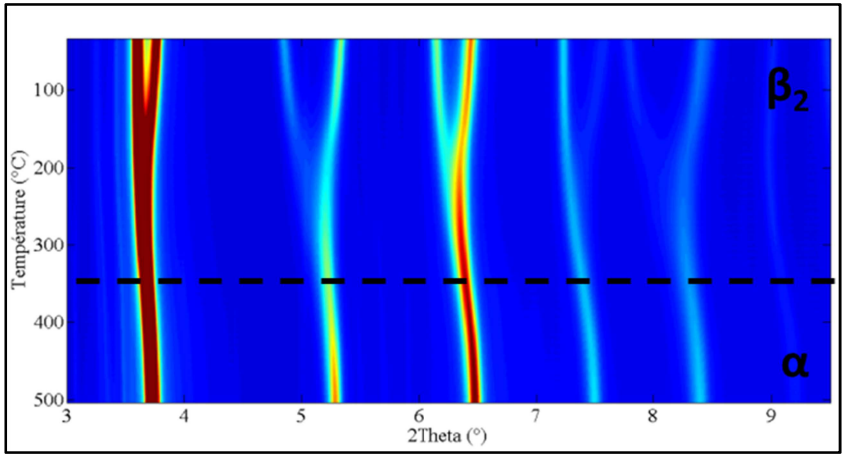
Cette étude permet de visualiser et d'enregistrer toutes les transformations structurales ayant lieu dans les échantillons lors de l'insertion d'hydrogène. La principale limite de ce genre d'expérience est que l'on ne réalise pas l'étude à l'équilibre, on est donc limité en résolution par le temps d'acquisition.

3.2.2. Etude de la dissociation de l'hydrure.

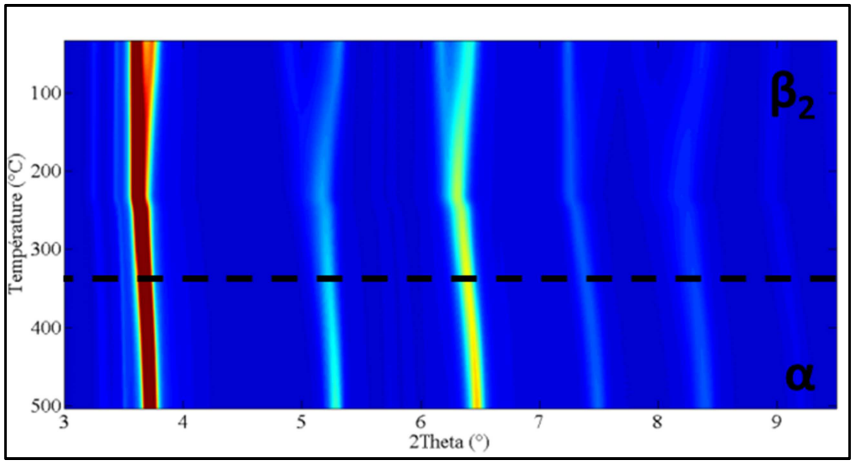
Pour commencer, nous avons effectué une dissociation de l'hydrure sous faisceau, pour cela nous avons respecté le protocole décrit dans le paragraphe 4.2.1.1. La figure 12 présente l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température. Initialement nos échantillons préalablement activés présentent une symétrie quadratique. La structure initiale est de moins en moins stable avec l'ajout de Ti-Cr, car le composé tend de plus en plus vers une structure « b.c.c. » à température ambiante. De plus, le système retrouve une maille cubique de façon progressive à une température de plus en plus basse (Tableau 4).



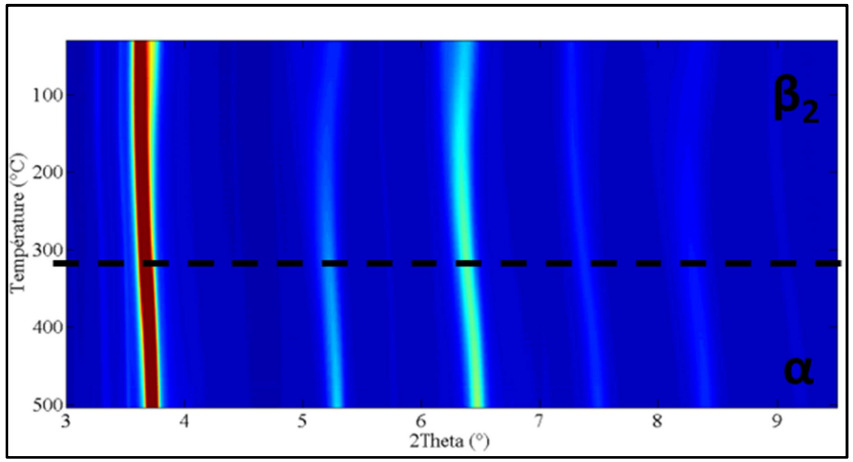
a. B.C.C. 1



b. B.C.C. 2



c. B.C.C. 3



d. B.C.C. 4

Figure 12: Evolution des diagrammes de diffraction de chacun des échantillons en fonction de la température lors de la phase de désorption.

Comme évoqué lors de l'introduction, avec cette étude in situ, il est difficile d'appréhender la stabilité du monohydrure les pics de diffraction étant larges et de plus très proche au moment de la transformation. Aussi, les températures de dissociation de la phase quadratique en fonction de la composition sont rassemblées dans le tableau 4. Elles montrent une diminution de la température de dissociation avec un taux croissant Ti-Cr et témoignent d'une diminution de la stabilité thermique de la phase β_2 (quadratique) avec le taux de substitution. L'augmentation du facteur de pente observé lors des mesures P-C-T, implique que le composé réagit sur une gamme de pression plus importante mais également sur une gamme de température plus large. Il est donc très délicat d'interpréter ces résultats d'autant plus qu'il s'agit d'une mesure en dynamique et non à l'équilibre thermodynamique.

	Température de dissociation (°C)
	Phase quadratique (β_2)
B.C.C.1	389
B.C.C.2	350
B.C.C.3	327
B.C.C.4	316

Tableau 4: Températures de la décomposition totale de la phase quadratique de l'hydrure pour chaque composition.

3.2.3. Etude in-situ de l'hydruration des composés.

3.2.3.1. Etude générale de la transformation structurale.

En suivant le protocole présenté dans le paragraphe 4.2.1.2, on peut étudier la dissolution de l'hydrogène dans la maille cristalline puis les formations successives des différents hydrures.

L'observation de l'évolution des diagrammes en fonction de la température montre des différences de comportement pour chaque échantillon (Figure 13). Ainsi l'échantillon B.C.C.1 présente trois changements structuraux alors que les autres échantillons n'en présentent que deux. La diminution de la température entraine un déplacement des pics de diffraction de la phase « b.c.c. » vers les bas angles ce qui reflète la dilatation de la maille par l'insertion de l'hydrogène.

Dans le cas de B.C.C.1, une phase intermédiaire se forme vers 123°C. Cette phase a été identifiée comme étant la phase quadratique (β) ayant une formule chimique proche de VH. Pour les échantillons B.C.C.2, B.C.C.3 et B.C.C.4, il n'est pas possible de distinguer cette phase.

La stabilité thermique de la phase (β) peut être discutée, car Yukawa ([YUK02, YUK03]) a observé par une méthode électrochimique la stabilité des hydrures basse pression et il a vu que la substitution par le titane et le chrome (Ti/Cr = [0,5 :1]) provoque une déstabilisation de l'hydrure mais également une diminution de la lacune de miscibilité. Ceci peut également expliquer le phénomène de déstabilisation de l'hydrure observé lors de la désorption des composés sous faisceau.

Inversement à ce qui a été fait précédemment, il nous a été possible de déterminer la température de formation de dihydrure (de structure f.c.c.) dans les conditions expérimentales décrites plus haut. L'observation de la

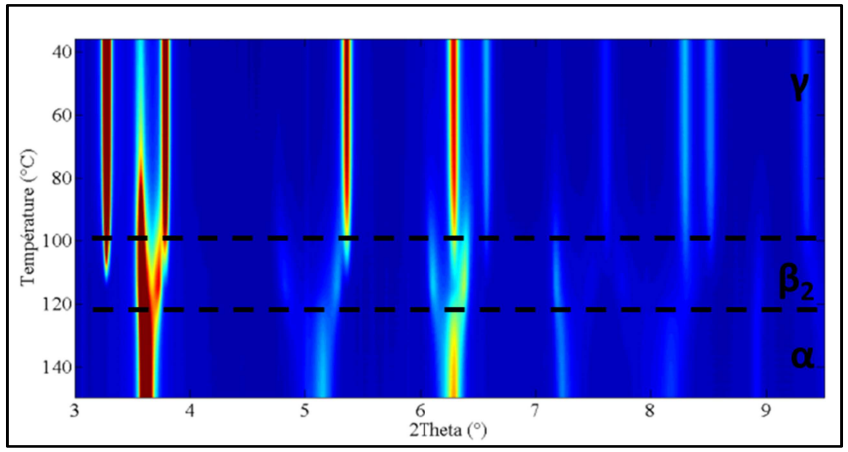
température de formation de la phase f.c.c. a permis de mettre en évidence une déstabilisation induite par la substitution du vanadium par le titane et le chrome. Les températures relevées ont été rapporté dans le tableau 5.

	Température de formation (°C)	
	Phase quadratique (β_2)	Phase « f.c.c. » (γ)
B.C.C.1	123	110
B.C.C.2	-	108
B.C.C.3	-	95
B.C.C.4	-	92

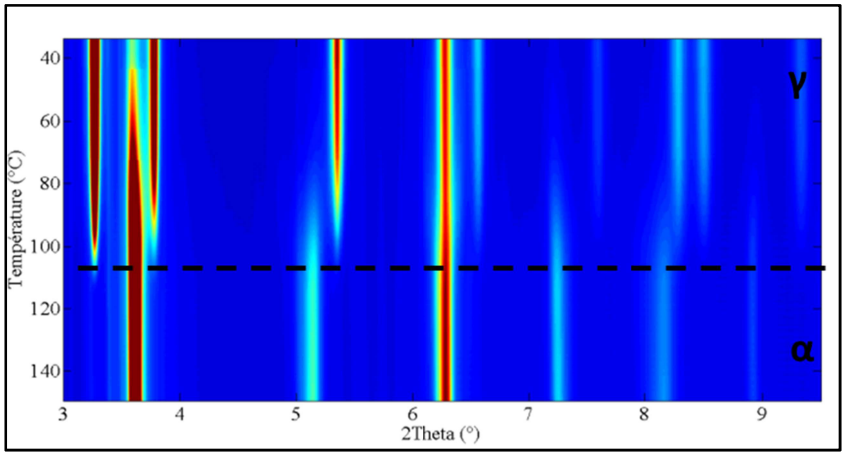
Tableau 5: Températures de formation complète des différentes phases d'hydrures pour chaque composition.

Il s'agit maintenant de confronter ces observations avec les résultats obtenus grâce aux courbes d'équilibre métal-hydrogène qui indiquent que la formation de l'hydrure se produit à une pression identique pour les quatre échantillons. Seul l'effet de pente permet de rendre compte du fait qu'en réalité la formation de la phase γ à lieu sur une plage de pressions plus large et donc que l'on a potentiellement déstabilisé certains sites d'insertion de l'hydrogène. C'est pour cela que l'hydrure peut se former à une température inférieure.

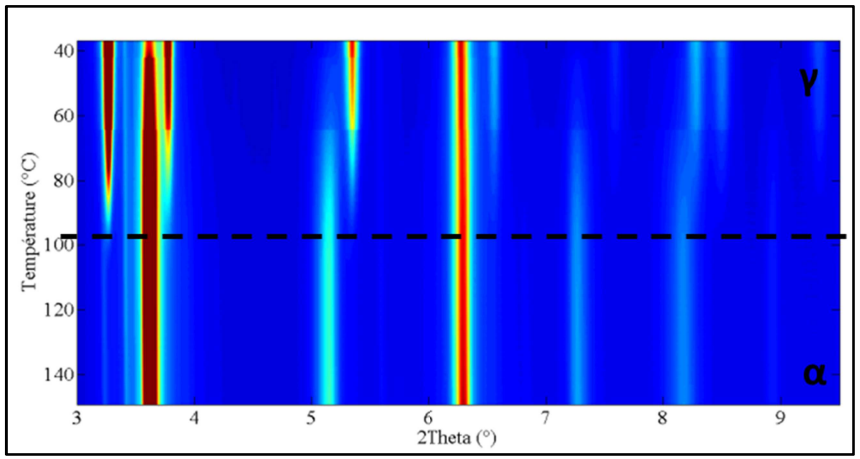
On notera néanmoins qu'il est très difficile de relier des informations issues d'observations dynamiques hors équilibre avec des mesures obtenues à l'équilibre (isothermes P-C-T). On rappellera la forte hystérèse et la pente des plateaux observés, ainsi que les valeurs très proches des chaleurs de réaction obtenues à la désorption et consignées dans le tableau 5. De plus les différences entre les températures de formation ne sont pas très importantes et ne peuvent pas être considérées comme représentatives, un effet cinétique peut en être la cause.



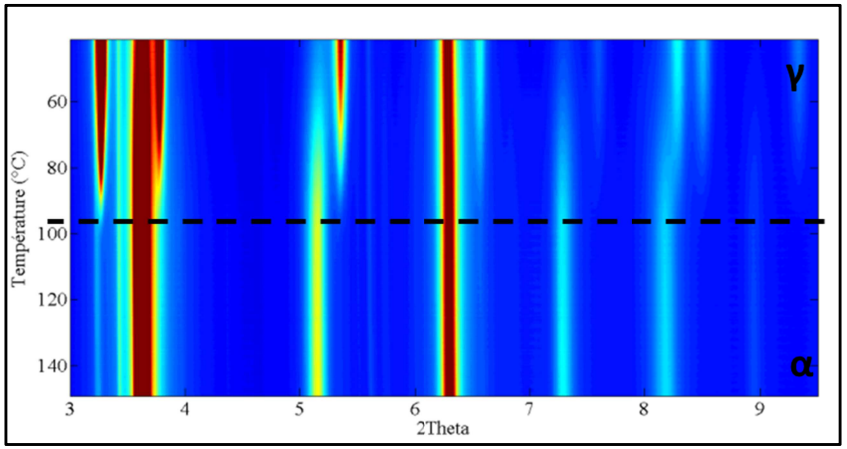
a. B.C.C. 1



b. B.C.C. 2



c. B.C.C. 3



d. B.C.C. 4

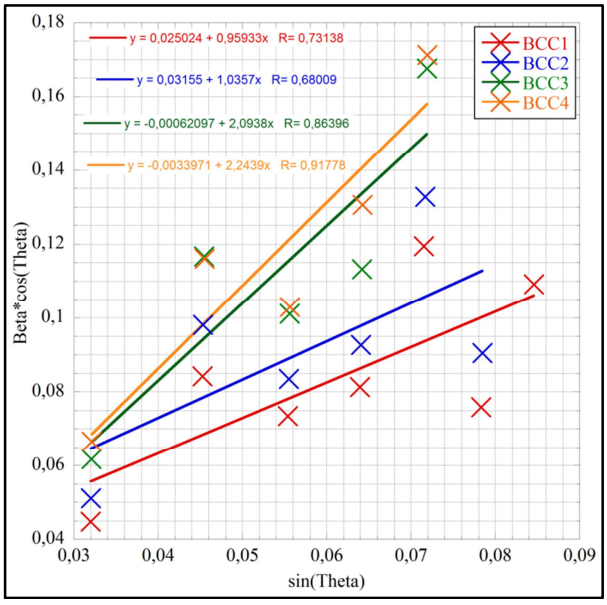
Figure 13: Evolution de la structure cristalline de chacun des échantillons en fonction de la température lors de la phase d'absorption de l'hydrogène.

3.2.3.2. Evolution des microdéformations et des contraintes cristallines au cours de la transformation

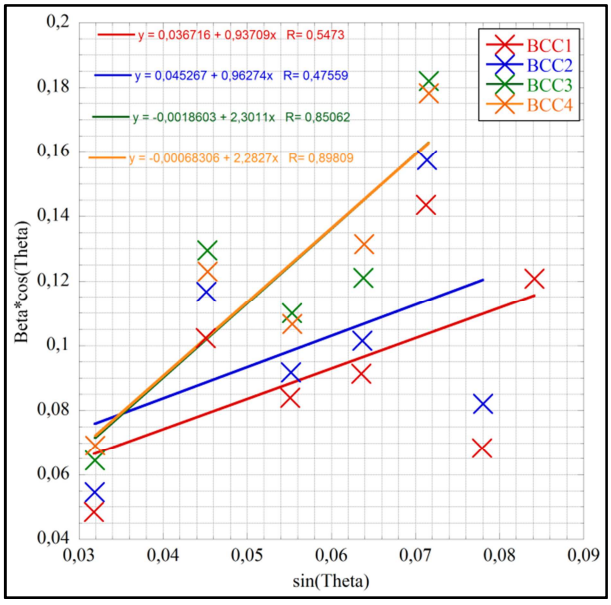
L'analyse du profil de raie en appliquant la méthode de Williamson et Hall permet d'appréhender la valeur des microdéformations dans la phase initiale « b.c.c. » à différentes températures, c'est à dire au cours de la réaction de formation de l'hydrure. La figure 15 représente les tracés de Hall-Williamson réalisés pour les 4 échantillons mais à des températures différentes et ceci dans le but de confronter les phénomènes de pente au taux de microcontraintes résiduelles dans les échantillons. Le niveau de contraintes résiduelles est plus élevé pour les échantillons les plus alliés (B.C.C.3 et B.C.C.4) que pour les échantillons faiblement alliés (B.C.C.1 et B.C.C.2).

Au voisinage de la transition α→β de l'échantillon on constate une augmentation de la valeur des microcontraintes que nous attribuons à la forte distorsion de la maille cubique centrée au moment du changement de phase. Ainsi, contrairement à ce qui est observé dans d'autres hydrures intermétalliques qui conservent leur structure cristalline à l'hydrogénation, la déformation n'engendre pas une relaxation des microcontraintes.

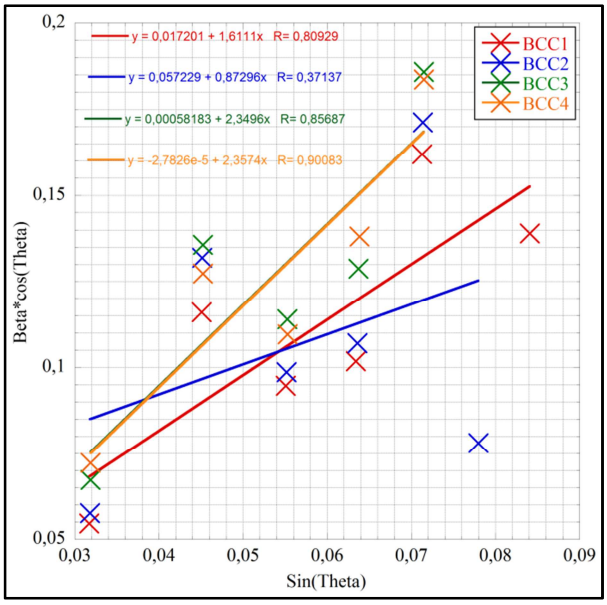
Cette augmentation relative est en bon accord avec les courbes P-C-T qui présentent des facteurs de pentes plus élevés pour les échantillons plus fortement alliés B.C.C.3 et B.C.C.4. Les microcontraintes peuvent en effet être reliées à un gradient de concentration induite par un gradient thermique lors de la solidification.



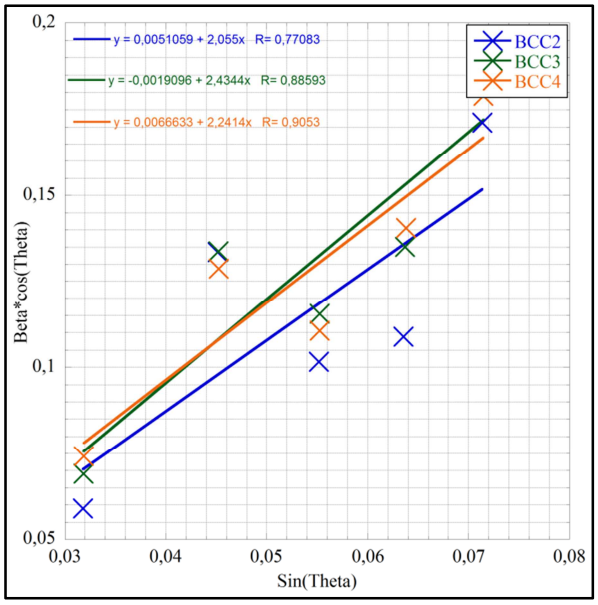
a. 400°C



b. 200°C



c. 100°C



d. 80°C

Figure 15: Tracés de Hall-Williamson à différentes températures pour les quatre échantillons.

Conclusion

L'évolution structurale d'alliages de type « b.c.c. » a été étudiée in-situ sous faisceau synchrotron et a été corrélée aux mesures d'équilibre thermodynamique. Les effets d'une substitution de l'alliage par du titane et du chrome sur la stabilité du monohydrure et du dihydrure ont été appréhendés. Il est intéressant de rappeler que dans le cadre du projet, le but recherché était un rapprochement des plateaux d'équilibre du monohydrure et du dihydrure par déstabilisation d'une phase et stabilisation réciproque de l'autre. Les travaux de Yukawa ont montré que ce cas de figure était possible ([YUK02, YUK03]). Ceci pouvait éventuellement conduire à une augmentation de la capacité réversible dans le cadre du cahier des charges du projet.
Cependant les différentes formes quadratiques n'ont pas être observés car les rayons X ne donnent pas d'information sur les positions de l'hydrogène dans la maille métallique. Il faut s'orienter vers la diffusion des neutrons.
En ce qui concerne le projet HyCAN, ces compositions n'ont pas été jugées satisfaisantes tant au niveau de l'équilibre thermodynamique que de la capacité en hydrogène et de son évolution au cours du cyclage. Les pressions d'équilibre ont été jugées trop faibles ce qui entraine des températures d'utilisation plus élevées que celles recherchées pour le projet. Ces compositions peuvent néanmoins être adapté à un stockage avec récupération de la chaleur d'une pile à combustible et offre un aspect sécuritaire car l'hydrure est stable à température ambiante et est en outre très peu pyrophorique.

Références:

[CHA05] J. Charbonnier, Thèse intitulée: « Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène», Grenoble, France, 2005.
[FLA80] T. B. Flanagan, B. S. Bowerman and G. F. Biehl, Scripta Metallic Material., Vol. 14, p.443, 1980.
[FUK91] Fukai, Y., "From metal hydrides to the metal-hydrogen system", Journal of the Less Common Metals, 172-174: p. 8-19, 1991.
[SCH63] N. A. Scholtus, W. K. Hall, J. Them. Phys.Vol. 39, p.868, 1963.
[MAT11] H. Matsuba, E. Yagi, C. Sugi, Y. Okada, K. Hirabayashi, T. Iida, S. Koike, Hayashi, N. Higami, Y. Murakami, "Site Occupancies of Hydrogen in Nb Alloyed with Oversized Ta Atoms or Undersized Mo Atoms", Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 80, p. , 2011.
[POH13] C. Pohlmann, L. Röntzsch, F. Heubner, T. Weißgärber, B. Kieback, "Solid-state hydrogen storage in Hydralloy-graphite composites", Journal of Power Sources, Vol.231, p.97-105, 2013.
[SCH63] N. A. Scholtus, W. K. Hall, J. them. Phys., Vol.39, p.868, 1963.
[YUK02_1] H. Yukawa M. Takagi, A. Teshima, S. Ito, M. Morinaga, Journal of Alloys and Compounds 337, p.264 -268, 2002
[YUK02_2] Yukawa H., "Alloying effects on the stability of vanadium hydrides", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 330–332, p. 105–109, 2002.
[YUK03] Yukawa H., "Compositional dependence of hydriding properties of vanadium alloys at low hydrogen pressures", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 356–357, p. 45–49, 2003.

Chapitre 5

4. Elaboration et étude de composites de type « B.C.C. » à base de Vanadium avec une phase activante de type « Laves » pour le stockage mobile de l'hydrogène.

4.1. Introduction.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude des effets du développement d'une microstructure composite composée d'une phase majoritaire « b.c.c. » stockant en grand quantité l'hydrogène et d'une deuxième phase choisie pour sa grande réactivité avec l'hydrogène permettant ainsi une activation rapide. L'étude du système Ti-V-Cr nous ayant orienté vers des composés hautement alliés en vanadium, il a été choisi de travailler à partir de l'élément pur. Le vanadium soumis à une pression normale d'hydrogène réagit spontanément à température ambiante. Cependant son activation au cours du premier cycle d'hydruration se révèle être particulièrement difficile et longue. Il faut souvent appliquer plusieurs cycles thermiques 20-400°C avant de pouvoir exploiter sa pleine capacité. D'autre part, les caractéristiques thermodynamiques du vanadium (cf §3.1.1) ne permettent pas une utilisation à température ambiante ou à plus basses températures.

4.2. Choix des phases activantes.

4.2.1. Co-fusion avec une phase orthorhombique Zr_7Ni_{10}.

Le choix de cette phase avait déjà fait l'objet d'études au sein de l'équipe [CHA05], le but étant d'arriver à comprendre et identifier les phases intergranulaires formées lors de la co-fusion/solidification d'un mélange Ti-V-Cr + Zr_7Ni_{10}. J. Charbonnier avait conclu que la méthode rendait plus facile l'activation des composés de type Ti-V-Cr.
De manière à réaliser une microstructure composite, la phase Zr_7Ni_{10} est synthétisée indépendamment puis co-fondue avec un alliage Ti-V-Cr. La phase Zr_7Ni_{10} de structure orthorhombique Aba2 est formée facilement par fusion. Cette structure a été indexée et étudiée pour ses propriétés d'hydrogénation par J-M Joubert ([JOU95_1]). Sa structure, comprend 10 positions atomiques différentes. Les paramètres de mailles avaient été affinés comme étant :
a=9.1970 Å, b=9.1620 Å, c=12.3545 Å ([CHA05])

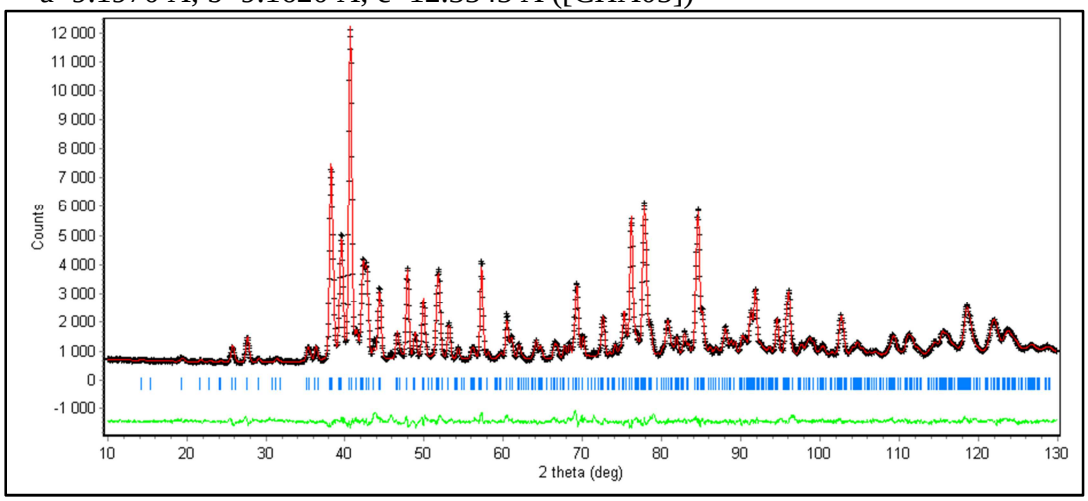


Figure 1: Diffractogramme neutronique du composé Zr_7Ni_{10}. [CHA05]

Après co-fusion, J. Charbonnier avait obtenu une microstructure composite, ayant pour phase majoritaire une solution solide corps centrée avec en position intergranulaire des phases riches en Zirconium et Nickel. La figure 2 présente un exemple de microstructure de solidification. Un

aspect de la problématique est d'identifier ces phases très mal cristallisées et très diluées car présentes en faible quantité (4% massique).

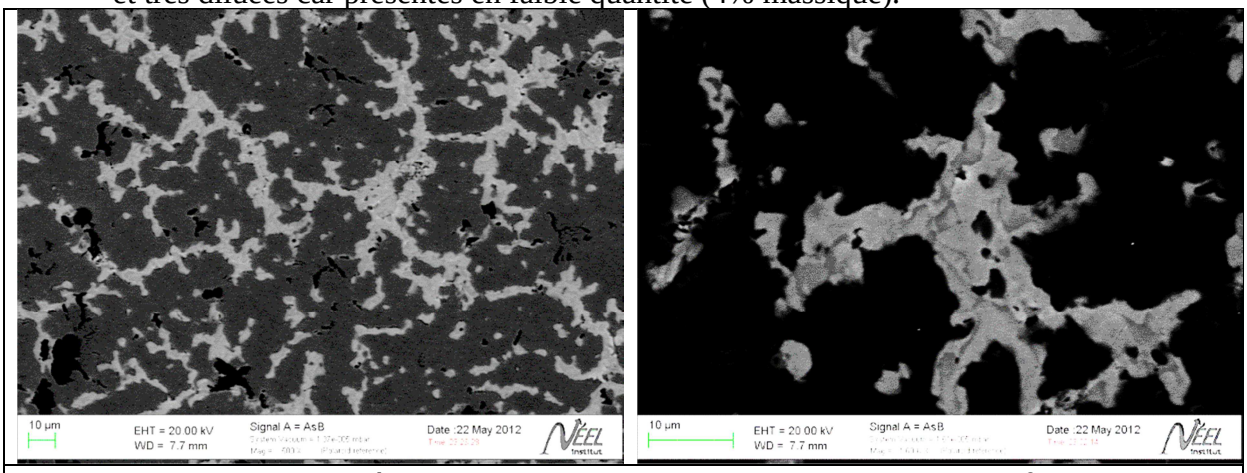
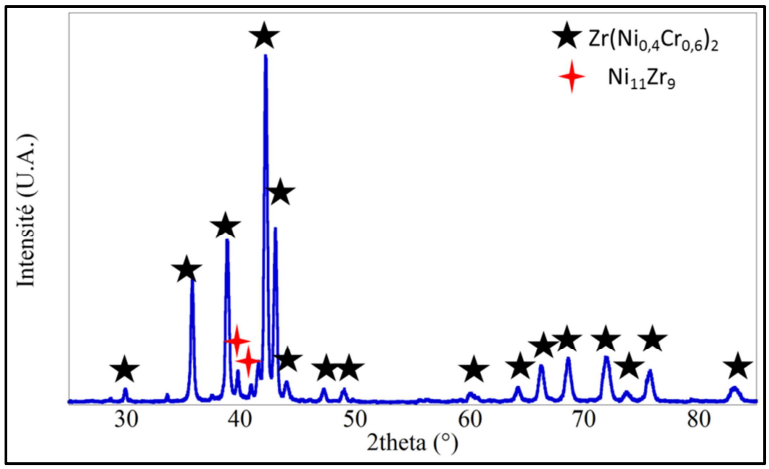


Figure 2: Image en électrons secondaires d'un alliage obtenu par co-fusion de $Ti_{0.3}V_{0.25}Cr_{0.45}$ avec 8% massique de Zr_7Ni_{10}

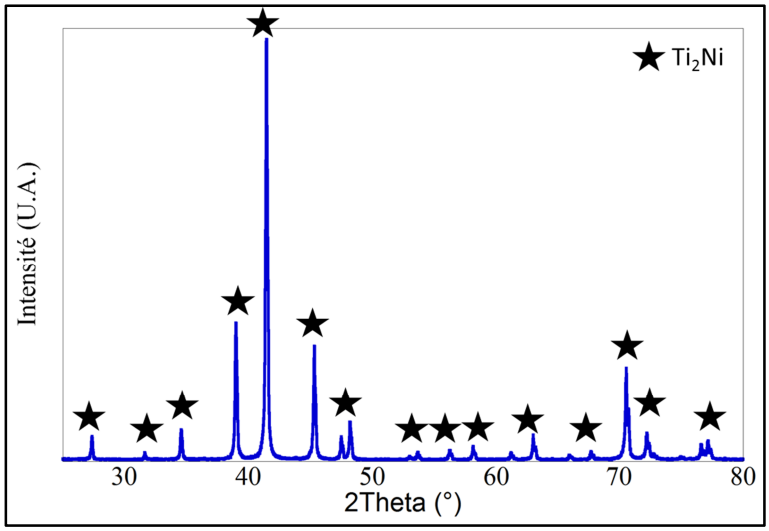
J. Charbonnier avait pu identifier deux phases Ti_2Ni et $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. Nous verrons dans la partie suivante laquelle des deux phases est la plus prometteuse pour permettre une activation rapide de composés fortement alliés en vanadium.

4.2.2. Vers d'autres structure la phase « Laves » : $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ (C14 type : $MgZn_2$) ou Ti_2Ni (C15 type $MgCu_2$).

Afin de valider certains aspects des travaux de J. Charbonnier, nous avons synthétisé deux alliages dont les compositions nominales correspondent à celles des phases intergranulaires précédemment citées et testé leurs propriétés de sorption vis-à-vis de l'hydrogène.



a. *Diagramme de diffraction X d'un alliage de composition nominale $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.*



b. Diagramme de diffraction X d'un alliage de composition nominale Ti_2Ni.

Figure 3: Diagrammes de diffraction des composés $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ et Ti_2Ni.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. 3) ont révélé qu'après synthèse en four HF, les deux phases visées ont été correctement synthétisées. On notera néanmoins que la composition $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ est composée de deux phases (Fig 3.a). La principal phase est une structure de type C14 correspondant à la phase $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. La phase secondaire est une structure quadratique proche de la phase Zr_9Ni_{11}. Ces observations sont cohérentes avec celles de J.M. Joubert qui même après un recuit de 1 mois à 1000°C n'obtient pas un composé monophasique ([JOU96]).
Les mesures de cinétique d'hydruration réalisées sur ces deux composés nous ont permis de conclure que la phase $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ est la phase qui présente le plus d'affinité avec l'hydrogène. La cinétique d'hydruration de cette phase est très rapide ainsi on peut voir sur la figure 4. Cette cinétique correspond à la première hydruration du composé et est réalisée sous 2 MPa d'hydrogène. Par contre que la quantité d'hydrogène dégagée à la désorption est beaucoup moins importante que la quantité absorbée. Ceci traduit le fait que dans ces conditions de pression et de température, l'hydrogène reste en solution solide dans la phase $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$. Le composé Ti_2Ni n'a pas absorbé spontanément l'hydrogène au cours de ces essais.

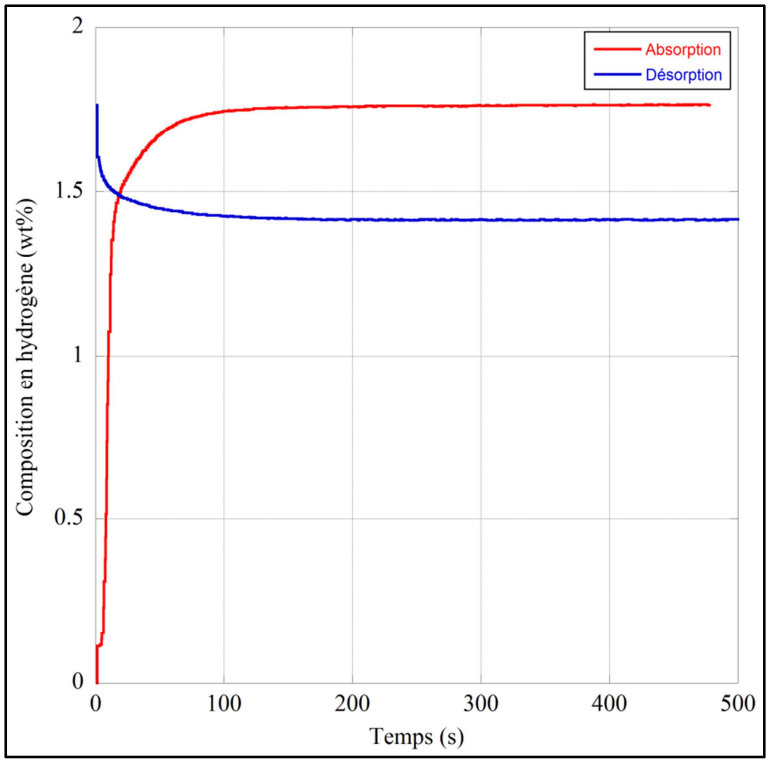


Figure 4: Cinétique d'activation $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$ à 25°C et 2 MPa.

La figure 5 représente les diagrammes de diffraction des rayons X du composé $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ avant et après hydruration. On voit nettement que la structure hexagonale est conservée lors de l'hydruration mais que nous avons un déplacement de l'ensemble des pics vers les bas angles qui traduit une dilatation importante de la maille cristalline, du fait de l'insertion d'hydrogène dans le reseau cristallographique du $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$.

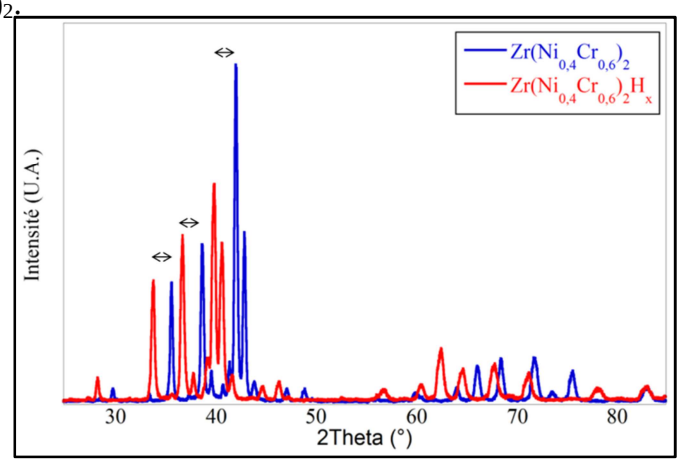


Figure 5 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$ avant et après hydruration

Les paramètres de mailles de ces deux phases ont été affinés à l'aide du logiciel Fullprof. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous. L'échantillon de composition $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2H_{3.31}$ correspond à la phase référencée dans la base de données de l'ICSD et reporté par J.M. Joubert ([JOU95_2]). On voit que les paramètres de mailles déterminés sont en bon accord avec les données de la littérature. La différence observée après

hydruration est due au fait qu'une partie de l'hydrure est réversible dans les conditions ambiantes (Fig.4). De plus cette phase subit une expansion importante au cours de l'hydruration 22,5% par rapport au volume de la maille initiale ce qui peut induire des contraintes importantes au sein de la phase majoritaire.

Echantillon	a=b (Å)	c (Å)	Volume (Å^3)	Expansion volumique par rapport à l'alliage initial
$Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$	5,022(0)	8,222(5)	179,60	-
$Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2H_x$	5,285(7)	8,646(4)	209,21	17%
$Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2H_{3.31}$ (ICSD 01-083-0121 [JOU95_2])	5.36	8,79	219,35	22,5%

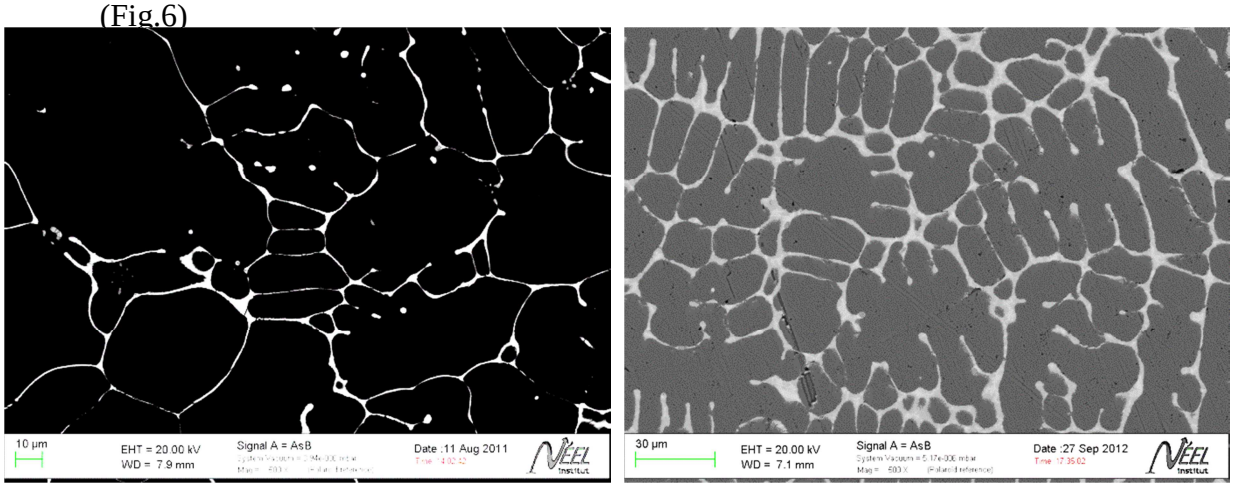
Tableau 1: Affinement du paramètre de maille de la phase $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$ avant et après hydruration.

Après cette étude, il a été décidé de réaliser les co-fusions avec deux additifs, Zr_7Ni_{10} et $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$. Cette dernière phase est riche en chrome qui présente une bonne affinité avec le vanadium, on peut donc anticiper une diffusion de cet élément dans la phase « b.c.c. ». Cet effet sera discuté et quantifié au cours des mesures d'équilibre thermodynamique.

4.3. Etude microstructurale des composites.

4.3.1. Les composites V+X wt% Zr_7Ni_{10}.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la co-fusion du composé Zr_7Ni_{10} avec le vanadium. La figure ci-dessous présente la morphologie de la microstructure composite. La taille des pseudo-cellules semble être corrélée avec la proportion de phase activante introduite initialement (Fig.6)



a. V+4wt% Zr_7Ni_{10} *b. V+4wt% Zr_7Ni_{10}*

Figure 6: Microstructures de solidification des alliages composites obtenus par co-fusion avec Zr_7Ni_{10}.

On observe une bonne répartition de la phase intergranulaire autour de la phase « b.c.c. » formant ainsi des pseudo-cellules. La morphologie de croissance semble déjà bien différente de ce qui a pu être observé sur des

alliages Ti-V-Cr, le Zr_7Ni_{10} présentant certainement une moins bonne affinité avec le vanadium qu'avec le Titane ou le Chrome.

Une étude de la composition de la phase intergranulaire sur l'échantillon co-fondu avec 8 % massique de Zr_7Ni_{10} a permis de mettre en évidence la précipitation de deux phases. La première semble très proche de la composition ZrNiV dont l'existence est reportée par V.V. Petkov ([PET72]) et la seconde de Zr_2Ni. On constate également une diffusion du Nickel dans la matrice.

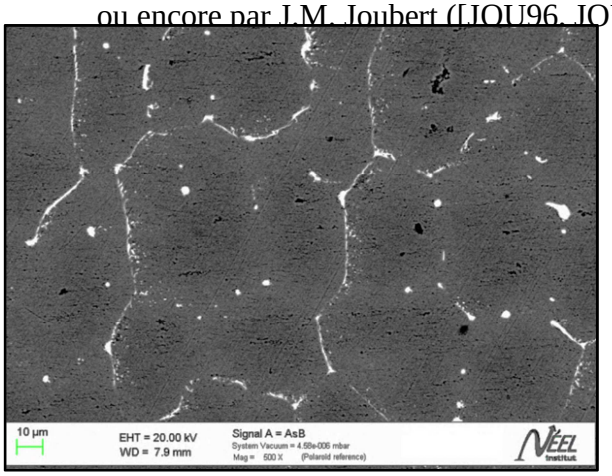
% Atomique	V	Zr	Ni
Matrice « b.c.c. »	97,41	0,63	2,03
Phase intergranulaire 1	40,09	27,03	32,88
Phase intergranulaire 2	8,19	62,09	29,72

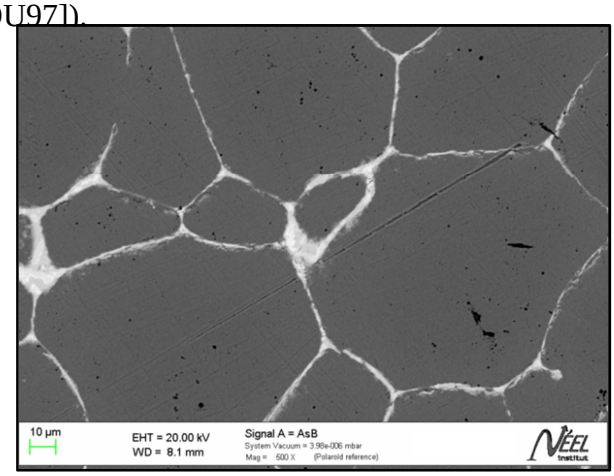
Tableau 2: Analyse EDX de l'échantillon co-fondu avec 8% massique de Zr_7Ni_{10}.

La diffraction des rayons X réalisée sur ces composés ne nous a pas permis d'identifier les phases intergranulaires et de vérifier si les hypothèses faites précédemment sur les phases intergranulaires pouvaient être validées. Néanmoins le paramètre de maille de la phase b.c.c. majoritaire a été déterminé pour les deux co-fusions. On trouve des paramètres de mailles de 3.029 et 3,030 Å pour les échantillons co-fondus respectivement avec 4 et 8 % massique de Zr_7Ni_{10}. Il semble qu'aucun élément ne diffuse dans la solution solide « b.c.c. ».

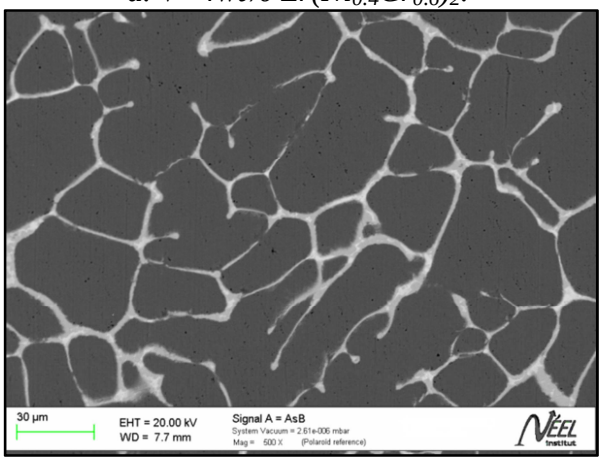
4.3.2. Les composites de type V+ X wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

Tout d'abord, les micrographies nous permettent de constater que nous avons bien réussi à développer une phase intergranulaire dans chacun des échantillons. Cette phase intergranulaire permet de former des pseudos cellules de phase « b.c.c ». Ces pseudo-cellules sont plus ou moins grandes suivant le taux de phase $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$ introduit initialement. Globalement, on constate que la taille diminue avec le taux d'additif. Cette microstructure peut favoriser une activation rapide et améliorer les cinétiques d'hydruration par une augmentation de la surface spécifique des grains de poudre après décrépitation. Cela a déjà été montré par E. Akiba et H. Iba ([AKI98, IBA95]) sur des composites « b.c.c » + phases Laves ou encore par J.M. Joubert ([JOU96, JOU97]).

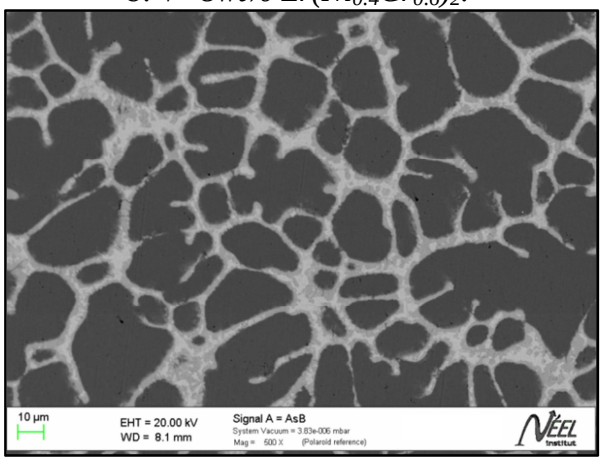




a. V+4wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.



b. V+8wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.



c. V+16wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

d. V+32wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

Figure 7: Microstructure de solidification des alliages co-fondus avec $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

Les résultats de l'analyse EDX sont présentés dans le tableau 4. On constate que le chrome migre dans la phase « B.C.C. ». Ce phénomène n'est pas rédhibitoire, car la variation induite de la composition de la phase majoritaire va « dans le bon sens » dans la mesure où elle tend à déstabiliser l'hydrure. En effet, Lynch a réalisé une étude plus complète sur la relation entre la composition et la thermodynamique de la réaction avec l'hydrogène dans le binaire V-Cr. Il a observé une forte déstabilisation du vanadium par alliage avec le chrome [LYN78]. Ses résultats ont été précédemment interprétés (voir chapitre 4).

De plus, il a été montré récemment que le chrome introduit en faible quantité dans une solution solide « b.c.c. » diminue la mobilité de l'hydrogène par contraction de la maille ([ASA12]). Les atomes d'hydrogène ne peuvent plus occuper aussi facilement les sites octaédriques et l'hydrure est ainsi déstabilisé. Si l'on conserve de faible taux d'éléments d'addition, on va pouvoir conserver des capacités importantes sur un grand nombre de cycles.

Rappelons cependant les précautions à prendre avec les résultats d'analyse EDX forcément enttachés d'incertitude dans le cas d'une analyse de la composition pour des éléments dont le numéro atomique est proche (chevauchement des raies d'émission). De plus, à la différence du zirconium présent en faible quantité dans la matrice, le nickel pourtant facilement dosable est présent dans des moindres proportions.

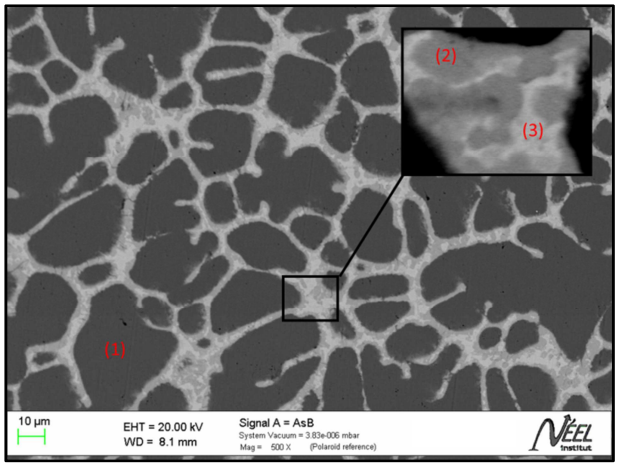


Figure 8: Microstructure de cristallisation de l'alliage contenant 32 % massique de $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

Etant donné que nous avons réalisé des alliages co-fondus avec de grandes quantités de Zr $(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$, il devient facile de déterminer les compositions des phases intergranulaires formées. On a ainsi révélé l'existence d'une phase ayant une formule proche de $ZrV_{1.4}Ni0_{.6}$ (Phase intergranulaire 1) non recensée dans la littérature mais pouvant se rapprocher de la phase Laves ZrNiV reporté par Petkov (Type C14 : a=5,04Å, b=5,04Å et c=8,22Å avec α=β=90° et γ=120°) [PET72].
La seconde phase est une phase ZrNi (a=3,268Å, b=9,937 Å et c=4,101 Å avec α=β=γ=90°)[KIR62]. Elle est notée « Phase intergranulaire 2 ». La figure 9 présente l'affinement de la structure de l'échantillon contenant 32 % massique de $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$. On trouve des paramètres très proches de ceux de la référence pour la phase ZrNi avec a=3,2767Å, b=9,9436 Å et c=4,1010 Å. Pour la phase proche de la structure de ZrNiV, on trouve a=b=5,159Å et c=8,415 Å. Ceci traduit correctement l'occupation des sites du Nickel par des atomes de vanadium qui ont un rayon atomique plus important.

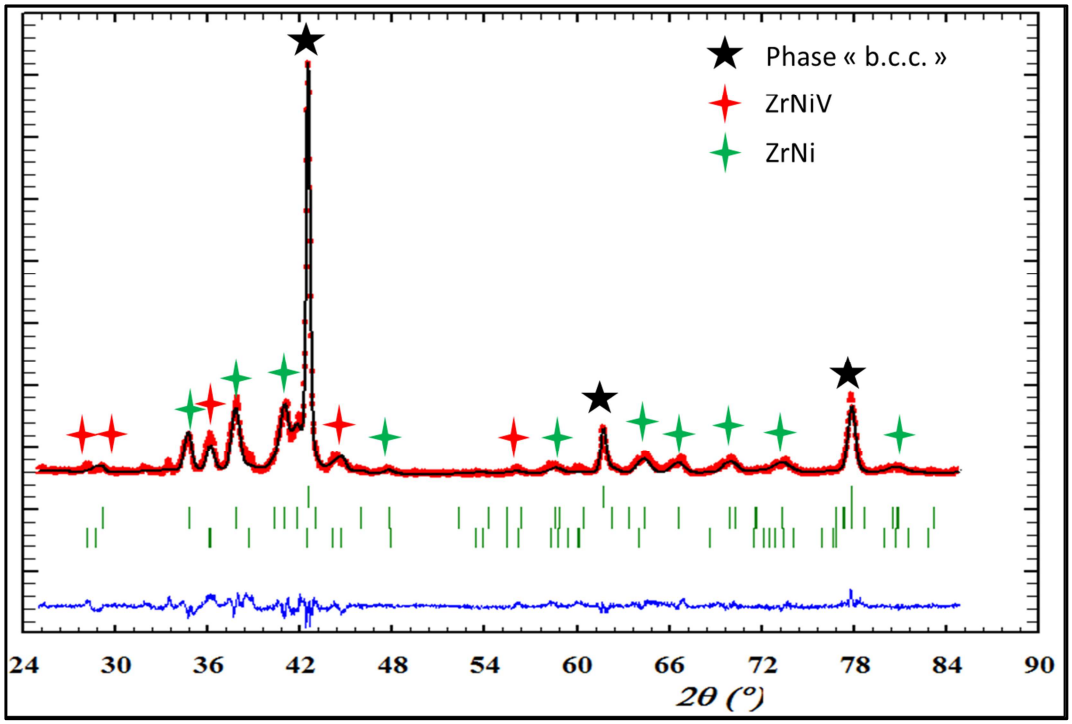


Figure 9: Affinement de la structure du composé contenant 32 % massique de $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

La quantification de la concentration massique de la phase intergranulaire est très importante afin d'expliquer d'éventuelles pertes de capacité du matériau (capacité théorique 1.9wt%). Ces pertes pouvent être dues à une attractivité moindre du site d'insertion pour l'hydrogène liée à une trop forte concentration en chrome (effet de taille et chimique), ou bien à une trop forte proportion de phase intergranulaire qui diminue de ce fait la capacité massique compte tenu de leur faible capacité de stockage réversible. La quantification de la proportion de phase intergranulaire est réalisée directement sur cliché de microscopie électronique à balayage à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image. En réalisant l'opération sur plusieurs clichés pris à différents endroits dans l'échantillon et il est possible d'obtenir une moyenne globale. On constate sur le tableau 3 que la proportion de phase intergranulaire augmente de façon importante avec le taux de $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

	Fraction volumique de phase intergranulaire
V+4wt%ZrNiCr	3,86(±1)
V+8wt%ZrNiCr	6,06(±1)
V+10wt%ZrNiCr	9,11(±1)
V+16wt%ZrNiCr	10,75(±1)
V+32wt%ZrNiCr	51,27(±1)

Tableau 3: Fraction volumique de la phase intergranulaire en fonction de l'alliage.

Echantillon	Phase	Composition				Paramètre de maille (Å)
		V (at%)	Cr (at%)	Ni (at%)	Zr (at%)	
V+4wt% Zr(NiCr)2	(1) Phase "b.c.c"	95,85 (±0,77)	2 (±0,25)	1,84 (±0,34)	0,9 (±0,3)	3,024(8)
V+8wt% Zr(NiCr)2	(1) Phase "b.c.c"	94,57 (±0,32)	2,49 (±0,2)	1,29 (±0,12)	1,64 (±0,21)	3,021(2)
	(2) Phase Intergranulaire 1	43,13 (±2)	1,02 (±0,5)	17,85 (±0,9)	38,0 (±2,1)	-
	(3) Phase Intergranulaire 2	5,12 (±0,82)	0,78 (±0,25)	45,3 (±3,1)	48,8 (±2,2)	-
V+10wt% Zr(NiCr)2	(1)Phase "b.c.c"	95,50 (±0,28)	3,10 (±0,14)	0,87 (±0,12)	0,53 (±0,07)	3,017(9)
	(2)Phase Intergranulaire 1	44,23 (±2,31)	1,02 (±0,05)	16,85 (±0,74)	37,90 (±2,61)	-
V+16wt% Zr(NiCr)2	(1)Phase "b.c.c"	93,07 (±0,29)	4,89 (±0,16)	1,47 (±0,2)	0,57 (±0,2)	3,013(1)
	(2)Phase Intergranulaire 1	45,36 (±3,22)	3,08 (±0,25)	15,74 (±1,39)	35,82 (±2,33)	-
	(3) Phase Intergranulaire 2	7,08 (±0,92)	0,76 (±0,31)	41,32 (±3,69)	50,84 (±3,02)	-
V+32wt% Zr(NiCr)2	(1)Phase "b.c.c"	87,31 (±0,1)	10,59 (±0,08)	1,76 (±0,07)	0,35 (±0,02)	3,001(7)
	(2)Phase Intergranulaire 1	37,70 (±1,81)	4,85 (±0,26)	20,61 (±0,85)	36,83 (±1,37)	-
	(3) Phase Intergranulaire 2	12,65 (±2,23)	1,66 (±0,25)	35,58 (±2,11)	50,11 (±1,09)	-

Tableau 4: Analyses de composition et structurale des différentes phases présentent dans les composites.

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases secondaires mais aussi de déterminer la valeur du paramètre de maille « b.c.c. » en fonction du taux de phase $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$ incorporée dans le mélange (Tableau 4).

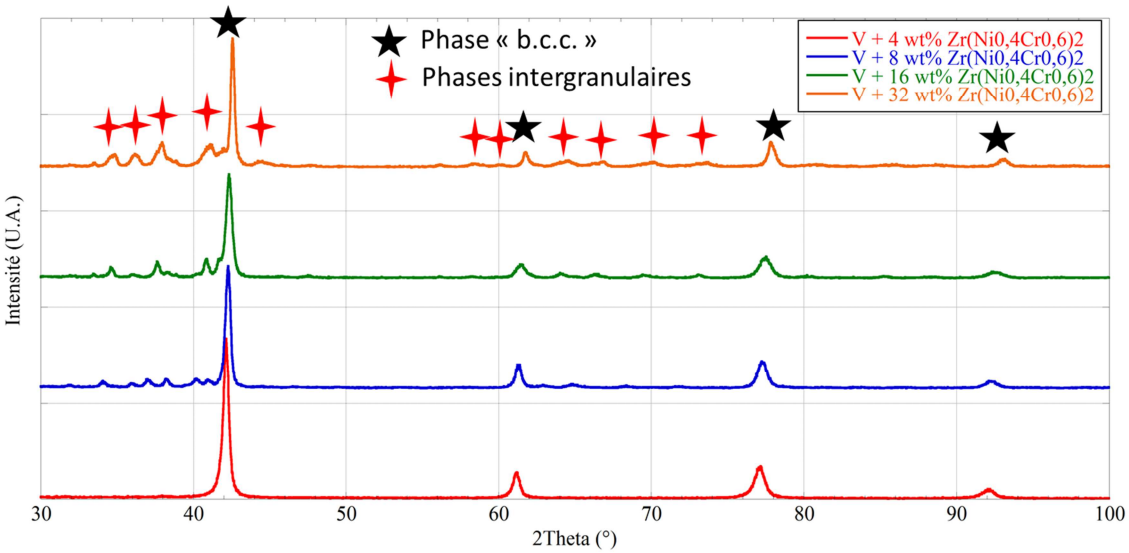
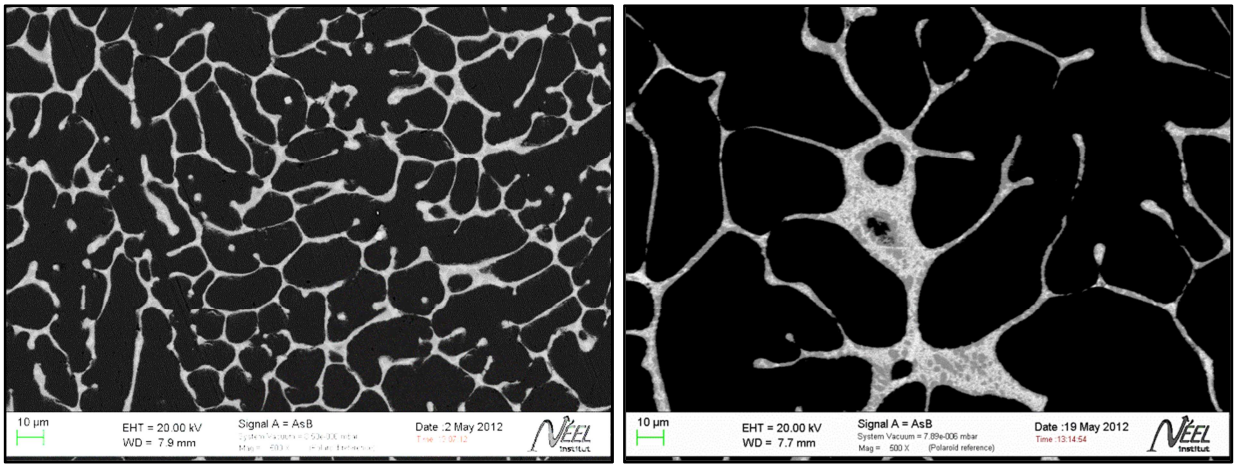


Figure 10 : Diagramme de diffraction des rayons X après co-fusion.

L'affinement du paramètre de maille permet de constater qu'il décroit lorsque la quantité de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ augmente ce qui traduit l'alliage avec des éléments ayant un rayon atomique inférieur au vanadium. Ceci permet de supposer que le chrome diffuse préférentiellement dans la matrice « b.c.c. ». Cette hypothèse est confortée par l'analyse chimique reportée dans le tableau 4.

4.3.3. Etude de la morphologie microstructurale en relation avec la vitesse de solidification.

Avant d'optimiser la capacité de stockage du matériau, il est judicieux de comparer deux lingots n'ayant pas subi le même refroidissement post-fusion. Ceci permet d'observer l'évolution structurale des phases intergranulaires ainsi que leur répartition dans le composite formé. Il a donc été réalisé 2 fusions avec des vitesses de refroidissement différentes. La composition a été fixée à 20% massique de phase activante. Le premier (Lingot 1) a été refroidi de la même façon que les premiers lingots c'est-à-dire en coupant instantanément l'alimentation du four H.F. (refroidissement rapide). Le second lingot (Lingot 2) est refroidi lentement en réduisant progressivement l'alimentation de la bobine du four HF. L'installation utilisée ne disposant pas de pyromètre, il ne nous a pas été possible de quantifier ou d'enregistrer la vitesse de refroidissement.



a. Microstructure après refroidissement rapide (Lingot 1). *b. Microstructure après un refroidissement lent (Lingot 2).*

Figure 11 : Microstructure de deux lingots de même composition V+20wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$.

On constate sur la figure 11 que la phase « b.c.c. » et les phases intergranulaires croissent de façon plus importante dans le cas d'un refroidissement lent ce qui entraine une taille de pseudo-cellules de phase « b.c.c.» beaucoup plus importante. Dans la phase intergrannulaire, la phase la plus lourde (blanche) est présente en plus grande proportion.

		Composition				Paramètre de maille (Å)	Proportion volumique (%)
		Vanadium (at%)	chrome (at%)	nickel (at%)	zirconium (at%)		
V+20wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ Lingot 1	Phase "b.c.c"	91,09 (±0,53)	4,98 (±0,11)	3,1 (±0,17)	0,84 (±0,08)	3,010(2)	84,4 (±1)
	Phase intergranulaire grise	36,54 (±3,69)	1,62 (±0,18)	28,26 (±1,82)	33,48 (±2,45)	-	15,6 (±1)
	Phase intergranulaire blanche	6,5 (±2,50)	0,75 (±0,2)	38,45 (±8,34)	54,30 (±12,18)	-	
V+20wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ Lingot 2	Phase "b.c.c"	92,06 (±0,27)	5,22 (±0,13)	2,27 (±0,17)	0,44 (±0,04)	3,009(8)	89,1 (±1)
	Phase intergranulaire grise	38,64 (±3.92)	1,78 (±0.24)	28,26 (±1.82)	31,32 (±2,39)	-	10,9 (±1)
	Phase intergranulaire blanche	7 (±3,63)	0,42 (±0,16)	34,89 (±10,70)	57,70 (±11,38)	-	

Tableau 5 : Analyse EDX des différentes phases présentent dans des composites ayant deux vitesses de refroidissement différentes.

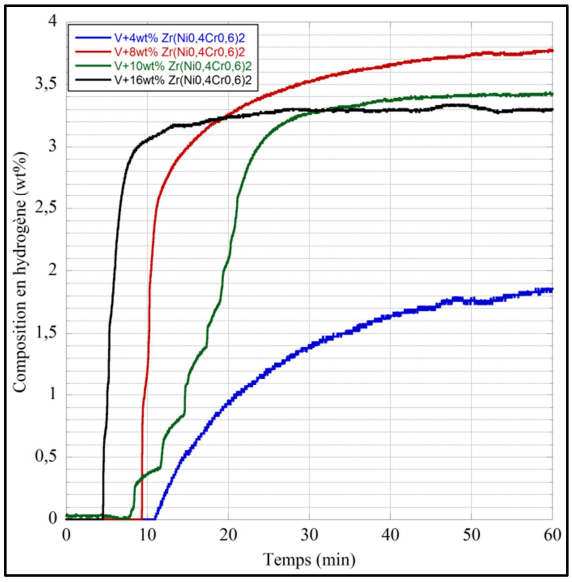
Le tableau 5 rassemble les mesures réalisées sur les phases intergranulaires. La composition de la phase « b.c.c.» s'est révélée identique dans les deux cas. Les paramètres de maille des deux échantillons témoignent également du bon accord.

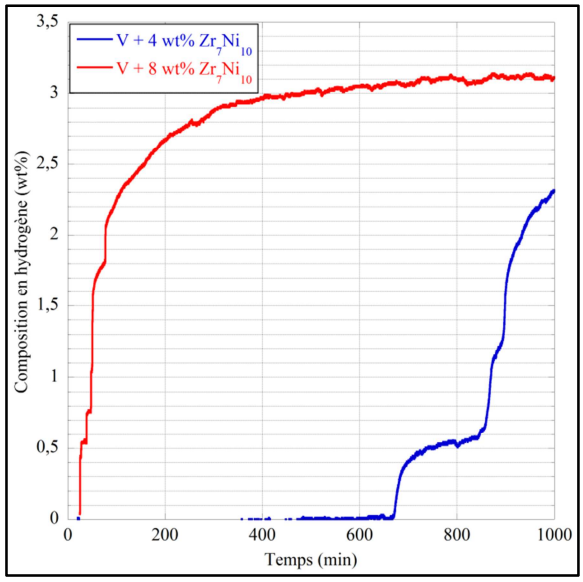
Les phases intergranulaires des deux lingots présentent également des compositions similaires. Ces compositions sont tout à fait comparables à celles déjà déterminées sur les échantillons précédents. La proportion volumique de phase minoritaire a été déterminée dans les deux cas de refroidissement. Dans le cas du refroidissement rapide (Lingot 1), la croissance de la phase majoritaire ne se fait pas « au détriment » des autres phases (interdiffusion). On mesure un taux plus important (15,6% en volume) alors que pour le refroidissement lent (10,9 % en volume).
Nous discernons ainsi les paramètres pertinents pour l'élaboration de ce type de matériau. Il est important de maintenir une vitesse de solidification suffisamment rapide lors de l'élaboration pour limiter le développement. Des pseudo-cellules de phase « b.c.c. » dont la croissance peut diminuer les cinétiques d'hydruration, le rapport surface/volume étant plus important dans le cas de petits grains. Cela n'est pas rédhibitoire pour les applications envisagées car les temps de chargement des réservoirs de stockage d'hydrogène par voie solide sont dans la plupart du temps limités par les échanges thermiques.

4.4. Etude des propriétés thermodynamiques et cinétiques.

4.4.1. Activation des composés co-fondus avec $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ ou Zr_7Ni_{10}.

L'inconvénient majeur des alliages fortement alliés en vanadium réside dans leur difficulté d'activation lors des premiers cycles d'hydruration. Les premières hydruration peuvent demander plusieurs heures et dépendent des conditions d'élaboration des alliages : taille, forme et surtout de l'état de surface. Du fait de la grande résistance mécanique du vanadium, il est difficile à réduire sous forme de poudre avant de procéder à l'hydruration.
Il est plus commode d'activer le matériau en le chauffant à une température proche de 400°C sous vide et d'appliquer par la suite une pression d'hydrogène supérieure à 2MPa. Cette méthode est handicapante car elle est énergivore et oblige la conception d'un matériel adapté à ces températures et pressions.
L'élaboration d'une microstructure composite combine deux avantages. Le premier est un durcissement structural lié à la précipitation de phases intergranulaires. Il rend le matériau plus fragile.
Dans un second temps, les phases activantes sont également plus réactives vis-à-vis de l'hydrogène. Elles permettent la diffusion de l'hydrogène à travers le métal et lors de la réaction leur réseau cristallin se dilate et met sous contrainte la maille « b.c.c. ». Le composite se fragmente alors en particules plus fines et favorise des vitesses de réaction plus rapides.





a. Vanadium + x wt% $Zr(Ni_{0.4}Cr_{0.6})_2$ *b. Vanadium + xwt % Zr_7Ni_{10}*

Figure 12: Cinétique de première hydruration réalisée à 20°C sous 4MPa d'hydrogène sur des composés obtenus par cofusion avec deux additifs et selon différentes proportions.

La figure 12.a présente les courbes d'activation de quatre échantillons de vanadium préparés avec respectivement 4, 8, 10 et 16 % massiques de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante et sous 4MPa d'hydrogène. On constate une diminution du temps « d'incubation » avant le début de réaction corrélée avec l'augmentation de la proportion de phase activante ce qui tend à confirmer l'effet bénéfique de la microstructure 3D sur la réactivité des composés vis-à-vis de l'hydrogène ([IBA95, AKI98]). On constate également une augmentation de la vitesse de réaction très marquée entre l'échantillon à 4 % massique et ceux contenant plus de 8 %. Cet échantillon n'atteint pas la capacité maximale théorique (3,8 wt%) après une heure d'exposition à l'hydrogène.

En contrepartie, on constate que lorsque la proportion de phase activante est plus importante, la capacité maximale du composite est plus faible. Le composé intergranulaire présente en effet une capacité d'absorption plus faible que la phase « b.c.c. ». De plus, il est peu réversible dans nos conditions d'utilisation. On rend compte ainsi de la plus faible capacité de l'échantillon V+16 % massiques $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ comparativement à l'échantillon à 8% massiques

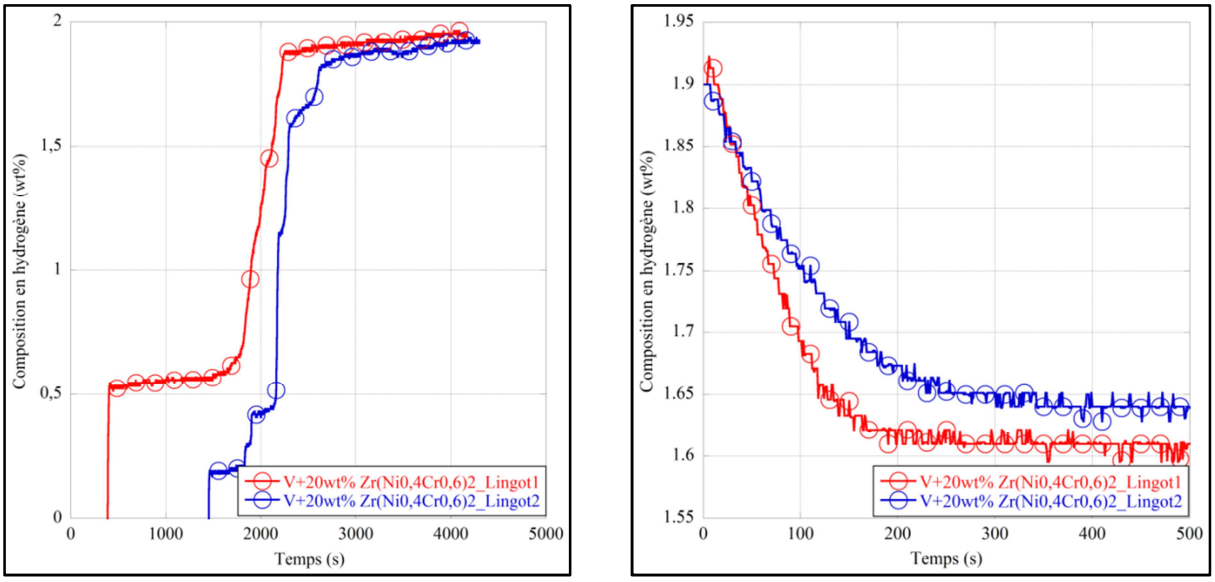
La figure 12.b présente les courbes d'activation pour les composés alliés avec une phase de Zr_7Ni_{10}. On constate des temps de réaction nettement plus longs qu'avec l'ajout du $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ ce qui peut être particulièrement défavorable pour une application industrielle.

Un compromis est à trouver afin de disposer de bonnes propriétés d'activation et d'une capacité de stockage optimale. L'étude des propriétés thermodynamiques sera effectuée sur les composés co-fondus avec du $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ car ils présentent une meilleure activation et la diffusion du chrome offre l'avantage de déstabiliser l'hydrure ce qui va dans le sens des objectifs du projet. L'étude des propriétés thermodynamiques nous permettra d'orienter plus clairement notre choix, mais il semble qu'au

niveau de la capacité de stockage, l'optimum se situe entre 8 et 16 % massiques.
Ces observations montrent que la mise en place de cette microstructure tend à accélérer les cinétiques d'activation grâce à la forte attractivité vis-à-vis de l'hydrogène des phases intergranulaires d'une part, et en favorisant la décrépitation des alliages formés d'autre part. La fragilisation de l'alliage est due à la diffusion du chrome dans la structure «b.c.c. » mais également à un durcissement structural par précipitation de phases intergranulaires.

4.4.2. Influence de la morphologie microstructurale sur l'activation et les capacités des composés.

Nous avons voulu dans ce paragraphe relier la microstructure et les propriétés d'absorption. Ce premier essai va montrer que la morphologie de la microstructure et donc par conséquent la solidification de l'alliage n'influence pas les propriétés de stockage. Les expériences ont été conduites sur les deux alliages V+ 20 % massiques $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ analysés dans le paragraphe 5.3.2.
Lors de cette étude, la capacité réversible s'est révélée plus faible que celle attendue. On peut expliquer cette perte par la faible pression utilisée pour hydrurer l'échantillon. En effet, nous verrons dans le paragraphe suivant que la diffusion du chrome dans la matrice « b.c.c. » joue même en faible proportion un rôle déstabilisant sur l'équilibre de l'hydrure de vanadium. Ainsi avec 20wt% de phase activante, la pression d'équilibre de l'hydrure est supérieure à celle des conditions expérimentales et ne permet pas d'atteindre la pleine capacité du matériau.



a. Absorption (20°C et 3MPa d'hydrogène) *b. Désorption (20°C et 0,1MPa d'hydrogène)*

Figure 13: Cinétiques de première hydruration des composés alliés avec 20wt% de phase $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

Les courbes de la figure 13 montrent que les échantillons se comportent de la même façon vis-à-vis de l'hydrogène. Ils s'activent en moins d'une heure pour atteindre une capacité proche de 2 wt% massique. On note

cependant que le lingot 1 réagit plus tôt du fit de la microstructure plus fine de l'échantillon. En effet sur les images réalisées par microscope électronique nous avons pu voir que sur cet échantillon la taille des pseudo-cellules est plus petite que pour le lingot refroidi lentement. Cette tendance est confirmée par la courbe de première désorption où le lingot 1 montre une vitesse de réaction plus grande. J.M. Joubert pense qu'il est préférable de développer une microstructure plus fine pour augmenter le nombre de sites de réaction [JOU96].

La capacité réversible est faible et doit être corrélée avec l'équilibre thermodynamiques du matériau. La cinétique d'hydruration a été mesurée à une pression de 3 MPa d'hydrogène ce qui n'est probablement pas assez pour hydrurer entièrement le composé. Malheureusement par manque de temps, les équilibres thermodynamiques de ces deux lingots n'ont pas été étudiés car nous avons cherché à nous rapprocher de la composition qui répond le mieux au cahier des charges du projet, à savoir la composition avec 10 % massiques de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

En conclusion, on peut affirmer que la vitesse de solidification ne modifie pas la capacité de stockage des matériaux. Elle s'est révélée identique pour les deux vitesses de refroidissement. Seule une légère augmentation du temps d'incubation durant l'activation est observé ceci n'est pas rédhibitoire puisque la capacité maximale est atteinte en 1 heure pour les deux lingots. Par la suite, la solidification ne sera pas considéré comme un facteur important, la seule recommandation est qu'il faut privilégier le refroidissement rapide pour avoir une microstructure la plus fine possible (plus petite taille des pseudo-cellules).

4.4.3. Hydrogénation et caractérisation des propriétés thermodynamiques.

Les propriétés thermodynamiques ont été caractérisées pour chaque échantillon et ce afin de valider l'hypothèse selon laquelle la migration du chrome provoque une déstabilisation de l'hydrure de vanadium et de quantifier cet effet pour se ramener à un modèle linéaire décrit par B. Massicot sur le système Ti-V-Fe ([MAS09]). Les capacités de stockage des différents composites sont également des paramètres à prendre en compte afin de trouver un optimum entre l'équilibre thermodynamique (températures de fonctionnement) et capacité de stockage.

Les premiers résultats obtenus sur ces composés se sont révélés être intéressants (Fig.14). On a constaté une déstabilisation de l'hydrure métallique. La capacité décroit avec l'augmentation du taux de phase intergranulaire dans le composite. Ceci est en partie dû à la faible réversibilité des structures intergranulaires et leur proportion croissante dans le composé. A la vue de ces résultats, il ressort que l'alliage V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ présente de bonnes caractéristiques pour répondre aux besoins du projet. L'évolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles sera présentée sur la figure 33 du paragraphe 5.4.2 pour les échantillons contenant 8, 10 et 16 wt% de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

Dans la plus part des cas, les plateaux d'équilibre restent plats et permettent donc l'absorption d'une grande quantité d'hydrogène sur un

domaine de pression faiblement étendu. Les plateaux seront donc considérés comme idéaux (une pression d'équilibre unique et assimilée à la pression de demi-plateau) afin de déterminer les propriétés thermodynamiques pour chacun des composés et tracer les courbes d'équilibre pour chacun des composés.
Des isothermes pression-composition ont été enregistrés à différentes températures afin d'extraire les paramètres thermodynamiques usuels de la réaction. Ces mesures sont rassemblées sur la figure 15. Elles seront utilisées pour calculer tous les paramètres thermodynamiques rassemblés dans le tableau 5.

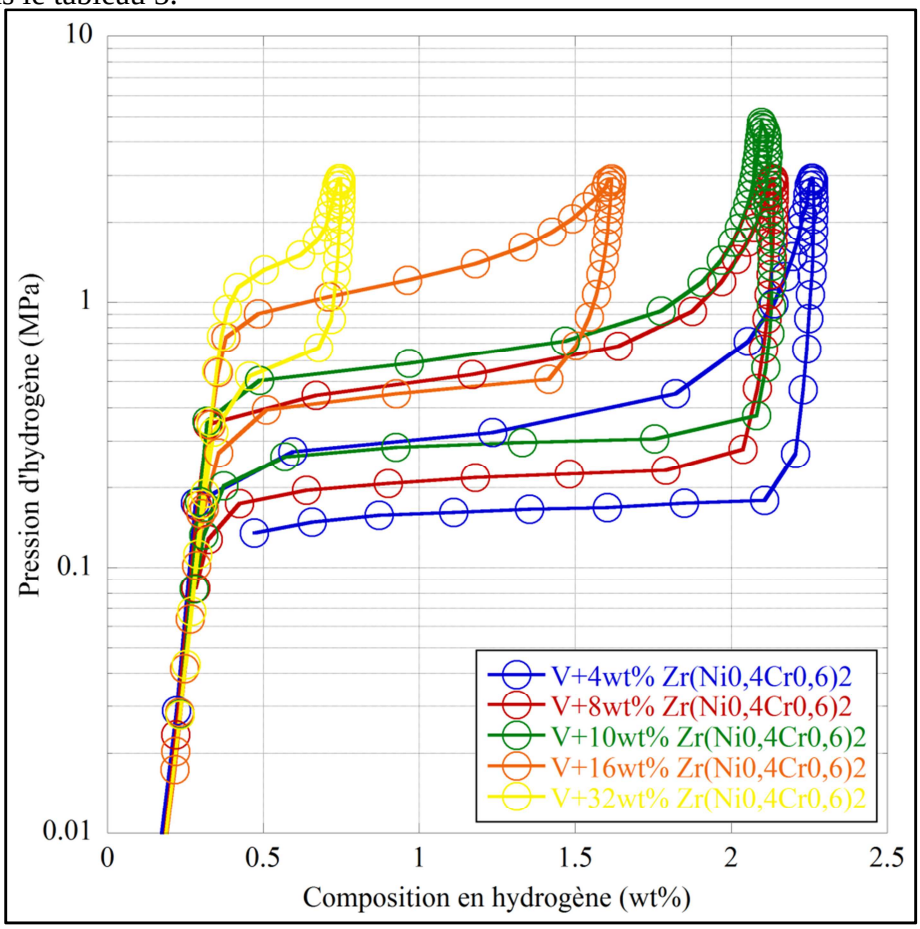
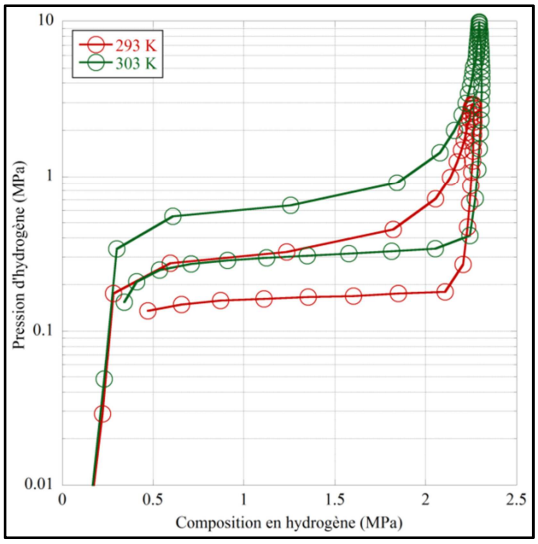
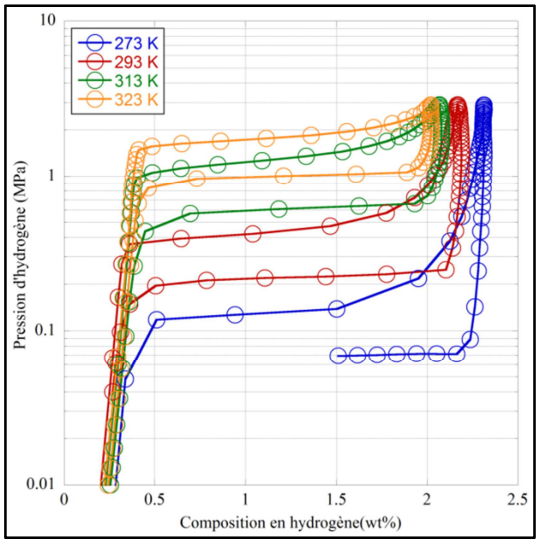


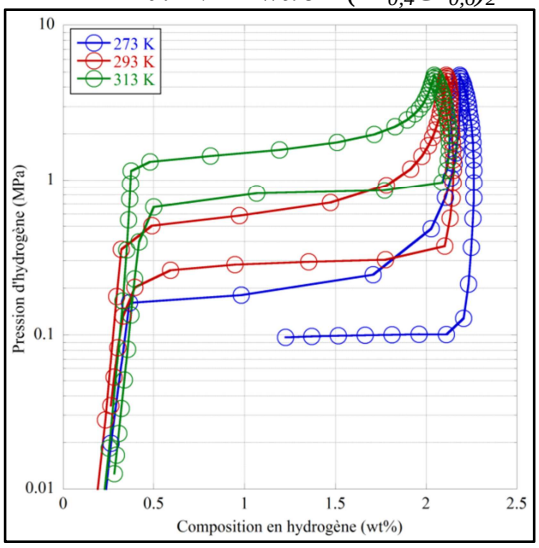
Figure 14: Isothermes à 20°C de Pression-Composition mesurés pour une série de composites V+ x wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.



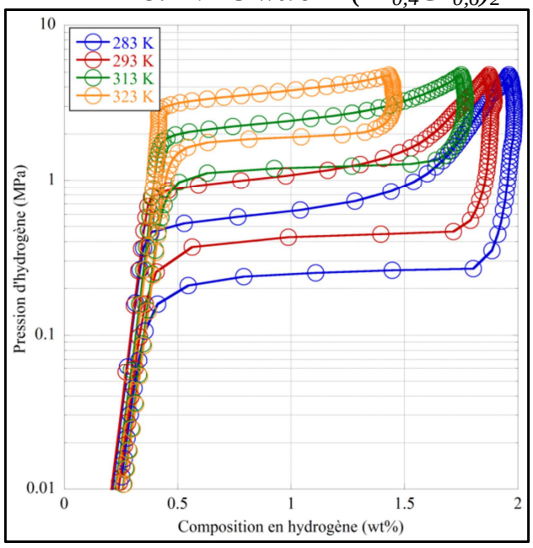
a. V+4 wt%Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$)$_2$



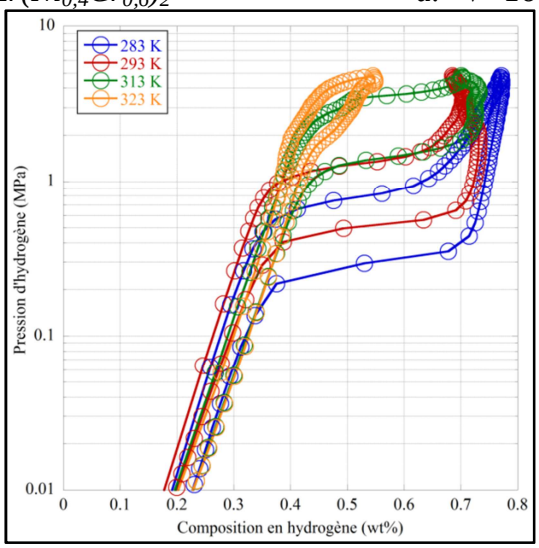
b. V+8 wt% Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$)$_2$



c. V+10 wt% Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$)$_2$



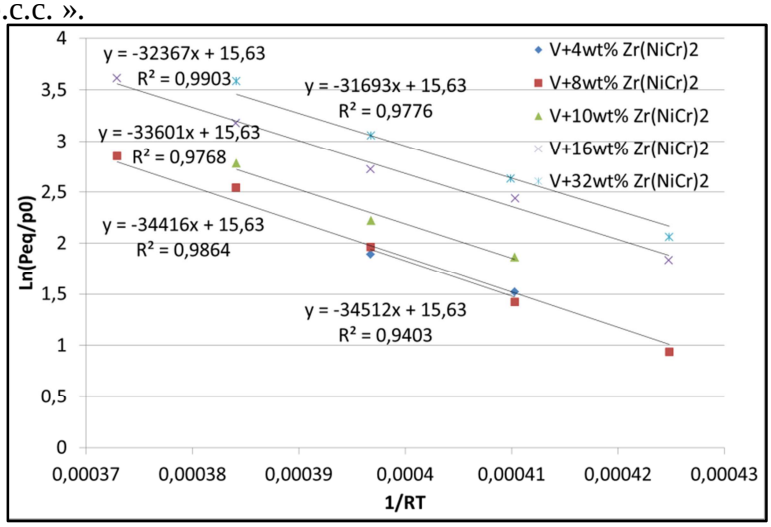
d. V+16 wt% Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$)$_2$



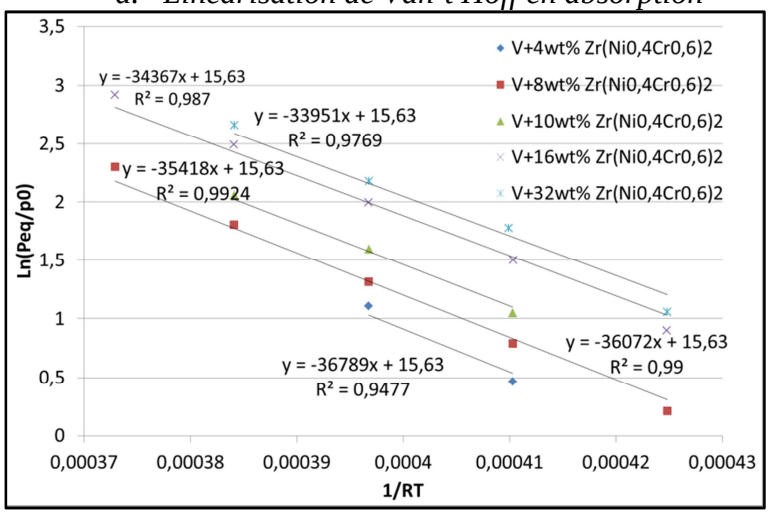
e. V+32 wt% Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$)$_2$

Figure 15: Isothermes composition-pression des échantillons obtenus par co-fusion du vanadium avec Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$)$_2$.

Après avoir déterminé les différentes pressions d'équilibres associées au courbes de la figure 15, la linéarisation de la loi de Van't Hoff nous a permis de déterminer les enthalpies de réactions de tous les composés. Pour établir une tendance sur la stabilité de l'hydrure, il est préférable de considérer l'entropie de réaction constante (=130 $J.K^{-1}.mol^{-1}$) on arrive à comparer directement la stabilité des différentes compositions en comparant leur enthalpie, alors que si on ne considère pas ce terme constant il faut revenir au calcul de l'énergie de Gibbs ($\Delta G=\Delta H-T\Delta S$). De plus, le tracé de la courbe d'équilibre dans les deux cas ne conduit pas à des différences significatives entre les deux hypothèses.
L'ensemble des courbes de linéarisation sont présentées sur la figure 16, alors que les résultats sont consignés dans le tableau 5. L'enthalpie de réaction diminue en valeur absolue avec la concentration en phase intergranulaire et donc avec la concentration en chrome dans la solution solide « b.c.c. ».



a. Linéarisation de Van't Hoff en absorption



b. Linéaristaion de Van't Hoff en désorption

Figure 16: Linéarisation de la loi de Van't Hoff permettant de déterminer l'enthalpie de réaction des différents composés.

A la lecture du tableau 5, on constate que les composites présentent des valeurs d'hystérèse qui restent très proches et ne suivent pas d'évolution particulière. Ces valeurs sont très proches de celles par Scholuts et Hall

mais aussi par T.B. Flanagan obtenues sur du vanadium pur ([SCH63, FLA80]). Ceci montre que pour des taux aussi faibles en élément d'addition dans la maille cristalline, on ne modifie que très faiblement la mobilité et la diffusion de l'hydrogène dans la maille métallique. On remarquera néanmoins que l'hystérèse est beaucoup plus faible lorsque l'on monte en température. Cette dépendance peut être expliquée par la modification des propriétés mécaniques de l'alliage avec la température. Les contraintes sont ainsi mieux accommodées car la maille métallique subit une dilatation thermique mais est aussi plus élastique. Une valeur d'hystérèse de l'ordre de 1000 conduit à un écart relativement faible entre l'équilibre d'absorption et de désorption

	Absorption			Désorption			Capacité maximale (wt%)	Capacité réversible (wt%)	Facteur de pente moyen (abs/des)	Hy r (J
	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ ($J.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ (J/mol)				
V+ 4wt% ZrNiCr	-27123	107	-34511	44240	155	36788	2,2	1,9	0,17/ 0,06	
V+ 8wt% ZrNiCr	-38097	142	-34416	39966	142	36072	2,1	1,8	0,11/ 0,05	
V+ 10wt% ZrNiCr	-37541	142	-33730	38546	140	35418	2,1	1,8	0,13/ 0,05	
V+16wt% ZrNiCr	-33083	132	-32366	38726	144	34366	1,6	1,3	0,17/ 0,08	
V+32wt% ZrNiCr	-36988	147	-31693	38709	145	33951	0,75	0,45	0,61/ 0,58	

Tableau 5: Grandeurs thermodynamiques de la réaction métal-hydrogène pour les composites V+x wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ en rouge on retrouve les échantillons présentant des enthalpies de dissociation compatibles avec le projet HyCAN.

La valeur du facteur de pente est constante quel que soit la composition exceptée pour la concentration la plus élevée en phase intergranulaire. Cette valeur peut être soumise à critique à la vue de la faible largeur du plateau d'équilibre. On admettra néanmoins que le facteur de pente n'est pas rédhibitoire pour notre application, on peut ainsi réaliser une transformation complète sur un faible écart de pression.

Enfin, l'aspect le plus important de ces mesures reste la capacité réversible qui semble restée constante jusqu'à 10 % massique de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. Cette capacité est de 1,8wt% d'hydrogène ce qui est une valeur correcte bien supérieure aux capacités actuellement sur le marché. D'autre part, on notera que la largeur du plateau d'équilibre diminue très peu avec la température ce qui est un réel avantage par rapport à des compositions dont les isothermes PC présentent des facteurs de pente importants.

En fixant la valeur de l'entropie, on constate une déstabilisation de l'hydrure formé tant en absorption qu'en désorption. La figure 17 montre la relation entre l'enthalpie de réaction et la concentration en chrome dans la matrice « b.c.c. ». Cette concentration a été recalculée en admettant que tout le chrome de phase $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ diffuse dans la phase majoritaire. On constate que la pente trouvée est très proche de celle estimée à -30000

J.mol^{-1}.[Cr]$^{-1}$ pour sur le binaire vanadium-chrome lors de la recherche bibliographique ([LYN78]).

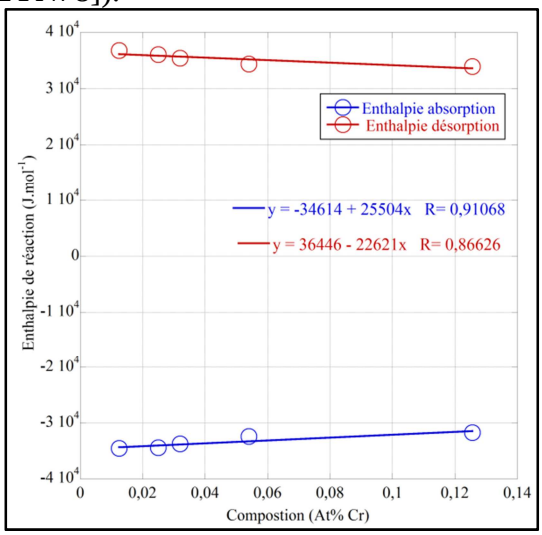


Figure 17: Linéarisation de l'enthalpie de réaction des composites en fonction de la concentration en chrome.

Les courbes d'équilibre Métal-Hydrogène ont été tracées pour l'absorption sur la figure 18 et pour la désorption sur les figures 19 et 20. L'absorption (Fig. 18) peut donc s'effectuer à 20°C et 2 MPa de pression pour tous les échantillons ce qui répond parfaitement au cahier des charges du projet.

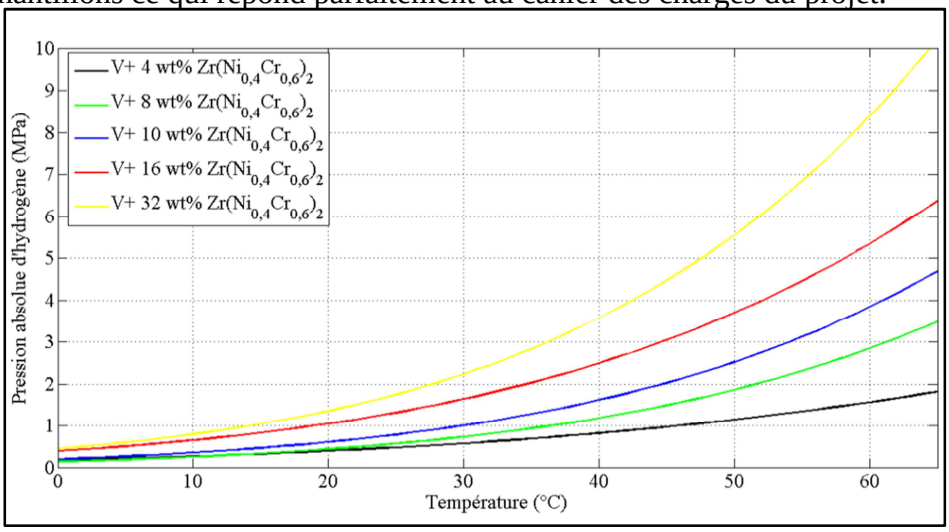


Figure 18: Courbes d'équilibre Métal-Hydrogène en absorption

La désorption (Fig.19 et 20) est plus contraignante car le cahier des charges du projet et en particulier les aspects normatifs ([ISO08]) nous imposent de ne pas dépasser 2 MPa à 65°C. On voit qu'à partir de 10 % de phase activante, cette pression limite est dépassée. Cependant la pression n'est que de 2,4MPa à 65°C. Ce dépassement a été jugé suffisamment faible pour utiliser cet alliage pour des prototypes, le réservoir pourrait si nécessaire faire l'objet d'un redimensionnement.

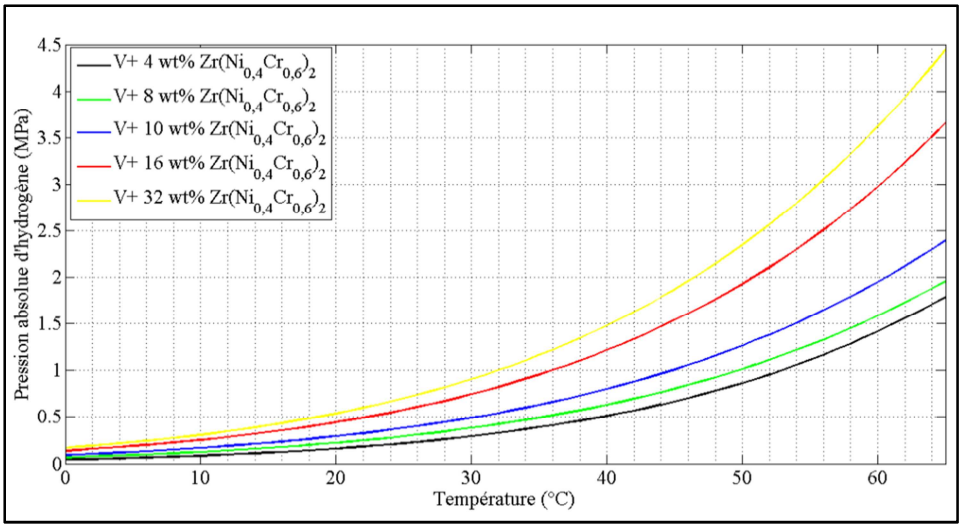


Figure 19: Courbes d'équilibre Métal-Hydrogène en désorption

La figure 20 présente la courbe d'équilibre métal-hydrogène en désorption dans le domaine des basses températures. Ceci permet de déterminer une température limite de fonctionnement pour tous nos échantillons. On constate que l'échantillon V+ 10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ permet d'avoir la température limite de fonctionnement la plus proche de 0°C tout en ayant une capacité de stockage la plus proche de 2% massiques.

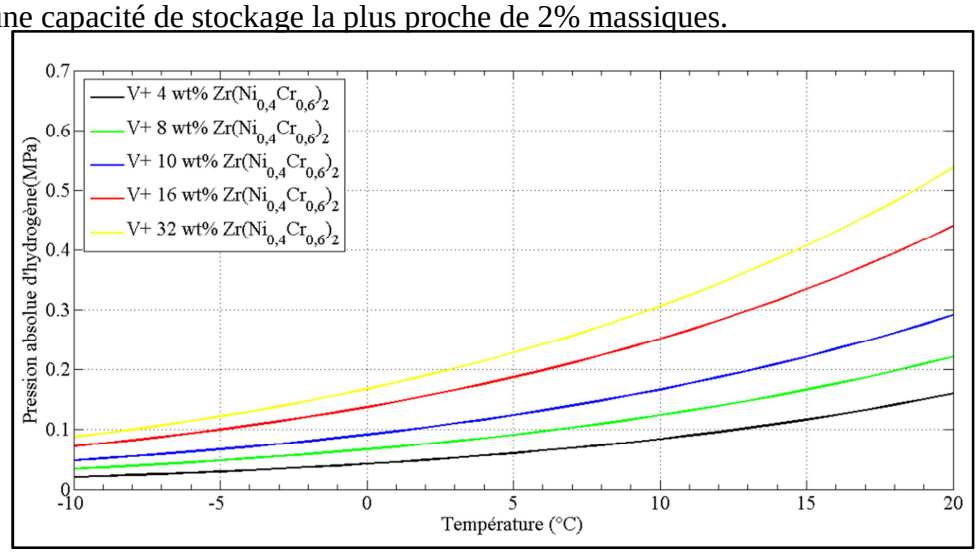


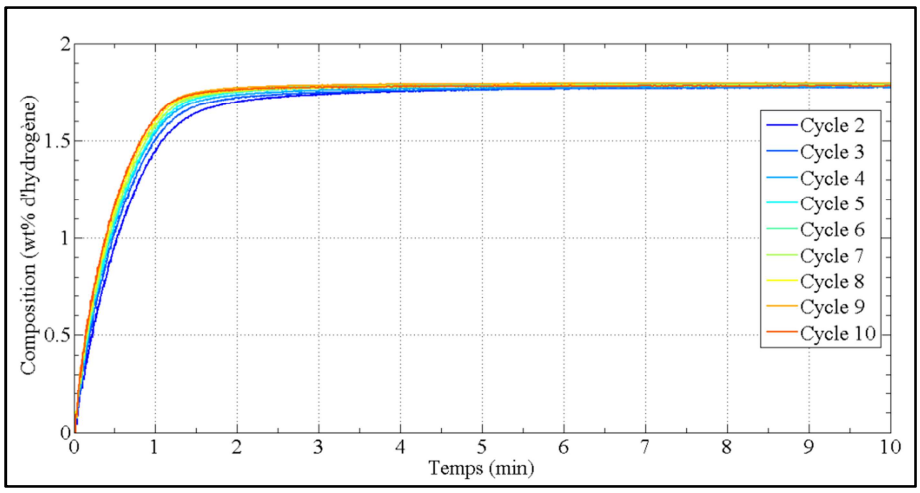
Figure 20: Courbes d'équilibre Métal-Hydrogène en désorption dans le domaine des basses températures.

Au vu de ces résultats encourageants, l'alliage V+ 10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ a été choisi afin de développer des prototypes de canette dans le cadre des livrables du projet. Cet alliage présente le meilleur compromis capacité, pression d'utilisation et température de fonctionnement. La production de 2kg de cet alliage a été réalisée par la société McPhy Energy. La suite de nos travaux va nous permettre de fournir une loi cinétique pour cet échantillon afin de pouvoir valider expérimentalement le fonctionnement du système. Le comportement au vieillissement de l'hydrure a également été réalisé afin de vérifier la bonne réversibilité du matériau en fonction du nombre de cycles de charge/décharge.

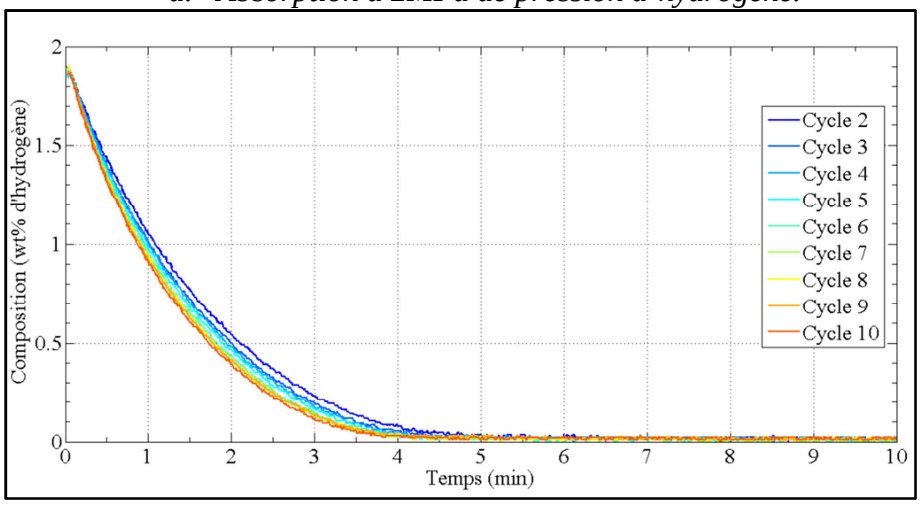
4.4.4. Etude des cinétiques d'hydruration et du comportement au cyclage des composites pour le développement d'un prototype.

4.4.4.1. Comportement au cyclage

Le comportement au cyclage et au vieillissement lié aux contraintes de chargement et déchargement doit être vérifié et validé avant la production préindustrielle d'une composition. Les premiers essais ont été effectués sur l'alliage allié avec 10 % de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ pour connaitre l'évolution de la cinétique et de la capacité.
Les figures 21 a. et b. présentent l'évolution des cinétiques respectivement en absorption et en désorption. Au cours des premiers cycles, la cinétique de réaction augmente avec le nombre de cycles. On constate cependant une stabilisation rapide des cinétiques. Cela traduit un effet de décrépitation limité qui a lieu sur les premiers cycles.
Pour réaliser une étude cinétique sur ces composés, il faudra donc réaliser une dizaine de cycles pour que le matériau atteigne un comportement stable.



a. Absorption à 2MPa de pression d'hydrogène.

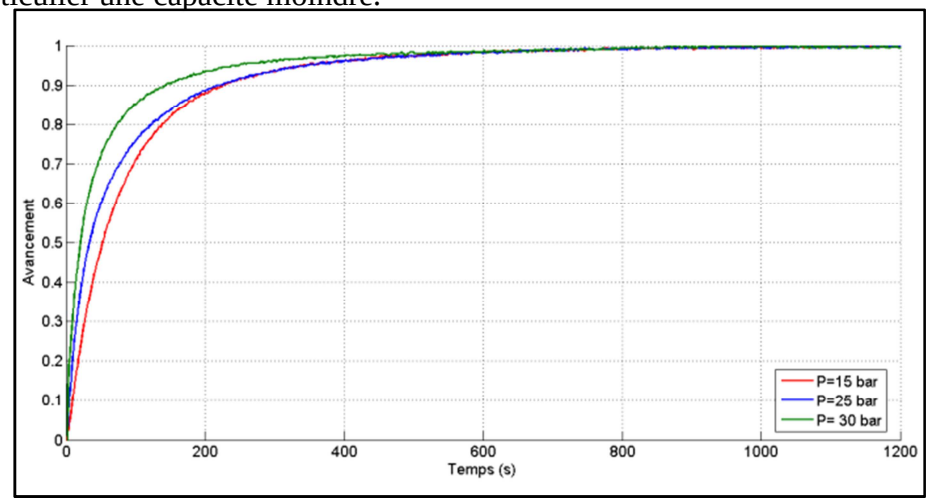


b. Désorption à 0,1 MPa de pression d'hydrogène.

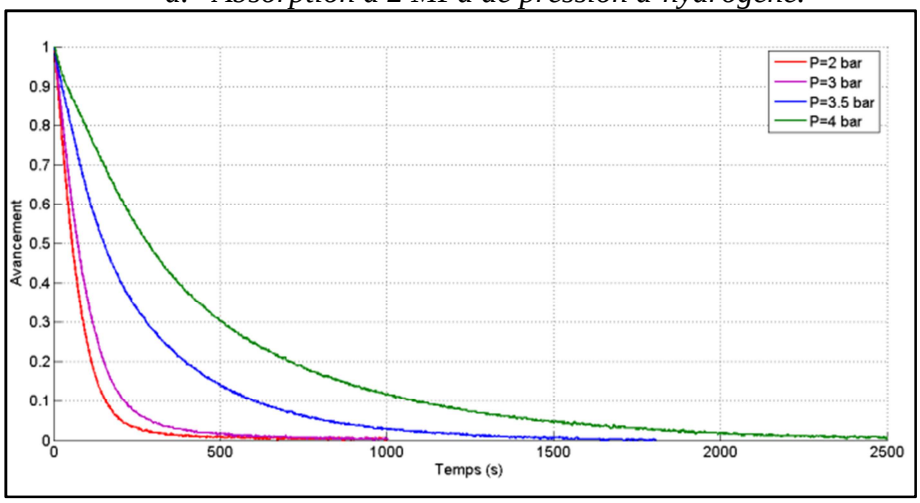
Figure 21 : Cinétique d'hydruration à 20°C de l'échantillon V+10wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$

4.4.4.2. Détermination d'une loi cinétique décrivant la réaction métal-hydrogène.

Les cinétiques d'hydruration ont été étudiées dans le cas du composé V+10 % massiques $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ synthétisé au CNRS. Pour des raisons de temps, nous n'avons pas pu réaliser cette étude sur l'alliage produit pour le projet par Mc Phy Energy. Nous verrons dans le paragraphe 5.4.5 que l'alliage livré n'a pas exactement les mêmes propriétés, il présente en particulier une capacité moindre.



a. Absorption à 2 MPa de pression d'hydrogène.



b. Désorption à 0,1MPa de pression d'hydrogène.

Figure 22 : Cinétiques de réaction mesurées à 20°C pour différentes pressions d'hydrogène pour l'échantillon V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

Les lois choisies ont été présentées dans le chapitre 2. On l'a reportée ci-dessous pour rappel ([MAY89], [MAC06]) :

- En absorption

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = C_a \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times ln\left(\frac{P}{P_{eq}(T)}\right) \times (1-\alpha(t)) \text{ avec } P > P_{eq}(T)$$

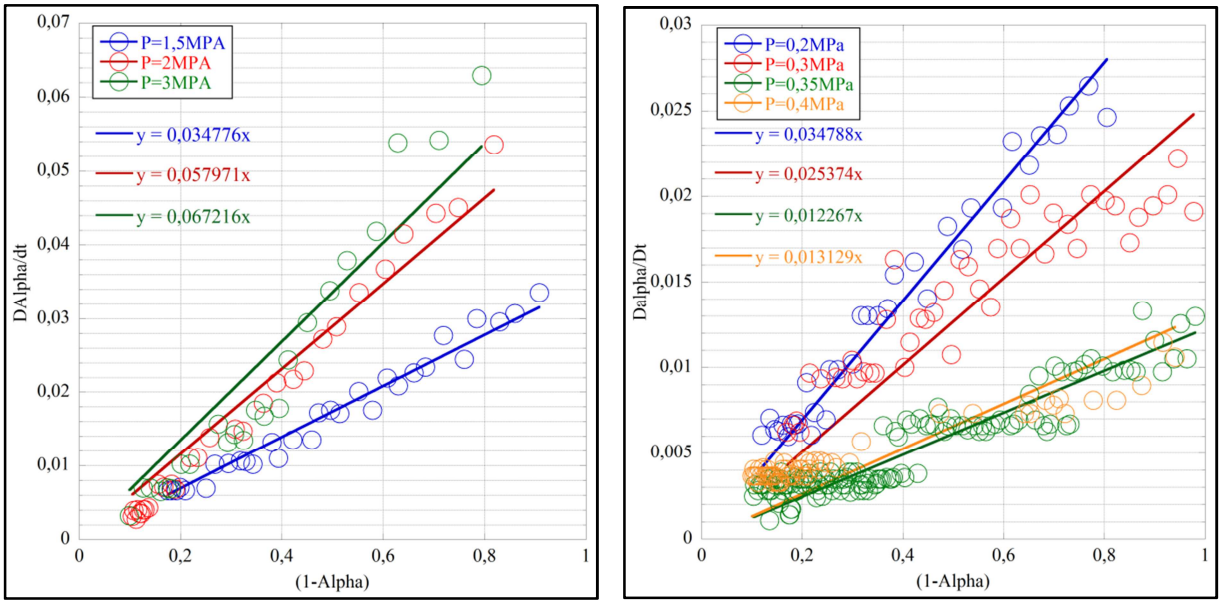
- En désorption

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = C_d \times e^{-\frac{E_d}{RT}} \times \left(\frac{P-P_{eq}(T)}{P_{eq}(T)}\right) \times (\alpha(t)-1) \text{ avec } P < P_{eq}(T)$$

Pour déterminer tous les différents paramètres de ces lois avec une bonne précision, des cinétiques de réaction ont été mesurées à différentes conditions de température et de pression. Ces études sont menées avec une masse d'échantillon faible afin d'éviter de fausser la réaction par les phénomènes thermiques. La masse a été choisie en accord avec les connaissances antérieures et avec l'étude réalisée par A. Chaise sur des échantillons de magnésium [CHA08]. Il avait utilisé 80 mg de poudre pour établir son modèle. Nos échantillons ayant une enthalpie deux fois inférieure au magnésium et surtout absorbant 4 fois moins d'hydrogène, nous avons choisi de prendre une masse de 160 mg et d'utiliser des volumes morts plus petits. De plus, la masse doit être faible pour éviter d'avoir des problèmes de diffusion liés au tassement des poudres lors de l'hydruration.

Le protocole de mesure consiste à appliquer 30 cycles à l'échantillon dans le but d'atteindre les cinétiques d'hydruration optimales et d'obtenir les caractéristiques intrinsèques du matériau (cf. § 5.4.4.1).

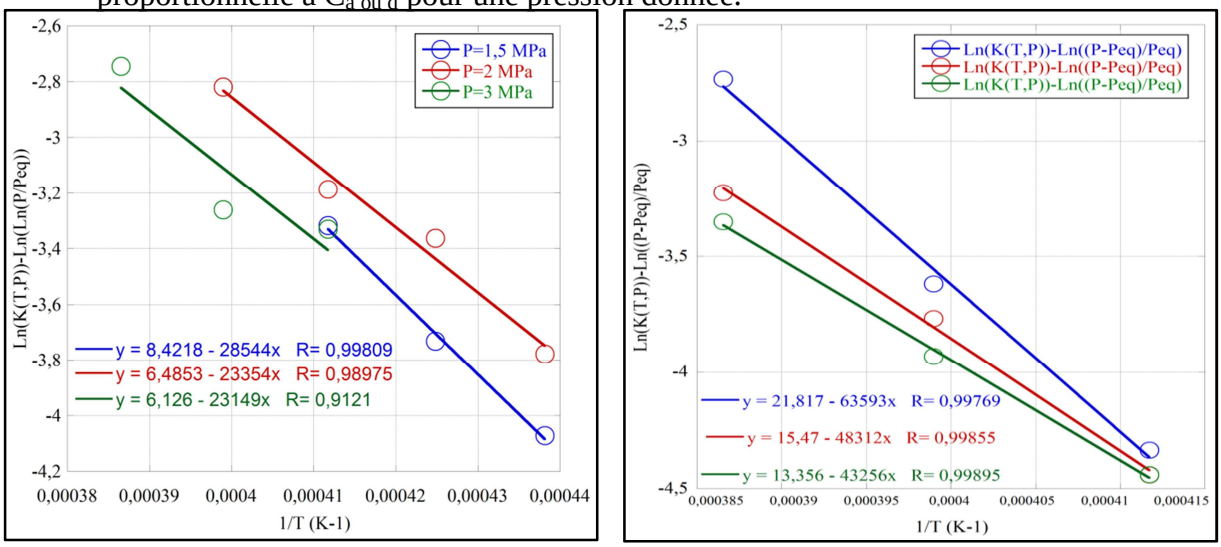
La première étape de l'exploitation consiste à déterminer les coefficients $K_{a\ ou\ d}(T, P)$ tels qu'ils ont été définis dans le chapitre 2. La linéarisation de $\frac{d\alpha}{dt} = f(1-\alpha)$ en absorption ou $\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha - 1)$ en désorption permet de les déterminer pour plusieurs pressions et température. Les tracés sont représentés sur les figures 23 a et b. La linéarisation est effectuée sur 90% de l'avancement maximale car la fin de la réaction est en règle générale limitée par des phénomènes de diffusion plus lents. La constante de réaction K(T,P) diminue lorsque la pression s'approche de la pression d'équilibre ce qui est fréquemment constaté. Les mêmes conclusions ont pu être tirées lorsque l'on étudie les variations de la constante de réaction avec la température.



a. Absorption *c. Désorption*

Figure 23: Linéarisation de K(T,P) à 20°C pour différentes conditions de pression en absorption et en désorption.

Les différents tracés déterminants la constante de réaction sont ensuite utilisés pour déterminer les constantes de cinétique C_a ou C_d et l'énergie d'activation.
A titre d'exemple, la figure 24 présente les résultats obtenus dans une gamme de température comprise entre 0 et 40°C pour différentes valeurs de pression. La pente et l'ordonnée à l'origine des droites obtenues fournissent respectivement les valeurs de $Ea_{a\ ou\ d}$ et une expression proportionnelle à $C_{a\ ou\ d}$ pour une pression donnée.



a. absorption *b. désorption*

Figure 24 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) et du coefficient cinétique (C).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous :

	Energie d'activation ($J.mol^{-1}$)	Constante de temps (s^{-1})
Absorption	25015	$1,1x10^3$
Désorption	51711	$2,12x10^7$

Tableau 6: Valeurs des paramètres cinétiques en absorption et en désorption pour l'alliage V + 10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

Une recherche bibliographique a permis de trouver des valeurs pour les différents paramètres pour le cas du vanadium ([GAB05, BLA98]). On remarque un écart avec les résultats de la littérature dans le cas de la désorption car les auteurs trouvent une énergie d'activation comprise entre 96 et127 kJ/mol. Il faut retenir que l'énergie d'activation en désorption est généralement plus élevée qu'en absorption car les phénomènes de diffusion du gaz dans la maille cristalline sont plus prépondérants qu'en absorption.
En absorption, I.E. Gabis trouve une énergie d'activation de 22 $kJ.mol^{-1}$ ([GAB05]) ce qui est très proche de nos résultats et montre que l'ajout de la phase intergranulaire n'améliore pas les cinétiques mais facilite uniquement l'activation des composés.
Ces mesures restent particulièrement délicates et sensibles à de nombreux paramètres morphologique de l'échantillon, état de surface et surtout composition de l'échantillon. Les modèles utilisés par les deux auteurs sont très différents des nôtres qui sont avant tout pratiques à utiliser pour une implémentation numérique.

Quelques exemples de cinétiques de désorption sont présentés ci-dessous (Fig. 25) afin de vérifier le bon accord entre le modèle obtenu et les relevés expérimentaux.

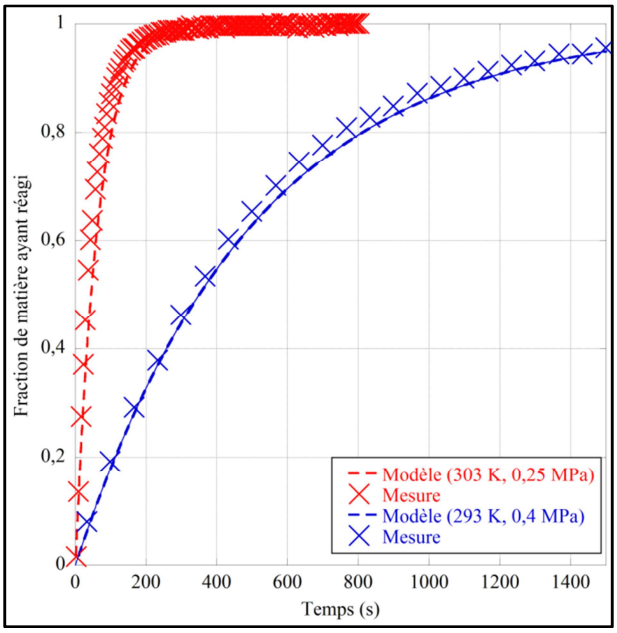


Figure 25 : Comparaison entre l'expérience et le modèle cinétique en désorption à 20 °C.

Nous avons ainsi validé un modèle qui décrit la cinétique de réaction d'un hydrure composite de type V+ 10 % massiques $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$, afin de développer par la suite un modèle numérique permettant de décrire la réaction d'un lit de poudre en fonction des conditions de pression et de température, et afin de pouvoir aisément dimensionner un réservoir.
On notera que l'étude aurait pu être réalisée pour toutes les compositions mais contenu du nombre d'essais expérimentaux, elle n'a été effectuée que sur une composition. Les essais réalisés par K. Asano ont montrés une faible variation des paramètres cinétiques pour des mélanges V-Cr ou V-Mo ([ASA12]). Il a observé que la dissolution de chrome dans une solution solide de vanadium augmente l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène, et corrélé cela à la réduction de la maille cristallographique du métal. On voit néanmoins que les valeurs que nous avons déterminées sont relativement proches des constantes obtenues avec le vanadium pur ([GAB05, BLO97]).

4.4.4.3. Conservation et vieillissement des composites.

Au cours du stockage des échantillons, la présence de vapeur d'eau a été remarquée sur les parois des flacons d'échantillons de type Ti-V-Cr, de composites V+ x wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ ou encore Ti-V-Fe après plusieurs mois de conservation sous air. Les échantillons pour lesquels nous avons constaté ce phénomène sont des échantillons partiellement hydrurés. Ils ont tous la particularité d'avoir été hydrurés pour effectuer des mesures et ont été sortis du porte-échantillon juste après avoir ramené la pression d'hydrogène à 0,1 MPa. Ces pressions sont insuffisantes pour déstabiliser entièrement les hydrures à basses pressions d'équilibre ou même l'hydrogène dissout en solution solide dans la structure « b.c.c. ». Il

semble, le peu d'hydrogène résiduel, contenu dans le matériau réagisse avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. La couleur de la poudre semble avoir changée, elle présente des reflets vert après le vieillissement. Il est possible que cet effet joue un rôle dans le mécanisme de passivation des poudres lorsqu'elles sont activées puis exposées à l'air. Si l'échantillon n'est pas resté trop longtemps sous air, il est possible de le réactiver par un traitement thermique sous hydrogène.
Si le temps d'exposition à l'oxygène est plus long, cela conduit à une transformation irréversible du matériau, une analyse par diffraction des rayons X permet de rendre compte de cette évolution (Fig. 26).
L'indexation des phases est sujette à précaution à cause de la qualité des diagrammes surtout pour l'échantillon conservé partiellement déshydruré. En effet cet échantillon révèle la présence d'une structure quadratique correspondant à la phase β_2 de l'hydrure de vanadium, au moins une seconde phase peut-être indexée après investigation, il semble que cela soit une structure orthorhombique. Cette dernière est très proche à deux composés connus un hydrate de vanadium noté $(V_3O_7)(H_2O)$ ou un oxyde de vanadium hydruré noté $H_xV_2O_5$. D'après la littérature [ZHA10], l'hydrate peut être formé par réduction l'oxyde V_2O_5 à deux températures de 140 à 180°C. Sa présence est donc peu probable dans les échantillons. En revanche, le composé $H_xV_2O_5$ peut se former à basses températures (proche de l'ambiante) et à une couleur verte foncée ([CHIP86]).
Pour l'échantillon hydruré puis totalement désorbé, aucune modification structurale notable n'a été constaté. Il est important de noter que cette réaction se produit sur des temps d'exposition très longs et n'est donc pas pyrophorique.

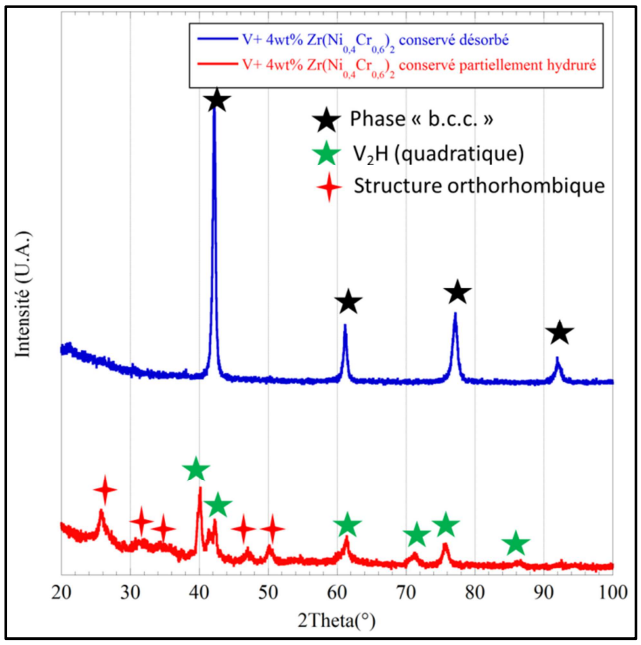


Figure 26: Diagrammes de diffraction représentants les changements microstructuraux subit par un échantillon de composition V+4wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ après plusieurs mois de stockage sous air.

4.4.5. Validation d'un alliage élaboré par McPhy Energy.

A la suite de ces travaux, la société McPhy Energy a produit un lingot de 2 kg d'un alliage de composition V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. Cette élaboration et son hydrogénation au sein de la même société nous a permis de vérifier la faisabilité de ce type d'alliage à l'échelle préindustrielle et d'étudier l'intégration de ce matériau dans un dispositif de stockage. L'alliage a donc été fondu et activé par McPhy Energy et l'ensemble de la poudre a été livré au CNRS prêt à l'utilisation.

4.4.5.1. Vérification de la microstructure de solidification.

Nous avons prélevé une faible quantité de poudre pour en effectuer l'analyse microstructurale après avoir déshydruré l'échantillon à 400°C sous vide dynamique. L'objectif était d'étudier la phase initiale et de comparer les résultats à ceux obtenus sur les échantillons du laboratoire. Le diagramme de diffraction des rayons X de la figure 27 met en évidence la présence d'une phase « b.c.c. » majoritaire et de phases intergranulaires en faibles quantités.

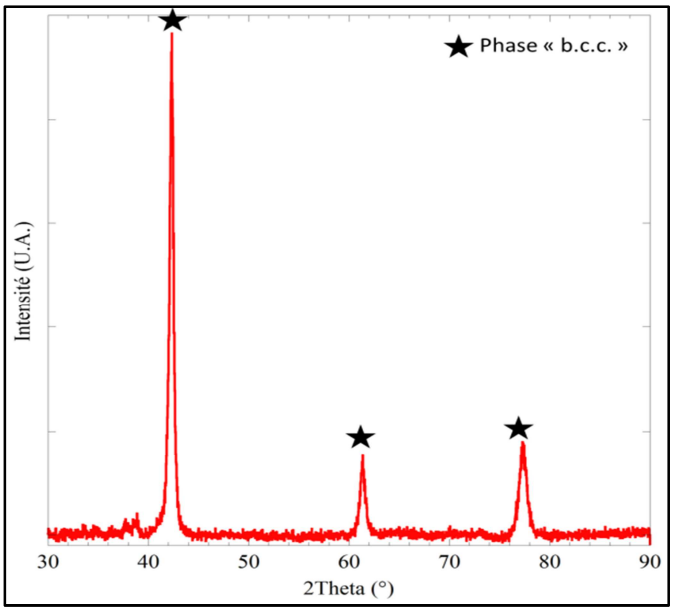
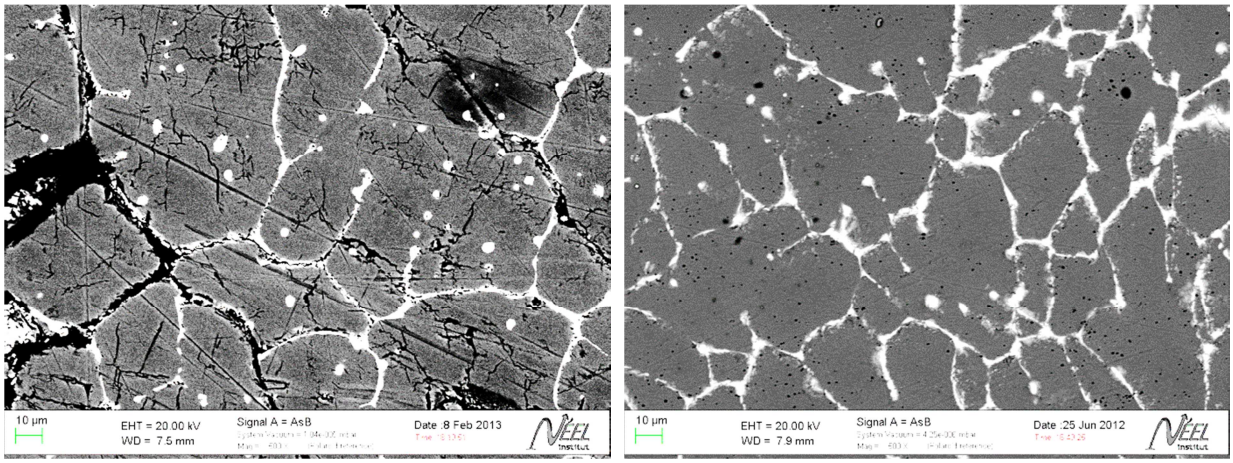


Figure 27: Diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre fournie par McPhy Energy après désorption.

Le paramètre de maille obtenu sur la phase « b.c.c. » est égal à 3,020(2) Å ce qui permet de situer l'échantillon comme étant enrichi entre 8% et 10% massique de phase $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. On peut donc anticiper une bonne capacité de stockage pour des températures de fonctionnements situées entre 0 et 10°C.
Le lot de poudre fournie par McPhy Energy a été observé en microscopie électronique à balayage et comparé à l'échantillon élaboré au CNRS (Figure 28). Ces observations ont été réalisées sur un échantillon hydruré (Fig 28.a) pour lequel on peut observer de nombreuses fissures intergranulaires le long des phases secondaires (flèche rouge) mais également intragranulaires (flèche bleue) ce qui témoigne des déformations importantes que subit le matériau lors de l'hydruration. Nous avons également quantifié la proportion volumique de phase activante sur plusieurs images. On obtient une valeur de 6,85 %, soit une proportion plus faible que celle mesurée sur l'échantillon étudié au

laboratoire (9,11 %) mais qui peut s'expliquer par un effet de taille. Le lingot préindustriel est plus gros et présente une plus grande inertie thermique qui se traduit par un refroidissement plus lent et une solidification moins uniforme.



a. Elaboré par McPhy Energy *b. Elaboré par le CNRS*

Figure 28: Images MEB (électrons rétrodiffusés) d'échantillon de composition V + 10 wt% de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$

Le tableau 7 présente la quantification des éléments réalisée par mesure EDX. L'analyse chimique conduit à une composition de la phase « b.c.c. » similaire à celle de l'échantillon élaboré au laboratoire (Tableau 4) pourtant le paramètre de maille affiné précédemment est sensiblement plus grand. La pureté de matières premières aurait dû être discutée pour justifier ces observations.

Echantillon	Phase	V (at%)	Cr (at%)	Ni (at%)	Zr (at%)
V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase "b.c.c"	95.64 (±0,32)	3.08 (±0,12)	0.88 (±0,14)	0,4 (±0,1)

Tableau 7: Analyse de la composition de la solution solide « b.c.c. » du matériau produit par McPhy Energy.

A la suite de ces analyses, nous avons conclu que le lot de matériau réalisé par McPhy Energy est en bon accord avec ce qui a été préalablement élaboré et étudié en laboratoire. D'un point de vue microstructural, l'échantillon dispose des bonnes caractéristiques pour répondre aux besoins en termes de capacité de stockage et de caractéristiques thermodynamiques.

4.4.5.2. Mesure des propriétés de sorption du composé.

Les isothermes de pression-composition ont été réalisées sur le lot de poudre livrée par McPhy Energy. Une comparaison avec l'alliage élaboré au laboratoire est proposée sur la figure 29. Cette analyse va nous permettre de valider cette composition et de vérifier ses performances de stockage. On voit que pour complètement hydruré l'échantillon industriel, on doit appliquer des pressions bien plus importantes. La limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase hydrurée (γ) n'est pas aussi bien définie que pour l'échantillon élaboré au CNRS.

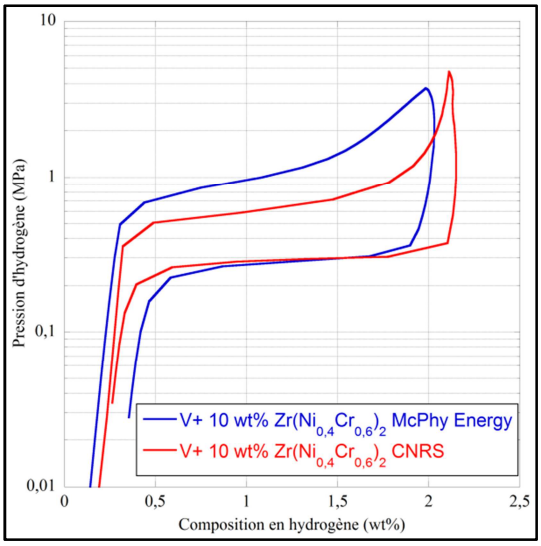


Figure 29: Isothermes de Pression-Composition mesurées à 20°C pour les échantillons de composition V+10wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ élaborés par McPhy Energy et au CNRS.

Les paramètres thermodynamiques présentés dans le tableau 8 sont en accord avec les valeurs trouvées auparavant (Tableau 5). La pente et l'hystérèse sont du même ordre de grandeur que ce qui a pu être déterminé sur un lingot de 20 grammes élaborés au CNRS. Mais en accord avec les isothermes de la figure 29, ces paramètres sont légèrement supérieurs pour le lot industriel. L'augmentation de la pente visible en absorption peut être due à une plus grande hétérogénéité de l'alliage mais aussi à un problème de diffusion lié à une contamination par l'oxygène. Il en résulte, une capacité réversible plus faible pour le lot industriel. Cette capacité n'est que de 1,5 wt% massique ce qui est clairement en dessous de ce qui a pu être mesuré sur les échantillons de laboratoire.
Après analyse complète du composé une seule hypothèse a été retenue pour expliquer cette dégradation. A la réception du lot, nous avons observé que le flacon contenant la poudre n'était pas hermétique à l'air. La poudre reçue a dû être réactivée par un traitement thermique à 400°C sous 4 MPa de pression d'hydrogène après avoir été dégazé sous vide. Le matériau a été ensuite cyclé 3 fois sans hydrogène puis refroidi à température ambiante avant de pouvoir être caractérisé. Il est probable que cet incident ai entrainé une passivation partielle du lot et explique la perte de capacité. La pleine capacité n'a pas pu être retrouvée par le traitement thermique.

	Absorption			Désorption			Capacité maximale (wt%)	Capacité réversible (wt%)	Facteur de pente moyen en abs/des	Hystérésis moyen ($J.mol^{-1}$)
	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ ($J.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ ($J.mol^{-1}$)				
V+10wt%ZrNiCr (McPhy Energy)	-31990	127	-32639	41071	-148	35328	1,9	1,5	0,19/0,08	1118
V+10wt%ZrNiCr (CNRS)	-37541	142	-33730	38546	-140	35418	2,1	1,8	0,13/0,05	907

Tableau 8: Bilan des propriétés thermodynamiques de l'alliage V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ produit par McPhy Energy et comparaison avec l'échantillon du laboratoire.

Pour rappel, nous avons fixé dans le chapitre précédent un intervalle de tolérance sur la mesure des propriétés thermodynamiques. Nous avons fixé

un intervalle de reproductibilité de la mesure de l'ordre 500 J.mol^{-1} sur l'enthalpie de réaction avec l'hydrogène.
En considérant l'entropie de réaction constante, les enthalpies de réaction sont très proches. Sur ces mesures, seules les valeurs obtenues en désorption sont comprises dans l'intervalle de reproductibilité. Comme rapporté précédemment lors de l'analyse des isothermes à 20°C (Fig. 29) les pressions d'équilibre obtenues en absorption sont supérieures à celles de l'échantillon réalisé au laboratoire. Ceci peut être expliqué par un problème d'activation liée à une trop faible dispersion de la phase activante ou d'une couche de passivation en surface du lot de poudre.

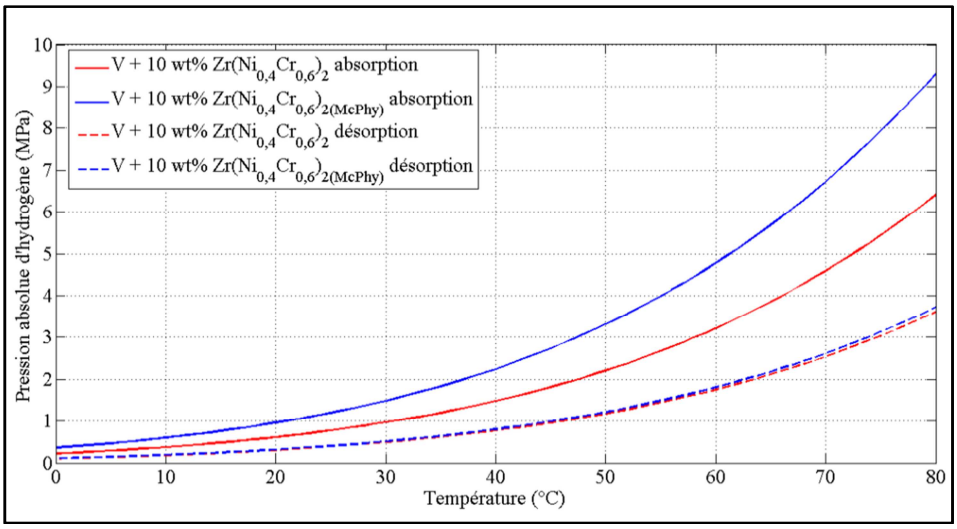
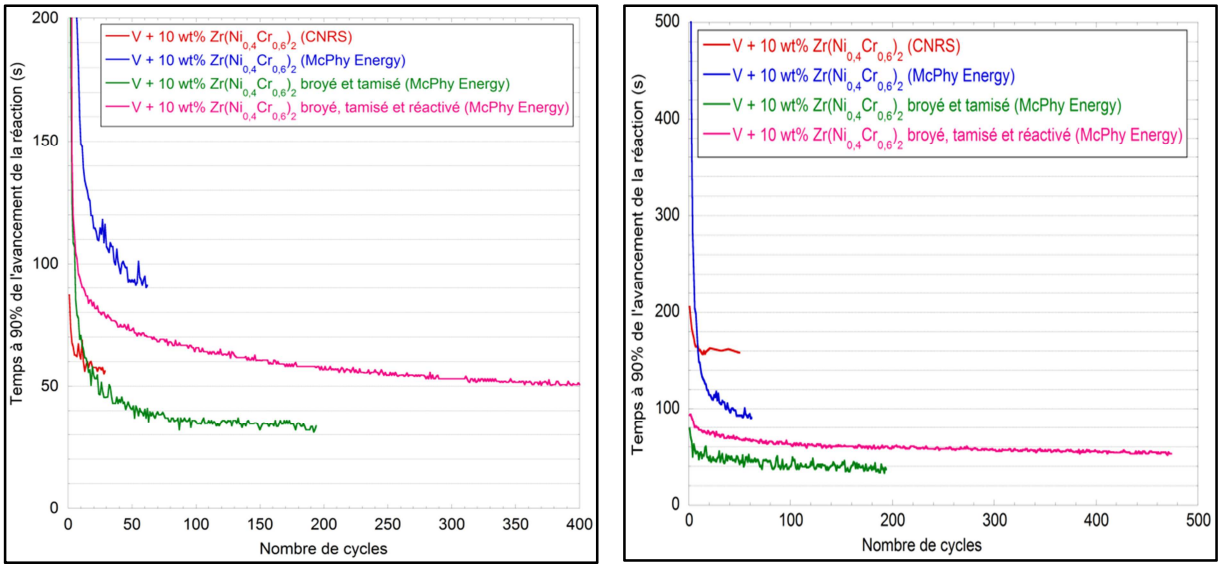


Figure 30: Comparaison des équilibres thermodynamiques des deux composites V +10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

Le vieillissement du matériau a également été étudié en répétant des cycles d'absorption/désorption afin de connaitre l'évolution des cinétiques de réaction et d'appréhender l'évolution de la capacité de stockage de ce matériau en fonction du nombre de cycles.
Le matériau a été testé sous différentes conditions, une première fois avec la poudre que nous avons reçu (granulométrie de l'ordre du millimètre) puis broyée sous atmosphère inerte pendant 15 min et tamisé à 100µm et enfin un troisième essai après réactivation à 400°C et sous hydrogène de la poudre broyée et tamisée.
Le broyage mécanique permet de réduire la taille des particules de poudre et donc d'avoir une surface réactionnelle plus importante. Les vitesses de réaction sont alors plus importantes. Les figures 31 montrent l'évolution des vitesses de réaction au cours de l'absorption (Fig. 31.a) et de la désorption (Fig. 31.b). Les courbes représentent le temps de réaction pour lequel on atteint 90% du taux d'avancement maximale. Il apparait clairement que les particules les plus fines conduisent à des temps de réaction beaucoup plus courts, signe que les cinétiques sont plus rapides. Ce phénomène est plus visible en désorption où les performances après 50 cycles sont toujours quatre fois plus élevées après un broyage qu'avec la poudre initiale.



a. En absorption à 20°C et sous 2MPa de pression d'hydrogène. *b. En désorption à 20°C et sous 0,1MPa de pression d'hydrogène.*

Figure 31: Comparaison des temps de réaction à 90% d'avancement de la réaction en fonction du nombre de cycles pour l'alliage fournit par McPhy Energy.

L'augmentation de la vitesse de réaction est un phénomène continu au cours du cyclage mais il est particulièrement visible lors des premiers cycles surtout sur une poudre non broyée où la décrépitation est très importante. Il faut noter que les cinétiques de réaction réalisées dans les mêmes conditions de cyclage sur un lingot élaboré au CNRS et présentées dans le paragraphe 5.4.4. (Fig. 21) et ont été représentées sur la figure 31. On constate que l'échantillon élaboré au laboratoire atteint très vite des temps de réactions pratiquement constant alors que pour le lot McPhy Energy, la diminution est continue au cours du cyclage.

La figure 32 présente l'évolution de la capacité réversible au cours d'un cyclage sous hydrogène pour différents échantillons. Ces essais ont été effectués à 20°C pour des pressions d'hydrogène en absorption de 2 MPa et en désorption de 0,1 MPa.

Les courbes de la figure 32 montrent que dans tous les cas, la capacité diminue progressivement au fur et à mesure des cycles. La décroissance cyclique suit ensuite la même tendance quel que soit l'échantillon sauf pour le lot de Ti-V-Cr cyclé auparavant dans le chapitre 4. On voit que comparé à cet alliage, les composites V+x wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ ne présente pas de perte de capacité importante lors des premiers cycles et il ont aussi une cyclabilité plus importante, on peut rapporter cela à la forte teneur en vanadium qui permet d'avoir un matériau présentant teneur plus faible en éléments d'addition et peu d'hétérogénéité de composition. On note une perte de capacité de l'ordre de 20% de la capacité initiale au bout de 450 cycles.

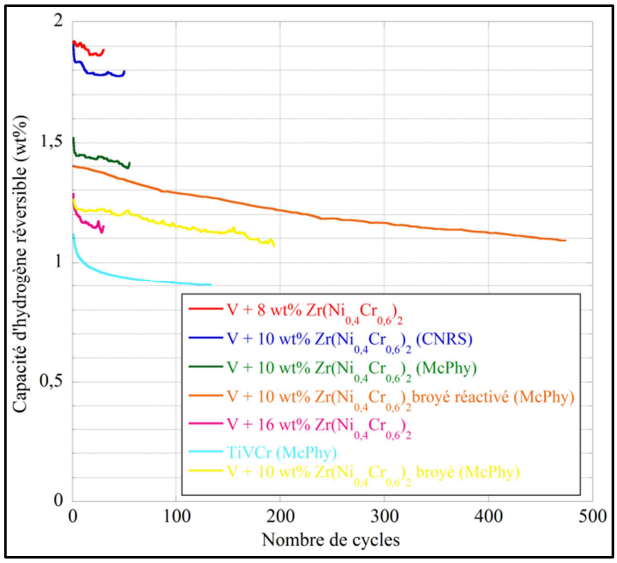


Figure 32: Evolution de la capacité de stockage au cours des cycles d'absorption/désorption

Il est intéressant de constater qu'un parallèle entre l'évolution des vitesses de réaction (Fig. 31) et les capacités réversibles des matériaux (Fig. 32). On constate que les matériaux absorbant le plus d'hydrogène sont ceux qui doivent subir le plus de contraintes internes et donc avoir tendance à décrépiter plus rapidement et de façon plus importante. Leurs vitesses de réactions diminue plus rapidement et de manière plus importante au début du cyclage. Leur vitesse de réaction est alors pratiquement constante. Ceci se confirme au regard de l'alliage V + 10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$, la capacité et donc la décrépitation du lot de McPhy Energy sont plus faibles que pour l'échantillon élaboré au CNRS.

En regardant la figure 32, on constate que le broyage du composé V + 10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ a diminué la capacité réversible de stockage. Mais l'échantillon broyé puis réactivé retrouve une capacité presque identique à celle de l'alliage non broyé. Pour ce type de matériau, le broyage mécanique peut désactiver certains sites d'insertion de l'hydrogène. Ce phénomène a déjà été mis observé par C. Wu et Y. Nakamura ([WU10, NAK00]), qui évoquent les microcontraintes induites par l'insertion de l'hydrogène dans la maille métallique pour expliquer la perte progressive de capacité. Nous avons déterminé la contribution de la taille des cristallites et celle des microcontraintes résiduelles par la méthode de Hall-Williamson. Nous avons constaté que les capacités réversibles d'hydrogène sont fortement corrélées au taux de microcontraintes résiduelles. Le tracé est relativement peu précis car il a été réalisé sur un faible nombre de réflexions cristallines du fait de la grande longueur d'onde utilisée (λ_{Cu}).

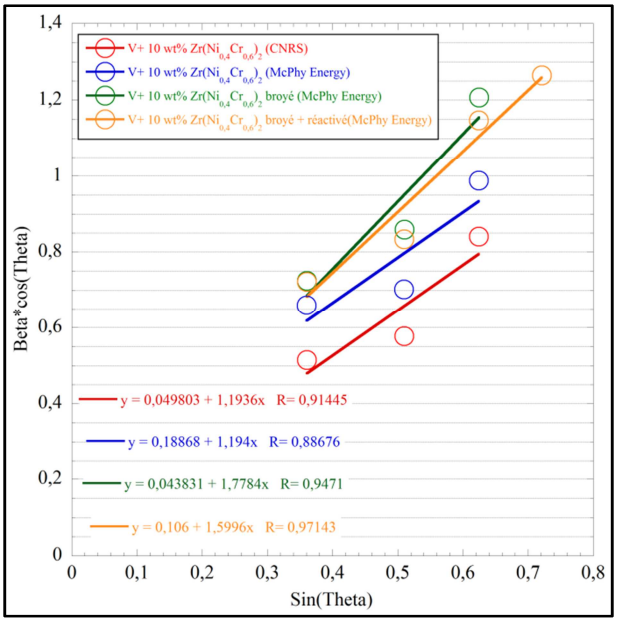


Figure 34 : Tracé de Hall-Williamson pour des composites V+x wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ après différents traitements.

La granulométrie des échantillons broyés a pu être mesurée avant et après vieillissement. Il est important de noter que le porte-échantillon a été démonté à l'air et qu'aucune réaction d'oxydation rapide n'a été constatée ce qui est un point particulièrement positif pour ces matériaux car l'extrême pyrophoricité de certains hydrures métalliques leur confère un réel danger à l'utilisation.
L'étude granulométrique révèle que la taille moyenne des particules métalliques diminue faiblement, on passe d'un diamètre médian de 91µm à 71µm.

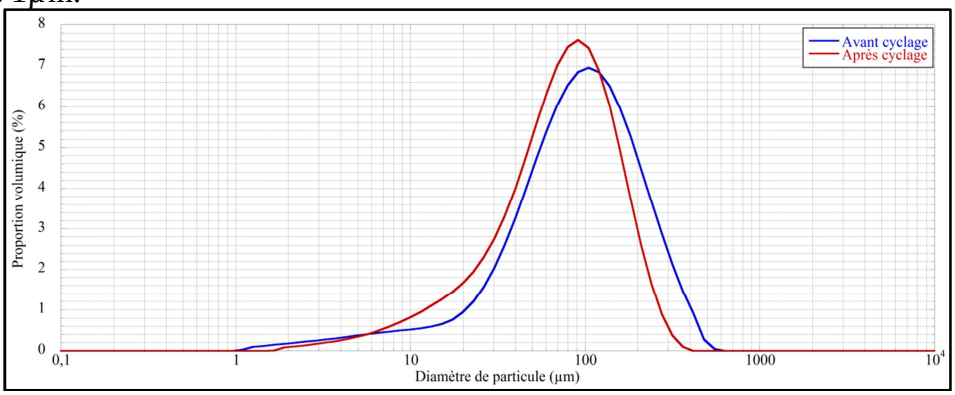


Figure 33: Courbes par granulométrie sur les poudres broyées avant et après cyclage.

4.4.5.3. Mesure de la conductivité thermique de la poudre fournie.

La conductivité thermique de la poudre a été déterminée dans le but de développer le modèle numérique d'un réservoir métal-hydrogène présenté dans le chapitre 7. Comme expliciter dans le chapitre 2, l'appareil développé pendant ces travaux n'a pas pu être utilisé pour de mesure sous pression d'hydrogène, la convection et la variation du volume de l'échantillon étant trop importantes.

Par conséquent, les mesures ont été réalisées sous vide en prenant soins d'assurer une bonne thermalisation de l'enceinte de mesure. La figure 35 présente un exemple de mesure obtenue sur la poudre caractérisé. On voit que l'écart entre la mesure de la ligne de base et celle avec l'échantillon est faible et rend compte de l'importance d'une bonne régulation en température.
Une série de 5 mesures a été réalisée, elle conduit à une valeur de 5,27 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec un écart moyen de la mesure de 0,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ce qui relativement correct compte tenu de la difficulté de la mesure (poudre, régulation, pertes thermiques et inertie de l'instrument).

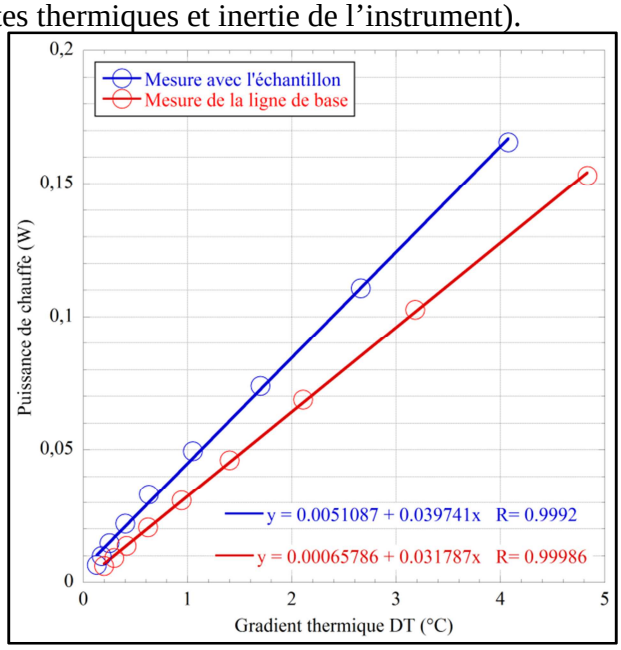


Figure 35 : Mesures de conductance thermique de la ligne de base et de l'échantillon à 20°C et sous vide.

Conclusion

Ce chapitre relate la formulation et la mise au point d'un matériau ayant des capacités et un niveau de performance proches de ce qui a été fixé par le cahier des charges. Nous avons retenu les structures composites de type « b.c.c. » co-fondues avec des structures de type « Laves » afin d'en étudier les principaux intérêts pour le stockage de l'hydrogène.

Nous avons notamment relié certains paramètres structuraux avec les propriétés thermodynamiques de l'hydrure afin de valider la reproductibilité en milieu industriel.

Les mesures de cinétique de réaction ont été réalisées afin de connaitre le comportement des composés lors d'une phase de chargement/déchargement. Un modèle décrivant la cinétique de réaction a été établi. Ceci permettra d'accéder à une description plus précise d'un système de stockage au cours de son utilisation ou de connaitre ces limites de fonctionnement.

Il est apparu que la composition contenant 10 wt% de phase activante $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ est un bon compromis entre capacité et équilibre thermodynamique. Pour la réalisation de prototypes, une étape de pré-industrialisation a été effectuée grâce à la société McPhy Energy. Le lot de matériau a été validé tant au niveau microstructural et qu'au niveau des propriétés thermodynamiques. Seule la capacité du matériau s'est révélée décevante mais le problème est sans doute dû à un problème de conditionnement.

En dépit de ces résultats encourageants, la décision a été prise de ne pas industrialiser cette solution. Cet alliage car il a été jugé trop dangereux à produire du fait de sa forte teneur en vanadium. La toxicité du vanadium dont les oxydes sont réputés cancérigènes, le déploiement industriel nécessite de prendre des précautions. Le pentoxyde de Vanadium (V_2O_5) connu pour être le plus nocif des oxydes de vanadium, se forme à haute température (660°C) donc lors de la fabrication de l'alliage. Les suies issues de la fusion doivent être éliminées de manière saine. De plus, on a réussi à le former sous sa forme hydruré de manière important après plusieurs mois de conditionnement du matériau hydruré. Ceci montre que des précautions doivent être prise afin de ne pas exposer trop longuement les matériaux à l'air surtout lorsqu'ils sont sous forme hydrurée.

D'autre part, le prix de notre alliage a été estimé 400 US$/kg lié au coût du vanadium. Cette donnée constitue un point négatif pour envisager une production de masse. Néanmoins il a été vu que l'on obtenait des capacités de stockage supérieures et surtout une meilleure cyclabilité que les composés Ti-V-Cr. De plus, la poudre fine après plusieurs cycles d'hydruration n'est pas autant pyrophorique qu'un composé AB_2 ou encore AB_5 ce qui peut être un atout pour la sécurité mais aussi pour faciliter le recyclage du matériau après utilisation. La poudre pourra être exposée à l'air pendant un temps court puis refondue et réutilisée. Ceci est également un avantage par rapport à certains accumulateurs et autres piles qui peuvent s'avérer difficilement recyclables.

Pour poursuivre ces travaux sur les structures « b.c.c. » et pour tenter de proposer une nouvelle solution moins onéreuse, nous nous sommes orientés vers des compositions de type Ti-V-Fe permettant d'utiliser comme matière première du ferro-vanadium. Le principaux avantages du ferro-vanadium sont son prix et le fait que le vanadium est déjà allié cela évite le risque de produire des oxydes de vanadium. Ces composés font l'objet de l'étude présentée dans le chapitre suivant.

Références:

[AKI98] E. Akiba, H. Iba, "Hydrogen absorption by Laves phase related « b.c.c. » solid solutions", Intermetallics 6, p 461-470, 1998.
[ASA12] K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, "Effect of substitutional Cr on hydrogen diffusion and thermal stability for the BCT monohydride phase of the V–H system studied by NMR", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 524, p. 63-68, 2012.
[BLA98] R. Blaszczyszyn, E. Wachowicz, M. Blaszczyszynowa, Acta Phys. Pol.,93A (5–6), p. 763, 1998.
[BLO97] Joseph Bloch, Moshe H. Mintz, "Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review", Journal of Alloys and Compounds, 253–254, p. 529-541, 1997.
[CHA05] J. Charbonnier, Thèse intitulée: « Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène», Grenoble, France, 2005.
[CHIP86] A.M. Chippindale, P.G. Dickens, "THE THERMOCHEMISTRY OF THE HYDROGEN VANADIUM BRONZES $H_xV_20_5$", Solid State Ionics, Vol.23, p.183-188, 1987.
[GAB05] I.E. Gabis, A.P. Voit, E.A. Evard, Yu.V. Zaika, I.A. Chernov, V.A. Yartys, "Kinetics of hydrogen desorption from the powders of metal hydrides", Journal of Alloys and Compounds, Vol.404–406, p. 312–316, 2005.
[IBA95] H. Iba, E. Akiba, "The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p.508-512, 1995.
[JOU95_1] J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, "Hydrogen absorption properties of several intermetallic compounds of the Zr-Ni system", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p.494-497, 1995.
[JOU95_2] J-M Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron, « Neutron diffraction study of $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$ », Journal of Alloys and Compounds, Vol. 217, p.283-286, 1995.
[JOU96] J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet, "Improvement of the electrochemical activity of Zr-Ni-Cr Laves phase hydride electrodes by secondary phase precipitation", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 240, p. 219-228, 1996.
[JOU97] J.-M. Joubert, Dalin Sun, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, "Electrochemical performances of ZrM (M=V, Cr, Mn, Ni) Laves phases and the relation to microstructures and thermodynamical properties", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 253–254, p. 564–569, 1997.
[KIR62] M.E. Kirkpatrick, D.M. Bailey, J.F. Smith, "The structure of NiZr2, NiZr and the hafnium analogs", Acta Crystallographica, Vol. 15, p. 252-255, 1962.
[LYN78] J. F. Lynch, J. J. Reilly and F. Millot, "The absorption of hydrogen by binary Vanadium-Chromium alloy", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 39, p.883-890, 1978.
[MAC06] MacDonald B, "Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 31, p. 1721–1731, 2006.
[MAY89] Mayer U, "Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results", J. of Less-Common Met., Vol. 44, p. 131-235, 1989.

[NAK00] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara, E. Akiba, "X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in LaNi -based alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 298, p.138-145, 2000.
[PET72] V.V. Petkov, V.N. Svechnikov, "On the character of the Laves phases interaction in the systems $Zr(Fe,Co,Ni)_2$-ZrV_2", Dopovidi akademii nauk Ukrains'koi RSR, Seriya :Fiziko-tekhnichni ta matematichni nauki, vol. 32, p.664-667, 1972.
[SCH63] N. A. Scholtus, W. K. Hall, J. them. Phys., Vol.39, p.868, 1963.
[WU10] C. Wu, X. Zheng, Y. Chen, M. Tao, G. Tong, J. Zhou, "Hydrogen storage and cyclic properties of $V_{60}Ti_{(21.4+x)}Cr_{(6.6-x)}Fe_{12}$ ($0 < x < 3$) alloys", International journal of hydrogen energy, Vol. 35, p. 8130-8135, 2010.
[ZHA10] Y. Zhang, X. Liu, G. Xie, L. Yua, S. Yia, M. Hu, Chi Huang , "Hydrothermal synthesis, characterization, formation mechanism and electrochemical property of $V_3O_7 \cdot H_2O$ single-crystal nanobelts", Materials Science and Engineering B, Vol. 175, p.164-171, 2010.

Chapitre 6

5. Vers l’utilisation de composés à base de Ferro-Vanadium.

5.1. Caractérisation du ferro-vanadium commercial.

Avant de débuter cette étude nous nous sommes intéressés aux différentes caractéristiques d'un ferro-vanadium commercial. Nous avons démarché deux entreprises commercialisant ce type de matériau. Les compositions indiquées par chacun des fournisseurs sont reportées dans le tableau 1.

	COPCI-METAMINE (at%)	***AMPERE INDUSTRIE (at%)***
Vanadium	*83*	*80,9*
Fer	*15,071*	*17,37*
Carbone	*0,2*	*0,12*
Aluminium	*0,79*	*0,92*
Silicium	*0,9*	*0,67*
Soufre	*0,022*	-
Phosphore	*0,017*	*0,02*

Tableau 1: Analyse de la composition de différents éléments présents dans les alliages de ferro-vanadium industriels.

On constate que la proportion en fer par rapport au vanadium reste bien inférieure au domaine de composition que nous allons étudier. La répartition des autres éléments est pratiquement identique dans les deux cas mais doit attirer notre attention du fait de la présence d'éléments tels que le silicium ou l'aluminium qui sont connus pour leurs effets négatifs sur la formation des hydrures dans une solution solide cubique corps centré.

Une étude de l'alliage de départ fourni par Copci a été réalisée dans le but de connaitre et vérifier les paramètres microstructuraux initiaux. Le diagramme de diffraction des rayons X permet de mettre en évidence une structure « b.c.c. ». Cependant on retrouve aussi des pics de plus fable intensité correspondant à une phase minoritaire. Nous avons identifié la structure la plus probable comme étant la phase AlV_{10} (Fig. 1).

Le paramètre de maille de la structure «b.c.c. » a été affiné à 2,988(6) Å. La taille des sites interstitiels est reliée au paramètre de maille et dans ce cas est trop petite pour espérer la formation d'un hydrure. Il faut donc enrichir la structure en métaux de transition ayant des rayons atomiques plus grands et une plus grande attractivité vis-à-vis de l'hydrogène.

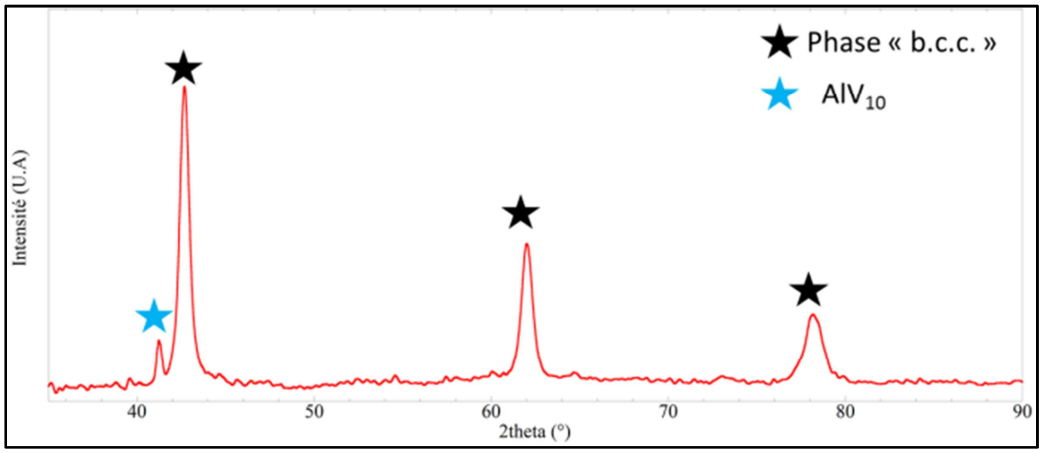


Figure 1: Diagramme de diffraction des rayons X du Ferro-Vanadium commercial produit par Copci-Métamine.

Les phases minoritaires non pas pu être correctement identifiées par microscopie. Nous avons néanmoins quantifié les éléments présents dans l'alliage. La composition moyenne est rapportée dans le tableau 2.

	V (at%)	Fe (at%)	Si (at%)	Al (at%)
Ferro-Vanadium (Copci-Metamine)	83,40 (±1,31)	12,35 (±0,88)	2,88 (±0,46)	1,38 (±0,17)

Tableau 2: Composition du ferro-vanadium fourni par Copci-Metamine.

Les proportions de silicium et d'aluminium se révèlent être plus importantes que la composition annoncée. Cette augmentation se fait au détriment de la concentration en fer ce qui reste un point positif vis-à-vis des propriétés d'absorption.

Il est important de noter que la teneur en carbone n'a pas été quantifiée car l'appareillage et la méthode de préparation de l'échantillon (enrobage dans une résine polymère) ne permet pas d'intégrer correctement la concentration en carbone. Notons que cet élément peut s'insérer en position interstitielle sur les mêmes sites que les atomes d'hydrogène et réduisant la capacité de stockage.

5.2. Etude des composés ternaires : Ti-V-Fe.

5.2.1. Synthèse et caractérisation.

Dans un premier temps, nous avons pour objectif d'étudier ces matériaux dans une gamme de compositions peu explorée jusqu'à présent et présentant de bonnes caractéristiques pour répondre aux besoins du projet HyCAN. Comme nous l'avons mentionné précédemment dans le chapitre 3, ces travaux s'inscrivent dans une certaine continuité de ceux de B. Massicot ([MAS09, MAS10, MAS11]) mais également d'A. Guéguen ([GUE11_1, GUE11_2]).

Une série de compositions a été élaborée par substitution du Vanadium et du Fer par le Titane et en suivant la ligne d'iso-composition $V_{80}Fe_{20}$. Le rapport Fe/V reste donc constant et égal à 0,25. Nous choisissons de modifier le rapport Ti/Fe dans le but d'obtenir une enthalpie de réaction proche de 35,5 $kJ.mol^{-1}$.

Nous avons tout d'abord élaboré des échantillons en ajoutant progressivement du titane pour des concentrations allant de 5 à 40 at% en titane par pas de 5 at%. Nous suivons donc la formulation suivante $Ti_x(V_{0,8}Fe_{0,2})_{(1-x)}$ avec x=[0,05 :0,4]. Dans le cas où les propriétés des alliages ainsi synthétisés se révèlent intéressantes, au regard du cahier des charges du projet, des compositions intermédiaires avec un pas plus serré seront élaborées.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont représentatifs d'un composé monophasé de type « b.c.c. » (Fig. 2). Ceci est en accord avec le diagramme de phase ternaire Ti-V-Fe ([MAS09, GUO12]). Nous sommes bien en présence d'une solution solide pour laquelle le paramètre de maille et donc la taille des sites d'insertion de l'hydrogène est dépendante des atomes la constituant (loi de Végard). Rappelons que cette loi s'applique dans le cadre de solutions solides de substitution.

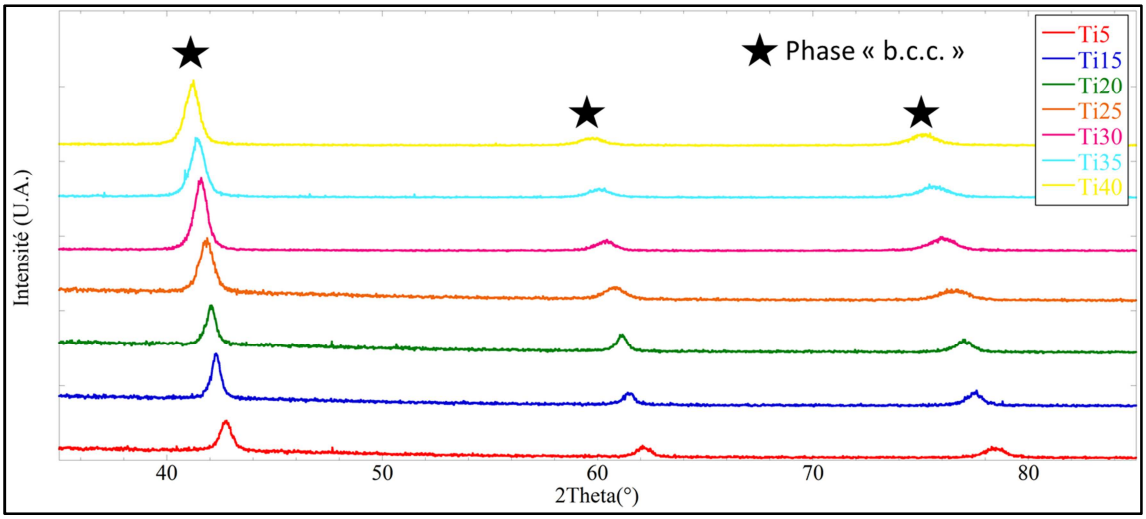


Figure 2: Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons de type $Ti_x(V_{0,8}Fe_{0,2})_{(1-x)}$ avec x=[0,05 :0,4].

Après affinement des diffractogrammes, nous avons linéarisé le paramètre de maille de la solution solide. Le résultat est présenté sur la figure 3. On observe une variation linéaire de la maille élémentaire en rapport avec la composition de l'alliage.

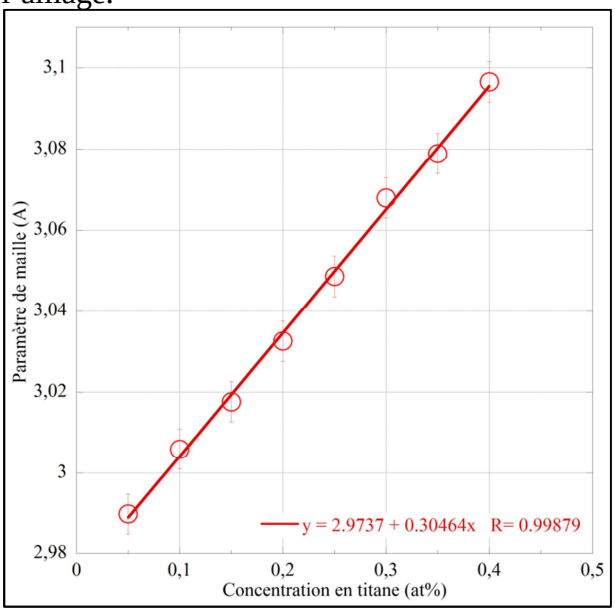
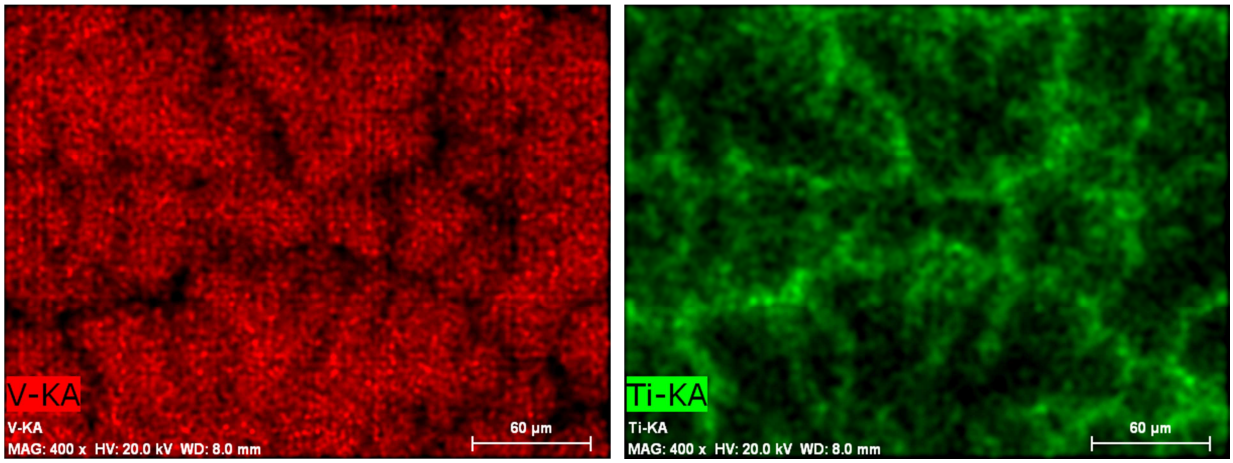


Figure 3: Linéarisation du paramètre de maille des composés $Ti_x(V_{80}Fe_{20})_{(1-x)}$ en fonction du taux de substitution en titane.

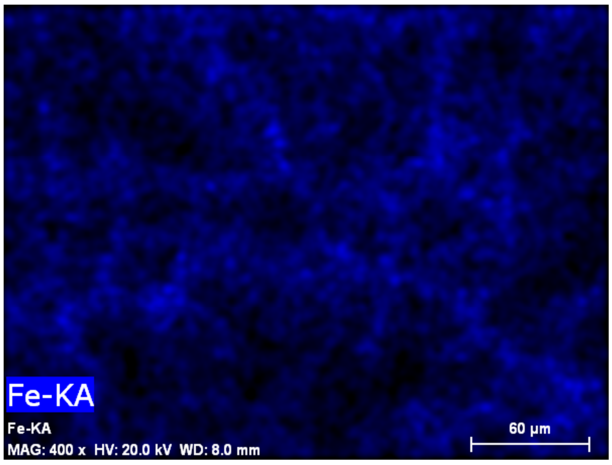
Dans notre cas, le titane présentant un rayon atomique supérieur au rayon atomique moyen de l'alliage initial composé à 80 at.% de vanadium et 20 at.% de fer, on rend compte de l'augmentation du paramètre de maille avec l'ajout de titane.

Il est raisonnable d'anticiper que l'équilibre métal-hydrogène des composés en question sera guidé par les deux phénomènes suivants. D'une part, nous ajoutons un élément qui possède une enthalpie de réaction plus grande que notre alliage de départ ce qui tendra donc à stabiliser l'hydrure. D'autre part, l'augmentation du paramètre de maille tend à augmenter la taille du site d'insertion de l'hydrogène ce qui va encore dans le sens d'une

stabilisation de l'hydrure. Ces deux aspects doivent être pris en compte, mais à ce jour le mécanisme prépondérant n'a pas été identifié.
La relation décrite plus haut (linéarisation du paramètre de maille) permet un contrôle a priori précis des échantillons avant même de mesurer leurs propriétés de sorption de l'hydrogène. On détecte ainsi la formation de phases secondaires ainsi que d'éventuels problèmes d'homogénéité.
Une étude par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les différentes compositions afin de décrire précisément la microstructure des échantillons. La figure 4 présente la cartographie des éléments chimique réalisée sur la composition $Ti_{0,1}(V_{0,8}Fe_{0,2})_{0,9}$ à partir de la sonde EDX. En regardant la figure 4.a. on identifie la structure dendritique du vanadium. Les figures 4.b et 4.c. montrent que le titane et le fer ont tendance à se mettre en surface de dendrites ceci pouvant former une barrière de diffusion limitant plus ou moins l'insertion de l'hydrogène dans le réseau métallique.
La composition de tous les échantillons a été déterminée par EDX sur plusieurs points d'analyse (Tableau 3). On constate que les compositions mesurées sont en règle générale en bon accord avec les compositions nominales. On relèvera quand même une incertitude plus importante concernant la détermination du taux de vanadium et de titane. Ceci est probablement dû à la superposition des raies d'émissions de ces deux éléments. On observe des décalages proches de 2% atomique pour certaines compositions.
Le tableau 3 rapporte aussi les concentrations intermédiaires réalisées en accord avec les premières observations des réactions sous hydrogène (cf §6.1.2). Après analyse de composition et de vérification microstructurale, tous les échantillons s'avèrent homogènes.



a. Vanadium *b. Titane*



c. Fer

Figure 4: Cartographie des éléments pour le composé $Ti_{0,1}(V_{0,8}Fe_{0,2})_{0,9}$.

Référence		Composition			Paramètre de maille (Å)
		Ti (at%)	V (at%)	Fe (at%)	
Ti5	Compositions nominales	5	76	19	2,989(8)
	Compositions mesurées	***5,5***	***75,7***	***18,8***	
Ti10	Compositions nominales	10	72	18	3,005(9)
	Compositions mesurées	***7,39***	***72,11***	***20,49***	
Ti15	Compositions nominales	15	68	17	3,017(6)
	Compositions mesurées	***17,03***	***66,29***	***16,67***	
Ti18	Compositions nominales	18	65,6	16,4	3,0214(8)
	Compositions mesurées	***18,84***	***62,80***	***18,36***	
Ti20	Compositions nominales	20	64	16	3,032(6)
	Compositions mesurées	***22,53***	***61,61***	***15,86***	
Ti21	Compositions nominales	21	63,2	15,8	3,035(4)
	Compositions mesurées	***23,46***	***61,13***	***15,41***	
Ti22	Compositions nominales	22	62,4	15,6	3,040(1)
	Compositions mesurées	***22,25***	***63,46***	***14,29***	
Ti23	Compositions nominales	23	61,6	15,4	3,034(0)
	Compositions mesurées	***19,9***	***64,24***	***15,86***	
Ti24	Compositions nominales	24	60,8	15,2	3.047(4)
	Compositions mesurées	***26,7***	***57,96***	***15,34***	
Ti25	Compositions nominales	25	60	15	3,048(6)
	Compositions mesurées	***27***	***57,91***	***15,09***	

Ti30	Compositions nominales	30	56	14	3,067(9)
	Compositions mesurées	***32,52***	***53,57***	***13,91***	
Ti35	Compositions nominales	35	52	13	3,078(9)
	Compositions mesurées	***37,13***	***49,68***	***13,18***	
Ti40	Compositions nominales	40	48	12	3,096(6)
	Compositions mesurées	***43,24***	***43,84***	***12,92***	

Tableau 3: Etude de la composition et du paramètre de maille de la phase « b.c.c » pour plusieurs compositions nominales.

5.2.2. Activation des composés et identification d'une gamme de compositions susceptibles de répondre au cahier des charges.

5.2.2.1. Etude d'activation sous hydrogène des composés.

Les courbes de la figure 5 présentent les cinétiques de 1ère hydruration des composés Ti-V-Fe. On constate que pour un taux de substitution en titane supérieur à 25 at%, on absorbe rapidement le taux maximum d'hydrogène possible dans une maille « b.c.c ». Ces cinétiques ont été réalisées à de température ambiante et à une pression de 3MPa.
Les courbes montrent une augmentation importante de la capacité absorbée entre les échantillons Ti20 et Ti25. Ceci nous a amené à penser que dans ces conditions expérimentales la transition β+γ pouvait avoir lieu aisément (voir les remarques du chapitre 4) à partir d'un certain taux de titane et en l'occurrence entre 20 et 25 at.%. La cinétique de l'échantillon Ti25 semble être plus lente que pour les autres échantillons. Ceci pouvant traduire un problème de diffusion dans la maille métallique mais également une proximité de l'équilibre thermodynamique. C'est la deuxième hypothèse qui sera retenue après des mesures d'équilibre thermodynamique qui montreront une forte hystérèse entre les plateaux d'équilibre en absorption et en désorption (§6.2.3).
Il faut également signaler que certaines courbes d'activation croissent par paliers ceci est interprété comme reflétant une réaction progressive dans l'échantillon composé de plusieurs morceaux d'alliage qui ne réagissent pas tous au même moment.

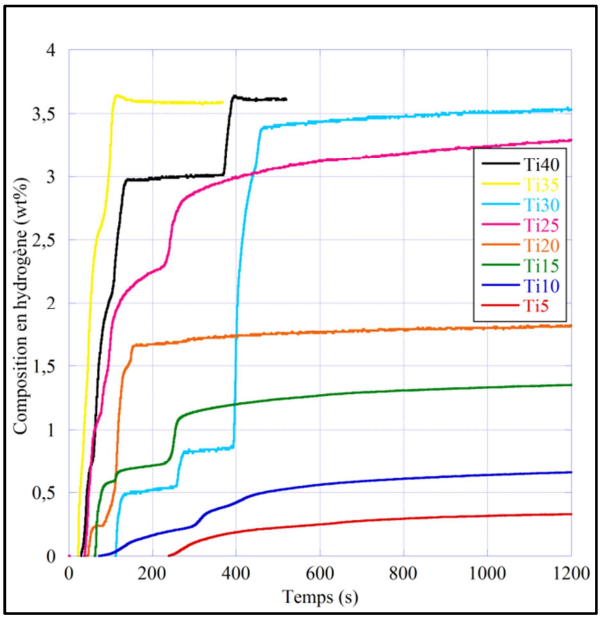


Figure 5: Cinétiques d'hydruration des composés $Ti_x(V_{80}Fe_{20})_{(1-x)}$ pour la première hydruration à 20°C et 3MPa d'hydrogène.

Après activation, tous les échantillons ont subi une phase de désorption en abaissant la pression à 0,1 MPa et en restant à la température de 20°C(Fig. 6). Seuls les échantillons Ti20 et Ti25 ont désorbé une faible quantité d'hydrogène mais avec des cinétiques très lentes ce qui est en parfait accord avec ce qui a été observé par B. Massicot ([MAS09]). Les courbes

de la figure 6 présentent les résultats de ces essais sur Ti20 et Ti25. Ces capacités d'absorption sont très faibles mais nous montrerons que ceci est lié à un écart de pression d'équilibre important entre l'absorption et la désorption. Nous verrons dans la partie 6.1.4 que les capacités peuvent être plus importantes pour peu qu'on respecte un certain protocole d'hydruration.

On voit par ailleurs que les cinétiques d'hydruration sont plutôt lentes ceci pouvant signifier que on fait réagir l'hydrure à une pression très proche de l'équilibre.

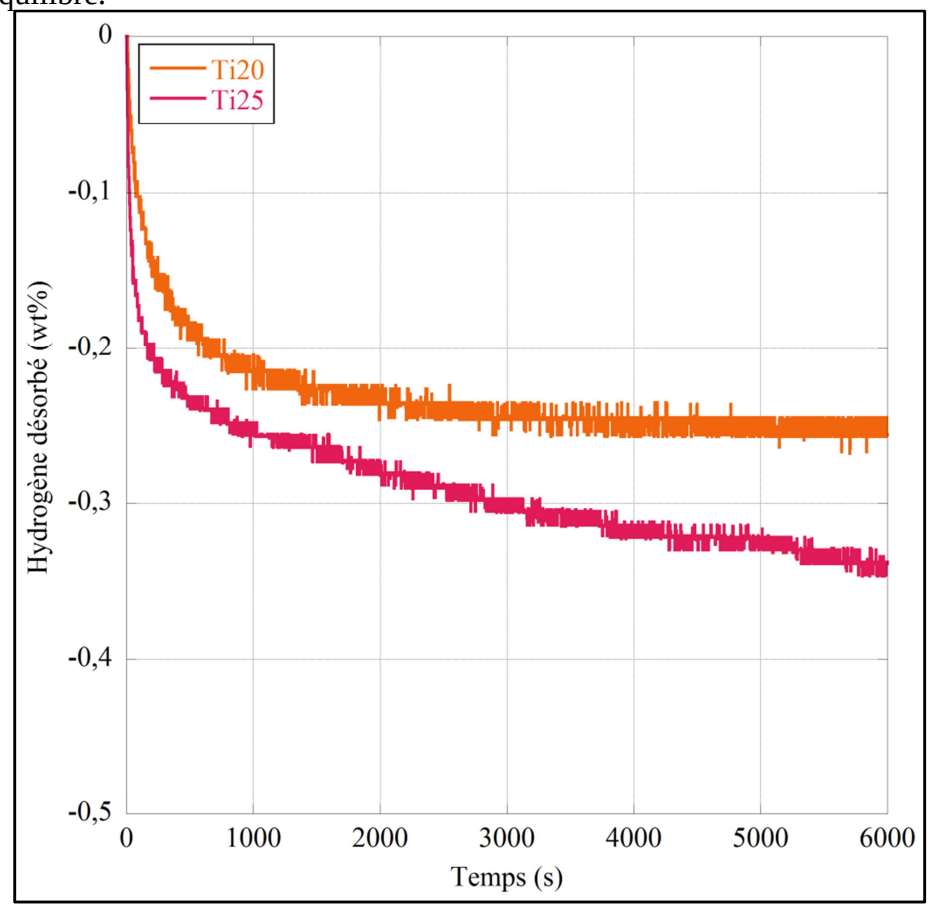


Figure 6: Courbes cinétiques de première désorption réalisée sur les échantillons Ti20 et Ti25 à 20°C et 0,1 MPa .

Après activation tous les échantillons ont été étudiés par diffraction des rayons X. Ceci nous permet de connaitre les phases stables présentes dans les échantillons après hydruration. On identifie ainsi les phases hydrurées qui ont été formées et on a une indication du degré de stabilité de ces phases à l'ambiante. Les diagrammes sont présentés sur la figure 7.

Si l'on part de l'échantillon ayant le moins absorbé d'hydrogène et ayant la plus faible concentration en titane (Ti5), on constate que la structure a peu évolué. On conserve une structure « b.c.c. ». L'apparition d'un pic (à 42°) traduit probablement l'insertion de l'hydrogène dans une partie de maille métallique et la formation de la phase hydruré quadratique (β_2). La concentration importante en fer doit fortement déstabiliser l'équilibre métal-hydrogène.

L'échantillon Ti10 contient encore une phase « b.c.c. » mais la phase quadratique devient prépondérante. Le troisième pic qui apparait à 2θ

égale 39° a été attribué à la dissolution de l'hydrogène dans la structure cubique centrée. L'hydruration n'a pas lieu de manière homogène au sein de l'échantillon. De plus, il est très difficile de reconnaitre la structure exacte des différents hydrures formés au cours de ces transformations, l'hydrogène ayant un faible facteur de diffusion des rayons X.
A partir de la composition Ti20, la structure est composée majoritairement d'une structure cubique faces centrées correspondant au dihydrure. Pour un angle de diffraction égale à 39, on remarque un pic identifié comme correspondant à la phase « b.c.c. » contenant de l'hydrogène ou au monohydrure (phase quadratique).
Ces résultats montrent qu'une augmentation de la quantité de titane dans une solution de type $V_{80}Fe_{20}$, tend à stabiliser l'hydrure et d'où une facilité accrue à former cet hydrure à une pression donnée. On constate que l'équilibre de ces phases est très particulier et que la composition influence grandement la cinétique d'hydruration (Fig. 5). Le fer déstabilise l'hydrure de manière radicale mais ceci se fait au détriment d'une bonne diffusion de l'hydrogène dans la maille métallique.

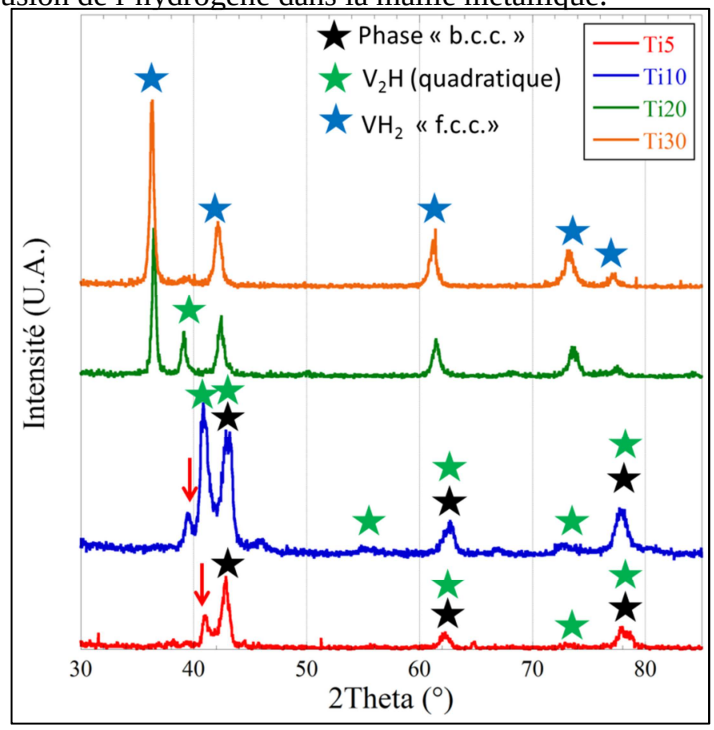


Figure 7: Diagramme de diffraction des rayons X après la phase d'activation.

Une étape d'activation thermique sera réalisée au préalable pour mieux activer les échantillons. On aura ainsi des capacités et des cinétiques de réaction plus intéressantes et comparables.

5.2.2.2. Détermination d'une plage de température de fonctionnement par analyse spectroscopique de désorption (T.D.S.).

Une analyse T.D.S. (Analyse spectroscopique de désorption) a été effectuée afin d'identifier les domaines de stabilité des hydrures formés. L'expérience a été réalisée sous un flux d'hélium de 0,5 NL/min de flux et avec une vitesse de monté en température de 5 K par minute. L'analyse des courbes s'est révélée très délicate et peu concluante car les hydrures ont des températures d'équilibre inférieures à 100°C. Cependant certaines

interprétations ont pu être avancées. Elles sont en bon accord avec ce que montrent les courbes d'activation et permettent de proposer une utilisation possible de ces composés grâce à un cyclage thermique. Les résultats sont présentés sur la figure 8.

Sur les courbes T.D.S. des compositions de Ti5 et Ti10, on n'observe qu'un seul pic de désorption de l'hydrogène, vraisemblablement dû à la présence d'hydrogène en insertion dans la maille « b.c.c.» ou même à la désorption de la phase β. Ceci semble cohérent au vu des capacités mesurées à l'activation et des diagrammes de diffraction des rayons X. Ce pic apparait à des températures de plus en plus élevées et devient de plus en plus diffus lorsque la proportion de titane augmente. On retrouve bien ici le fait que le titane augmente la stabilité thermique des hydrures de type « b.c.c. ».

A partir des compostions Ti15 à Ti25, on retrouve 2 pics successifs très élargis. Le pic le plus important correspond à la désorption de la phase β comme nous l'avons vu précédemment. Le premier à basse température a été attribué à la décomposition d'une faible proportion de phase γ contenue dans l'échantillon. Ce signal reste peu intense car il est probable que la majeure partie de l'hydrure se soit décomposée bien avant le début de l'enregistrement qui ne débute qu'après stabilisation de l'appareillage pendant une période de 20 minutes sous flux d'hélium.

Pour la composition Ti30, le signal correspondant à la déstabilisation de la phase γ est très intense car la phase est devenue stable jusqu'à une température proche de 100°C par addition de titane.

Cette étude préalable (caractérisation microstructurale et étude de la réactivité des alliages) permet d'affirmer que la zone de composition recherchée est vraisemblablement située dans une gamme comprise entre 20 et 25 % atomique de titane. Nous avons donc entrepris une étude approfondie des compostions intermédiaires pour connaitre et essayer de quantifier l'effet stabilisant du titane sur un hydrure de type « b.c.c » et surtout encadrer une stœchiométrie idéale.

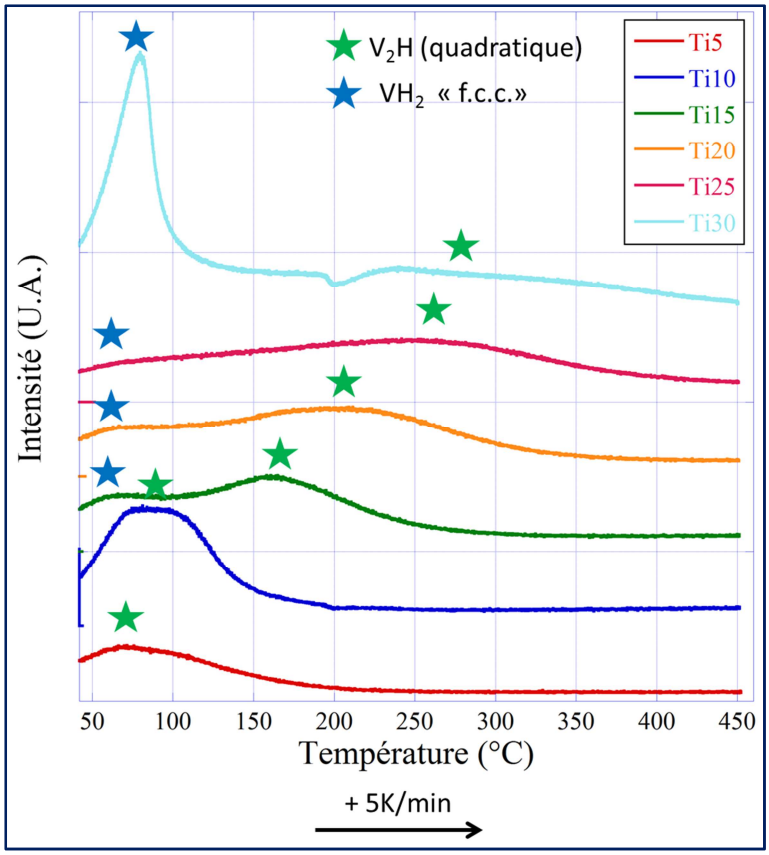


Figure 8: Courbes d'analyse spectroscopique de désorption pour les composés $Ti_x(V_{80}Fe_{20})_{(1-x)}$.

5.2.3. La relation Composition-Thermodynamique dans les composés Ti-V-Fe.

Les courbes d'équilibres des différents échantillons sont présentées sur la figure 9. Les résultats obtenus à partir de ces courbes sont rapportés dans le tableau 4.

On constate que les capacités (largeurs des plateaux) sont en dessous des capacités requises par le cahier des charges du projet HyCAN, ce qui devra nous orienter vers une solution alternative pour augmenter les capacités du matériau.

Il est à remarquer la très forte hystérèse que présentent ces composés entre l'absorption et la désorption. Après calcul, les facteurs d'hystérèse se révèlent être deux fois supérieurs à ce que nous avons pu voir jusqu'à présent ([SCH63, FLA80]). Les valeurs semblent cependant diminuer avec l'augmentation de la concentration en titane dans l'alliage.

Les pentes des plateaux d'équilibre apparaissent modérées et quasiment constantes avec la composition. Ces pentes ne sont pas trop désavantageuses dans notre cas.

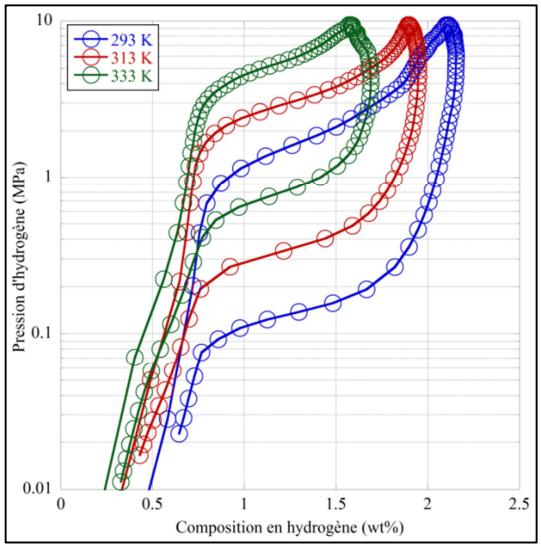
Finalement les résultats tendent à indiquer que l'alliage Ti20 serait le meilleur candidat pour un stockage à des températures modérées puisqu'il est le seul parmi ces alliages à permettre de désorber au-dessus de la pression atmosphérique et à 20°C (Fig. 9.a). Un couplage thermique devra être envisagé pour accéder à une capacité réversible intéressante. De plus, l'hystérèse est trop importante dans ce domaine de composition. On devrait alors utiliser des pressions d'absorption hautes (supérieures à 4

MPa) ce qui n'est pas compatible avec le cahier des charges du projet HyCAN. Ce matériau nous pose ainsi deux nouveaux défis :

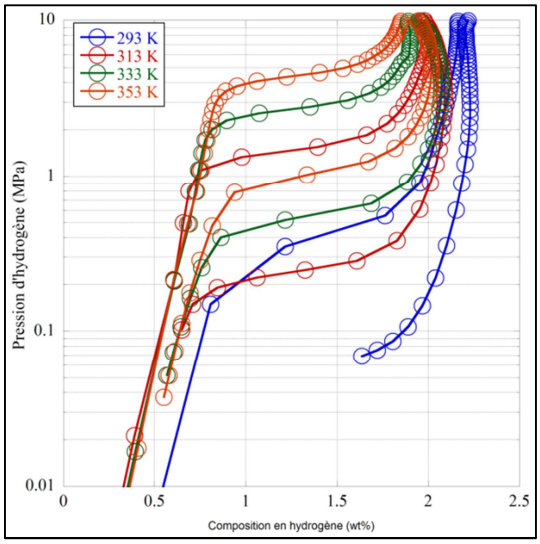
- La conception d'un réservoir ayant une enveloppe résistant à pressions plus élevées au détriment de la densité énergétique embarquée (supplément de poids de l'enveloppe).

- L'acceptabilité du grand public pour transporter une bombonne chargée à 4 MPa. Ce problème peut être partiellement contourné en effectuant l'absorption à haute pression puis la forte hystérèse permet de diminuer la pression tout en gardant une capacité intéressante.

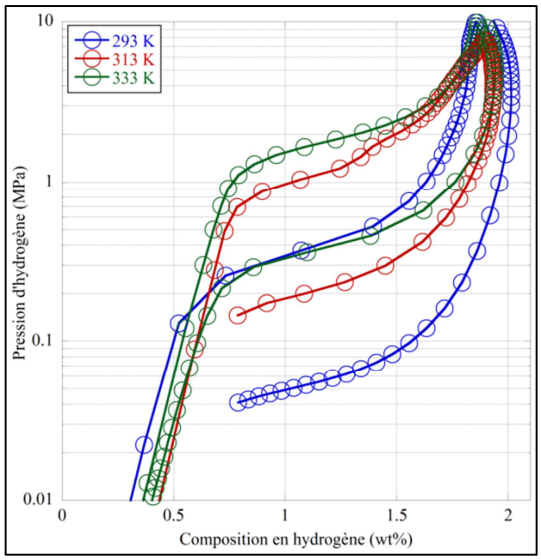
Néanmoins cette série de composés semble certainement mieux adaptée à un système de stockage mixte en complément d'un stockage hyperbare et doit être caractérisé sous haute pression.



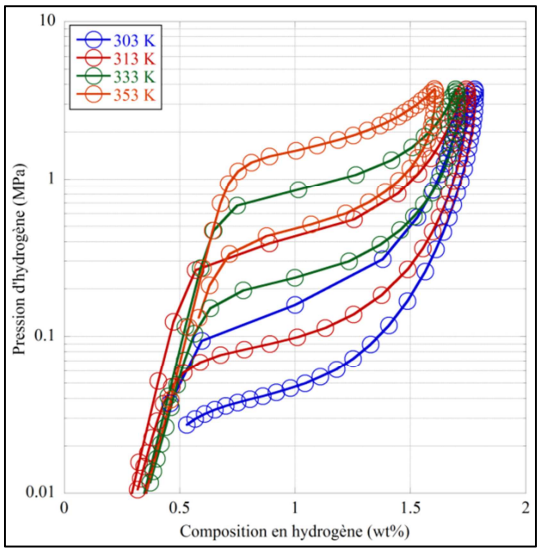
a. Ti20



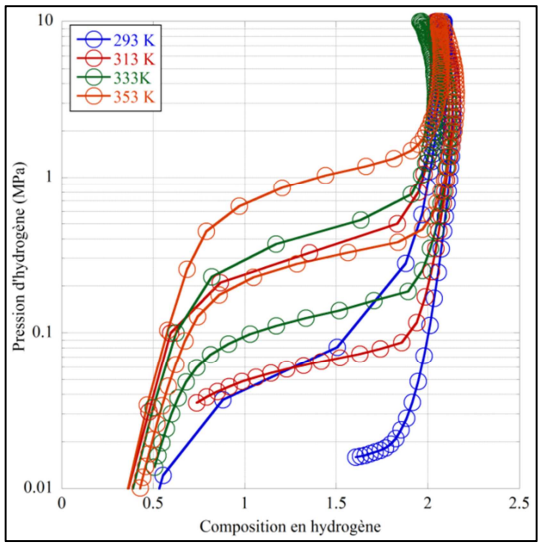
b. Ti22



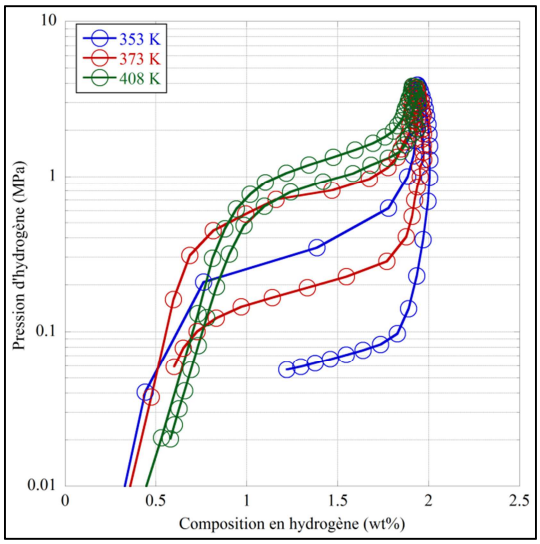
c. Ti23



d. Ti24



e. Ti25



f. Ti30

Figure 9: Isothermes de Pression-Composition pour les échantillons $Ti_x(V_{0,8}Fe_{0,2})_{(1-x)}$ avec x=[0,05 :0,4].

Les paramètres thermodynamiques ont néanmoins été déterminés pour chacune des compositions. On constate une évolution des enthalpies de réaction avec la composition. La variation n'a pas une dépendance significative si l'on ne considère pas l'entropie de réaction constante. En fixant une valeur de l'entropie, on constate que l'enthalpie de réaction augmente (en valeur absolue) lorsque la proportion de titane augmente dans l'alliage, ce qui traduit une stabilisation de l'hydrure par alliage avec le titane.

	Absorption			Désorption			Capacité maximale	Capacité réversible	Facteur de pente moyen (abs/des)	Hystérésis moyen ($J.mol^{-1}$)
	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ ($J.mol^{-1}$)	ΔH ($J.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ ($J.mol^{-1}$)				
Ti20	-21721	98	**-31567**	35019	122	**37427**	2,1	1,5	0,49/0,42	2816
Ti21	-19784	92	**-31687**	33809	115	**38604**	2	1,5	0,35/0,30	3294
Ti22	-24032	99	**-33766**	33724	115	**38462**	2,2	1,2	0,19/0,26	2332
Ti23	-32455	122	**-34695**	42010	139	**39154**	1,6	1,2	0,39/0,35	2354
Ti24	-35043	123	**-37510**	44868	142	**40941**	1,8	1,4	0,3/0,34	1723

Ti25	-27306	97	**-38042**	38374	118	**42018**	2	1,5	0,39/0,31	1943
Ti30	-27848	89	**-43208**	60796	167	**46463**	2	1,5	0,40/0,36	1537

Tableau 4: Paramètres thermodynamiques en considérant l'entropie variable puis constante (=130 J.K-1.mol-1).

Nous avons déterminé la relation de linéarité liant l'enthalpie de réaction et la quantité de titane dans l'alliage. Les droites obtenues sont présentées sur la figure 10. On constate une bonne linéarité sur l'intervalle de composition étudié.

Il est possible par régression linéaire de quantifier la variation d'enthalpie liée à la concentration en titane. Les coefficients obtenus sont rapportés dans le tableau 5 ainsi que les valeurs précédemment déterminés par B. Massicot ([MAS09]). Ils ne sont pas identiques en absorption et en désorption. Comme présenté sur la figure 10, cela traduit le fait que moins il y a de titane plus on augmente l'hystérésis.

	Absorption ($kJ.mol^{-1}.\%Ti^{-1}$)	Désorption ($kJ.mol^{-1}.\%Ti^{-1}$)
Nos travaux	-123	92
[MAS09]	-102	117

Tableau 5: Comparaison des coefficients d'enthalpie du titane dans une solution solide de type « b.c.c. ».

On observe des écarts d'environ 20% entre les deux des laboratoires, B. Massicot a étudié des composés dans une autre gamme de composition que la nôtre donc l'extrapolation des résultats à nos compositions n'est peut-être pas tout à fait valide. Il faut noter également que B. Massicot a effectué des recuits à 1200°C ce qui n'est pas le cas des échantillons mesurés dans le présent travail.

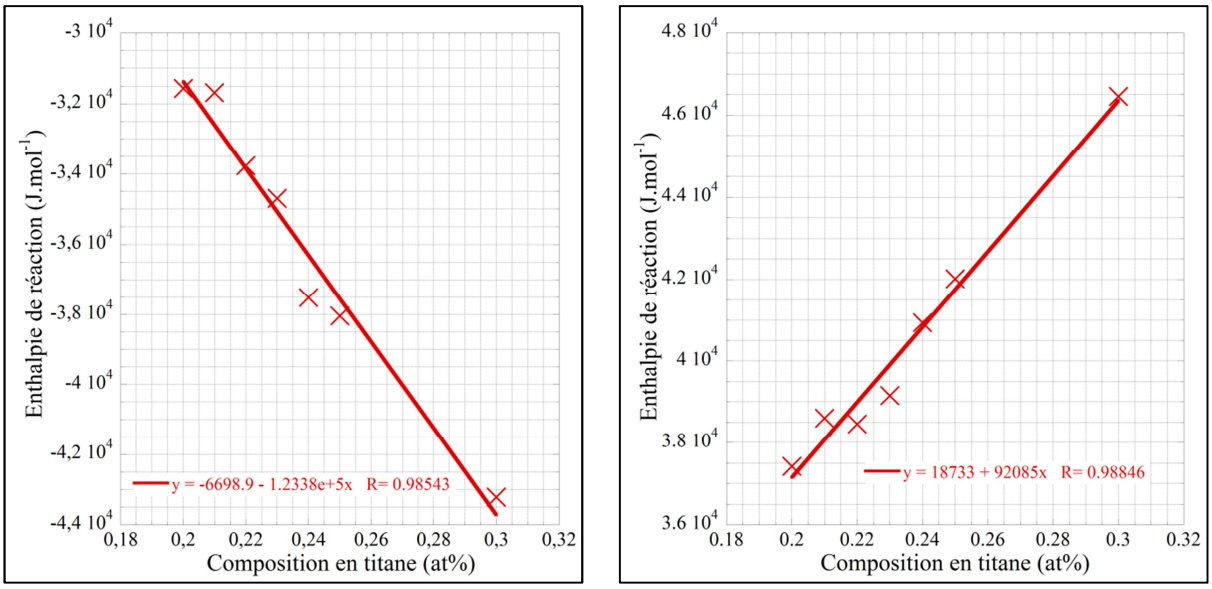


Figure 10: Enthalpie de réaction en fonction de la concentration en titane dans l'alliage.

D'après cette étude, la composition pour laquelle on aurait une chaleur de réaction de l'ordre de 35,5 $kJ.mol^{-1}$ en désorption correspond à la

composition $Ti_{18}V_{65,6}Fe_{16,4}$ s'approche au mieux du cahier des charges du projet. Cette composition a donc été élaborée mais cependant l'activation du composé s'est révélée incomplète. Même après activation du composé sous 8 MPa, l'échantillon n'absorbe initialement que 1,7 % massique, ce qui ne correspond pas à la capacité attendue pour le dihydrure.
L'analyse montre que tant au niveau de la composition que de la structure, cette composition possède les caractéristiques attendues avec 18 at% de titane (cf. §6.1.1). Cependant l'hystérèse est importante. L'enthalpie de réaction en absorption a été estimée à -28900 $J.mol^{-1}$ ce qui correspond à une pression d'équilibre de 4,4 MPa.

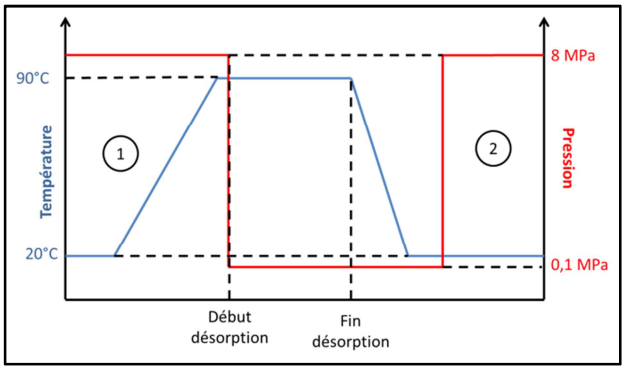
Afin de cibler les applications basses pression, notre recherche a dû s'orienter vers des alliages ayant une meilleure réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. La solution la plus commune dans la littérature est l'ajout d'un autre élément qui dispose d'un rayon atomique plus grand que le fer et permettant d'améliorer la mobilité de l'hydrogène dans la maille métallique. Le choix s'est porté sur le chrome et les résultats sont présentés dans le paragraphe 6.4.

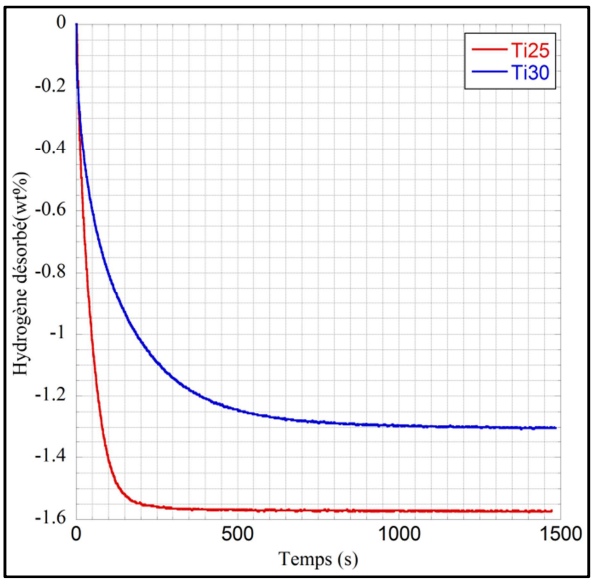
5.2.4. Essai de désorption à haute température.

Nous venons de voir que ces matériaux présentent un intérêt limité pour le projet HyCAN mais peuvent être des candidats intéressants pour d'autres applications de stockage mobile qui permettent par exemple une récupération de la chaleur d'une pile à combustible autorisant des températures de fonctionnement de l'ordre de 100 à 200°C.

L'intérêt majeur de ces matériaux est qu'ils présentent, pour certains d'entre eux, des capacités d'absorption proches de la capacité maximale d'une phase cubique centrée (entre Ti20 et Ti30). Comme nous l'avons vu sur les courbes de spectroscopie de désorption et comme il est rapporté dans la littérature ([YUK03, YUK02, ASA12]) la stabilité de la phase β est également modifiée par la substitution par des métaux de transition. Nous voyons que dans le cas des compositions Ti20 et Ti25 on arrive à identifier un pic de désorption compris entre 200 et 250°C. En réduisant encore la concentration en titane pour diminuer cette température de désorption de la phase β vers une gamme de 100 à 150°C et en augmentant la pression de fonctionnement à 20 MPa, on peut envisager exploiter plus de 2% massique de capacité réversibilité de stockage.

Pour montrer l'intérêt de cette solution, nous avons effectué des cycles d'hydruration sur les composés Ti25 et Ti30 qui présentent l'avantage d'être stables à température ambiante. En cas d'incident, une fuite sur l'enveloppe du réservoir n'engendre pas un dégagement important d'hydrogène. Nous avons choisi une température inférieure à 100°C, température qui est facilement admissible dans une automobile (Fig.11.a). L'absorption a été effectuée préalablement à 20°C et sous 8MPa de pression d'hydrogène.





a. Protocole appliqué. *b. Courbe de désorption à 90°C.*

Figure 11 : Protocole et courbes de désorption réalisées à 90°C au cours du premier cycle.

Compte tenu de la capacité de la capacité d'absorption maximale mesurée et reportée sur la figure 5, les résultats (Fig. 11.b) montrent que nous avons réussi à désorber l'hydrogène contenu dans la phase γ. Ti30 a une plus petite capacité car il est plus stable, la désorption aura lieu à plus haute température.

Il serait intéressant de mener des essais à plus hautes températures afin de viser une plus grande capacité en déstabilisant les phases β. L'analyse T.D.S. a montré que pour ces deux compositions, la température de décomposition des phases β sont comprise entre 250 et 300°C mais peut être plus basse pour des concentrations moins riches en titane. Le manque de temps et surtout d'intérêt pour le projet n'ont pas permis la réalisation de ces essais.

5.3. Essais de co-fusion de $Zr(NiCr)_2$ avec des alliages de type Ti-V-Fe.

A la suite des essais sur le ternaire Ti-V-Fe, il nous a paru judicieux de formuler des structures composites par co-fusion des composés Ti-V-Fe caractérisés précédemment avec la phase intergranulaire utilisée dans le chapitre précédent. L'objectif étant le développement d'une microstructure composite en vue d'améliorer les propriétés d'activation des composés faiblement alliés. Ainsi, un certain nombre d'échantillons étudiés précédemment ont été co-fondus avec 8% massique de $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

5.3.1. Etude microstructurale.

La diffraction des rayons X a mis en évidence une structure multiphasique composée majoritairement d'une matrice de type « b.c.c. » et d'une phase de type « Laves » (C14, s.g. P63/mmc) qui présente des paramètres de maille proches de la phase $Zr(Cr_{0,25}Fe_{0,75})_2$ ([CAN94]). La figure 12 présente les diagrammes obtenus pour tous les échantillons. On constate que les intensités diffractées par la phase secondaire sont très faibles pour les échantillons contenant le moins de titane Ti5 et Ti10. La proportion de cette phase croit proportionnellement avec la teneur en titane (cf. Tableau 4).

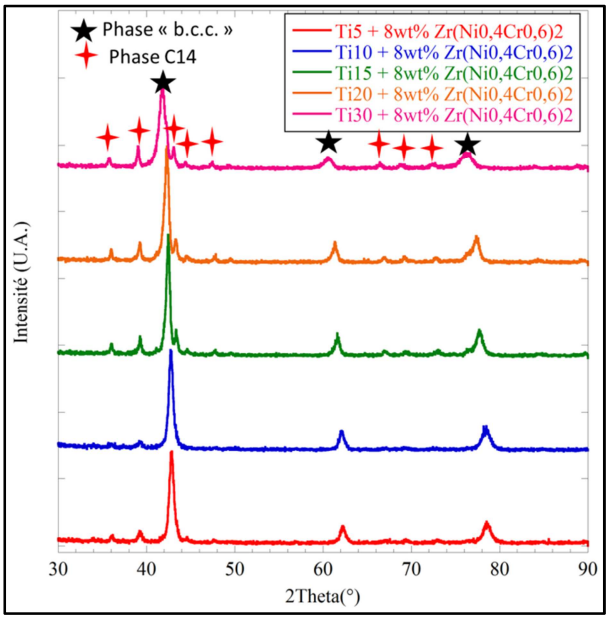


Figure 12: Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons de Ti-V-Fe co-fondu avec 8 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

La figure 13 présente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en titane dans le cas d'un échantillon Ti-V-Fe tel que nous l'avons étudié auparavant et d'un échantillon Ti-V-Fe de même composition nominale mais co-fondu avec 8 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$. On peut voir que le paramètre de maille évolue linéairement et de la même façon dans les deux cas. Notons que les échantillons co-fondus présentent des paramètres des mailles plus petits mais dont la valeur est entachée d'une incertitude plus grande.

On notera cependant (Fig.13 et Tableau 6) que l'échantillon Ti10+8 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ a un paramètre de maille significativement plus faible ce qui indiquerait qu'une partie du chrome contenu dans la phase intergranulaire a diffusé dans la matrice « b.c.c. » et/ou encore qu'une partie du titane de la phase majoritaire diffuse dans la phase intergranulaire. En fait, les deux hypothèses sont confirmées par l'analyse de composition dans le tableau 6.

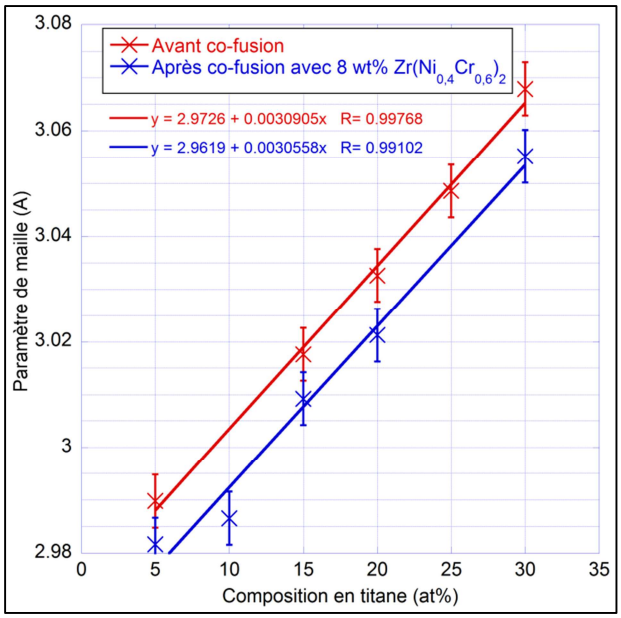
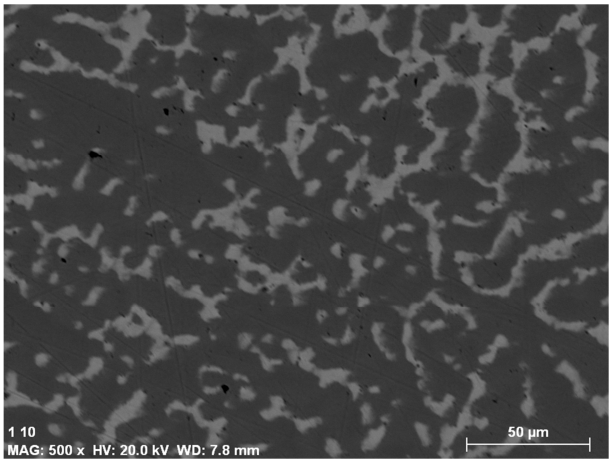
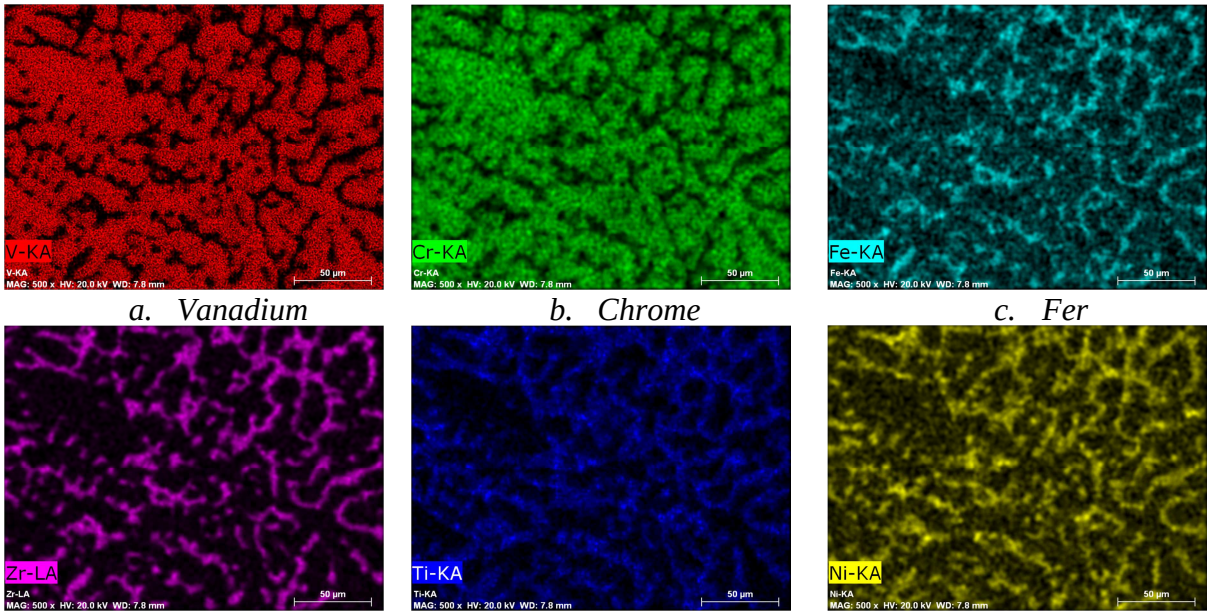


Figure 13: Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en titane dans les alliages Ti-V-Fe co-fondu avec 8 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

L'analyse EDX a confirmé la présence d'une microstructure composite comparable à celle étudiée dans le chapitre précédent. La cartographie des éléments révèle que le titane (Fig. 14.e), le fer (Fig. 14.c), le zirconium (Fig. 14.d) ainsi que le nickel (Fig. 14.f) se trouvent essentiellement dans la phase intergranulaire. A l'inverse le vanadium (Fig. 14.a) et le chrome (Fig. 14.b) sont préférentiellement dans la matrice « b.c.c. » qui a donc subi une variation de composition et ne présentera pas la réactivité vis-à-vis de l'hydrogène.
Il est important de noter qu'une seule phase intergranulaire a pu être révélée contrairement à ce qui a été vu dans le chapitre précédent.
L'analyse de composition par EDX laisse supposer une formule proche de $(ZrTi)(FeNiV)_2$ de structure hexagonale (« Laves »,C14). Signalons enfin que, dans la littérature, on retrouve des compositions similaires notamment dans les travaux de F.G. Liu, M.Y. Song et M. Bouadina ([LIU95, SON00, BOU97]) qui mettent en avant leurs bonnes aptitudes de sorption de l'hydrogène à température ambiante.





a. Vanadium *b. Chrome* *c. Fer*

d. Zirconium *e. Titane* *f. Nickel*

Figure 14: Cartographie des éléments dans le cas d'alliages Ti-V-Fe co-fondus avec 8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

L'analyse de la composition des échantillons confirme cette tendance (Tableau 4). On constate grâce aux résultats de la quantification que le rapport Fe/V dans la phase majoritaire devient inférieur à 0,25 ce qui va dans le sens d'une amélioration des capacités de stockage. On remarque également qu'une partie du titane de la matrice « b.c.c. » diffuse en phase intergranulaire. Ceci est nettement visible sur les échantillons à concentration initiale faible en titane. On constate également que la phase intergranulaire ne conserve pas la même stœchiométrie et que sa composition dépend fortement de la proportion de titane du composé initial.

Cette migration va grandement modifier les propriétés de sorptions des composés car la croissance des phases intergranulaires va se faire au détriment des capacités de stockage mais aussi des propriétés thermodynamiques par modification sensible de la concentration des éléments dans la phase « b.c.c. ». La proportion volumique des différentes phases est reportée dans le tableau 6 qui montre que la croissance de la phase intergranulaire est directement corrélée avec le taux titane.

Référence	Phase	Composition (at%)						Paramètre de maille (Å)		Proportion volumique (%)
		Ti	V	Fe	Cr	Ni	Zr	a	c	
Ti5+8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase « b.c.c. »	3,51	78,04	16,02	1	1,28	0,15	2,986(6)	-	88,6 (±1)
	Phase intergranulaire	14,09	33,36	25,9	0,38	9,80	16,47	4,988(9)	8,111(6)	11,4 (±1)
Ti10+8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase « b.c.c. »	3,81	79,46	14,19	1,13	1,22	0,18	2,981(6)	-	87,78 (±1)
	Phase intergranulaire	14,61	37,97	24,60	0,30	9,32	13,19	4.977(9)	8.114(9)	12,22 (±1)
Ti15+8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase « b.c.c. »	10,55	73,9	13,29	1,1	0,99	0,16	3,009(7)	-	83,2 (±1)

	Phase intergranulaire	27,39	32,02	25,11	0,49	5,57	9,42	4,979(7)	8.116(2)	16,8 (±1)
Ti20+8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase « b.c.c. »	14,8	72,29	10,78	1,35	0,62	0,16	3,022(1)	-	80,6 (±1)
	Phase intergranulaire	28,08	30,92	24,96	0,71	6,03	8,8	4,986(4)	8.124(5)	19,4 (±1)
Ti25+8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase « b.c.c. »	18,86	66,96	11,41	1,55	1,01	0,21	3,037(2)	-	78,88 (±1)
	Phase intergranulaire	35,76	27,12	23,4	0,64	5,87	7,2	4,985(2)	8.127(8)	21,12 (±1)
Ti30+8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$	Phase « b.c.c. »	25,7	60,8	10,86	1,36	1,05	0,24	3,057(3)	-	77,8 (±1)
	Phase intergranulaire	35,58	26,86	23,49	0,81	5,69	7,58	5,014(2)	8,156(4)	22,2 (±1)

Tableau 6: Analyse de la composition de différentes phases formées dans les échantillons co-fondus.

En conclusion, on peut dire que l'on arrive à former assez facilement une microstructure composite comprenant une phase majoritaire de type « b.c.c » et une phase intergranulaire. Le principal effet constaté est l'appauvrissement en fer la phase majoritaire, ce qui présente l'intérêt de diminuer le rapport Fe/V mais favorise en contrepartie une forte croissance des phases intergranulaires lorsque le taux de titane augmente. Ceci pouvant conduire à une baisse importante de la capacité de stockage.

Il a néanmoins été décidé de vérifier les propriétés de sorption des composés par une mesure des cinétiques de première absorption.

5.3.2. Activation des composés et conclusions préliminaires.

L'activation des composés a été réalisée à température ambiante et sous 3 MPa d'hydrogène. Les courbes de la figure 15 rendent compte des cinétiques. On constate que la réaction démarre très rapidement à partir de 15% atomique de titane.

On constate qu'à concentration de titane égale, la capacité massique de ses échantillons est supérieure aux échantillons non co-fondus. On atteint une bonne cinétique et une bonne capacité massique pour l'échantillon contenant 30 % de titane.

Les cinétiques sont globalement bonnes mais ne sont pas plus rapides que pour les échantillons non co-fondus. On constate que pour l'échantillon Ti25 la vitesse de réaction est plus lente.

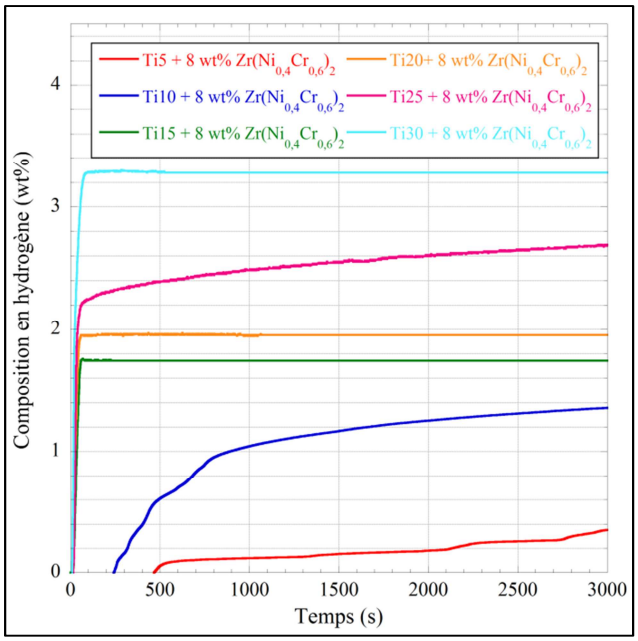


Figure 15: Cinétiques d'activation des composés co-fondu avec 8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ à 20°C et sous 3 MPa de pression d'hydrogène.

Après cette phase d'absorption, nous avons effectué les désorptions à 0,1 MPa et sous les mêmes conditions de température pour connaitre la réversibilité de chacun des échantillons et pour cibler un domaine de composition intéressant pour une future étude thermodynamique.
Seul trois échantillons se sont révélés réversibles mais pour de faibles quantités d'hydrogène. Leurs cinétiques de désorption sont présentées sur la figure 16. L'échantillon Ti25 présente la plus grande réversibilité mais à des cinétiques lentes pouvant vraisemblablement être améliorées au cours du cyclage. Il est intéressant de noter que l'échantillon Ti30 n'a pas désorbé d'hydrogène. Ceci traduit le fait que le système a une forte hystérèse en pression.

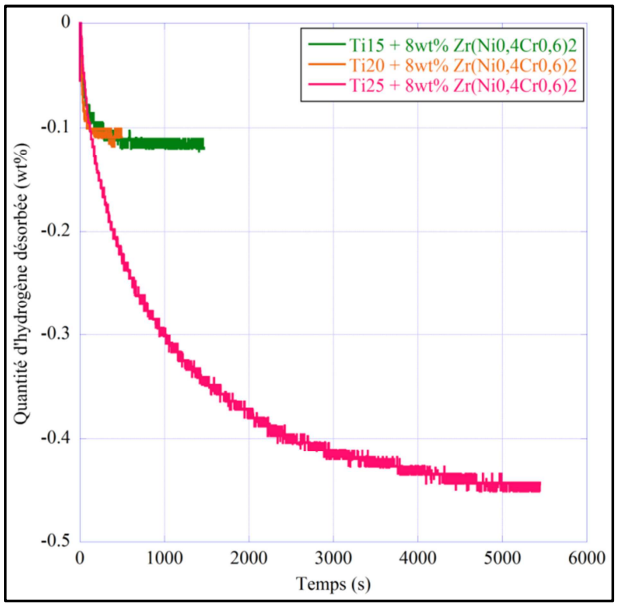
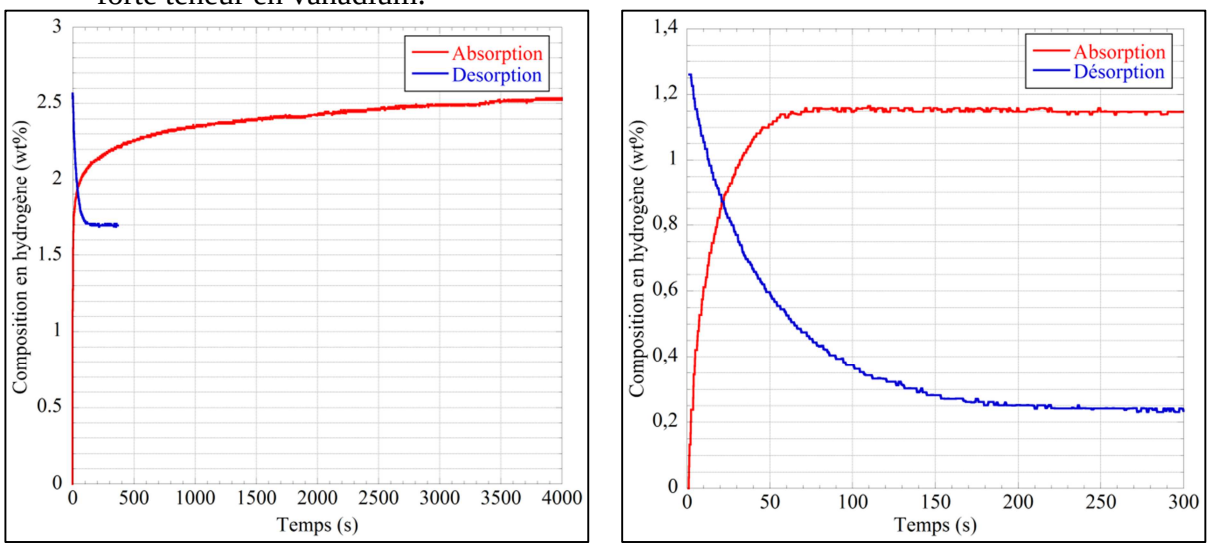


Figure 16: Cinétique de première désorption à 20°C et 0,1 MPa de pression d'hydrogène

Nous avons effectué un traitement thermique sur l'échantillon afin d'assurer une activation complète. Nous avons pour cela chauffé l'échantillon à 400°C et soumis à trois reprises à 4MPa d'hydrogène pendant 10 minutes avec un retour au vide après chaque excursion. Nous avons ensuite recommencé des mesures de cinétique de réaction. La figure 17.a présente les courbes d'absorption et de désorption, on constate que la cinétique d'hydruration est lente surtout en fin de réaction.
La capacité réversible a augmenté, elle est de 0,7% massique (contre 0,45 avant traitement). Un essai a été réalisé avec une pression d'équilibre plus importante (Fig. 17.b), la capacité réversible est alors 1% massique. On voit grâce à cela que la réaction présente une grande hystérèse et s'étend sur une grande plage de pression. L'intérêt est donc limité pour le projet HyCAN, on remarquera néanmoins qu'une bonne réversibilité a été obtenue et s'avère être bien meilleure que les échantillons non co-fondus.
Il est important de noter que cet alliage en plus de présenter une bonne réversibilité à un bon comportement au vieillissement puisque nous avons réalisé plusieurs cycles sans observer de perte de capacité ceci est lié à la forte teneur en vanadium.



a. Première absorption initiale à 3MPa et désorption à 0.1MPa

b. Seconde absorption à 5MPa et désorption à 0.1MPa

Figure 17: Cinétique d'hydruration à 20°C de l'échantillon Ti25 + 8wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ après traitement thermique d'activation pour différentes conditions de pression.

5.4. Vers un système Ti-V-Fe-Cr.

5.4.1. Synthèse et caractérisation.

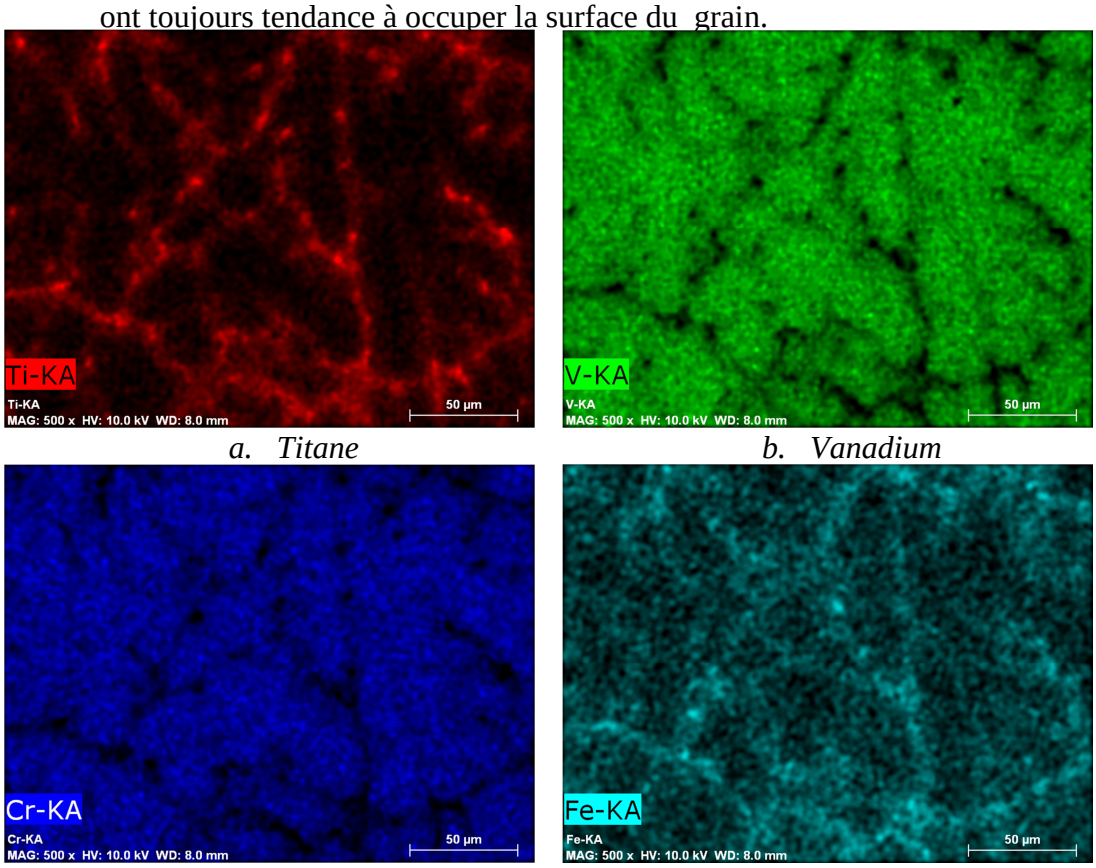
Pour réaliser ces essais, il a été choisi de préparer un alliage Ti-V-Fe-Cr à partir de la composition Ti24 en remplaçant progressivement le titane, le vanadium et le fer par du chrome en suivant la formulation suivante $(Ti_{24}V_{60,8}Fe_{15,2})_{(1-x)}Cr_x$. Les résultats de l'analyse en composition sont reportés dans le tableau 7.

Référence		Composition (at%)			
		Ti	V	Fe	Cr
Ti24	Compositions nominales	24	60,8	15,2	-

	Compositions mesurées	***26,7***	***57,96***	***15,34***	**-**
Ti24Cr5	Compositions nominales	22,8	57,76	14,44	5
	Compositions mesurées	***23,99***	***54,85***	***16,08***	***5,07***
Ti24Cr10	Compositions nominales	21,6	54,72	13,68	10
	Compositions mesurées	***23,31***	***54,84***	***11,15***	***10,71***
Ti24Cr15	Compositions nominales	20,4	51,68	12,92	15
	Compositions mesurées	***20,85***	***49,76***	***14.35***	***15,03***

Tableau 7: Compositions nominales et réelles des échantillon de la série $(Ti_{24}V_{60,8}Fe_{15,2})_{(1-x)}Cr_x$.

La cartographie de la répartition des éléments (Fig.18) montre une répartition des éléments similaire à ce qui a été observé précédemment dans le paragraphe 6.2. Le chrome (Fig. 18.c) est dispersé de façon homogène dans la microstructure, le titane (Fig. 18.a) et le fer (Fig. 18.d) ont toujours tendance à occuper la surface du grain.



a. Titane *b. Vanadium*

c. Chrome *d. Fer*

Figure 18 : Cartographie des éléments pour l'échantillon Ti24Cr15.

En l'absence de phase intergranulaire, nous attendons des matériaux monophasés comme vérifié par diffraction des rayons X. La figure 19 présente les diagrammes obtenus sur tous les échantillons de la série. Les intensités et les largeurs des pics indiquent une mauvaise cristallinité commune à tous les échantillons.

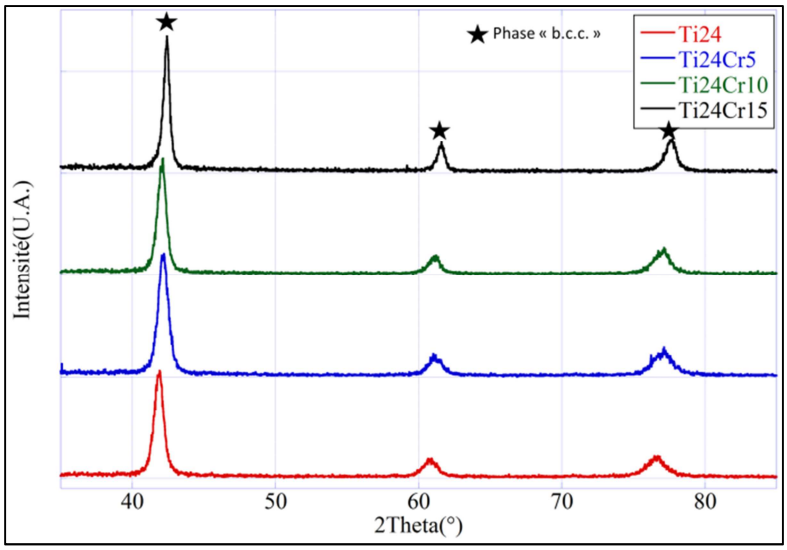
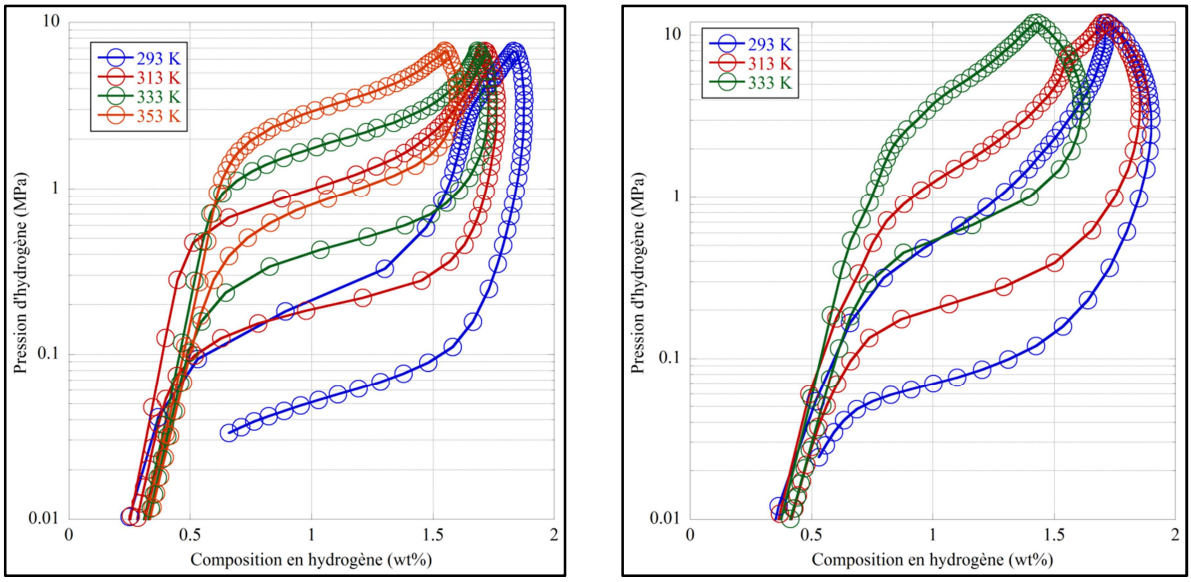


Figure 19: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons de la série $(Ti_{24}V_{60,8}Fe_{15,2})_{(1-x)}Cr_x$

5.4.2. Etude des propriétés thermodynamiques.



a. Ti24Cr10 *b. Ti24Cr15*

Figure 20 : Isothermes de réaction métal-hydrogène pour les échantillons de type $(Ti_{24}(V_{0,8}Fe_{0,2})_{76})_{(1-x)}Cr_x$ *avec x=[0,1 :0,15].*

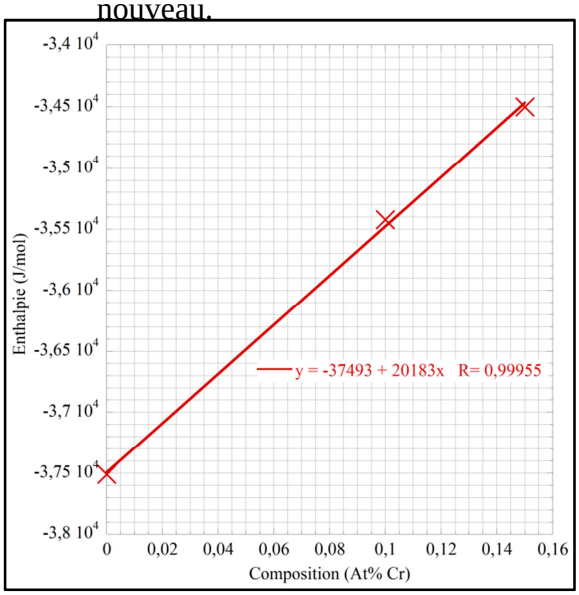
Comme précédemment, les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour chacune des compositions. Les courbes des échantillons Ti24Cr10 et Ti24Cr15 sont présentées sur la figure 20. Nous avons calculé les paramètres en considérant l'entropie de réaction fixe ou variable. Les résultats sont consignés dans le tableau 8.

	Absorption			Désorption			Largeur du plateau(wt%)	Facteur de pente moyen (abs/des)	Hystérésis moyen ($J.mol^{-1}$)
	ΔH (J/mol d'H_2)	ΔS (J/mol d'H_2/K)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ (J/mol d'H_2)	ΔH (J/mol d'H_2)	ΔS (J/mol d'H_2/K)	$\Delta H_{\Delta S=cste}$ (J/mol d'H_2)			
Ti24	-	123	**-37510**	44868	-142	**40941**	1,4	0,3/0,34	1723

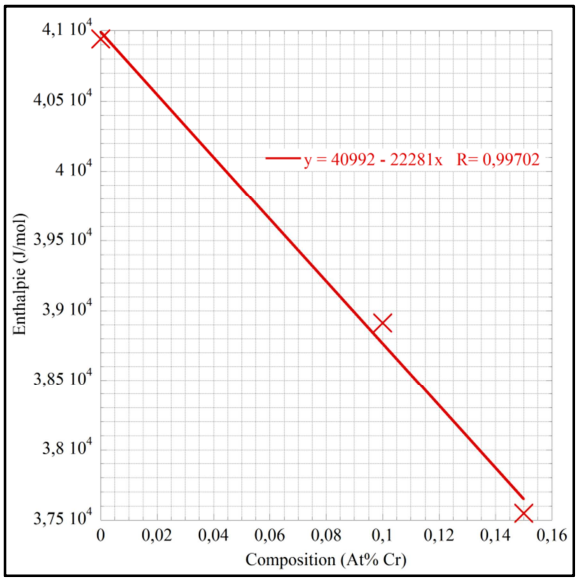
	35043								
Ti24Cr5	-35953	141	**-32409**	39894	-135	**38132**	1	0,6/0,5	3029
Ti24Cr10	-40223	145	**-35422**	39218	-131	**38913**	1,5	0,3/0,34	1831
Ti24Cr15	-40551	145	**-34500**	38652	-129	**37550**	1,4	0,45/0,36	2130

Tableau 8: Paramètres thermodynamiques calculés en considérant l'entropie variable puis constante (=130 J.K-1.mol-1) pour la série $(Ti_{24}V_{60,8}Fe_{15,2})_{(1-x)}Cr_x$.

Il est intéressant de constater que la chaleur de réaction suit une évolution linéaire avec la concentration. Seul l'échantillon Ti24Cr5, n'a pas pu être linéarisé. Des soucis avec notre groupe de pompage et d'étanchéité au niveau d'une vanne pneumatique sont apparus lors de la mesure de cet échantillon, Il y a certainement eu une contamination de l'échantillon par l'oxygène ce qui a dégradé les propriétés du composé. Après maintenance, nous avons pu mesurer l'échantillon Ti24Cr15 mais par manque de temps disponible sur la PCT, l'échantillon Ti24Cr10 n'a pas pu être mesuré de nouveau.



a. En absorption



b. En désorption

Figure 21: Enthalpie de réaction en fonction de la concentration en chrome dans l'alliage

Grace à la figure 21, on constate que l'ajout de chrome fait varier l'enthalpie de réaction de manière linéaire et que cette variation est en bon accord avec ce qui est rapporté dans la littérature (cf Chapitre 3) et avec ce que a été observé lors de l'étude de la co-fusion du vanadium avec une phase intermétallique (Chapitre 4). La loi proposée semble en bon accord avec ce que nous pouvons observer. On observe à peine 10% de différence sur le paramètre enthalpique du chrome.

Nous avons pris le parti de ne pas réaliser le même travail en absorption car du fait de l'hystérèse, la validité et la manipulation de ce modèle sont sujettes à caution.

$$\Delta H_{des}(LSQR) = 104686\, x_{Ti} + 37436\, x_V - 113196\, x_{Fe} - 20472\, x_{Cr} + 8454$$

(eq. 6.1)

Cette loi empirique permet de cibler des compositions intéressantes pour le stockage de l'hydrogène d'un point de vue thermodynamique mais ne permet pas de déterminer une capacité de stockage, qui dépend de la qualité cristalline du composé initial et du nombre de cycles appliqués.

5.4.3. Essais d'hydruration de composés Ti-V-Fe-Cr à faible teneur en vanadium.

Il a été décidé de nous concentrer sur les compositions intéressantes que nous avons repérées dans la littérature. Il s'agit de 2 alliages réalisés par ([YOO07, YOO09_1, YOO09_2]) de composition nominale $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$ et $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,33}Fe_{0,08}$ et présentant des enthalpies permettant d'atteindre une capacité de stockage optimale dans des conditions standards de fonctionnement et conformes aux besoins du projet HyCAN. Ces composés présentent une faible proportion de fer par rapport aux composés étudiés précédemment ce qui peut permettre d'avoir des cinétiques d'hydruration beaucoup plus rapides.
Nous avons donc testé les deux composés préparés de deux façons différentes, sans recuit et avec recuit post-fusion. Le traitement thermique de recuit consiste en une rampe de montée en température de 10°C/min jusqu'à la température 1400°C suivi par un temps de maintien de 5 minutes puis enfin l'échantillon est refroidi par trempe. Pour réaliser ce recuit, l'échantillon est scellé dans un tube en quartz recouvert d'une feuille de tantale.

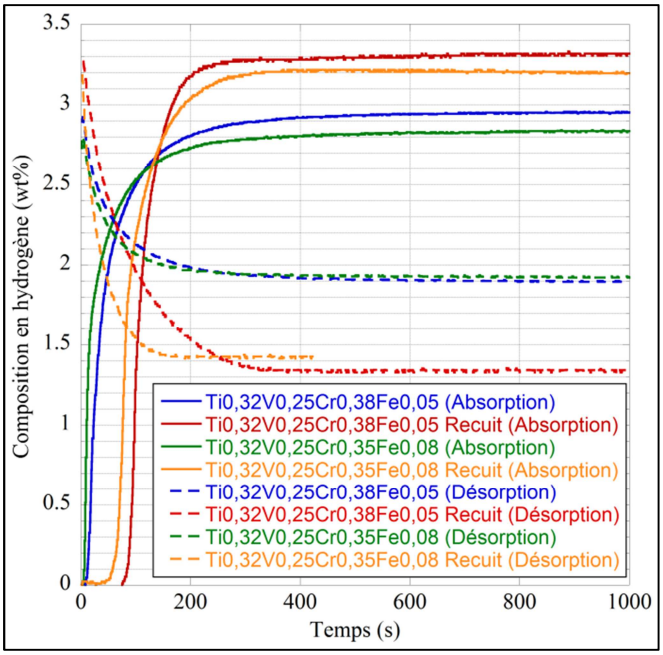


Figure 22: Cinétiques de réaction en absorption (3MPa) et désorption (0,1MPa) pour les compositions $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$ et $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,33}Fe_{0,08}$ réalisées à 20°C.

Les cinétiques de réactions des échantillons ont été mesurées. La figure 22 présente ces cinétiques pour le premier cycle d'absorption/désorption.
On constate que le traitement thermique joue un rôle important pour ces compositions qui sont relativement pauvres en vanadium. On arrive à

doubler la capacité massique réversible de stockage en passant de 1wt% avant recuit à 1,9wt% pour l'échantillon $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$.
Pour un rapport Fe/Cr plus important, on observe une diminution de la capacité associée à l'ajout d'un élément ayant un rayon atomique plus.
Compte-tenu de la bonne capacité observée sur le premier cycle d'hydruration, nous avons réalisé une étude sur une vingtaine de cycle pour vérifier la bonne tenue du matériau. Les résultats sont reportés sur la figure 23. Nous avons constaté une diminution importante et continue de la capacité réversible. La perte a été jugée trop importante pour qu'une étude thermodynamique soit envisagée sur ces composés.

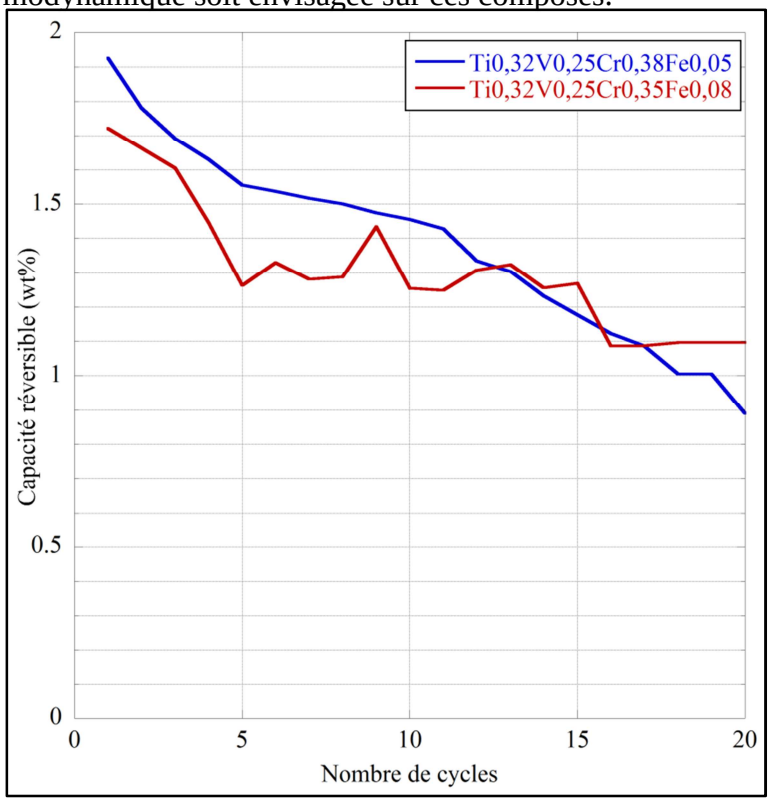
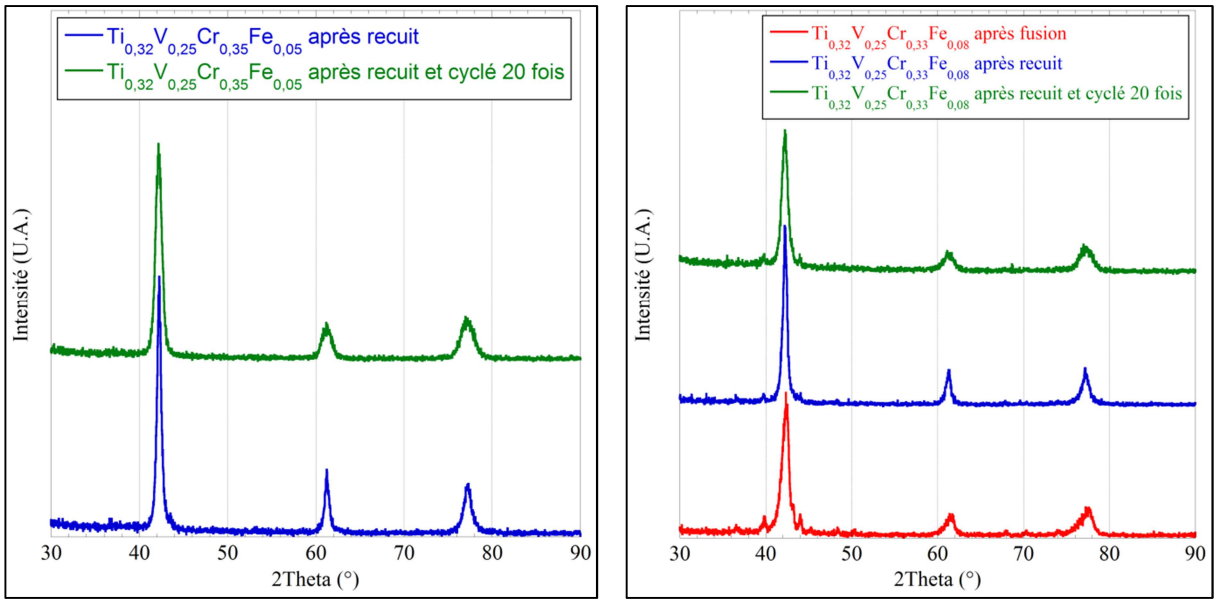


Figure 23: Evolution de la capacité réversible des échantillons $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$ et $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,33}Fe_{0,08}$ recuits à 20°C, pour une pression de 3 MPa en absorption et 0,1 MPa en désorption.

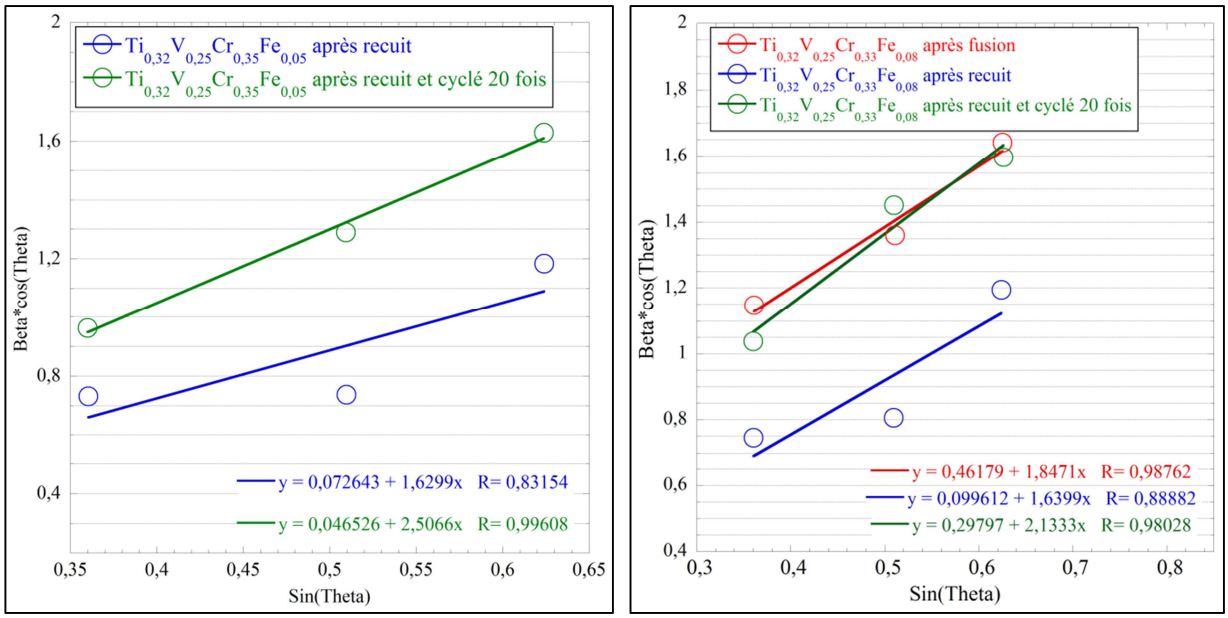


a. $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$ *b. $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,33}Fe_{0,08}$*

Figure 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons Ti-V-Fe-Cr

La diffraction des rayons X montre les effets du traitement thermique sur ces composés faiblement alliés en vanadium. Du point de vue de la diffraction, on voit que le traitement thermique permet de diminuer la proportion de phases secondaires pouvant réduire la capacité de stockage du matériau (Fig. 24). La seule diffraction ne suffit pas à valider cette affirmation, il faut ajouter à cela la microscopie. Mais bon nombre d'auteurs ont déjà rapporté ce résultat. Ce recuit ne doit pas être nécessairement long pour être efficace. Bien au contraire, des temps de recuit trop long peuvent avoir des effets indésirables, comme la passivation des échantillons ou encore la formation de phases secondaires.

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent un élargissement des pics qui traduit une diminution de la taille des cristallites mais aussi l'augmentation des distorsions, mise en évidence par un tracé de Hall-Williamson (Fig. 25). Ces deux phénomènes sont des conséquences directes de l'effet de l'hydrogène sur la structure cristalline. La faible quantité de vanadium fait que le matériau a une moins bonne résistance aux contraintes exercées par l'hydrogène lors de l'hydruration. Comme ce qui a été vu précédemment par L. Hao et C. Wu ([HAO07_1, HAO07_2, WU10]), les distorsions du réseau désactivent certains sites d'insertion de l'hydrogène et conduisent à des capacités de stockage moindres. Les distorsions peuvent être présentes initialement comme dans le cas des échantillons non recuits, mais elles peuvent également apparaitre au cours du cyclage, ce qui a provoqué la perte de capacité sur les échantillons recuits. Il faut donc contrer ce phénomène en proposant une autre formulation avec par exemple l'ajout d'un autre élément.



a. $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,35}Fe_{0,05}$ *b. $Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,33}Fe_{0,08}$*

Figure 25: Etude microstructurale par la linéarisation de Hall-Williamson sur les échantillons après fusion, après recuit et après recuit et cyclage.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons montré que l'utilisation du ferro-vanadium peut être intéressante pour stocker l'hydrogène. Dans les composés Ti-V-Fe, la capacité massique de 1,5 wt% réversible à l'ambiante n'est pas avantageuse par rapport à d'autres types d'hydrures (AB_2 ou AB_5). Nous avons vu que dans le cas de certaines composition, la capacité absorbée au premier cycle est bien supérieure à la capacité réversible et que cette capacité pouvait être exploitée en jouant sur la température de fonctionnement du système, sachant que la gamme de température 150-200°C est parfaitement gérable dans les applications pour le transport automobile. Des essais mériteraient d'être réalisés pour démontrer le gain possible grâce à une désorption à plus haute température. Néanmoins la plage de composition étudiée nous a permis de déceler un problème d'activation des alliages pour des rapports Ti/Fe trop faibles (inférieur 1,5) lorsque que l'on fixe le rapport Fe/V égal à 0,25.

L'élaboration d'une structure composite n'engendre pas de changements susceptibles d'être d'un bon intérêt pour le projet. On a pu voir que la microstructure est obtenue assez facilement mais entraine une variation de la composition de la phase majoritaire « b.c.c. » qui l'appauvrit en fer mais aussi en titane et en vanadium. Il semble que la phase intergranulaire soit présente dans des proportions importantes, ce qui entraine une diminution de la capacité maximale, qui reste deçà de la valeur. L'hystérèse semble être toujours assez important ce qui ne rend pas plus rapide l'activation des composés. Des mesures à l'équilibre thermodynamique devraient être réalisées pour quantifier ce qui a pu être observé grâce aux mesures des cinétiques. Cela nous permettra de connaitre le comportement des composites à plus haute pression.

On a vu qu'un modèle empirique (proche du modèle de Miedema) peux être appliqué au composé de type Ti-V-Cr-Fe pour en estimer l'équilibre thermodynamique. Malheureusement, ni la capacité de stockage ni le comportement au cyclage sous hydrogène ne pouvaient être prédits grâce à cette loi. Cependant en accord avec la littérature et avec l'ensemble de ce qui a été vu au cours de ces travaux, il est préférable de s'orienter vers des solutions solides plus riches en vanadium pour en améliorer les propriétés. Néanmoins une étude de C. Wu ([WU10]) réalisée sur des alliages de type Ti-V-Fe-Cr contenant 60% atomique de vanadium a montré que ces alliages subissaient une forte diminution de leur pression d'équilibre avec le nombre de cycles. On doit donc s'orienter vers d'autres solutions. Une autre voie prometteuse, l'ajout d'un cinquième élément, doit être discutée. Des essais ont été réalisés avec de nombreux métaux. On retrouve par exemple des essais avec du manganèse ([HAO07_2, YOO09_2]), de l'aluminium et du silicium ([HAO07_1]) ou encore du nickel ([HAO07_2]). Ces essais ne se sont pas révélés très intéressants. S. I. Towata (Toyota central R&D) a réalisé des essais de substitution avec du niobium qui présente l'avantage d'être de la même famille que le vanadium. Il a montré que le niobium permet de stabiliser la capacité de stockage ce qui rend ce travail intéressant. Malheureusement il ne présente pas de résultats de cyclage dans les mêmes conditions de température. Or rien ne dit que ce paramètre ne modifie pas la tenue des matériaux bien au contraire ([TOW13]).

Ces derniers travaux montrent bien que ces alliages suscitent un intérêt auprès des industriels.

Références:

[ASA12] K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, "Effect of substitutional Cr on hydrogen diffusion and thermal stability for the BCT monohydride phase of the V–H system studied by NMR", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 524, p. 63-68, 2012.

[BOU97] M. Bouadina, P. Menier, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, "Study of the system Zr1−xTix(Cr0.5M0.4V0.1)2 – H2 (0≤ x ≤0.2, M=Fe, Co, Ni).", Journal of Alloys and Compounds 253–254, p. 302–307, 1997.

[CAN94] O. Canet, M. Latroche, F. Bourée-Vigneron, A. Percheron-Guegan, Journal of Alloys and Compounds,Vol. 210, p.129, 1994.

[ESA97] A.Y. Esayed, D.0. Northwood, "HYSTERESIS IN METALLIC SOLID SOLUTION AND INTERMETALLIC COMPOUND-HYDROGEN SYSTEMS", lnt. J. Hvdrogen Energy, Vol. 22, No. 1, pp 77-82,1997.

[FLA80] T. B. Flanagan, B. S. Bowerman, G. F. Biehl, Scripta Metallic Material., Vol. 14, p.443, 1980.

[GUE11_1] A. Guéguen, J.-M. Joubert, M. Latroche, "Influence of the C14 $Ti_{35.4}V_{32.3}Fe_{32.3}$ Laves phase on the hydrogenation properties of the body-centered cubic compound $Ti_{24.5}V_{59.3}Fe_{16.2}$", Journal of Alloys and Compounds, 509, p.3013–3018, 2011.

[GUE11_2] A. Guéguen, M. Latroche, "Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $TiFe_{0.9}V_x$ and $TiFe_{0.8}Mn_{0.1}V_x$ (x=0, 0.05 and 0.1)", Journal of Alloys and Compounds, Vol.509, p.5562-5566, 2011.

[GUO12] Guo C., "Thermodynamic modeling of the Fe–Ti–V system", Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 38, p. 155–160, 2012.

[HAN10_1] Z. Hang, X. Xiao, K. Yu, S. Li, C. Chen, L. Chen, "Influence of Fe content on the microstructure and hydrogen storage properties of $Ti_{16}Zr_5Cr_{22}V_{57-}$

$_xFe_x$ (x=2–8) alloys", International journal of hydrogen energy, Vol. 35, p.8143-8148, 2010.
[HAN10_2] Z. Hang, L. Chen∗, X. Xiao, S. Li, C. Chen, Y. Lei, Q. Wang, "The effect of Cr content on the structural and hydrogen storage characteristics of $Ti_{10}V_{80-x}Fe_6Zr_4Cr_x$ (x=0-14) alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol 493, p.396–400, 2010.
[HAO07_1] L. Hao, C. Yungui, Y. Yigang a, Wu Chaoling, T. Mingda, "Cyclic properties of hydrogen absorption and desorption in V–Ti–Cr–Fe(Al,Si) alloy", Materials Science and Engineering A, Vol. 448, p.128–134, 2007.
[HAO07_2] L. Hao, C. Yungui, Y. Yigang, W. Chaoling, T. Mingda, "Influence of Ni or Mn on hydrogen absorption–desorption performance of V–Ti–Cr–Fe alloys", Materials Science and Engineering A , Vol.459, p.204–208, 2007.
[JIN10] M. Jing, "Enhancement of cerium and hydrogen storage property of a low-cost Ti-V based B.C.C. alloy prepared by commercial ferrovanadium", Journal of Rare Earths, Vol. 28, N°5, p. 78, 2010.
[LIU95] F.J. Liu, S. Suda, "F-treatment effect on the hydriding properties of the La-substituted AB_2 compound (Ti, Zr)(Mn, Cr, Ni)$_2$", Journal of Alloys and Compounds,Vol. 231, p.666-669, 1995.
[LIU09_1] X.P Liu, L.J. Jiang, Z.N. Li, Z. Huang, S.M. Wang, "Improve plateau property of Ti32Cr46V22 B.C.C. alloy with heat treatment and Ce additive" ,Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471, L36–L38, 2009.
[LIU09_2] X.P. Liu, F. Cuevas, L.J. Jiang, M. Latroche, Z.N. Li, S.M.Wang, "Improvement of the hydrogen storage properties of Ti–Cr–V–Fe B.C.C. alloy by Ce addition", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 476, p. 403–407, 2009.
[MAS09] B. Massicot, Thèse intitulée: "Study of the Fe–Ti–V System and its Application for Hydrogen Storage", Paris XII, France, 2009.
[MAS10] B. Massicot, J.-M. Joubert, M. Latroche, Int. J. Mater. Res. 11, p.1413,2010.
[MAS11] B. Massicot, M. Latroche, J.-M. Joubert, J. Alloys Compd. 509, p.372, 2011.
[MI09] J. Mi, X. Liu, Y. Li, L. Jiang, Z. Li, Z. Huang, S. Wang, "Effect of cerium content on microstructure and hydrogen storage performance of Ti24Cr17.5V50Fe8.5Cex (x=0–1.0) alloys", Journal of Rare Earths, Vol. 27, N°1, p. 154, 2009.
[NOM95] K. Nomura, E. Akiba, "H_2 Absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p.513-517, 1995.
[SAN09] S. F. Santos, J. Huot, "Hydrogen storage in $TiCr_{1.2}(FeV)_x$ B.C.C. solid solutions", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 472, p.247–251, 2009.
[SCH63] N. A. Scholtus, W. K. Hall, J. them. Phys., Vol.39, p.868, 1963.
[SEO03] C.Y. Seo, J.H. Kim, P.S. Lee, J.Y. Lee, "Hydrogen storage properties of vanadium-based b.c.c. solid solution metal hydrides", Journal of Alloys and Compounds, Vol.348, p.252–257, 2003.
[SON00] M. Y. Song, D. Ahn, I. Kwon, R. Lee, H. Rim, "Development of AB - type Zr–Ti–Mn–V–Ni–Fe hydride electrodes for Ni–MH secondary batteries.", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 298, p.254–260, 2000.
[TAI04] H. Taizhong, W. Zhu, C. Jinzhou, Y. Xuebin, X. Baojia, X. Naixin, "Dependence of hydrogen storage capacity of $TiCr_{1.8-X}(VFe)_X$ on V-Fe content", Materials Science and Engineering A, Vol. 385, p.17–21, 2004.

[TAI08] H. Taizhong, W. Zhu, S. Guoxin, X. Naixin, "Influences of Partial Substitution of VFe Alloys for Cr on Structure and Hydrogen Storage Performances of $TiCr_{1.8}$ Alloy", Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 37, p.386-390, 2008.
[TOW13] S.I. Towata, T. Noritake, A. Itoh, M. Aoki, K. Miwa, "Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti-Cr-V alloys", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, 3024-3029, 2013.
[WU10] C. Wu, X. Zheng, Y. Chen, M. Tao, G. Tong, J. Zhou, "Hydrogen storage and cyclic properties of $V_{60}Ti_{(21.4+x)}Cr_{(6.6-x)}Fe_{12}$ ($0 < x < 3$) alloys", International journal of hydrogen energy, Vol. 35, p. 8130-8135, 2010.
[YAN07_1] Y. Yan, Y. Chen, H. Liang, C. Wu, M. Tao , "Hydrogen storage properties of V30–Ti–Cr–Fe alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 427, p.110–114, 2007.
[YAN07_2] Y. Yan, Y. Chen, C. Wu, M. Tao, H. Liang, "A low-cost B.C.C. alloy prepared from a FeV80 alloy with a high hydrogen storage capacity", Journal of Power Sources, Vol.164, p.799–802, 2007.
[YAN08_1] Y. Yan, Y. Chen, X. Zhou, H. Liang, C. Wu, M. Tao, "Some factors influencing the hydrogen storage properties of 30V–Ti–Cr–Fe alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 453, p.428–432, 2008.
[YAN08_2] Y. Yan, Y. Chen, H. Liang, X. Zhou, C. Wu, M. Tao, L. Pang, "Hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Fe alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 454, p.427–431, 2008.
[YOO07] J.-H. Yoo, G. Shim, S.-W. Cho, C.-N. Park , "Effects of desorption temperature and substitution of Fe for Cr on the hydrogen storage properties of $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, p. 2977-2981, 2007.
[YOO09_1] J.H. Yoo, G. Shim, J.S. Yoon, S.W. Cho, "Effects of substituting Al for Cr in the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy on its microstructure and hydrogen storage properties", International journal of hydrogen energy, Vol. 34, p.1463-1467, 2009.
[YOO09_2] J.H. Yoo, G. Shim, C.N. Park, W.B. Kim, S.W. Cho, "Influence of Mn or Mn plus Fe on the hydrogen storage properties of the Ti-Cr-V alloy", International journal of hydrogen energy, Vol. 34, p.9116-9121, 2009.

Chapitre 7

7. La problématique du stockage et ses applications.

6.1. Introduction.

Pour développer une solution de stockage mobile, il est important de pouvoir évaluer et modéliser le comportement du système métal-hydrogène dans des conditions proche de l'utilisation. On peut ainsi prévoir avec une bonne précision les caractéristiques de fonctionnement, que ce soit les variables physiques standard pression et température ou de grandeurs étroitement liées à la réaction du métal avec l'hydrogène comme par exemple le débit d'hydrogène.

La numérisation du calcul fait l'objet de nombreuses études ([ISS95, MAT01, CHA08, BRO08, GON08, CHU09, RAJ09, GAR11, MAE11, DEL12]) et devient courante avec l'augmentation des puissances de calculs surtout pour la modélisation de phénomènes de plus en plus complexes tels que le gonflement ou la recristallisation des particules métalliques sous l'action de l'hydrogène.

Ces modèles numériques font intervenir le transfert de la chaleur dans le milieu réactif soumis à une réaction chimique dégageant ou nécessitant une chaleur. Ils sont d'autant plus complexes que le milieu décrit n'est pas un milieu continu mais granulaire donc discontinu qui, de plus, est composé de 3 phases, le métal, son hydrure et l'hydrogène gazeux. Il ne s'agit pas seulement de simuler la réaction métal-hydrogène mais également l'écoulement du gaz dans le milieu réactif.

Malheureusement les temps caractéristiques des phénomènes de transfert de chaleur et de diffusion de l'hydrogène dans le lit de poudre ne sont pas du même ordre de grandeur. Ceci pose des problèmes de convergence lorsque l'on couple ces phénomènes et nécessite un maximum d'itérations temporelles pour décrire au mieux la réaction.

Même si les temps de calculs sont importants, les calculs numériques se révèlent être très utiles durant une phase de conception d'un système complet. Ils permettent en outre de diminuer les essais expérimentaux qui peuvent être également très coûteux en temps.

Des suites logicielles (Fluent®, Comsol® …) proposent des algorithmes de calculs et des solutions de modélisation de géométries complexes susceptibles de réaliser cette étude. Ces solutions ne permettent pas d'obtenir des résultats aussi immédiats que ce que l'on pourrait penser et leurs coûts sont prohibitifs.

L'idée du présent travail est de fournir les clés d'une implémentation numérique simple et pertinente d'un point de vue phénoménologique. Le code sera réalisé au moyen du logiciel Matlab® permettant d'effectuer de la programmation et du calcul numérique. Cette méthode présente l'avantage de créer un modèle facilement transposable sur le logiciel de calcul scientifique Scilab qui présente l'avantage d'être libre de droits.

6.2. Implémentation du problème par calcul matriciel en 2D.

Nous avons choisi de développer un modèle en 2 dimensions pour pouvoir tenir compte de la diffusion du gaz dans le lit de poudre réactif. A la suite des premiers essais, il s'est avéré que compte tenu de la grande réactivité des poudres, le gradient de température axial est important. On ne peut donc pas assimiler le problème à un modèle 1D axisymétrique mais bien 2D axisymétrique.

Le modèle est donc construit autour de quatre grandeurs : le temps t, la température T, la pression P et l'avancement de la réaction α. Les équations permettant de calculer ses grandeurs sont présentées ci-dessous.

6.2.1. Description des équations.

Le modèle numérique réalisé sous le logiciel Matlab® est issu de la combinaison et de la discrétisation des équations suivantes :

- Equation de la chaleur

La loi de Fourier en coordonnées cylindriques intégrant un terme source (S) permet de rendre compte de la diffusion de la chaleur dans le milieu réactif. Le terme source (S) est directement lié à la réaction métal-hydrogène. La loi s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{\partial T(r,z)}{\partial t} = \frac{\lambda_{eq}}{(\rho c)_{eq}}\left(\frac{\partial^2 T\,(r,z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T\,(r,z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T\,(r,z)}{\partial z^2}\right) + \frac{S}{(\rho c)_{eq}}$$

(eq. 7.1)

Pour tenir compte de la porosité, la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique ont été pondérées en fonction de la porosité (ε). Nous obtenons ainsi les paramètres équivalents au milieu poreux suivant :

$$(\rho c)_{eq} = (1-\varepsilon)\rho_s c_s + \varepsilon \rho_g c_g \qquad \text{(eq. 7.2)}$$

$$\lambda_{eq} = (1-\varepsilon)\lambda_s + \varepsilon \lambda_g \qquad \text{(eq. 7.3)}$$

S : Terme source de la réaction chimique métal hydrogène tel que :

$$S = \pm \frac{\Delta H.wt.(1-\varepsilon).\rho_s}{M_{H2}}.\frac{\partial \alpha}{\partial t} \qquad (eq.\ 7.4)$$

(± : (-) absorption ou (+) désorption)

- Modèle cinétique

Pour réaliser le modèle, nous avons utilisé les modèles cinétiques dont nous avons déterminé empiriquement les paramètres pour l'alliage V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ dans le chapitre 5 ([MAY89,MAC06]). Ces paramètres ont été directement appliqués à l'alliage V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ élaboré par McPhy Energy. Les paramètres d'équilibre thermodynamique sont également pris en compte.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \begin{cases} C_a e^{-\frac{E_a}{RT}} ln\left(\frac{P}{P_{eq}(T)}\right)(\alpha(t)-1) & P_{eq_{abs}} \leq P \\ 0 & P_{eq_{abs}} \geq P \geq P_{eq_{des}} \\ C_d e^{-\frac{E_d}{RT}}\left(\frac{P-P_{eq}(T)}{P_{eq}(T)}\right)\left(1-\alpha(t)\right) & P \leq P_{eq_{des}} \end{cases}$$

(eq. 7.5)

- Equation de conservation de la masse

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + (1-\varepsilon)\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \rho_g V(r,z)}{\partial r} + \frac{\partial \rho_g V(r,z)}{\partial z}\right) \qquad \text{(eq. 7.6)}$$

L'hydrogène ne peut pas être considéré comme un gaz parfait, il est donc préférable d'appliquer la loi des gaz réels présentée au cours du chapitre 2 ([UTZ11]) pour obtenir une expression de ρ en fonction de la pression:

$$\rho_g = \frac{PM_{H_2}}{Z(T,P)R_g T} \qquad \text{(eq. 7.7)}$$

avec pour facteur de compressibilité du gaz exprimé en fonction de la température et de la pression du gaz [DOM89] :

$$Z(P,T) = b_1 + b_2(T-T_0) + \left(b_3 - b_4(T-T_0)\right)\frac{P}{P_0} \qquad \text{(eq. 7.8)}$$

$b_1 = 0.9979$ $\qquad$ $b_4 = 1.7069 \times 10^{-6}\ K^{-1}$

$b_2 = 1.628 \times 10^{-5}\ K^{-1}$ $\qquad$ $T_0 = 273.15\ K$

$b_3 = 6.6944 \times 10^{-4}$ $\qquad$ $P_0 = 1{,}013.10^5 Pa$

- Loi de Darcy

La loi de Darcy permet de prendre en compte la diffusion du gaz dans le milieu granulaire. En régime stationnaire, la loi de Darcy relie, de façon empirique, la perte de charge hydraulique au travers du matériau poreux, à la vitesse de filtration d'un fluide y circulant. La loi a l'expression suivante lorsque l'on néglige les effets de la pesanteur :

$$\frac{\partial \vec{V}(r,z)}{\partial t} = -\frac{K_{H_2}}{\mu_{H_2}}\left(\frac{\partial P_r(r,z)}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{\partial P_z(r,z)}{\partial z}\vec{e}_z\right) \qquad \text{(eq. 7.9)}$$

Les paramètres sont le coefficient de perméabilité (K_{H_2}) et la viscosité dynamique du gaz (μ_{H_2}). Les paramètres sont exprimés en fonction des caractéristiques du milieu telles que le diamètre moyen des particules (D) et la porosité (ε). Ainsi la perméabilité K dans un matériau poreux est donnée par l'équation de Kozeny-Carman :

$$K_{H_2} = D^2 \frac{\varepsilon^2}{150(1-\varepsilon)^2} \qquad \text{(eq. 7.10)}$$

Ce paramètre peut être variable si l'on considère les phénomènes de dilatation et compaction du lit de poudre au cours de l'hydruration. Pour des raisons de commodité nous n'entrerons pas dans ces considérations. G. Gondor a rappelé que pour une dilatation de l'ordre de 20-30% en volume d'un lit réactionnel, on a une diminution d'un facteur 3 [GON08].

En ce qui concerne l'étude de la viscosité dynamique, la plupart des publications ne tiennent pas compte de ses variations vis-à-vis de la température. Cependant, la loi de Sutherland permet d'en rendre compte [SUT93]:

$$\mu_{H_2} = \mu^0{}_{H_2} + \frac{(T_0 + C)}{(T + C)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \qquad \text{(eq. 7.11)}$$

avec $\mu^0{}_{H_2}$ la viscosité dynamique de l'hydrogène à la température T_0 , C la constante de Sutherland et T exprimé en degré Kelvin (K).
Les valeurs de ces paramètres sont données par la société Crane ([CRA88]) : $\mu^0{}_{H_2}$ = 87.6 µPa.s, T_0 = 293.85 K et C = 72.
Une autre expression, présentée par Mac Donald et Rowe [MAC06] se réduit à une forme simplifiée :

$$\mu_{H_2} = 9{,}05 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{293} \right)^{0{,}68} \qquad \text{(eq. 7.12)}$$

Nous utiliserons cette dernière expression pour nos calculs.

6.2.2. Conditions initiales et aux limites.

Le problème est axisymétrique compte tenu de la géométrie cylindrique du réservoir. L'axisymétrie se traduit par des gradients nuls sur l'axe de symétrie. Les conditions de « non pénétration » dans les surfaces du réservoir imposent une vitesse orthogonale à la paroi nulle et d'après la loi de Darcy, cela conduit à un gradient de pression nul dans cette direction. Les conditions aux limites sont rapportées grâce au schéma de la figure 1.

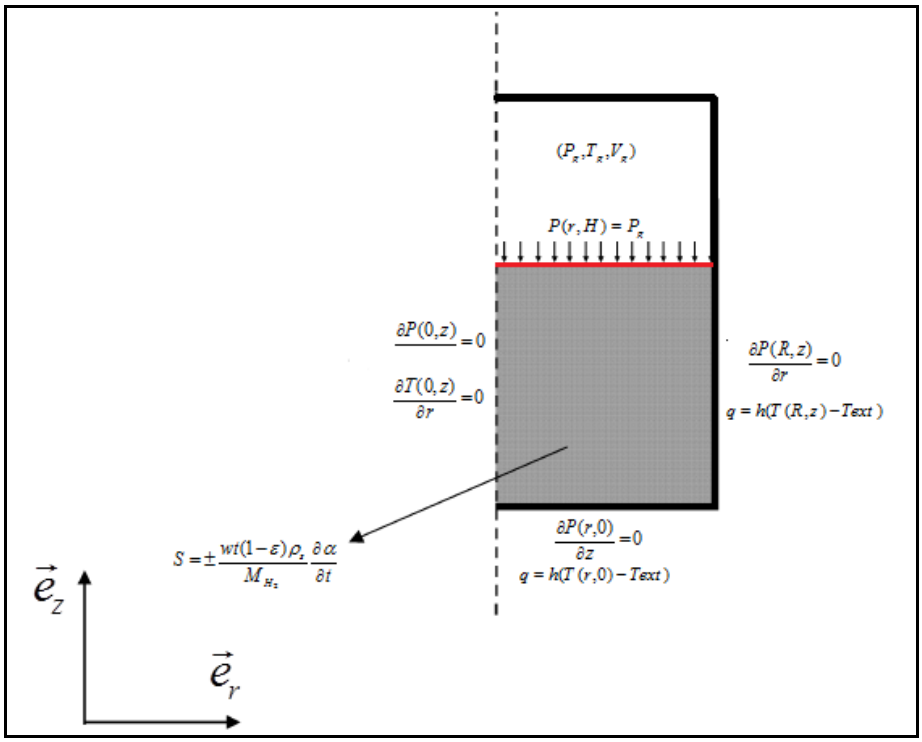


Figure 1: Schéma d'un réservoir axisymétrique et des conditions imposés aux limites.

Enfin, le flux de chaleur est conservatif et permet donc de traiter l'échange aux parois comme le montage en série de 2 résistances thermiques liées à l'échange convectif et à l'échange par conduction dans la paroi (Fig. 2). Ceci nous permet d'exprimer la température sur la paroi intérieure du réservoir.

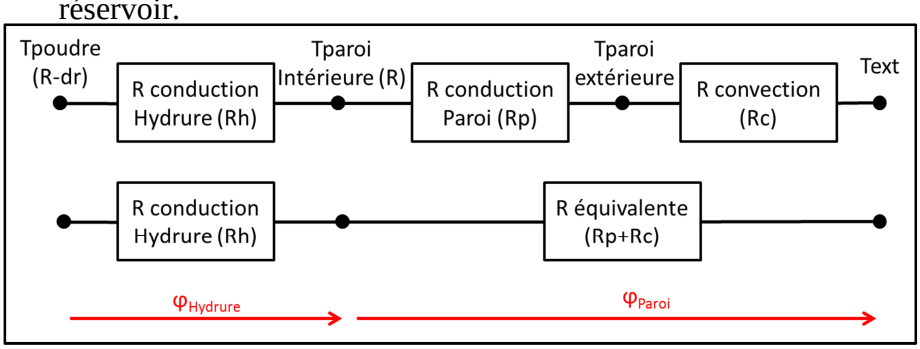


Figure 2: Représentation des résistances thermiques aux parois du réservoir.

On peut exprimer les différentes résistances thermiques de la manière suivante :

- Radialement :

$$R_{pr} = \frac{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}{2\pi H_h \lambda_{canette}}$$ pour la résistance de la paroi du réservoir

$$R_{cr} = \frac{1}{2\pi R_e H_h h}$$ pour la résistance associée à l'échange convectif pariétal.

- Axialement (fond de la canette)

$R_{pz} = \dfrac{e}{\pi R_i^2 \lambda_{canette}}$ pour la résistance de la paroi du réservoir

$R_{cz} = \dfrac{1}{\pi R_i^2 h}$ pour la résistance associée à l'échange convectif pariétal.

De cette façon on peut déterminer la température aux limites extérieures de notre milieu du lit de poudre par la relation suivante :

$$T(R_i, z) = \frac{SR_i}{2}(R_{pr} + R_{cr}) + T_{ext} \qquad \text{(eq. 7.13)}$$

$$T(r,0) = \frac{SR_i}{2}(R_{pz} + R_{cz}) + T_{ext} \qquad \text{(eq. 7.14)}$$

6.2.3. Discrétisation par éléments finis.

Nous avons choisi de discrétiser l'ensemble des équations grâce à un schéma d'Euler avec une discrétisation temporelle implicite qui présente l'avantage d'être inconditionnellement stable, ce qui peut être un avantage pour modéliser des problèmes couplés fluidique-thermique tels que le nôtre.

Dans le cas du schéma implicite, on cherche à déterminer l'expression d'une grandeur physique (g) au temps t_n connaissant celle au temps t_{n-1}. On utilise l'expression discrétisée de la dérivée première suivante :

$$\frac{\partial g(r_i, z_j, t_n)}{\partial t} = \frac{g(r_i, z_j, t_n) - g(r_i, z_j, t_{n-1})}{\Delta t} \qquad \text{(eq. 7.15)}$$

Les différentes équations phénoménologiques sont discrétisées spatialement par le développement de Taylor permettant d'obtenir des expressions des dérivées spatiales premières et secondes de la forme :

$$\frac{\partial g}{\partial r}(r_i, z_j, t_n) = \frac{g(r_{i+1}, z_j, t_n) - g(r_{i-1}, z_j, t_n)}{2\Delta r} + o(\Delta r^2) \qquad \text{(eq. 7.16)}$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial r^2}(r_i, z_j, t_n) = \frac{g(r_{i+1}, z_j, t_n) - 2g(r_i, z_j, t_n) + g(r_{i-1}, z_j, t_n)}{\Delta r^2} + o(\Delta r^2)$$

(eq. 7.17)

Le problème est ensuite diagonalisé dans une matrice (F) pour permettre de résoudre un système d'équations linéaires du type :

$$g(t_n) = F.g(t_{n-1}) + S \qquad \text{(eq. 7.18)}$$

Où S est un terme source tel que la chaleur dégagée ou produite lors de la réaction d'hydruration. Les conditions aux limites sont également discrétisées et le système est résolu par simple inversion matricielle.

Pour améliorer la précision du calcul et optimiser le temps de calcul, nous avons utilisé un pas de temps (Δt) variable suivant les conditions de variation sur les grandeurs physiques mesurées. Le taux de variation sur les variables est donc calculé entre chaque intervalle de calcul et si la variation de la grandeur entre deux pas de temps consécutifs est inférieure à une limite fixée, le système valide le calcul et passe au pas de temps suivant. Si cette condition n'est pas validée, la variable est recalculée avec

un pas de temps plus fin. L'opération peut être répétée plusieurs fois jusqu'à convergence.

Dans ces conditions, le temps de calcul est en moyenne de 0,2 à 2 s pour une seconde de temps réel simulé et pour un maillage de 10^{-3} m. Une fois le modèle validé, cela devient très facile de tester différentes conditions de chargement.

6.3. Validation du calcul et comparaison entre le modèle et l'expérience.

6.3.1. Description du protocole expérimental.

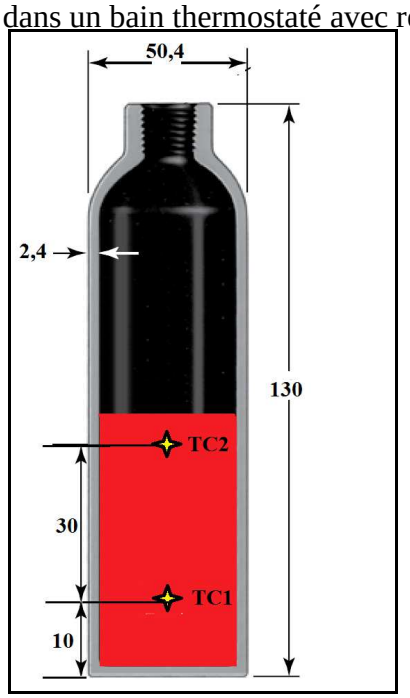
Dans le tableau 1 ci-dessous sont reportées les valeurs par défaut des paramètres de simulation utilisés pour valider le modèle.

ρ_s = 6000 kg.m^{-3}	R_e = 25,4 x10^{-3} m	R_g = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}
ρ_g = 0,08988 kg.m^{-3}	R_i = 23 x10^{-3} m	M_{H_2} =2,0158x10^{-3} kg.mol^{-1}
ε = 0,5	e_{can} = 2,4x10^{-3} m	T_{init} = 20 °C
Cp_s = 490 J·kg^{-1}·K^{-1}	H_{can} = 51,7x10^{-3} m	h = 400 W.m^{-2}.K^{-1}
Cp_g = 14890 J·kg^{-1}·K^{-1}	$\lambda_{canette}$ = 14 ou 140 W·m^{-1}·K^{-1} (Inox ou alliage aluminium)	P_{abs} = 2,2 MPa
λ_s = 5,27 W·m^{-1}·K^{-1}	m_{MH} = 260 gr	P_{des} = 0,12 MPa
λ_g = 0,24 W·m^{-1}·K^{-1}	V_{death} = 0,250x10^{-3} m^3	
wt = 0.0146		
ΔH_f = -32639 J.mol^{-1}		
ΔH_d = 35328 J.mol^{-1}		
ΔS_f = 130 J.mol^{-1}.K^{-1}		
ΔS_d = -130 J.mol^{-1}.K^{-1}		
E_f = 25015 J.mol^{-1}		
E_d = 51711 J.mol^{-1}		
C_f = 1100 s^{-1}		
C_d =2,12x10^7 s^{-1}		

Tableau 1: Tableau des valeurs numériques.

Dans le but de confronter notre modèle à l'expérience, nous avons utilisé une enceinte en acier inoxydable (cylindre d'échantillonnage Swagelok®) raccordée au banc d'essai DesHyRé dont le fonctionnement est explicité dans le chapitre 2 de ce mémoire.

La bombonne a un volume interne de 150 ml et est équipée de deux thermocouples disposés le long de l'axe du cylindre aux positions repérées sur le schéma de la figure 3.a. Une jauge de pression (0-25MPa) permet également de mesurer celle-ci à l'entrée du réservoir. Pour améliorer l'échange convectif sur les parois externes du réservoir, celui-ci est placé dans un bain thermostaté avec recirculation (Fig. 3.b.).



a. Schéma de l'instrumentation du cylindre d'échantillonnage Swagelok®.

b. Réservoir dans le bain therostaté.

Figure 3: Schéma et photo du dispositif d'essai.

6.3.2. Cas de l'absorption.

La figure 5 présente les profils de température, vitesse de réaction, pression et avancement de la réaction calculés à deux temps de réaction, 1 minute et 16 minutes. Ces calculs ont été réalisés pour une pression d'hydrogène augmentant de 0,12 à 2,2 MPa à l'instant initial. L'échange convectif est assuré par l'intermédiaire du bain thermostaté dont la température est régulée à 20°C.

Les profils de température et de pression après une minute de réaction (Fig. 5.a) montrent que la réaction démarre en haut du lit de poudre, la pression atteint très rapidement une valeur supérieure à la pression d'équilibre (soit une pression de 0,6 MPa à 20°C). Du fait que le gaz diffuse lentement au sein du milieu poreux et que la chaleur dégagée par le début de la réaction augmente la température de l'ensemble du lit réactionnel, les particules situées au fond du réservoir réagissent avec un temps de retard.

Une fois que la pression et la température sont homogènes dans la poudre (Fig. 5.b), un front de réaction marqué évolue radialement de la surface extérieure du lit de poudre vers le centre du réservoir. Cela traduit la faible conductivité thermique du milieu réactionnel. La réaction est donc ralentie par le transfert thermique dans le milieu granulaire. C'est ce phénomène qui est limitant dans ce cas d'échange. Lorsque le régime est établi, le

modèle numérique peut être alors réduit à une géométrie 1D axisymétrique si la hauteur de poudre est grande par rapport au rayon de la cannette.
La figure 4 compare les courbes de pression et de volume d'hydrogène absorbé obtenues par le calcul et par l'expérience dans les conditions décrites précédemment. On observe un très bon accord entre le modèle et l'expérience. On peut estimer le temps de chargement complet à 45 minutes pour ces conditions de température et de pression. On remarque sur la fin de l'absorption que la vitesse de réaction expérimentale est très légèrement plus lente que le modèle. Il est possible que la compaction de la poudre dans le réservoir diminue la vitesse de diffusion de l'hydrogène entre les particules de poudre. L'hypothèse la plus probable reste les pertes de charges sur le circuit d'hydrogène qui devrait être prise en compte mais ayant utilisé un simple filtre poral, elles ont été négligé.

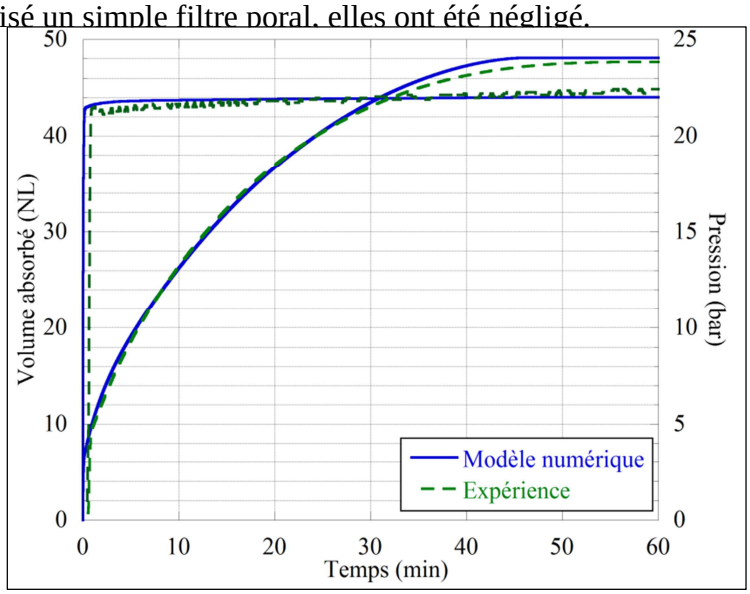
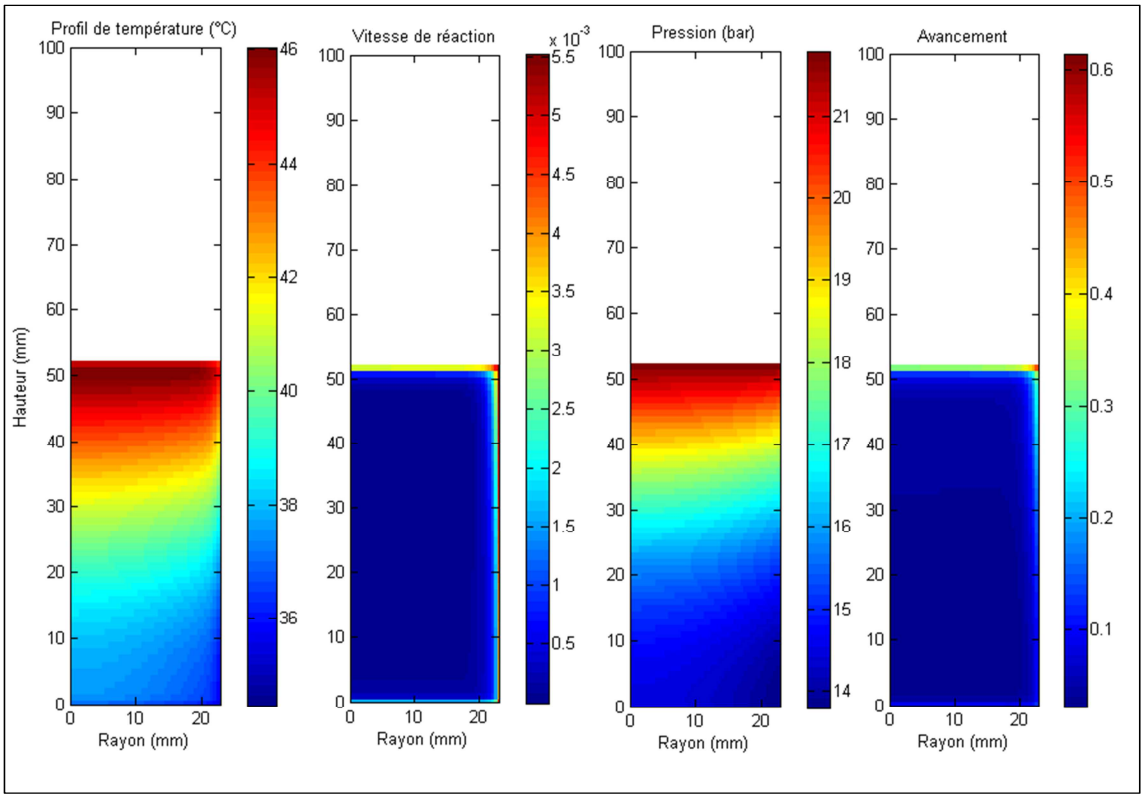
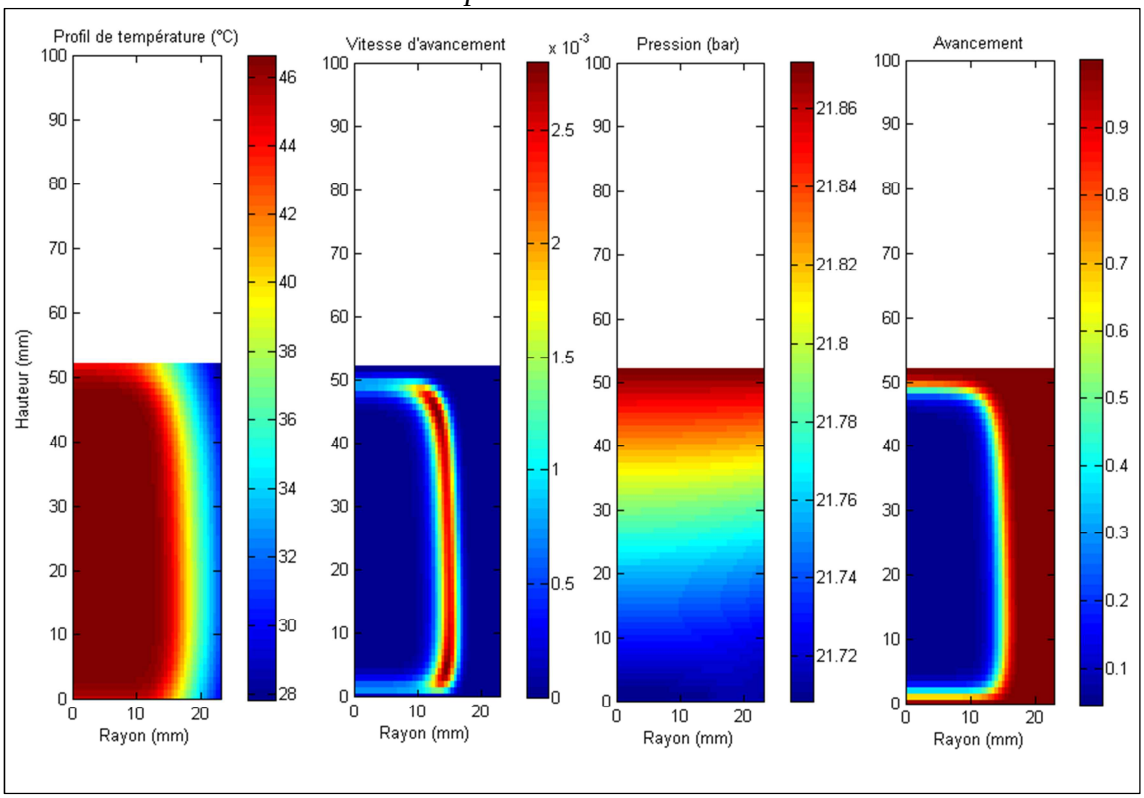


Figure 4: Courbes de pression et température obtenues par l'expérience et grâce au modèle numérique (Absorption initiée à 20°C en appliquant 2,2MPa).



a. Après 1 minute de réaction



b. Après 16 minutes de réaction

Figure 5: Profils de température, de vitesse d'avancement, de pression et d'avancement lors d'une absorption initiée à 20°C en appliquant une pression de 2,2 MPa.

Le profil de température le long de l'axe vertical a été obtenu en suivant l'évolution des températures aux positions exactes des thermocouples dans

le réservoir. Les résultats sont présentés et comparés aux résultats numériques sur la figure 6. On remarque que le profil de température n'est pas décrit correctement. En haut du lit de poudre, la température maximale lors de l'hydruration est atteinte en début de réaction (cf TC2). La température calculée n'atteint pas la valeur maximale trouvée lors de l'expérience qui est de 51,5°C. Cette température est surprenante car elle dépasse la température d'équilibre mesurée sur le matériau.
L'hypothèse d'une pression d'équilibre indépendante de la composition n'est certainement pas satisfaisante. Nous avons vu que nos courbes d'équilibres présentent un léger facteur de pente qu'il aurait fallu prendre en considération. Il existe une multitude de modèles pour décrire l'équilibre métal-hydrogène dans le cas de composés ayant des facteurs de pentes et d'hystérésis plus ou moins importants ([NAS83, HER13]).
La chaleur due à la compression du gaz dans le réservoir au début de l'absorption peut également contribuer au dépassement de la température d'équilibre théorique.

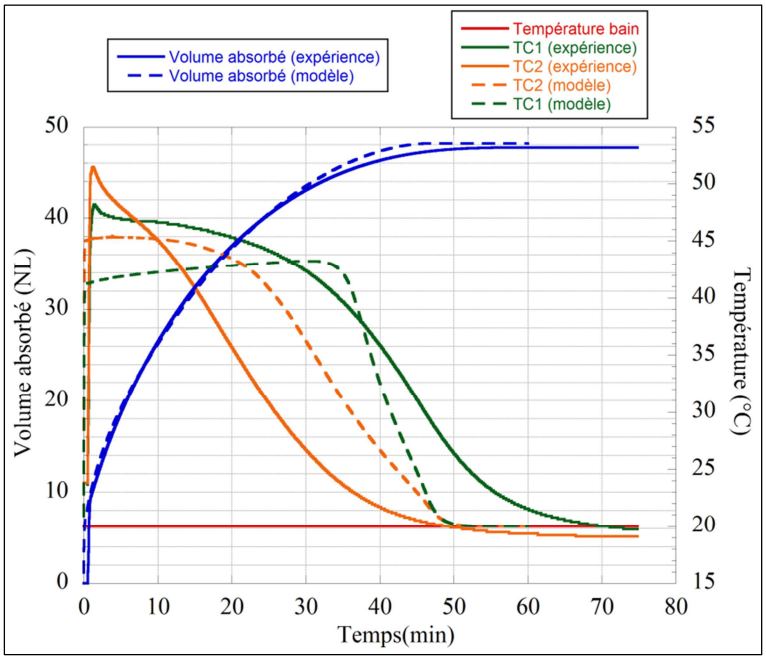


Figure 6: Evolution de la température et du volume d'hydrogène absorbé au sein du réservoir pendant la phase d'absorption.

Dans cette configuration le modèle permet néanmoins de décrire correctement l'hydruration du métal dans un réservoir, et de calculer les débits d'hydrogène absorbés et les temps de chargement avec une très bonne précision.

6.3.3. Cas de la désorption.

La figure 8 calculés pour les profils de température, vitesse de réaction, pression et avancement de la réaction à deux temps de réaction, 5 et 60 minutes. Ces calculs ont été réalisés pour une pression d'hydrogène diminuant de 2,2 à 0,12 MPa avec un débit de 0,5NL/min. L'échange convectif est assuré par l'intermédiaire du bain thermostaté dont la

température est régulée à 18°C. Ces conditions ont été appliquées expérimentalement pour valider le modèle en désorption.
Lorsque la pression dans le volume au-dessus de la poudre devient inférieure à la pression d'équilibre de l'hydrure (0,3 MPa), la réaction de déshydruration s'amorce et crée un front de réaction axial (Fig. 8.a). Le gradient thermique est axial.
Lorsque la pression au sein du lit de poudre devient inférieure à la pression d'équilibre (Fig. 8.b), la réaction est conditionnée par l'échange convectif pariétal. Le front de réaction évolue alors radialement de la paroi interne du cylindre vers le centre du lit de poudre et le gradient thermique devient également radial.

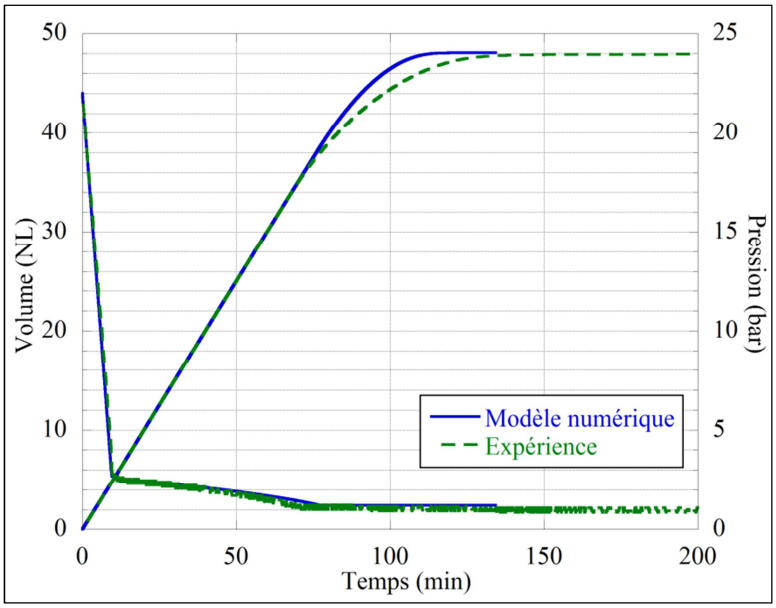
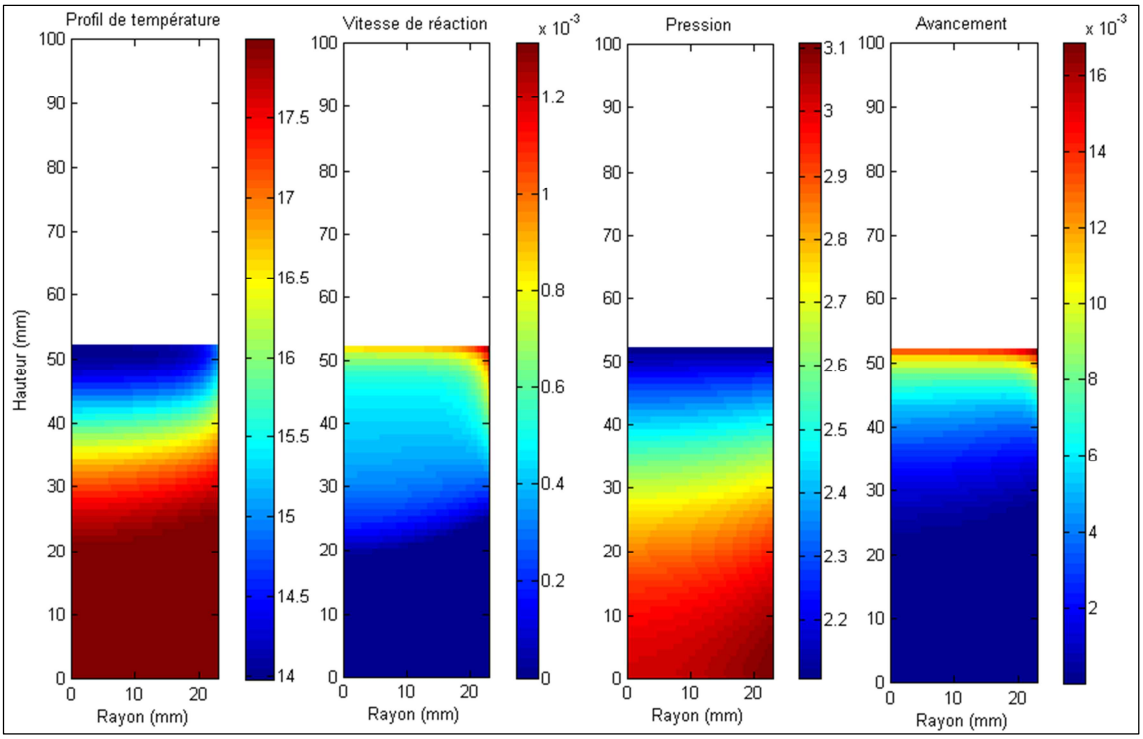
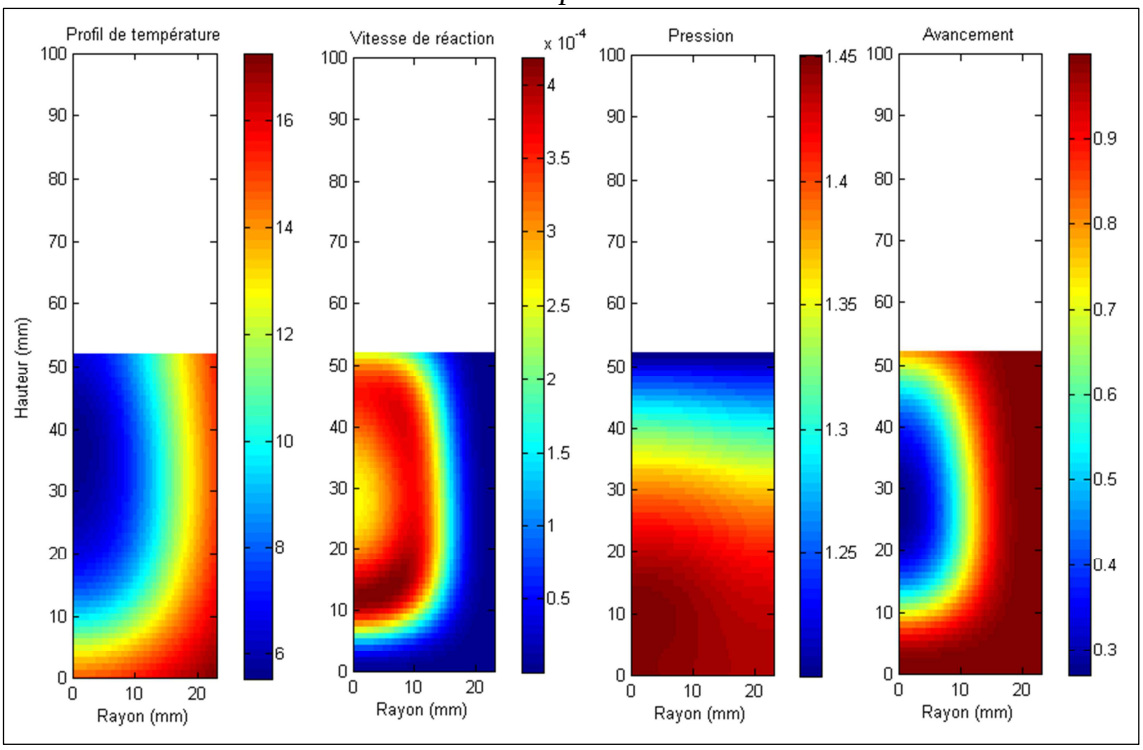


Figure 7: Courbes de pression et température obtenues par l'expérience et grâce au modèle dans le cas d'une désorption initiée à 18°C pour un débit limité à 0,5NL/min.

La figure 7 représente le volume d'hydrogène désorbé et la pression au sein du réservoir obtenus par le calcul puis de façon expérimentale. Nous constatons un bon accord, avec néanmoins comme dans le cas de l'absorption une difficulté à simuler les phénomènes lents en fin de réaction. Les pertes de charges sont dans ce cas-là les principales sources d'erreurs et permettent d'expliquer relativement bien cette différence. Néanmoins on arrive à simuler le comportement du matériau avec un bon accord sur 90% de la décharge du réservoir.



a. Après 5 min



b. Après 60 min

Figure 8: Profils de température, de vitesse d'avancement, de pression et d'avancement calculés pour une désorption initiée à 18°C et un débit limité à 0,5NL/min.

Les courbes de températures présentées sur la figure 9 sont relativement en bon accord avec l'expérience. On notera néanmoins qu'au cours de l'expérience, en début de réaction la température commence à diminuer avant même que la réaction ne débute (durant la vidange du volume mort

du circuit). Ce phénomène lié à la détente du gaz doit être pris en compte dans les calculs. Compte tenu de la durée pendant laquelle la ligne est purgée par rapport au temps total de la désorption, cette omission n'est pas préjudiciable.

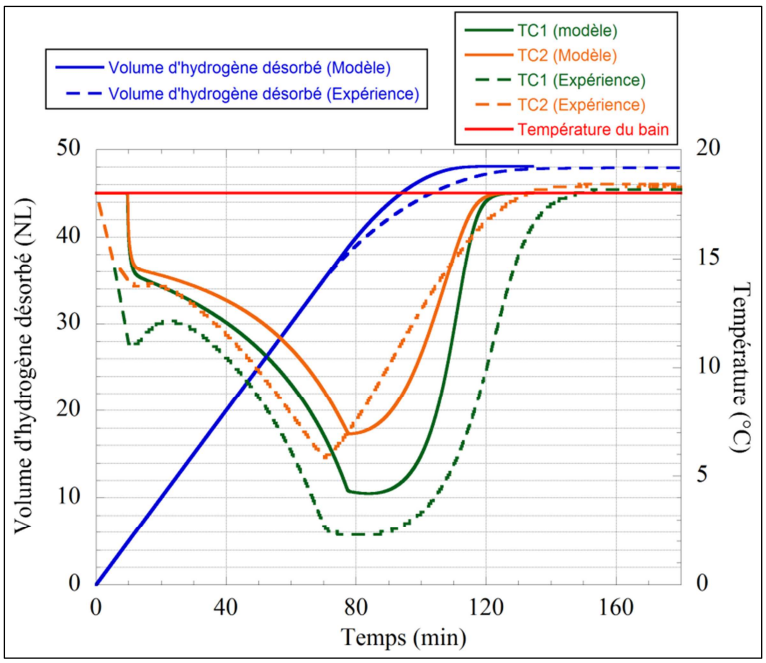


Figure 9: Evolution de la température et du volume d'hydrogène désorbé au sein du réservoir pendant la phase désorption initiée à 18°C et un débit limité à 0,5NL/min.

Le modèle a donc été validé tant en absorption qu'en désorption. Des remarques sont à prendre en compte pour améliorer le code, mais il peut déjà être utilisé pour des calculs en condition réelles d'utilisation.

6.4. Utilisation en conditions réelles de service.

Dans le cas où l'on utilise le réservoir pour du stockage portable, la chaleur est uniquement apportée par la convection naturelle. La résistance thermique de convection devient prépondérante et limite la vitesse de réaction. Il est d'usage de considérer que le coefficient d'échange convectif pour la convection naturelle est de l'ordre de 11 $W.m^{-2}.K^{-1}$. Le débit maximal devient proportionnel à la température extérieure mais aussi à la masse d'hydrure contenu dans le réservoir. La figure 10 présente les courbes de la température dans le lit de poudre et le volume d'hydrogène désorbé calculés grâce au modèle et obtenus expérimentalement dans le même dispositif que précédemment mais avec un échange thermique assuré par convection naturelle.

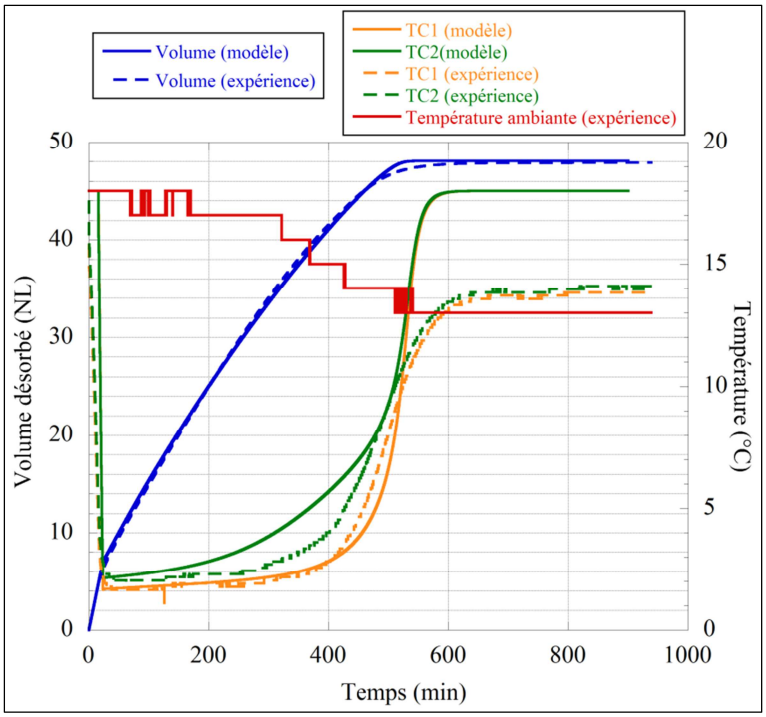
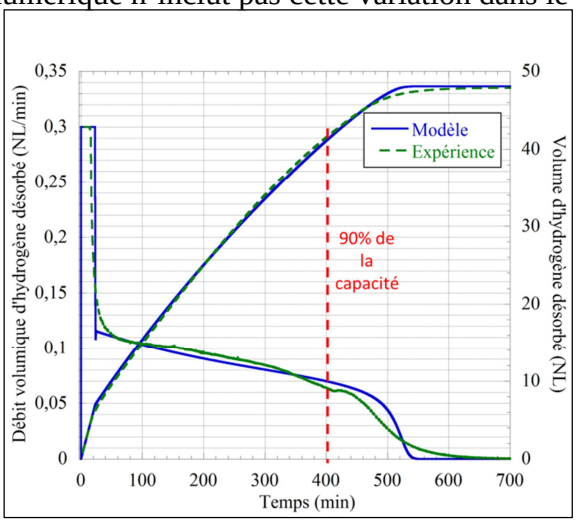
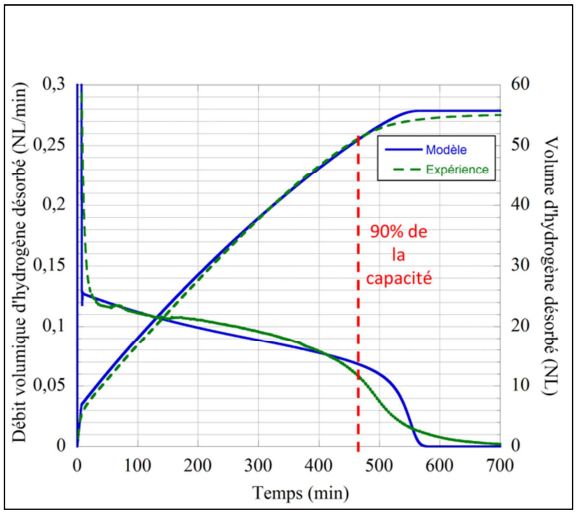


Figure 10: Evolution de la température et du volume d'hydrogène désorbé au sein du réservoir pendant la phase désorption de 260 grammes d'hydrure avec un apport de chaleur par convection naturelle.

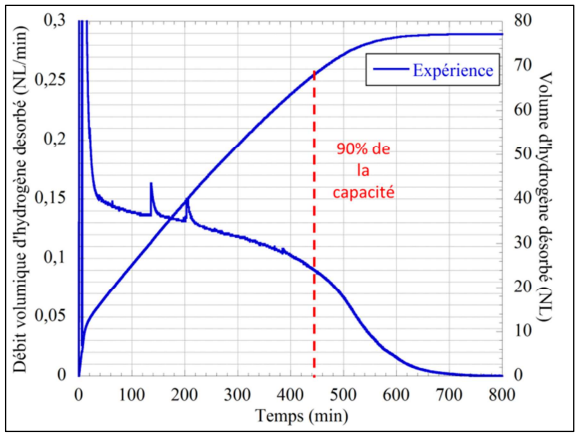
La difficulté que l'on rencontre pour réaliser ce type de comparaison est que la température de la pièce dans laquelle nous avons réalisé cette expérience varie beaucoup sur des temps de mesure de plusieurs heures, comme nous le suggère l'enregistrement de la température ambiante lors de l'expérience. Le modèle numérique n'inclut pas cette variation dans le calcul.



a. Masse d'hydrure de 260 grammes.



b. Masse d'hydrure de 306 grammes.



c. Masse d'hydrure de 430 grammes.

Figure 11: Evolution du débit volumique et du volume d'hydrogène désorbé dans le réservoir en fonction du temps

Des essais ont été réalisés avec des masses de matériau plus importantes dans le but de connaitre l'impact de ce paramètre sur les performances du réservoir ces essais ont été réalisés uniquement avec un échange convectif sur les parois extérieures.

La figure 11 présente les courbes de débit et de volume obtenus expérimentalement et avec le modèle numérique, pour les différents cas de chargement. Jusqu'à 90% du volume maximal absorbé par le matériau, l'expérience est correctement décrite par le modèle. On peut ainsi connaitre le débit volumique maximal que l'on peut imposer au réservoir pour consommer 90% de sa capacité de stockage. La puissance électrique et l'autonomie atteignables sont alors estimées pour une pile à combustible de rendement 0,6. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2. Comme attendu une augmentation de la masse d'hydrure entraine une augmentation du débit maximal disponible et de l'autonomie à l'utilisation.

Masse de matériau (gr)	Débit volumique maximal pour 90% de la capacité matériau (NL/min)	Volume d'hydrogène désorbé à 90% de la capacité matériau (NL)	Puissance électrique disponible avec PAC (η=0,6) (W)	Autonomie (h)
260	0,056	38,7	6	11,5
306	0,064	44,41	6,5	11,56
430	0,084	62,41	9	12,4

Tableau 2: Résultats des essais de désorption dans le cylindre d'échantillonnage pour différentes masses d'hydrure.

Malheureusement ces indices de performance ne sont valables que pour une température ambiante de 18-20°C et seront inférieurs pour des températures plus basses. L'hydrure doit avoir des caractéristiques thermodynamiques permettant un fonctionnement à plus basses températures. Ceci impliquerait une reformulation de l'alliage, qui pouvait être envisagée grâce au travail de synthèse des matériaux de stockage réaliser précédemment.

On peut aussi envisager un couplage pour récupérer la chaleur de la pile à combustible afin d'apporter de la chaleur au lit réactif et assurer de bons débits quelle que soit la température extérieure.

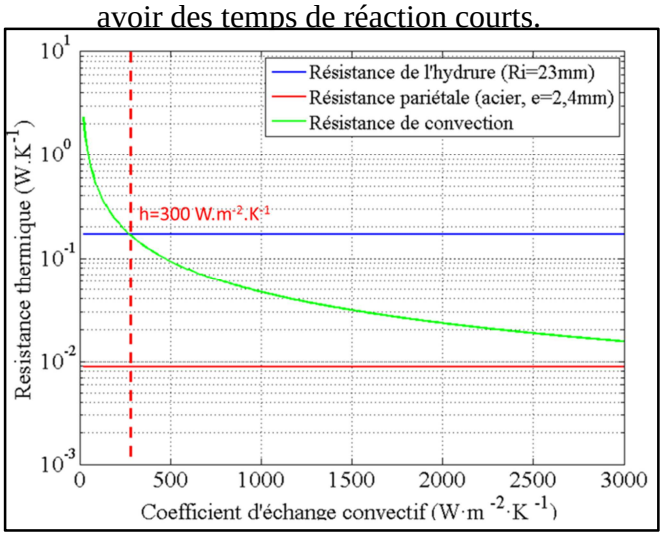
6.5. Impact des conditions d'échange et géométriques sur le chargement-déchargement d'un réservoir.

6.5.1. Influence de l'échange convectif pariétal sur le chargement du réservoir.

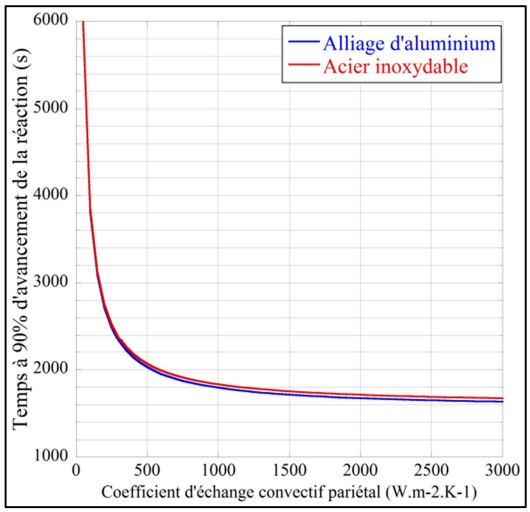
Pour optimiser les temps de chargement, il peut être envisagé d'améliorer le coefficient d'échange convectif sur les parois du réservoir. On admet généralement que le coefficient d'échange convectif est égal à 11 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour un échange par convection naturelle.

La figure 12.a présente l'évolution des différentes résistances thermiques en fonction du coefficient d'échange convectif appliqué sur les parois extérieures du réservoir. La résistance thermique pariétale est négligeable compte tenue de la géométrie adoptée pour le calcul (R_i = 23 mm et ec = 2,4 mm). La résistance de convection devient inférieure à celle du lit poudre pour une valeur de 300 $W.m^{-2}.K^{-1}$, cette valeur est atteinte par immersion dans un liquide ou grâce un bain thermostaté. Le transfert de chaleur dans la poudre devient limitant à partir de ce coefficient. Par contre, dans le cas d'un déchargement effectué par un simple échange convectif (h = 11 $W.m^{-2}.K^{-1}$), ce paramètre sera quoi qu'il arrive le facteur limitant. Pour augmenter l'apport de chaleur, il serait plus avantageux de réaliser un couplage entre le réservoir d'hydrure et la pile à combustible.

La figure 12.b présente l'évolution du temps de chargement à 90% de la capacité du réservoir en fonction de la valeur du coefficient d'échange. L'augmentation du coefficient d'échange convectif permet de diminuer de façon importante le temps de charge du réservoir. La zone la plus intéressante pour avoir des temps de réaction optimaux est située entre 300 et 1000 $W.m^{-2}.K^{-1}$. A titre de comparaison la même courbe est présentée pour une paroi de réservoir en alliage d'aluminium. On constate que le matériau constituant l'enveloppe n'est pas un critère déterminant pour avoir des temps de réaction courts.



a. Evolution des différentes résistances thermiques en fonction du coefficient d'échange convectif.



b. Temps de chargement à 90% de la capacité du réservoir

Figure 12: Evolution du temps réaction à 90% de la capacité en fonction du coefficient d'échange pariétal.

On peut connaitre analytiquement la valeur limite de coefficient d'échange convectif pour laquelle la résistance thermique de convection devient très faible devant les autres résistances.

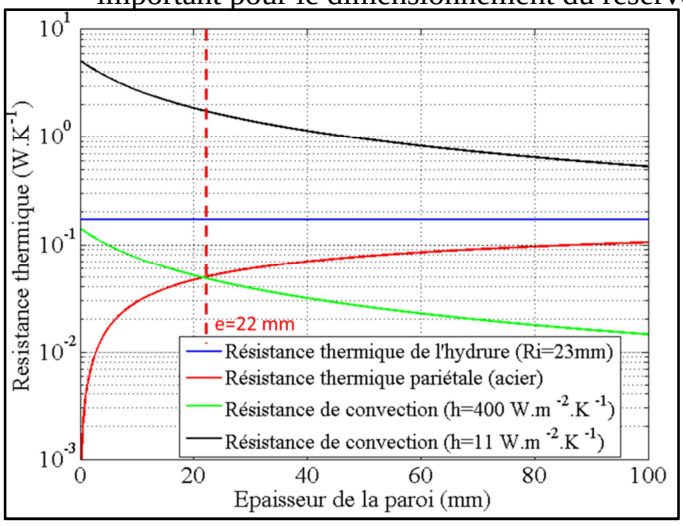
$R_c \leq R_h + R_p$ (eq. 7.19)

$$h \geq \frac{\lambda_{canette}\lambda_{eq}}{R_e\left(\lambda_{eq}\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)+\lambda_{canette}\ln\left(\frac{R_e}{r}\right)\right)} \qquad \text{(eq. 7.20)}$$

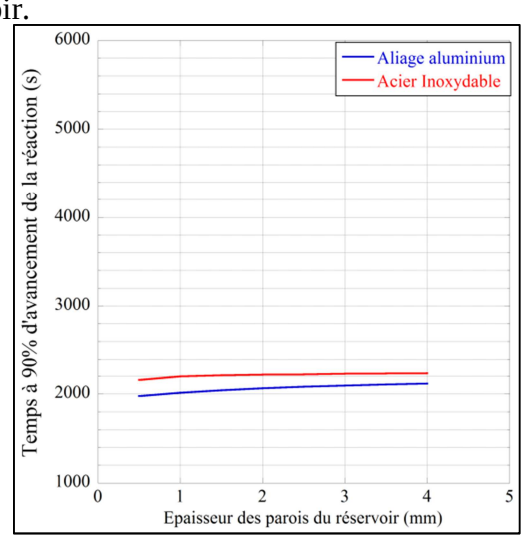
En prenant une valeur moyenne pour r égale au demi-rayon $\left(\frac{R_i}{2}\right)$ du réservoir.

6.5.2. Influence des épaisseurs de parois.

La figure 13.a présente l'évolution des différentes résistances thermiques en fonction de l'épaisseur des parois du réservoir. Pour un échange par convection naturelle (h = 11 W.m^{-2}.K^{-1}), l'épaisseur de la paroi n'est pas un facteur prépondérant. Si l'échange convectif est plus important (ex : h = 400 W.m^{-2}.K^{-1}), la paroi doit être inférieure à 22 mm pour que les cinétiques du réservoir ne soient pas affectées par l'échange pariétal.
La figure 13.b présente le temps de réaction à 90% de la capacité maximale en fonction de l'épaisseur du réservoir. Le temps de réaction augmente avec l'épaisseur mais cette augmentation reste limitée (inférieur à 10%) sur un domaine de 0,5 à 4 mm ce qui ne rend pas ce critère important pour le dimensionnement du réservoir.



a. Evolution des différentes résistances thermiques en fonction de l'épaisseur du réservoir en gardant un diamètre intérieur constant.



b. Evolution du temps réaction à 90% de la capacité en fonction de l'épaisseur de la paroi pour un coefficient d'échange convectif de 400 W.m^{-2}.K^{-1}

Figure 13: Influence de l'épaisseur du réservoir pour une masse d'hydrure de 260 gr.

On peut également déterminer pour quelle condition sur l'épaisseur du réservoir la résistance thermique pariétale devient très petite devant les deux autres résistances thermiques.

$$R_p \leq R_c + R_H \qquad \text{(eq. 7.21)}$$

$$\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) \leq \frac{R_e h \ln\left(\frac{R_i}{r}\right) + \lambda_{eq}}{R_e h \lambda_{eq}} \lambda_{canette} \qquad \text{(eq. 7.22)}$$

$$e_c \leq R_i \left(e^{\left(\frac{R_e h \ln\left(\frac{R_i}{r}\right) + \lambda_{eq}}{R_e h \lambda_{eq}} \lambda_{canette} \right)} - 1 \right) \qquad \text{(eq. 7.23)}$$

En prenant une valeur moyenne pour r égale au demi-rayon $\left(\frac{R_i}{2}\right)$ du réservoir

6.5.3. Influence de la conductivité thermique équivalente du lit de poudre.

La figure 14.a montre l'évolution des différentes résistances thermiques en fonction de la conductivité thermique du milieu granulaire. La convection naturelle devient le phénomène limitant lorsque la conductivité thermique équivalente est supérieure à 0,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ce qui le cas pour l'hydrure retenu dans cette étude (λ_s = 5,27 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour la poudre et une conductivité équivalente de λ_{eq} = 2,54 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). La conductivité thermique équivalente du matériau devient le facteur limitant lorsque l'échange convectif devient plus important. Ainsi pour un coefficient d'échange convectif de 400 $W.m^{-2}.K^{-1}$, il faut que la conductivité équivalente du milieu granulaire soit supérieure à 6,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$.
La conductivité thermique du milieu est donc un facteur critique si l'on veut améliorer les temps de chargement des réservoirs. Il peut y avoir plusieurs solutions pour augmenter ce paramètre. La première consiste à compacter la poudre pour densifier le matériau. Cette méthode est très efficace mais entraine de fortes contraintes sur les parois du réservoir. On peut citer les travaux de C. Pohlmann ([POH13]) qui a réalisé un composite composé d'un hydrure AB_2 ($TiMn_2$) compacté avec du graphite expansé. Il peut ainsi en fonction des proportions dans le mélange mais aussi de la force de compaction faire varier la conductivité thermique de 5 à 70 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui représente une amélioration intéressante pour nos matériaux. Une deuxième solution consiste à mélanger l'hydrure avec un métal ayant une meilleure conductivité thermique tel que l'aluminium ou le cuivre. On améliore ainsi sensiblement la conductivité thermique et on rajoute une inertie thermique qui va absorber la chaleur de réaction. On retrouve par exemple les travaux de Chuprov ([CHU90]) sur des particules de FeTi recouvertes par voie électrochimique d'une couche poreuse de cuivre. L'ensemble est ensuite consolidé par compactage et frittage. L'auteur annonce des gains des conductivités thermiques de l'ordre de 4 à

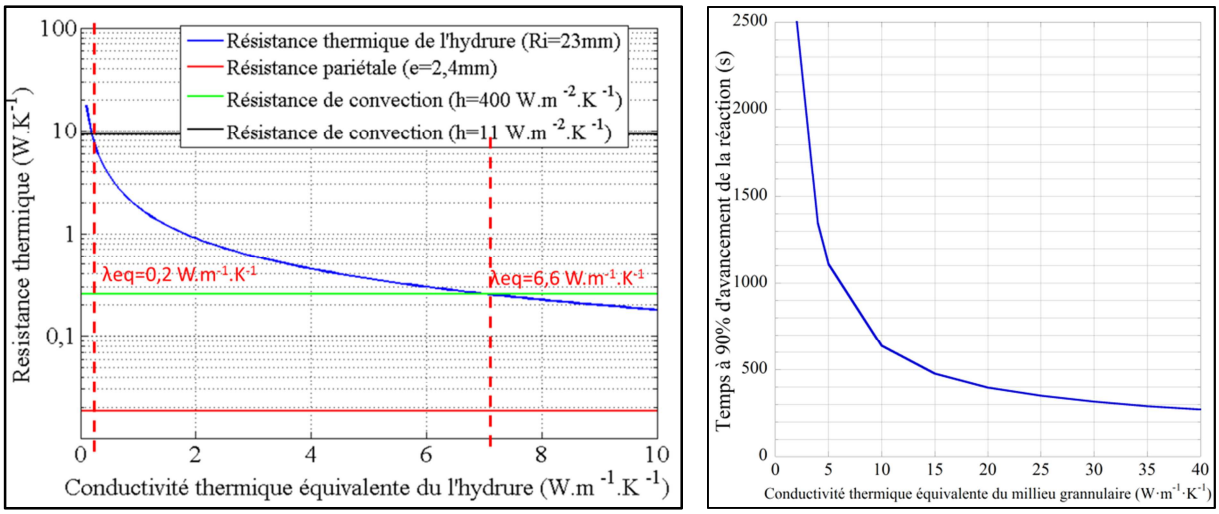
10 W.m^{-1}.K^{-1} pour un apport de matière de l'ordre de 6 à 8%. Ron ([RON78, RON89]) a réalisé des travaux similaires en utilisant l'aluminium pour lier les grains d'hydrure. Il obtient des résistances de l'ordre de 10 à 20 W.m^{-1}.K^{-1} pour un apport de 12 à 15 % en masse de liant.

La figure 14.b présente le temps de réaction à 90% de la capacité du réservoir pour différentes valeurs de conductivité thermique équivalente. On constate une diminution importante du temps de réaction à 90% de la capacité maximale lorsque la conductivité thermique équivalente augmente.

Par analogie avec ce qui a été fait précédemment, on peut connaitre analytiquement la valeur limite de conductivité thermique équivalente pour laquelle les transferts dans le lit de poudre deviennent très faibles devant les autres contributions.

$$R_h \leq R_c + R_p \qquad \text{(eq. 7.24)}$$

$$\lambda_{eq} \geq \ln\left(\frac{R_i}{r}\right)\frac{\lambda_{canette} R_e h}{\left(R_e h \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \lambda_{canette}\right)} \qquad \text{(eq. 7.25)}$$



a. Evolution des différentes résistances thermiques en fonction de la conductivité équivalente de la poudre.

b. Evolution du temps réaction à 90% de la capacité en fonction de la conductivité thermique équivalente.

Figure 14: Influence de conductivité thermique équivalente de l'hydrure pour la géométrie du cylindre Swagelok® et une masse d'hydrure de 260 gr.

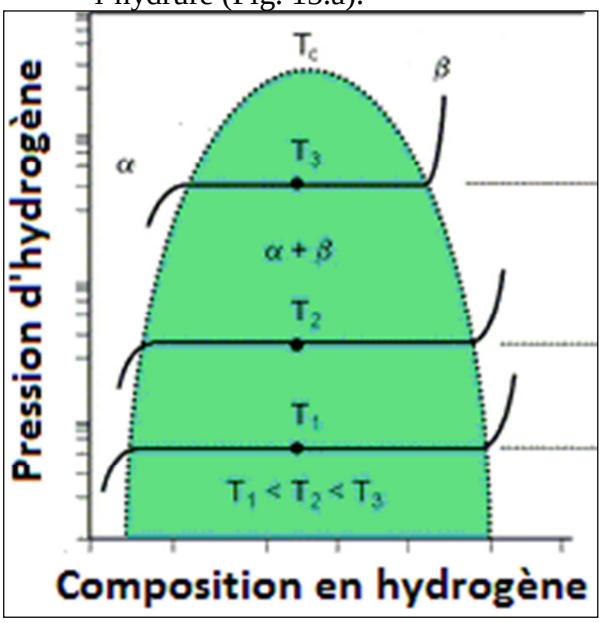
6.6. Développement du prototype.

6.6.1. Comportement d'un réservoir métal-hydrogène soumis à une variation de température.

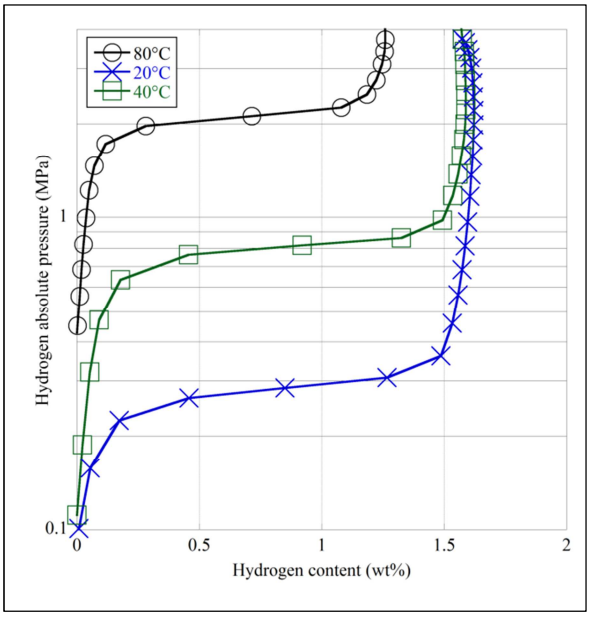
Dans cette partie on se propose de vérifier l'évolution de la pression sous l'effet d'une variation de température du système. Il s'agit d'hydrogène dans la canette d'un point important par rapport à la réglementation ISO 16111 [ISO08] mais aussi pour le dimensionnement de l'enveloppe du réservoir. La réglementation impose une pression inférieure à 2 MPa à 65°C pour une canette ayant une pression d'éclatement de 3 MPa. L'essai doit être réalisé avec l'hydrure chargé à capacité nominale de stockage, sous la pression nominale comprise entre 1,2 et 2 MPa à 20°C.

En première approche la pression au sein d'un système métal-hydrogène suit la courbe d'équilibre en désorption du matériau. La chaleur de réaction du matériau répondant aux besoins du projet a été calculée de cette façon.

Néanmoins dans un système métal-hydrogène, la lacune de miscibilité de l'hydrogène dans la maille métallique diminue lorsque la température augmente jusqu'à atteindre la température critique de formation de l'hydrure (Fig. 15.a).



a. Isothermes idéaux



b. Isothermes de l'alliage V+10wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$ en désorption.

Figure 15: Isothermes de Pression-Composition dans le cas idéal pour l'alliage élaboré pour le projet HyCAN.

Pour le système, une augmentation de température induit ainsi une augmentation de la pression liée à la diminution de la concentration d'hydrogène dissout dans l'hydrure, lorsque l'hydrure peut être considéré comme ayant un comportement idéal, autrement dit que le plateau d'équilibre a un faible facteur de pente comme le montre la figure 15.b.

L'objectif est de pouvoir dimensionner les parois d'un réservoir à partir des courbes P-C-T. Nous avons exprimé analytiquement la contribution liée à la dilatation du gaz et celle liée à la diminution de la lacune de miscibilité :

- Dilatation du gaz:

$\frac{\Delta P}{\Delta T} = V_m\, R$ (eq. 7.26)

- Diminution de la lacune de miscibilité:

$\frac{\Delta P}{\Delta n(T)} = \frac{TR}{V_{gazeux}}$ (eq. 7.27)

On en déduit l'expression de la pression en fonction de ces deux contributions, de la pression initiale dans le système P_0, de la température initiale T_0 et de la température T :

$P(T) = P_0 + V_m R(T - T_0) + \frac{TR}{V_{gazeux}} \Delta n(T)$ (eq. 7.28)

Le facteur $\Delta n(T)$ est proportionnel à la variation de la largeur du plateau d'équilibre en fonction de la température d'équilibre et peut s'exprimer ainsi :

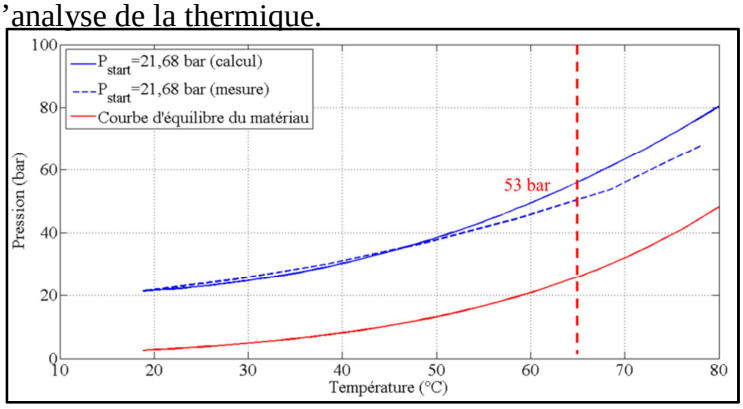
$\Delta n(T) = \frac{m_{MH}(wt\%(T_0) - wt\%(T))}{M_{H2}}$ (eq. 7.29)

Où wt%(T) représente la largeur du plateau d'équilibre qui a été décrit par une loi parabolique à partir les isothermes d'équilibres thermodynamique. Pour l'alliage V+10 wt% Zr($Ni_{0,4}Cr_{0,6}$) présentés sur la figures 15.b, on en extrait la loi parabolique suivante :

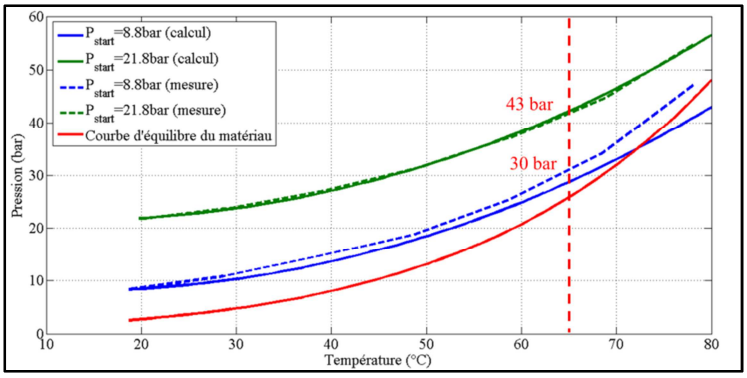
$wt\%(T) = -0{,}000080T^2 + 0{,}001842T + 1{,}5$ (eq. 7.30)

Les essais ont été réalisés pour différentes masses de matériau dans le réservoir en inox cela nous a permis de confirmer la validité du calcul. La figure 16 montre un très bon accord entre les expériences et les calculs numériques. Elle montre aussi que la pression atteinte dans le système à 65°C est bien supérieure à la limite fixée par la réglementation, quelles que soient les conditions de chargement, la pression initiale (0,9 ou 2 MPa) ou encore la quantité de poudre introduite dans le réservoir (160 ou 260 gr). Une étude de conception de l'enveloppe du réservoir doit être effectuée afin de répondre aux exigences de la norme.

Nous venons de montrer qu'au-delà des problèmes de gonflement du matériau, des aspects purement physiques et inévitables conditionnent la conception de réservoir de stockage pour des applications. La solution est de développer des enveloppes plus épaisses qui résistent à des pressions supérieures, ce qui diminue la densité d'énergie du système mais ne devrait pas perturber le fonctionnement du réservoir comme nous l'avons vu durant l'analyse de la thermique.



a. Masse d'hydrure de 260 gr.



b. Masse d'hydrure de 160 gr.

Figure 16: Evolution de la pression en fonction de la température dans un réservoir pour deux masses d'hydrure. Comparaison entre les valeurs expérimentales et le calcul numérique.

La figure 17 présente l'évolution de la pression calculée une canette de 200ml remplie à 50 % en volume d'hydrure ce qui correspond au format utilisé pour le projet HyCAN et aux objectifs initiaux de masse d'hydrure embarquée dans une canette. Ces calculs montrent que, le récipient n'est pas conforme à la norme ISO16111 ([ISO08]). La pression à l'intérieur du système atteindrait 4,8 MPa à 65°C alors que la canette a été dimensionnée pour une pression de 2 MPa à 65°C soit une pression d'éclatement de 3 MPa. La canette doit être redimensionnée pour supporter une pression minimale d'éclatement de 7,5 MPa. Il est important de noter que même en sélectionnant une autre famille d'hydrure l'influence de la température sur la pression dans le réservoir sera aussi importante voire plus grande si l'hydrure présente un facteur de pente plus important.

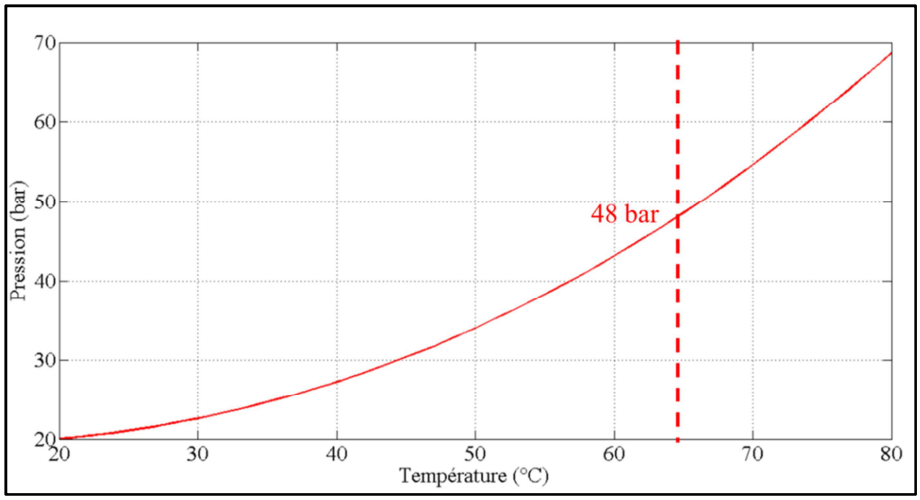


Figure 17 : Evolution de la pression calculée en fonction de la température pour une canette de 200 ml remplie à 50% en volume avec 300 gramme d'alliage V+10 wt% $Zr(Ni_{0,4}Cr_{0,6})_2$.

6.6.2. Mesure des contraintes liées au gonflement du matériau.

6.6.2.1. Introduction.

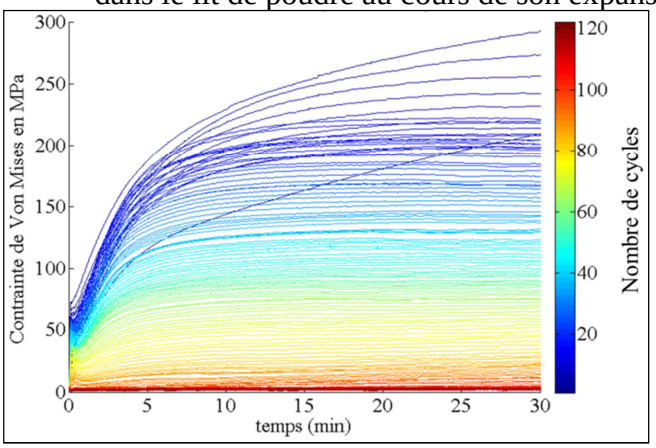
Des mesures de déformation des parois des réservoirs au cours des cycles d'hydruration ont été initiées. L'étude n'est pas complète mais a déjà montré que les conditions de chargement des réservoirs peuvent permettre de limiter les contraintes exercées par l'hydrure sur les parois du réservoir.

Ce travail permet de déduire les contraintes mécaniques exercées sur les parois avec un matériau compacté.
Avec la famille d'hydrures sélectionnée pour le projet (alliage b.c.c), on a un gonflement théorique du volume de la maille cristallographique de 30-40% (Cf Chapitre 3). Cette expansion peut générer des contraintes importantes sur les parois du réservoir. Il s'agit d'une problématique commune à tous les hydrures.
Il existe deux types de solutions pour contrer ce phénomène, selon qu'il s'agit de stockage stationnaire ou de stockage mobile. Pour la première application, on cherche à contenir les contraintes mécaniques au détriment du poids et du volume du système. Pour la seconde, il est préférable de les éviter par l'intermédiaire d'éléments permettant d'éviter ou d'absorber les contraintes mécaniques. Il peut être également envisagé d'optimiser les conditions de chargement des réservoirs (taux de remplissage, position du réservoir, brassage du lit de poudre…).

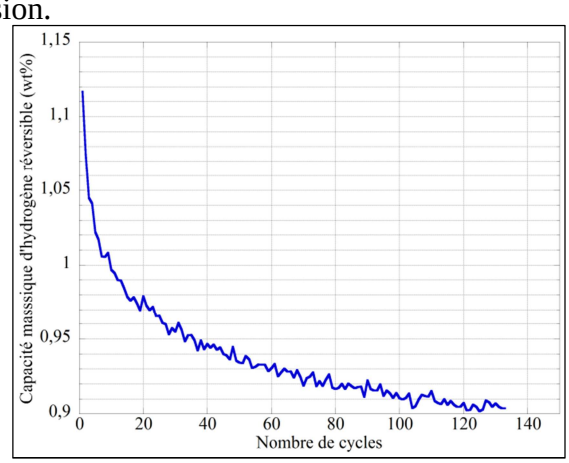
6.6.2.2. Essai préliminaire.

Dans le cas du stockage stationnaire, les parois du réservoir peuvent être dimensionnées pour supporter les contraintes liées à la pression et au gonflement de l'hydrure. Dans ce cadre-là, il faut prévoir un coefficient de sécurité important et donc des masses d'enveloppe beaucoup plus conséquentes sachant que le système est fixe. C'est notamment le cas des réservoirs d'hydrure de magnésium développés au CNRS par A. Chaise, S. Garrier ou encore B. Delhomme ([CHA08, GAR11, DEL12]). Le comportement mécanique de ce matériau fait d'ailleurs l'objet d'une étude plus poussée par S. Nachev [NAC13]. La difficulté principale est que la microstructure des composites à base de magnésium évolue au cours des cycles de chargement/déchargement.
Au cours de ce travail, le dispositif d'extensométrie développé par B. Delhomme et fabriqué par F. Lahoucine (Concept'Soudure) a mis en évidence les efforts importants que peut générer un lit de poudre réactif sur les parois d'un réservoir. L'expérience a été décrite en détail dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Les essais ont été menés sur des pastilles obtenues par compaction d'une poudre industrielle de $Ti_{0,5}V_{1,9}Cr_{0,6}$ + 8wt% Zr_7Ni_{10} fournie par la société McPhy Energy. Les résultats montrent bien que les efforts mécaniques développés par ces pastilles sur les parois d'un cylindre en acier inoxydable sont considérables.
Pour réaliser l'essai, une pastille de 12,66 grammes de matériau a été compactée, ce qui corresponds à une densité de 3819 $kg.l^{-1}$. L'essai a été réalisé à 25 °C avec 2 MPa de pression d'hydrogène en absorption et de 0,1 MPa en désorption. Le système ayant une grande inertie thermique, un temps de stabilisation de 40 minutes a été appliqué entre chaque phase d'absorption/désorption.
La figure 18.a présente la contrainte de Von Mises (après correction de la température et de la pression) déduite des mesures de dilatométrie réalisés sur la paroi extérieure du réservoir au cours de l'absorption. Cette contrainte a été représentée sur pour tous les cycles. On peut voir une diminution continue de la contrainte maximale au fur à mesure du nombre de cycles. Dans les premiers cycles, on a une contrainte proche de 300 MPa ce qui une valeur remarquable puisque très proche de la limite

élastique des aciers utilisés généralement pour la construction de réservoir. On peut retrouver dans la littérature des valeurs similaires ([NAS98]) et même des contraintes entrainant une déformation plastique des réservoirs. La réduction de la contrainte maximale avec le nombre de cycles est corrélée à la diminution de la capacité observée pour ce matériau (Fig. 18.b.). K. Nasako a montré que la capacité massique de l'hydrure a une importance majeure sur les contraintes mesurées sur les parois d'un réservoir [NAS98]. Il constate un facteur deux entre les contraintes mesurées sur un alliage $LaNi_{4,55}Al_{0,45}$ absorbant 1,30 wt% et le même alliage n'absorbant que 1,19 wt%.
On ne peut pas négliger non plus un effet lié à la réduction de la taille des particules qui entraine un réarrangement des particules et une densification du matériau, les contraintes mécaniques diminuent progressivement. La réduction des particules doit être accrue à cause de phénomène de friction dans le lit de poudre au cours de son expansion.



a. Contraintes de Von Mises sur les parois du cylindre lors de phase d'absorption en fonction du nombre de cycles.



b. Capacité maximale de l'alliage $Ti_{0,5}V_{1,9}Cr_{0,6}$+8wt% Zr_7Ni_{10} en fonction du nombre de cycles.

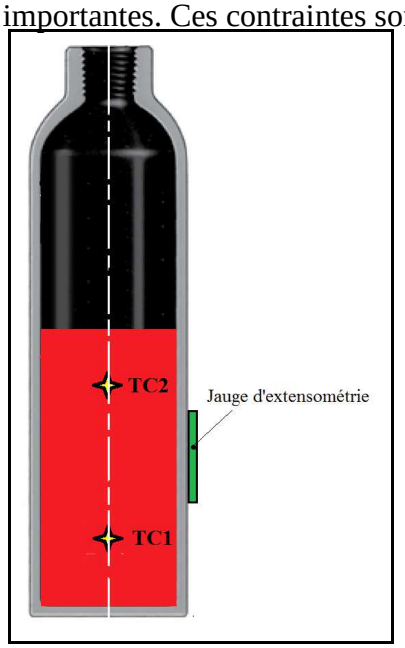
Figure 18: Evolution des contraintes mécaniques et de la capacité au fur à mesure du nombre de cycles

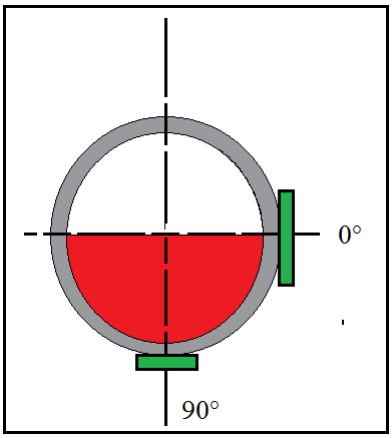
Le matériau utilisé pour cette étude ne dispose pas d'une assez bonne durabilité en termes de capacité de stockage pour conclure sur son comportement au fur à mesure du cyclage. Néanmoins on voit qu'il n'est pas envisageable de remplir un réservoir pour le projet HyCAN avec un matériau compacté mais plutôt avec une poudre libre bien. Il faudra néanmoins éviter un arc-boutement du lit de poudre.

6.6.2.3. Essai sur réservoir à parois épaisses.

A l'issue des essais réalisés sur les poudres compactées, les contraintes que peuvent exercer un lit de poudre non compacté sur les parois d'un réservoir ont été étudiées en orientant le réservoir dans deux positions différentes, axe du cylindre à la verticale ou à l'horizontale.
Pour un taux de remplissage d'un réservoir cylindrique, la position horizontale du réservoir (Fig.19.b) permet de diminué la hauteur du lit de poudre. Elle offre une surface de contact poudre/cylindre favorisant le glissement de la poudre. Dans un réservoir disposé verticalement (Fig.

19.a), on peut avoir un arc-boutement des particules (Effet silo), l'expansion du matériau est alors directement appliquée aux parois du réservoir et provoque des contraintes mécaniques relativement importantes. Ces contraintes sont localisées en bas du réservoir.





a. Position verticale *b. Position horizontale*

Figure 19: Position des jauges d'extensométrie sur le cylindre d'échantillonnage (Swagelok®)

S.T. McKillip ([MCK91]) a montré que le niveau de contrainte dans un réservoir cylindrique chargé en position horizontale était très dépendant de la quantité de matériau. Ces essais ont été menés sur des taux de remplissage en hydrure supérieurs à 69% en volume. Il a déterminé que la contrainte maximale était située à mi-hauteur de la canette parallèlement à la surface libre du lit de poudre (Fig.20).

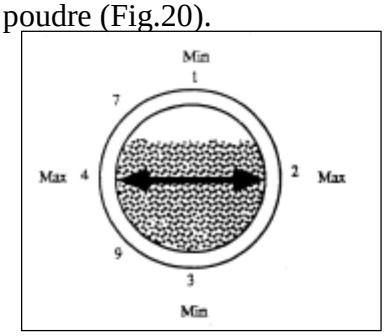


Figure 20: Répartition de jauges d'extensométrie sur un réservoir cylindrique en position horizontale lors de l'étude de S.T. McKillip ([MCK91]). La zone de déformation maximale est indiquée par la flèche noire.

Afin de limiter les contraintes mécaniques, nous avons décidé d'effectuer des essais avec un taux de chargement de 50% dans les deux positions : un chargement effectué en position verticale (Fig 19.a) et l'autre réalisé en position horizontale (Fig 19.b). Ces essais ont été menés initialement dans un cylindre d'échantillonnage (Swagelok®) que nous avons déjà utilisé précédemment. En position verticale, la canette a pu être plongée dans un bain thermostaté à 20°C permettant d'assurer un bon échange de chaleur.

Pour des raisons d'encombrement nous n'avons pas pu réaliser le même échange thermique avec le réservoir en position horizontale. Le cylindre était uniquement refroidi par convection naturelle. Les contraintes n'étant générées qu'au cours de l'absorption, seule cette étape sera étudiée. Une pression de 2 MPa a été utilisée pour réaliser l'hydruration du matériau. Il est ensuite désorbé à une pression de 0,1 MPa avant de changer de position.

Le réservoir étant destiné au stockage portatif il a été décidé de ne pas étudier le comportement au cyclage, en effet au cours de son utilisation, le lit de poudre est continuellement brassé, ce qui évite un éventuel tassement du matériau.

Le deux jauges d'extensométrie sont placées à la même hauteur, mais décalées l'une de l'autre de 90° de telle manière qu'en position horizontale, on puisse mesurer la déformation en bas et en haut du lit de poudre. Malheureusement suite à la manipulation en boite à gant pour conditionner l'hydrure, une jauge ne fonctionnait plus. Nous n'avons donc pu enregistrer le signal que d'une jauge qui a servie à mesurer la déformation dans la position 0°.

Les lois d'étalonnage en pression de la canette ont été déterminées en position verticale puis horizontale (Fig. 21). On peut déconvoluer l'effet de la pression sur le signal observé sur les jauges. Cela nous a également permis de nous assurer que le signal de la jauge restante n'est pas modifié lors du changement de position (mauvais contact ou choc).

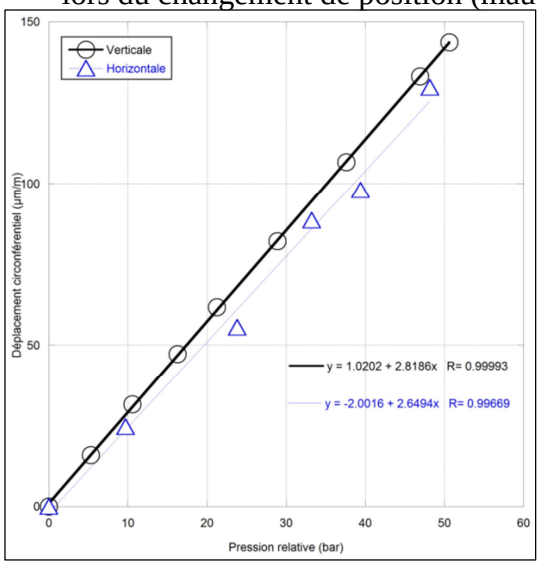


Figure 21: Déformation tangentielle sur la paroi extérieure du réservoir en fonction de la pression.

La figure 22 rend compte de l'évolution de la déformation tangentielle sur la surface extérieure de la canette au cours de la réaction d'absorption dans les deux positions testées. Nous avons reporté l'évolution de la température car à cause de la grande inertie thermique du système, nous n'avons pas pu réaliser de correction satisfaisante du signal des jauges. La pression n'a également pas été soustrait car on obtenait un signal légèrement négatif (proche de – 10µm) pour le cas du chargement horizontal cela correspondant à une rétractation des parois du cylindre qui n'a pas lieu d'être. Le déplacement résiduel en fin d'absorption représente

néanmoins et après stabilisation de la température un bon indicateur du niveau de contrainte dans le réservoir.
Dans le cas du chargement à l'horizontal, la déformation résiduelle est due à la pression du gaz (2 MPa) ce qui n'est pas le cas en position verticale. Les contraintes mécaniques générées par l'hydrure en position horizontale avec un taux de remplissage de 50% sont donc très petites. Au contraire en position verticale, le déplacement résiduel correspond à une pression 3 fois supérieure à la pression appliquée dans le système. On constate un phénomène d'arc-boutement des particules entrainant des contraintes mécaniques conséquentes.
L'étude pourrait être considérablement améliorée et conduire une quantification de ces contraintes mécaniques si :

- l'inertie thermique du système est diminuée,
- la température de la paroi du réservoir est mesurée pour pouvoir réaliser de bonnes corrections,
- l'échange thermique est amélioré en position horizontale.

L'essai étant jugé suffisamment intéressant nous avons décidé de réaliser le même essai sur les canettes fournies pour les besoins du projet HyCAN.

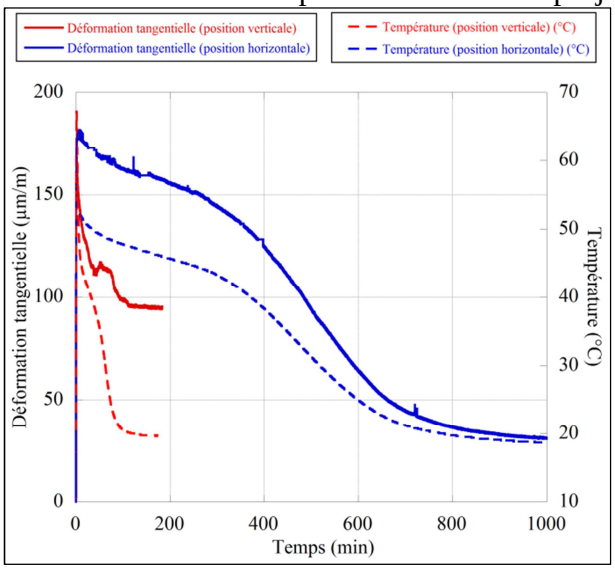
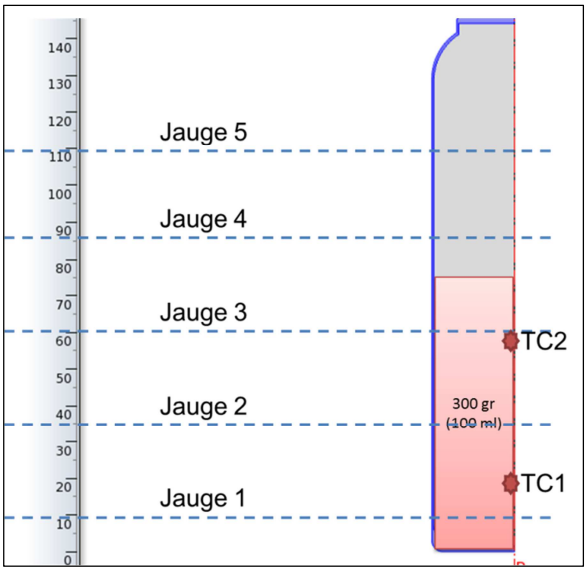


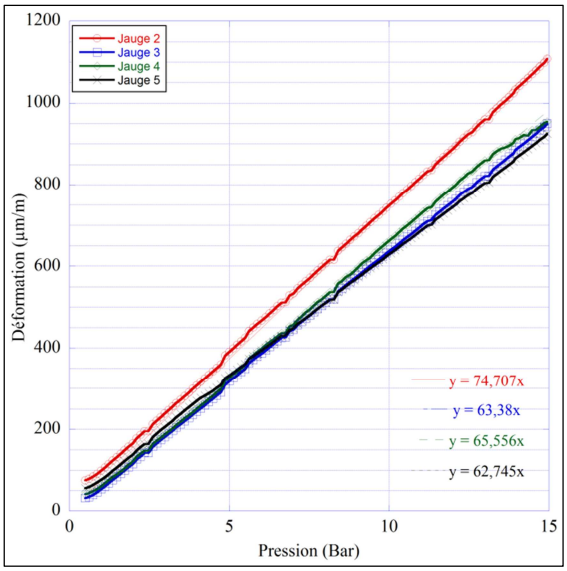
Figure 22: Courbes de la déformation tangentielle et de la température du lit de poudre en absorption dans les deux positions testées.

6.6.2.4. Essai sur réservoir à parois fines pour le projet HyCAN.

Des canettes fournies pour les besoins du projet HyCAN ont été testées vis-à-vis des contraintes mécaniques engendrées par la réaction d'hydruration de l'hydrure. Ces canettes sont en alliage d'aluminium (Alliage UNS A93105) d'une épaisseur de 0,5 mm. Cinq jauges d'extensométrie ont été collées alternativement à 90° les unes des autres comme pour l'essai précédent. Elles sont espacées de 2,5 cm comme indiqué sur le schéma de la figure 23.a. Pour effectuer les corrections de dilatation thermique, la température au sein du lit de poudre sera mesurée par l'intermédiaire de deux thermocouples de type K espacés de 40 mm dont le premier est situé à 2 cm du fond de la canette.



a. Schéma de la répartition des jauges sur la hauteur de la canette.



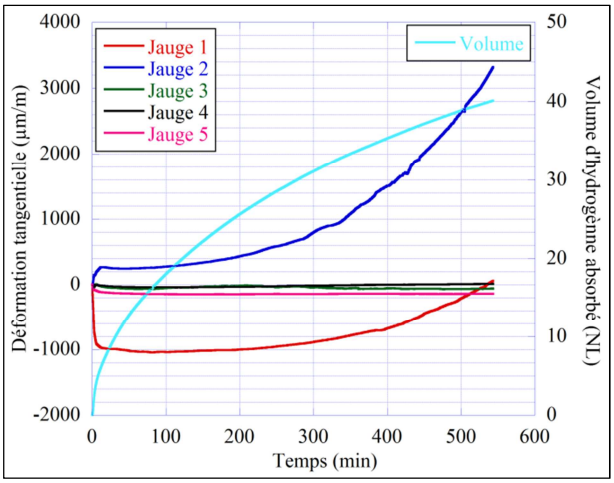
b. Etalonnage de la cannette en pression.

Figure 23: Description du protocole expérimental.

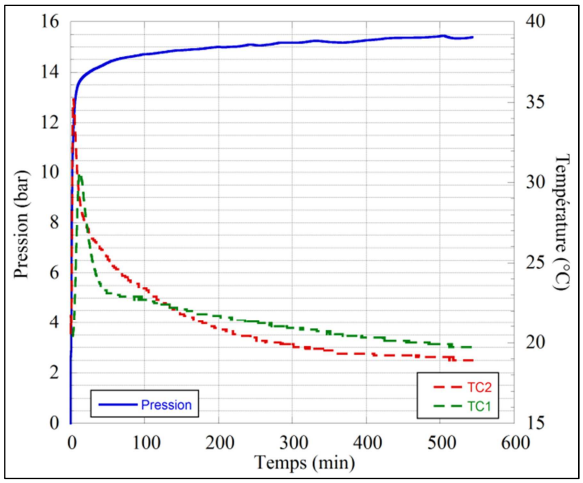
Un étalonnage en pression avec de l'hélium a été effectué afin de pouvoir corriger le signal des jauges durant les essais. Nous avons constaté que la déformation expérimentale peut être approchée par une loi linéaire (Fig. 23.b).

Pour réaliser l'essai, la cannette a été remplie à 50% de son volume (200ml). L'évolution des contraintes mécaniques sera suivie au cours de la réaction d'hydruration dans les deux positions déjà étudiées précédemment (verticale et horizontale). Pour limiter les effets thermiques, la vitesse de réaction sera limitée par un débit d'entrée du gaz de 1NL/min et par une pression d'absorption de 1,5 MPa. La correction en température sera effectuée par en utilisant un coefficient thermique linéaire de 19,7 $\mu m.m^{-1}.K^{-1}$ (Alliage UNS A93105).

Les résultats obtenus au cours de l'absorption en position verticale sont présentés sur la figure 24. La figure 24.a montre le signal des jauges d'extensométrie après correction de pression et de dilatation et le volume d'hydrogène absorbé au cours de l'absorption. On observe une dérive de la jauge 1 dûe au fait qu'elle est collée en bas de la cannette dans une zone où la déformation n'est pas unidirectionnelle (effet de bord). Le fond de la cannette est la zone de contrainte maximale et en cas de surpression la canette rompt à cet endroit.



a. Courbes de déformation corrigées et de volume absorbé au cours de la réaction d'absorption.



b. Courbes de températures et de pression mesurées et utilisées pour réaliser les corrections.

Figure 24: Résultats expérimentaux obtenus pendant une absorption initiée à 20°C et 1,5 MPa de pression d'hydrogène avec une canette en position verticale.

Sur les courbes de la figure 24.a, l'arc-boutement suivi du gonflement des particules d'hydrure entrainent une augmentation importante de la déformation sur les jauges 1 et 2. L'essai a été stoppé après éclatement de la canette pour une valeur de déformation tangentielle de 3500 µm/m ce qui équivaut à une pression isostatique au sein de la canette de 6 MPa bien au-delà de la pression d'éclatement de la canette.

La figure 24.b représente l'évolution de la pression et de la température au sein du lit de poudre au cours de la réaction. La réaction étant très lente, le front d'hydruration axial se déplace lentement comme en témoigne l'écart de temps entre les deux extrema de température enregistrés sur les thermocouples.

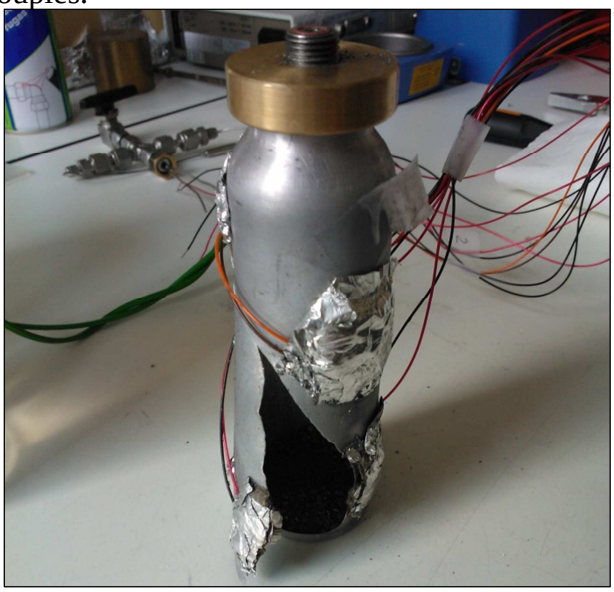
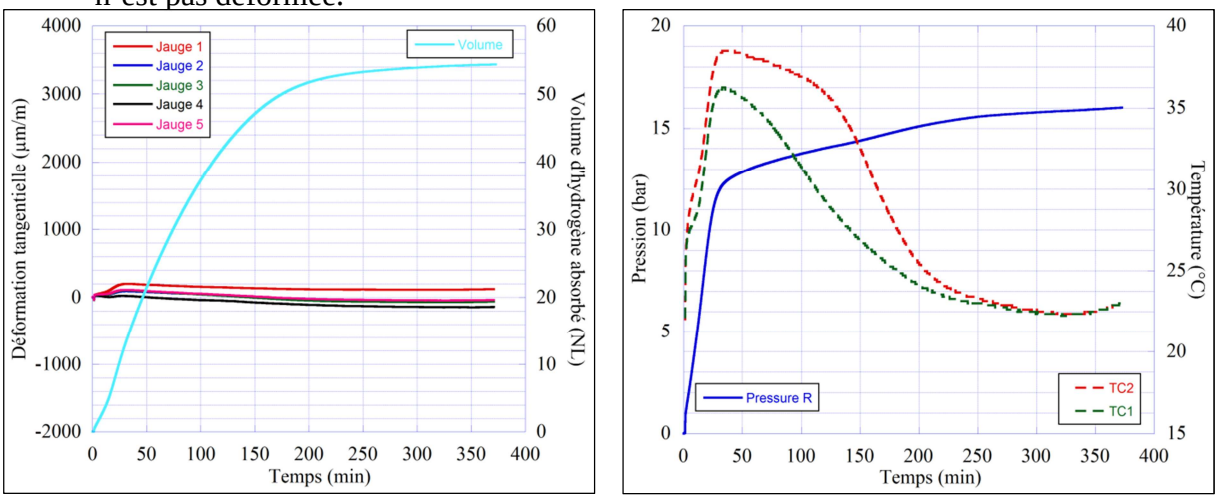


Figure 25:Photo de la canette après éclatement lors de l'essai d'extensométrie.

La figure 25 est une photo de la canette après éclatement. Elle montre que la rupture a eu lieu au niveau du fond de la canette dans la zone de concentration de contraintes.
Un second réservoir a été préparé pour réaliser l'essai en position horizontale. La figure 26 présente les résultats obtenus au cours de l'expérience. On voit qu'après correction de l'effet thermique et de la pression, la déformation tangentielle de la paroi de la canette est nulle quel que soit la position de la jauge. Après chargement complet, la canette n'est pas déformée.



a. Courbes de déformation corrigées et de volume absorbé au cours de la réaction d'absorption.

b. Courbes de températures et de pression mesurées et utilisées pour réaliser les corrections.

Figure 26: Résultats expérimentaux obtenus lors d'une absorption initiée à 20°C et sous 1,5 MPa de pression d'hydrogène avec une canette en position horizontale.

Ce résultat montre que le chargement en position horizontale permet d'éviter que l'hydrure s'arc-boute lors de l'absorption. Cette façon de remplir les réservoirs per de diminue la hauteur du lit de poudre. La forme cylindrique du réservoir peut également permettre un glissement des particules métalliques ce qui les empêchent d'exercer un effort sur la paroi du réservoir.

Conclusion

Un modèle numérique décrivant le fonctionnement d'un système métal-hydrogène a été développé pour décrire au mieux le comportement du réservoir en fonction de sa géométrie mais aussi des conditions d'échange avec le milieu extérieur. Le dimensionnement des réservoirs peut être ainsi simplifié et être adapté à la demande pour répondre à un besoin spécifique.

Le modèle peut également évoluer pour prévoir un couplage avec une pile à combustible pour augmenter l'apport de chaleur lors de l'utilisation du réservoir ([CHE03, MAC06]). On peut aussi imaginer un apport de chaleur par un matériau à changement de phase. Dans notre cas, on pourrait imaginer des mélanges éthylène glycol (-10°C) pour des basses températures, de l'eau (0°C) pour des températures intermédiaires ou de l'acide acétique pour des températures plus élevées (15°C). De plus, les liquides présentent l'avantage d'avoir des chaleurs spécifiques élevées ce qui en fait de très bon accumulateurs de chaleur. Ces améliorations de l'échange thermique lors de l'utilisation permettraient d'alimenter des équipements nécessitant de plus fortes puissances.

En plus de la gestion de la thermie, il faut également anticiper et contrer les contraintes mécaniques générées par le gonflement de l'hydrure ou par une augmentation de la pression du système avec la température. La diminution des lacunes de miscibilité de l'hydrure peut engendrer une augmentation importante de pression dans un réservoir. Ceci doit pouvoir être quantifié en fonction de la géométrie du système, du matériau de stockage et des températures d'utilisation. Cet aspect est soumis à la réglementation [ISO08]. Un dispositif de sécurité contre les surpressions doit être dimensionné à partir de cette étude. On a vu au cours de cette étude que la canette et l'alliage sélectionnés pour le projet HyCAN ne répondent pas aux exigences de la norme.

Enfin les contraintes engendrées par l'expansion de l'hydrure lors de sa formation ont été étudiés et une solution simple a été proposée pour les limiter. Nous avons vu qu'il était possible de charger un réservoir cylindrique rempli à 50% en volume sans avoir de contraintes sur les parois lors de l'hydruration. Pour cela, le réservoir est positionné à l'horizontale pour limiter la hauteur du lit de poudre et pour favoriser le glissement des grains de poudre sur les parois du réservoir. Il serait bon de pouvoir refaire l'essai avec des taux de remplissage plus élevés. On peut aussi imaginer un remplissage avec un brassage du lit de poudre par vibration à une fréquence entrainant un écoulement du lit de poudre. Cette méthode reste cependant délicate car elle peut entrainer un tassement des particules pour certaines fréquences. On peut aussi imaginer un système de remplissage horizontal sur lequel la cannette effectue des rotations dans le but d'éviter l'arc-boutement de la poudre.

Références

[BRO08] T. M. Brown, J. Brouwer, G. S. Samuelsen, F. H. Holcomb, J. King , "Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank", International journal of hydrogen energy, Vol. 33, p. 5596-5605, 2008.
[CHA08] A. Chaise, Thèse intitulée: « Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium », Grenoble, France, 2008.
[CHE03] Y. Chen , C. A.C. Sequeira, C. Chena, X. Wanga, Q.Wanga, "Metal hydride beds and hydrogen supply tanks as mini-type PEMFC hydrogen sources",International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 28, p. 329-333, 2003.
[CHU90] S.S. Chuprov, M.M. Antonov, T.V. Khombo, "Copper-plated TiFe intermetallic powder as a hydrogen accumulator", Trans Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 63, p. 537-542, 1990.
[CHU09] C.A. Chung, Ci-Jyun Ho, "Thermal–fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister", International journal of hydrogen energy, Vol. 34, p.4351-4364, 2009.
[CRA88] Crane COMPANY, "Flow of fluids through valves, fittings, and pipe", Technical Paper, p.410, 1988.
[DOM89] Domschke T., "Gleichgewichte und Beladung Geschwindigkeiten eines Niedertemperatur Metallhydride", Reihe 6 Energieerzeugung, Nr. 233VDI Verlag (1989)
[DEL12] B. Delhomme, Thèse intitulée : « Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur», Grenoble, France, 2012.

[GAR11] S. Garrier, Thèse intitulée : « Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase », Grenoble, France, 2011.
[GON08] G. Gondor, Thèse intitulée : "Pour le stockage de l'hydrogène: Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir", France, 2008.
[HER13] K. Herbrig, L. Röntzsch, C. Pohlmann, T. Weißgärber, B. Kieback "Hydrogen storage systems based on hydride graphite composites: computer simulation and experimental validation", International journal of hydrogen energy, Vol. 38, p.7026-7036, 2013.
[ISS95] A. Isselhorst, "Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, p. 871-879, 1995.
[ISO08] Norme ISO 16-111:2008, « Appareils de stockage de gaz transportables : Hydrogène absorbé dans un hydrure métallique réversible », 2008.
[MAC06] B.D. MacDonald, A.M. Rowe, "Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 31(12), p.1721–1731, 2006.

[MAE11] T. Maeda, K. Nishida, M. Tange, T. Takahashi, A. Nakano, H. Ito, Y. Hasegawa, M. Masuda, Y. Kawakami, "Numerical simulation of the hydrogen storage with reaction heat recovery using metal hydride in the totalized hydrogen energy utilization system", International journal of hydrogen energy, Vol. 36, p. 10845-10854, 2011.
[MAT01] M. D. Mat, Y. Kaplan, "Numerical study of hydrogen absorption in an Lm-Ni_5 hydride reactor", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, p. 957-963, 2001.

[MCK91] S. T. McKillip, C. E. Bannister, E. A. Clark, “STRESS ANALYSIS OF HYDRIDE BED VESSELS USED FOR TRITIUM STORAGE”, A paper proposed for presentation at the Fourth ANS Topical Meeting on Tritium Technology in Fission, Fusion, and Isotopic Applications, Albuquerque, New Mexico, September 30-October 4, 1991.

[MUT12] P. Muthukumar, K. S. Patel, P. Sachan, N. Singhal, “Computational study on metal hydride based three-stage hydrogen compressor”, International journal of hydrogen energy, Vol. 37, p. 3797-3806, 2012.

[NAC13] S. Nachev, P. de Rango, B. Delhomme, D. Planté, B. Zawilski, F. Longa, Ph. Marty, S. Miraglia, D. Fruchart, “In situ dilatometry measurements of MgH2 compacted disks”, In Press, Corrected Proof, March 2013.

[NAS83] T. Nashizaki, L. Miyamato, “Coefficient of performance of hydride heat pumps.”, J Less Common Metals, Vol. 89, p.559-566, 1983.

[NAS98] K. Nasako, Y. Ito, N. Hiro, M. Osumi, “Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy”, Journal of Alloys and Compounds, Vol.264, p.271-276, 1998.

[POH13] C. Pohlmann, L. Röntzsch, F. Heubner, T. Weißgärber, B. Kieback, “Solid-state hydrogen storage in Hydralloy-graphite composites”, Journal of Power Sources, Vol. 231, p.97-105, 2013.

[RAJ09] M. Raju, J.P. Ortmann, S. Kumar, “System simulation model for high-pressure metal hydride hydrogen storage systems”, International journal of hydrogen energy, 35, p.8742-8754, 2010.

[RON78] M. Ron, M. Elemelach, “Heat transfer characteristics of porous metallic matrix metal hydride”, Proc. Int. Symposium on hydrides for energy storage, Geilo (Norvège), p.417-430, 1978.

[RON89] M. Ron, Y. Josephy, “Optimisation of a hydrogen heat pump”, Zeitschrift fur Physikalische Chemie Newe Folge, Vol. 164, p.1475-1484, 1989.

[SUT93] W. Sutherland, "The viscosity of gases and molecular force", Philosophical Magazine, S.5, 36, p.507-531, 1893.

[UTZ11] Utz I, “Experimental results of an air-cooled lab-scale H2 storage tank based on sodium alanate”, Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 36, p.3556-3565, 2011.

[UTZ12] I. Utz, M. Linder, N. Schmidt, J.J. Hu, M. Fichtner, A.Wörner, “Experimental study of powder bed behavior of sodium alanate in a lab-scale H2 storage tank with flow-through mode”, international journal of hydrogen energy, Vol.37, p.7645-7653, 2012.

Conclusions générales et perspectives.

L'étude matériau a permis de montrer la bonne adaptabilité des composés de structure « b.c.c. ». On a vu que cette famille d'hydrures peut couvrir une large gamme de pression d'utilisation, on peut passer des basses pressions 0-2MPa aux hautes pressions supérieures à 10 MPa. L'équilibre thermodynamique des solutions solides formées est conditionné par la nature des éléments chimiques alliés mais aussi par la taille moyenne des sites d'insertion de l'hydrogène donc directement à la taille de la maille métallique. La figure 1 dresse une conclusion de cette étroite relation. Cette figure regroupe les enthalpies de réactions mesurées en désorption en fonction du paramètre de maille pour tous les alliages étudiés au cours de ce travail.

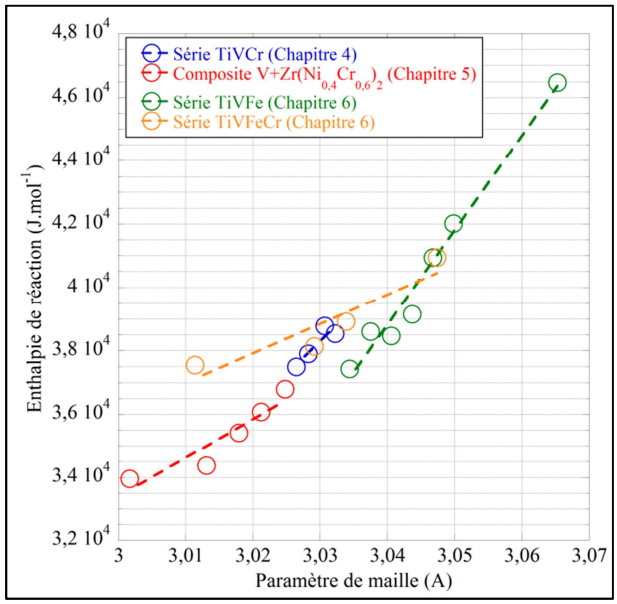


Figure 1 : Relation entre le paramètre de maille et l'enthalpie de la réaction γ→β (désorption) en fonction du paramètre de maille pour toutes les séries de composés « b.c.c. » étudiées.

Cependant pour des raisons de coût, il semble évident de s'orienter vers des alliages à bases de ferro-vanadium. Une loi empirique décrivant l'enthalpie de réaction en fonction de la composition de l'alliage a été proposé pour le quaternaire Ti-V-Cr-Fe. Cette dernière permet d'orienter la recherche sur des compositions à fort potentiel. Des alliages à faibles teneur en vanadium ont montré de bonnes aptitudes pour le stockage malheureusement les capacités réversibles diminue fortement avec le nombre de cycles. Cette diminution a pu être fortement corrélée avec une augmentation des microcontraintes dans les cristallites.

Une perspective intéressante serait une meilleure compréhension la stabilité relative des différentes phases hydrurées présentes dans ces composés. Les résultats issus de l'analyse par thermodiffractométrie in-situ présentée dans le chapitre 4 doivent être complétés par une analyse calorimétrique différentielle. L'apport de la simulation et de la modélisation seraient également très utiles. On sait par exemple que lorsque la structure de l'hydrure dérive directement de la structure métallique d'accueil (c'est à dire lorsqu'il n'y a pas de changement de symétrie) ce sont les interactions métal-métal et leur variation induite par

l'hydrogénation qui vont essentiellement gouverner la stabilité de l'hydrure. Dans le cas des solutions cubiques centrées la structure de l'hydrure est différente de la structure d'accueil et dans ce cas il semble qu'on peut relier la force de liaison métal-hydrogène et la stabilité de l'hydrure dans une certaine gamme de composition. L'importance des transferts de charge (en d'autres termes la modification induite par l'hydrogène sur la structure électronique du métal) doit également être prise en compte.

D'un point de vue applicatif, un modèle numérique décrivant le fonctionnement d'un système métal-hydrogène a été développé pour décrire au mieux le comportement du réservoir en fonction de sa géométrie mais aussi des conditions d'échange avec le milieu extérieur. Les contraintes engendrées par l'expansion de l'hydrure lors de sa formation ont été étudiées dans le but de proposer une solution simple pour limiter leur impact sur la paroi de réservoir. Des solutions avec des réservoirs dimensionnés pour tenir les pressions imposées par le système métal-hydrogène sont tout à fait envisageables, les contraintes pouvant être évitées en réduisant le taux de remplissage trop important. En première approximation, il faut laisser au minimum 30% de volume libre pour permettre l'expansion du lit de poudre. Les systèmes de stockage mobiles ont un poids et un volume faibles. Il est donc envisageable de prévoir un dispositif permettant de brasser le lit de poudre lors de la phase de remplissage en hydrogène.

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre du stockage de l'hydrogène pour des applications mobiles de faibles puissances électriques. Elle a été réalisée dans le cadre du projet FUI HyCAN. L'objectif était la formulation et la fonctionnalisation d'un alliage métallique de structure cubique corps centrée. Ces solutions solides désordonnées sont à base de vanadium qui présente initialement une bonne réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. Cependant la thermodynamique du système V-H ne permet pas une utilisation pour des températures inférieures à 40°C, son coût est prohibitif et sa mise en œuvre en milieu industriel nécessite quelques précautions. Nous avons travaillé sur trois grandes familles d'alliages à base de vanadium. Les alliages de Ti-V-Cr ont été étudiés au rayonnement synchrotron par diffraction X *in operando* dans le but de comprendre les transformations structurales observables lors de l'hydruration et de les relier à la thermodynamique des composés. Dans un second temps, le cahier des charges du projet nous a orienté vers des composites à base de vanadium dans lesquels nous développons une structure intergranulaire permettant une meilleure activation et une déstabilisation contrôlée de l'hydrure pour atteindre des températures de fonctionnement proche de 0°C. L'utilisation du ferro-vanadium en tant que précurseur a motivé l'étude des alliages de type Ti-V-Fe et Ti-V-Fe-Cr. La viabilité des solutions de stockage sur la base de ces matériaux est discutée. Tout au long de ces travaux la relation microstructure/propriété de sorption de l'hydrogène est systématiquement discutée et des modèles empiriques décrivant l'équilibre de l'hydrure sont systématiquement confrontés à la base bibliographique.
Enfin, une partie de l'étude est consacrée à l'étude et à la modélisation des réservoirs en condition de fonctionnement, d'un point de vue de la thermique, du respect des normes de sécurité et des contraintes mécaniques générées par le lit de poudre réactif.

Mots Clés : stockage solide de l'hydrogène, hydrures métalliques, solution solide, hydrure de vanadium, Ti-V-Cr, Ti-V-Fe, Ti-V-Fe-Cr, structure composite.

Abstract

This study has been carried out in the framework of solid state hydrogen storage for mobile applications with low electrical power. It was conducted under the FUI project HyCAN. The objective was to develop and functionalize a bcc alloy. Such disordered solid solutions are based on vanadium, which initially has a good reactivity in relation to hydrogen. However, the thermodynamics of V-H system does not allow applications below 40 ° C, the cost is prohibitive and its implementation in industrial environments is not straightforward. We worked on three major families of vanadium alloys. Alloys Ti-V-Cr have been studied by *in operando* synchrotron radiation X-ray diffraction in order to understand the observable structural transformations that take place during hydrogenation and then to link them to the thermodynamics of compounds. In a second step, the specifications of the project directed us towards vanadium composites in which we develop an intergranular structure for a better controlled activation and destabilization of the hydride so as to reach operating temperatures near 0 ° C. The use of ferro-vanadium as a precursor prompted the study of alloys in the Ti-V-Fe and Ti-V-Cr-Fe systems. The viability of storage solutions on the basis of these materials is discussed. Throughout the course of this work the relationship between microstructure and hydrogen sorption properties is systematically discussed and empirical models describing the hydride equilibrium are routinely faced with the bibliographic database.
Finally, part of the study is devoted to the study and modeling of reservoirs in operating condition, from the point of view of heat exchange, compliance with safety standards and mechanical stresses generated by the bed reactive powder.

Keywords: hydrogen storage, metallic hydride, solid solution, vanadium hydride, Ti-V-Cr, Ti-V-Fe-Cr, composite structure.