

Amélioration et compréhension du mécanisme d'activation de l'alliage FeTi dopé avec de l'hafnium, pour le stockage de l'hydrogène

Volatiana Razafindramanana

▶ **To cite this version:**

Volatiana Razafindramanana. Amélioration et compréhension du mécanisme d'activation de l'alliage FeTi dopé avec de l'hafnium, pour le stockage de l'hydrogène. Matériaux. Université de Bordeaux; Université du Quebec à Trois-Rivières. Bibliothèque, 2017. Français. NNT : 2017BORD0907 . tel-01708548

HAL Id: tel-01708548

https://theses.hal.science/tel-01708548

Submitted on 13 Feb 2018

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 DE DOCTORAT EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX ET DE L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

SPÉCIALITÉS :

PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE ET SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

Par

Volatiana RAZAFINDRAMANANA

Amélioration et compréhension du mécanisme d'activation de l'alliage FeTi dopé avec de l'hafnium, pour le stockage de l'hydrogène

Sous la direction de : Jean-Louis BOBET et Jacques HUOT

Soutenue le 20 Décembre 2017

Membres du jury :

M. MAGLIONE Mario	Directeur de Recherche à l'ICMCB	Président
M. LATROCHE Michel	Directeur de Recherche à l'ICMPE	Rapporteur
Mme. PIRAULT-ROY Laurence	Professeur à l'Université de Poitiers	Rapporteur
M. BOBET Jean-Louis	Professeur à l'Université de Bordeaux	Examinateur
M. BOULON Loïc	Professeur à l'UQTR	Examinateur
M. HUOT Jacques	Professeur à l'UQTR	Examinateur
M. TESSIER DOYEN Nicolas	Maître de conférences à l'Université de Limoges	Examinateur
M. TOUGAS Bernard	PhD Ing., CMQ (Québec)	Examinateur

À la mémoire de Mamie à Dago,
Le destin ne nous a pas laissé le temps de partager ce moment ensemble.
Puisse Dieu, te garder auprès de lui et de Dadabe.

À ma Néni,
J'espère que ce travail sera pour toi source de fierté. Merci pour ta bénédiction, plus que précieuse à mes yeux.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES IX

LISTE DES TABLEAUX XIII

LISTE DES FIGURES XV

CHAPITRE 1 CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE 19
1.1 L'hydrogène : un vecteur énergétique promettant 19
1.1.1 Stockage de l'hydrogène 20
1.1.2 Système métal-hydrogène 21
1.1.2.1 Stabilité des hydrures 23
1.1.2.2 Courbes de Pression-Composition-Isotherme 24
1.1.2.3 L'étape « d'activation » 26
1.2 Le composé fer-titane 27
1.2.1 Structure cristallographique 28
1.2.2 Propriétés de sorption d'hydrogène 28
1.3 Amélioration de la 1ère hydrogénation 29
1.3.1 Broyage mécanique 29
1.3.1 Création d'une phase secondaire 31
1.4 Objectifs de la thèse 32
1.5 Structure du manuscrit 32
1.6 Références 35

CHAPITRE 2 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX 39
2.1 Synthèse des matériaux 39
2.1.1 Élaboration des couches minces 39
2.1.1.1 Description de la méthode 39
2.1.1.2 Intérêts de la méthode pour le projet 41
2.1.2 Synthèse par four à arc électrique 42
2.1.2.1 Description de la méthode 42
2.1.2.2 Intérêts de la méthode pour le projet 43
2.1.3 Synthèse par four à induction 43
2.1.3.1 Description de la méthode 43
2.1.3.2 Intérêts de la méthode pour le projet 44
2.1.4 Synthèse par broyage mécanique (*i.e.* Mécanosynthèse) 44
2.1.4.1 Description de la méthode 44
2.1.4.2 Intérêts de la méthode pour le projet 45
2.2 Caractérisations physico-chimiques 45
2.2.1 Caractérisations des couches minces 46
2.2.1.1 Réflectométrie neutronique 46
2.2.1.2 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford 48
2.2.1.3 Spectroscopie Auger 49
2.2.2 Analyse structurale 49
2.2.2.1 Diffraction des rayons X 49

2.2.2.2 Analyse par rayonnement synchrotrons 51
2.3 Analyse microstructurale 52
2.3.1 Microscopie électronique à balayage 52
2.3.2 Analyse dispersive en énergie (EDS) et microsonde de Castaing 53
2.4 Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène 53
2.5 Analyse par granulométrie 55
2.6 Références 57

CHAPITRE 3 ESSAIS D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN MATÉRIAU MODÈLE Si/FeTi/Zr/Pd 59
3.1 Introduction et contexte 59
3.2 Résultats et discussion 59
3.2.1 Élaboration de la couche FeTi 59
3.2.1.1 Pulvérisation simple 60
3.2.1.2 Co-pulvérisation 60
3.3 Caractérisation de la couche FeTi 61
3.3.1 Analyse chimique 61
3.3.2 Analyse structurale 64
3.4 Élaboration du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd 64
3.5 Caractérisation du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd 65
3.5.1 Réflectométrie neutronique 66
3.5.2 Analyses chimiques 67
3.5.3 Analyse structurale 68
3.6 Conclusion 69
3.7 Références 71

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE PAR FOUR À INDUCTION ET FOUR À ARC ÉLECTRIQUE ET CARACTÉRISATION DE FeTi DOPÉ AVEC x%m. D'HAFNIUM (x=4, 8, 12 et 16) 73
4.1 Introduction 73
4.2 Effet de la méthode de synthèse 74
4.2.1 Synthèse des matériaux 74
4.2.2 Caractérisation des matériaux 74
4.2.2.1 Résultats obtenus pour le four à arc électrique 74
4.2.2.2 Résultats obtenus pour le four à induction 76
4.2.3 Analyse chimique 77
4.2.3.1 Résultats obtenus pour le four à arc électrique 77
4.2.3.2 Résultats obtenus pour le four à induction 81
4.2.4 Propriétés d'activation 85
4.2.5 Propriétés de sorption d'hydrogène 86
4.3 Effet du cyclage 88
4.4 Bilan : four à induction *vs.* four à arc électrique 91
4.5 Comparaison des dopants : Zr *vs.* Hf 93
4.6 Conclusion 95
4.7 Références 97

CHAPITRE 5 EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES PROPRIÉTÉS D'ACTIVATION 99
5.1 Introduction 99
5.2 Partie expérimentale 99
5.2.1 Synthèse du matériau 99

5.2.2 Caractérisation des matériaux 99
5.3 Résultats obtenus 100
5.3.1 Analyse morphologique 100
5.3.2 Propriétés d'activation du matériau 101
5.4 Discussion 103
5.5 Conclusion et perspectives 106
5.6 Références 107

CHAPITRE 6 EFFET DU BROYAGE MÉCANIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS D'ACTIVATION 109
6.1 Introduction 109
6.2 Partie expérimentale 110
6.3 Résultats obtenus 110
6.3.1 Analyse structurale 110
6.3.2 Analyses morphologiques 113
6.3.3 Analyse de la composition chimique 118
6.3.4 Propriétés d'activation 120
6.4 Conclusion 122
6.5 Références 125

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 129

ANNEXE 1 : DIAGRAMMES BINAIRES 135

ANNEXE 2 : COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES 137

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comparaison des différentes voies de stockage. 21

Tableau 2 : Différentes familles de composés A_xB_y et quelques exemples de composés. 24

Tableau 3 : Paramètres expérimentaux lors de l'élaboration des couches minces. 41

Tableau 4 : Paramètres expérimentaux pour l'étape d'activation et courbe PCT. 55

Tableau 5 : Paramètres de dépôt choisis pour l'élaboration de la couche FeTi 61

Tableau 6 : Évolution de l'épaisseur de la couche de Zr et de Pd en fonction du temps de dépôt. 65

Tableau 7 : Paramètres expérimentaux pour l'élaboration des couches.....65

Tableau 8 : Correspondance entre les pourcentages massiques du zirconium et de l'hafnium pour avoir le même pourcentage atomique (calculé à partir de FeTi). 74

Tableau 9 : Paramètres de maille et taille des cristallites du matériau FeTi pur et dopé. 75

Tableau 10 : Rayon métallique (pm) du fer, titane et hafnium. 76

Tableau 11 : Composition atomique globale nominale et expérimentale obtenue par EDS des composés FeTi + x %m. Hf (x = 4, 8, 12 et 16). 79

Tableau 12 : Pourcentage atomique des éléments chimique Fe, Ti et Hf, dans les trois phases des composés FeTi dopé, synthétisé par four à arc. 80

Tableau 13 : Composition atomique de la matrice, 1ère phase secondaire et phase dendritique pour les composés FeTi + 2, 4 et 8 %m. d'hafnium élaborés au four à induction. 84

Tableau 14 : Paramètres expérimentaux pour la première hydrogénation des composés. 85

Tableau 15 : Capacité des matériaux FeTi + x %m. Hf avec x = 8, 12 et 16. 88

Tableau 16 : Similitudes et différences des compositions atomiques de chaque phase dans le cas des deux voies de synthèse. 92

Tableau 17 : Pourcentage atomique des éléments Fe, Ti et Hf/Zr*, pris sur des points spécifiques. 94

Tableau 18 : Capacité d'hydrogène approximative (%m.) des trois types de TP, selon l'étape d'absorption. 102

Tableau 19 : Temps d'incubation des différentes granulométries du matériau FeTi + 16%m. Hf.....102

Tableau 20 : Composition expérimentale et nominale (en % atomique) de (Fe+Ti) + 8%m.Hf + 2%m.NaCl après 15h de broyage. 120

Tableau 21 : Distinctions des compositions atomiques des phases présentes selon la voie d'élaboration du matériau 130

Tableau 22 : Pourcentage atomique des éléments présents dans les différentes phases.....131

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Processus d'hydruration d'un métal. 21

Figure 2 : Classification des éléments A (en rouge) et B (en bleu) en fonction de leur enthalpie de formation de leur hydrure (*i.e.* stabilité des hydrures). 23

Figure 3 : Courbe « PCT » idéale pour une température donnée. 25

Figure 4 : Phénomène de décrépitation d'un matériau ; a) matériau initial ; b) matériau décrépité. 26

Figure 5 : Diagramme de phase du système binaire Ti-Fe. 27

Figure 6 : À gauche, la structure cristallographique de FeTi, le Fe est en rouge et le Ti en bleu. À droite, le site octaédrique mis en évidence par la croix X. 28

Figure 7 : Courbes de désorption d'hydrogène pour MgH_2 non broyé (symboles pleins) et broyé (symboles vides), sous une pression de 0,15 bar d'H_2 à différentes températures. 30

Figure 8 : Méthodes d'élaboration de couches minces....39

Figure 9 : Schéma du principe de fonctionnement de la co-pulvérisation cathodique magnétron. 40

Figure 10 : Principe de l'effet magnétron sur une cible en PVD. 40

Figure 11 : Schéma du système modèle FeTi/Zr/Pd sur un substrat de silicium (100)....42

Figure 12 : Four à arc électrique de l'IRH. 42

Figure 13 : À gauche, le schéma de fonctionnement du four à induction et à droite, une image d'un échantillon en cours de fusion. 43

Figure 14 : Broyeur vibrant 3D, SPEX 8000 Mixer/Mill, schéma de la jarre de broyage et processus de « fracture-soudure ». 45

Figure 15 : Courbes de réflectivité simulées pour un substrat de Si (rond) et d'une couche de 30 nm d'or sur un substrat de Si (ligne noire)....47

Figure 16 : Spectres expérimentale (rouge) et simulé (bleu) d'une couche $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$ sur un substrat de Si....48

Figure 17 : Nanosonde AUGER VG Microlab 310F. 49

Figure 18 : Diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD et montage en configuration θ-2θ. 50

Figure 19 : Cliché de diffraction du matériau LaB_6 obtenu par rayonnement synchrotron. 51

Figure 20 : Système volumétrique utilisé pour les mesures de sorption d'hydrogène. 54

Figure 21 : À gauche, le granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000S et à droite le schéma du principe de la granulométrie Laser....56

Figure 22 : Analyse surfacique de la composition chimique de la couche FeTi 62

Figure 23 : Évolution de la composition chimique Fe_xTi_y en fonction de la puissance de Fe, pour une puissance de Ti fixée à 60 W....62

Figure 24 : À gauche, les spectres RBS du film Si/FeTi, à 550°C, 600°C et 650°C et à droite, un zoom des spectres entre les canaux 500 et 600.....63

Figure 25 : Diffractogrammes du matériau Si/FeTi pour des températures de substrat de a) 550°C et b) 600°C.....64

Figure 26 : Courbes de réflectivité de Si/FeTi (60 nm)/Zr (10 nm)/Pd (5 nm), a) tel que préparé et sous b) 10 mbar, c) 200 mbar, d) 500 mbar et e) 8,5 bar de deutérium .66

Figure 27 : À gauche, le profil de composition du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd en fonction de la profondeur. À droite, sa représentation. 67

Figure 28 : À gauche, le profil de composition d'un matériau multicouche Si/FeTi/Zr/FeTi/Zr/Pd en fonction de la profondeur. À droite, sa représentation.....68

Figure 29 : Diffractogrammes en incidence rasante à : a) 0,3°, b) 0,6°, c) 1,0° et d) 1,5° du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd 69

Figure 30 : Diffractogrammes du composé FeTi dopé avec x = 0, 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium, synthétisé par four à arc électrique. 75

Figure 31 : Diffractogrammes du composé FeTi dopé avec x = 0, 4, 8, %m. d'hafnium, synthétisé par four à induction. 76

Figure 32 : Clichés BSE du composé FeTi dopé avec 0, 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium, synthétisé par four à arc électrique (*IRH, Québec*).....77

Figure 33 : Clichés BSE et cartographies des composés FeTi + x %m Hf, avec x = 4, 8 et 12 issus du four à arc électrique.....78

Figure 34 : Cartographie du Ti et profil en ligne des éléments du composé FeTi dopé avec 4 %m. d'Hf, synthétisé par four à arc électrique. 80

Figure 35 : Clichés BSE du composé FeTi pur et dopé avec 2, 4 et 8 %m. d'hafnium, synthétisé par four à induction (*ICMCB, Bordeaux*). 81

Figure 36 : Clichés BSE et cartographies élémentaires des composés FeTi dopé avec 2, 4 et 8 %m. d'hafnium, synthétisés par four à induction. 82

Figure 37 : Cliché BSE et profil en ligne des éléments du composé FeTi + 8%m. Hf. (A) Matrice, (B) phase intergranulaire et (C) phase dendritique 83

Figure 38 : Cartographie soulignant l'inhomogénéité de l'hafnium au sein des dendrites pour x = 8.....83

Figure 39 : Courbes de première hydrogénation des différents échantillons synthétisés par four à arc (FA) et four à induction (FI).....86

Figure 40 : Courbes de Pression-Composition-isothermes des composés FeTi dopé avec 8, 12 et 16 %m. d'Hf, synthétisés par four à arc : ΔP = 100 kPa, T° = 21°C, Tps éq. = 300 s.....87

Figure 41 : Effet du cyclage sur le composé FeTi + 12 %m. d'hafnium, à température ambiante, sous 20 bar d'H_2. 88

Figure 42 : Clichés de diffraction sur poudre par synchrotron du composé FeTi dopé avec 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium.....90

Figure 43 : Clichés de diffraction sur poudre par synchrotron du composé FeTi + 16 %m. d'Hf, *as-cast* sous vide et sous 2, 5, 10 et 20 bar d'H_2 à température ambiante.....91

Figure 44 : Microstructure du matériau dopé avec 8 %m. d'hafnium, synthétisé par four à induction et par four à arc électrique. 92

Figure 45 : Clichés BSE et cartographies du composé FeTi dopé avec 8 %m. d'hafnium et 4 %m. de zirconium, synthétisé par four à arc. 93

Figure 46 : Première courbe d'hydrogénation (activation) de FeTi dopé avec 8 %m. d'Hf et 4 %m. de Zr , sous 20 bar d'H_2, à température ambiante. 95

Figure 47 : Clichés MEB (SE) du composé broyé finement FeTi + 16 %m. Hf, pour a) TP ≤ 0,5 mm, b) 0,5 < TP ≤ 1 mm et c) TP > 1 mm. 101

Figure 48 : Cinétique de la première absorption d'hydrogène du matériau FeTi + 16 %m. d'Hf dont la taille des particules (TP) est : a) TP ≤ 0,5 mm, b) 0,5 < TP ≤ 1 mm et c) TP < 1 mm, à température ambiante, sous une pression de 20 bar d'H_2. 101

Figure 49 : Courbes de première hydrogénation pour le matériau FeTi + 16 %m. d'Hf (i) broyé finement, dont la taille des particules (TP) est (ii) TP ≤ 0,5 mm, (iii) 0,5 < TP ≤ 1 mm et (iv) TP > 1 mm. Température ambiante et pression de 20 bar d'H_2. ...103

Figure 50 : Courbes d'activation accompagnées des schémas de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau FeTi + 16%m. Hf, (a) broyé finement, (b) TP < 1mm et (c) TP > 1 mm. La diffusion de l'hydrogène est caractérisée par la couleur violette. 105

Figure 51 : Diffractogramme du mélange avant broyage mécanique. 111

Figure 52 : Diffractogrammes du mélange (Fe+Ti) + 8 %m.Hf + 2 %m.NaCl après 5, 10, 15, 20 et 30 h de broyage mécanique. 112

Figure 53 : Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (110) au cours du broyage 113

Figure 54 : Clichés MEB (BSE) de la poudre avant et après 5, 10, 15, 20 et 30 h de broyage. .114

Figure 55 : Distribution des tailles de particules en fréquence (nombre) à partir des clichés MEB, après 5, 10, 15, 20 et 30h de broyage. 115

Figure 56 : Distribution des tailles de particules en volume (fréquence x taille^3) à partir des clichés MEB, après 5, 10, 15, 20 et 30h de broyage. 116

Figure 57 : Évolution du diamètre médian en fonction du temps de broyage. 117

Figure 58 : Répartition granulométrique des poudres après 5, 10, 15, 20 et 30 heures de broyage mécanique, en nombre a) avant et b) après sonification et en volume c) avant et d) après sonification. 118

Figure 59 : Cartographies élémentaire (EDS) de la poudre avant et après broyage mécanique. 119

Figure 60 : Cinétiques de première absorption de Fe+Ti+8%m.Hf+2%m.Nacl après 5, 15, 20 et 30 h de broyage, 40 bar d'H2 et température ambiante 121

Figure 61 : Évolution de la capacité en fonction du nombre d'heure de broyage....121

Figure 62 : Mise en évidence de capacité massique du matériau après 8 et 12h de broyage .122

CHAPITRE 1

CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE

1.1 L'hydrogène : un vecteur énergétique promettant

« *Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait savoir (…) L'eau est le charbon de l'avenir.* » Il y a près de 140 ans, la vision de l'hydrogène comme combustible fut décrite par Jules Verne dans son livre « L'île mystérieuse » [1] . Réflexion profonde ou simple intuition ?

Manifestement la vision de cet auteur n'a guère été suivie. Le développement des centrales nucléaires, l'investissement dans les énergies fossiles telles que le pétrole, charbon et gaz naturel, la demande croissante en énergie etc. ont engendré de nombreuses conséquences nocives et destructrices pour l'Homme : la pollution atmosphérique (NOx, particules fines, métaux lourds…) et le réchauffement climatique principalement.

Le XXIe siècle est un tournant pour le développement et l'accessibilité de nouvelles sources d'énergies « propres » et renouvelables. Les principales voies développées sont l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et la biomasse (souvent ces énergies sont alternatives). Depuis plusieurs années, les recherches se sont orientées vers l'hydrogène, considéré aujourd'hui comme « le vecteur énergétique du futur ». Associé généralement à une pile à combustible, l'hydrogène est une alternative très prometteuse aux énergies fossiles qui sont polluantes et non-renouvelables. Diverses applications de l'hydrogène démontrent sa forte capacité énergétique telles que :

- Applications mobiles : voitures, bus, bateau, vélo, chariots élévateur, sous-marins à hydrogène
- Appareils nomades : téléphones et ordinateurs portables.

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant sur terre, cependant il ne se retrouve habituellement pas dans son état fondamental. Un des moyens d'extraction de l'hydrogène repose sur l'électrolyse de l'eau, qui consiste à dissocier les molécules d'eau en dioxygène (O_2) et dihydrogène (H_2), par la réaction suivante :

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \tag{1.1}$$

D'un point de vue énergétique, l'utilisation de l'hydrogène est avantageuse : 1 kg d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence. En revanche, outre la

production de l'hydrogène, son stockage est un inconvénient majeur. En effet, dans les conditions standards de température et de pression, *i.e.* 20°C et 1 bar, l'hydrogène occupe un volume total de 333 L, pour une énergie délivrée de 1 kWh (calculée au pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène). Dans ces mêmes conditions, l'essence occupe seulement 0,1 L. Il parait évident que l'utilisation de l'hydrogène à grande échelle (industrie et applications mobiles) dans ces conditions est irréalisable. Il est donc nécessaire de trouver des moyens de stockage sûrs, légers, peu couteux et compacts en amont de son utilisation.

1.1.1 Stockage de l'hydrogène

Plusieurs possibilités s'offrent à nous pour stocker l'hydrogène dont le stockage sous forme gazeuse, sous forme liquide ou dans des matériaux solides. Dans les paragraphes suivants, nous décrierons brièvement ces différentes voies de stockage.
Dans la plupart des applications, l'hydrogène est stocké sous forme gazeuse dans des réservoirs conçus spécialement pour la haute pression (*i.e.* pouvant aller jusqu'à 700 bar). L'inconvénient de ce moyen de stockage réside dans le volume occupé, qui est de 0,47 L/kWh pour une pression de 700 bar. Par ailleurs, la conception d'un tel réservoir résistant à ces fortes pressions, a un coût important qu'il faut considérer, notamment pour les applications mobiles. L'avantage de cette technique de stockage est qu'elle se fait à température ambiante et qu'elle est bien maîtrisée.

Une autre alternative est le stockage liquide. L'hydrogène liquéfié est obtenu à 20,3K à pression atmosphérique. Il est clair que pour un industriel, atteindre cette gamme de température demande beaucoup d'énergie et donc a un coût élevé. Par ailleurs, malgré une isolation efficace, l'hydrogène devient volatil à ces basses températures. L'hydrogène liquide est ainsi principalement utilisé dans les applications aérospatiales et aéronautiques.

La troisième méthode de stockage est la voie dite « solide ». L'hydrogène est stocké dans des matériaux soit par : (i) physisorption, c'est-à-dire que le dihydrogène demeure sous forme moléculaire (H_2) à la surface du matériau, sans créer de liaisons chimiques, soit par (ii) création de liaison chimique entre les atomes d'hydrogène et les atomes constituants le matériau. Ces derniers matériaux sont appelés « hydrure ».

Le Tableau 1 récapitule brièvement les différentes caractéristiques de ces techniques de stockage [2] . Il met en avant les avantages et inconvénients des différentes techniques de stockage. Il est clair que l'utilisation d'une voie particulière dépendra fortement de l'application souhaitée. Dans le cas du stockage « solide », la capacité massique reste convenable et la densité volumique est plus élevée, ce qui rend cette technique intéressante pour les applications mobiles et portables. Son avantage repose principalement sur ses conditions d'opérations : température ambiante ou modérée et pression atmosphérique ou modérée. De plus, elle offre une sécurité optimale.

Tableau 1 : Comparaison des différentes voies de stockage.

Voie de stockage	massique (%m.)	volumique ($kg.m^{-3}$)	T° de fonctionnement (°C)	Pression (bar)
Compression	13	33	25	200-700
Liquéfaction	7	71	-253	1
Physisorption	2-5**	20	-196	15-20
« Solide* »	2-20**	100-200	25-300	1-40

*** Hydrures chimiques : ioniques, covalents, complexes et métalliques**

**** Hors réservoir**

Notre projet de recherche repose principalement sur le stockage dit « solide » et plus particulièrement sur les hydrures métalliques. Nous allons dans la section suivante, nous intéresser et détailler ce type de matériaux.

1.1.2 Système métal-hydrogène

Afin de former un hydrure métallique, l'hydrogène gazeux va directement réagir avec un métal pour former un « hydrure ». Contrairement au processus de physisorption, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H ou ionique H^-) et non pas moléculaire (H_2). Ainsi, la molécule H_2 est dissociée à la surface du métal, puis adsorbée à la surface et enfin insérée dans les sites interstitiels de la maille élémentaire pour former une solution solide. Une image simplifiée de l'interaction métal-hydrogène est présentée sur la Figure 1 [3].

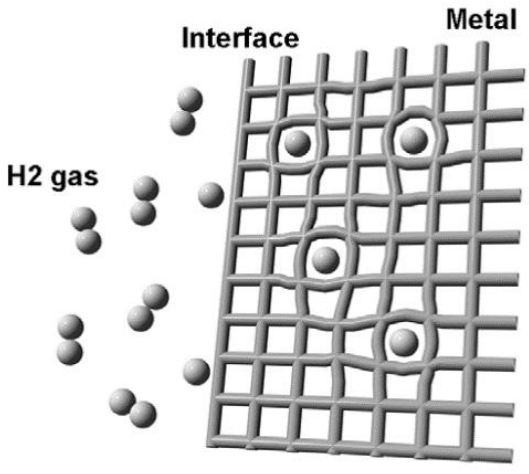


Figure 1 : Processus d'hydruration d'un métal.

Les métaux utilisés sont principalement les métaux de transitions ainsi que les terres rare et actinides. Dans ces composés, l'hydrogène prend le rôle d'un métal et forme un lien métallique avec les atomes hôtes.

Le processus d'hydruration peut se résumer en 4 étapes :

1. Adsorption des molécules H_2 à la surface
2. Dissociation de H_2 en atomes H
3. Absorption des atomes H à la surface du matériau
4. Diffusion des atomes H en profondeur

La réaction chimique entre le dihydrogène et le métal hôte pour former l'hydrure peut s'écrire :

$$M + \frac{x}{2} \mathrm{H_2} \leftrightarrow MH_x + Q \tag{1.2}$$

avec Q la chaleur de réaction (*i.e.* dégagement thermique).

La diffusion de l'hydrogène peut s'effectuer à travers des sites vacants (lacunes), des défauts cristallins tels que les joints de grains, dislocations ou interfaces, ou bien dans des sites interstitiels de la maille élémentaire. Généralement, lorsque l'hydrogène s'insère dans les sites interstitiels, le processus est limité par deux paramètres [4]:

- Paramètre électrostatique (répulsion) : distance H-H minimale de 2,1 Å.
- Paramètre géométrique (stérique) : le site interstitiel doit être assez grand pour pouvoir accueillir l'hydrogène : taille minimale de 0,40 Å.

Le coefficient de diffusion D_H et la capacité d'insertion d'hydrogène dans le métal sont deux paramètres pouvant caractériser l'interaction métal-hydrogène. Leurs valeurs peuvent varier d'un métal à un autre.

1.1.2.1 Stabilité des hydrures

Les éléments chimiques peuvent être classés en deux catégories : ceux formant un hydrure stable (A) et ceux formant un hydrure instable (B). La Figure 2 met en avant cette classification thermodynamique des éléments [6]. Les éléments de type A, en rouge, possèdent une enthalpie de formation d'hydrure très négative, à température et pression standard, ce qui implique une plus grande stabilité de l'hydrure formé dans ces conditions. La désorption nécessite une pression très faible et/ou une température élevée. Parmi ces éléments, se trouvent : les terres rares, les actinides, Ti, Zr, Hf, etc. Quant aux éléments de type B, ils forment des hydrures peu stables dans les conditions standards. De fortes pressions et des températures élevées sont nécessaires pour l'absorption de l'hydrogène. Parmi eux, se trouvent des métaux de transition tels que le fer (Fe) ou le nickel (Ni), et des métaux post-transition comme le gallium (Ga) ou l'étain (Sn).

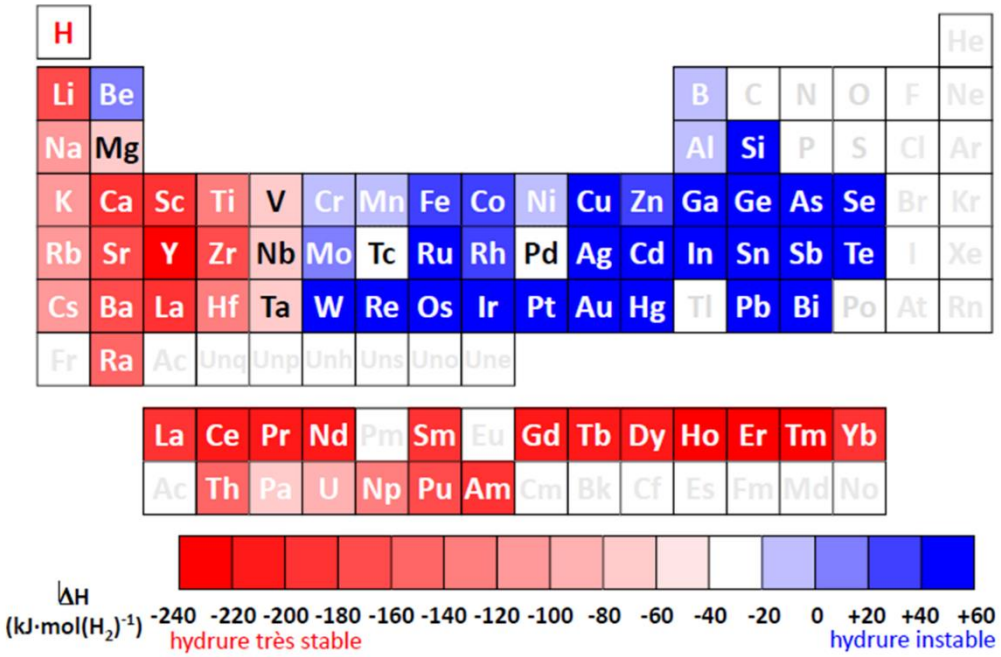


Figure 2 : Classification des éléments A (en rouge) et B (en bleu) en fonction de leur enthalpie de formation de leur hydrure (*i.e.* stabilité des hydrures).

Afin d'améliorer les propriétés de stockage de l'hydrogène (capacité massique, conditions de sorption, propriétés thermodynamiques) des hydrures métalliques, la combinaison entre les éléments A et B permettrait d'avoir des propriétés intermédiaires intéressantes (*i.e.* une stabilité intermédiaire). Cette association est cependant conditionnée par l'existence des composés de type A_xB_y. Une étude préalable des diagrammes de phases binaires est donc primordiale. Une combinaison judicieuse permettrait alors une absorption et désorption d'hydrogène, dans des conditions expérimentales proches des conditions standards (température ambiante et pression atmosphérique ou modérée).

Par ailleurs, le remplacement partiel des éléments A et B par d'autres éléments A' et B' peut améliorer les propriétés des composés A_xB_y. Ce changement peut induire des variations dans les paramètres de maille (et donc les pressions d'équilibres) ou encore la capacité massique. Une augmentation des paramètres de maille permet d'augmenter la taille des sites interstitiels et permet ainsi à l'hydrogène de s'y introduire plus facilement. La relation « proportionnelle » entre le volume de la maille et les pressions d'équilibres des matériaux de type $La_{1-x}Y_xNi_5$ a été mise en évidence par M. Latroche *et al.* [7]. Enfin, la présence des atomes A' et B' peut également jouer le rôle de catalyseur, facilitant la dissociation du dihydrogène, et ainsi améliorer la cinétique d'absorption. Le .

Tableau 2 regroupe certains types de composés A_xB_y.

Tableau 2 : Différentes familles de composés A_xB_y et quelques exemples de composés.

Famille A_xB_y	**AB_5**	**AB_2**	**AB**	**A_2B**
Exemples	$LaNi_5$; $CaNi_5$	$ZrMn_2$; ZrV_2	TiFe ; ZrNi	Mg_2Ni

L'enthalpie de formation Δ_fH est le paramètre principal pour une application de stockage de l'hydrogène donnée. Le modèle de Miedema est un modèle semi-empirique donnant un aperçu physique sur la formation d'hydrure.

Le modèle de Miedema permet de déterminer l'enthalpie de formation Δ_fH (ΔH pour simplifier) pour un hydrure ternaire, grâce à l'équation suivante [8]:

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n) \quad (1.3)$$

Cette règle indique que l'enthalpie de formation de l'hydrure ternaire est la différence entre la somme de l'enthalpie de formation des hydrures élémentaire et celui de l'alliage AB_n. La règle établie est telle que « les alliages les moins stables forment les hydrures les plus stables ». En effet, en raison du signe négatif associé à l'enthalpie de formation de l'alliage, lorsque l'alliage est plus stable (enthalpie plus négative), le terme de droite devient plus positif et l'hydrure ternaire devient plus instable.

1.1.2.2 Courbes de Pression-Composition-Isotherme

Les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques peuvent être obtenues à partir des courbes « Pression-Composition-Isotherme (ou Température) », également appelé PCI ou PCT. Dans la suite de ce manuscrit, nous noterons ces courbes « PCT ». Elles sont obtenues en mesurant la pression d'hydrogène à l'équilibre du système pour une température donnée. La Figure 3 illustre une courbe ayant un comportement idéal. Trois régions sont distinguées :

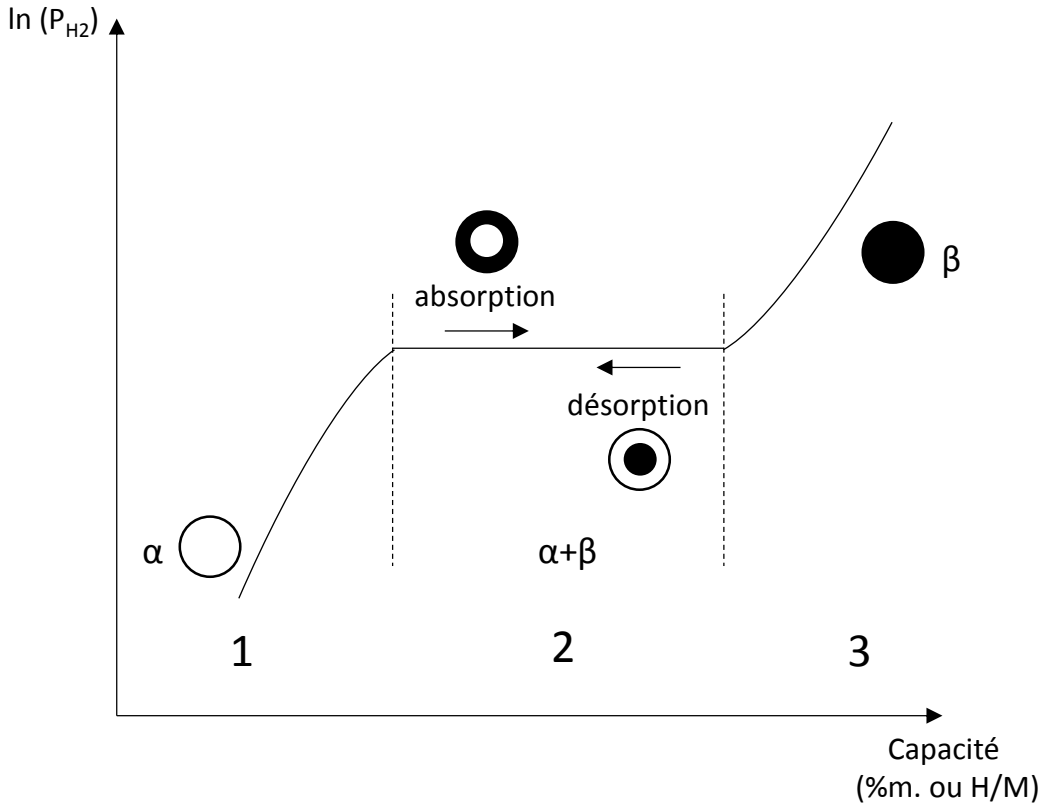


Figure 3 : Courbe « PCT » idéale pour une température donnée.

1. Phase dite « α », correspondant à une solution solide : dissolution de l'hydrogène à faible concentration, dans la maille élémentaire. La répartition de l'hydrogène est aléatoire. Deux phases sont présentes, à savoir la phase α (solide) et l'hydrogène (gazeux). La phase α et le métal hôte sont isostructuraux. Lors de l'augmentation de la pression, il existe un point où la concentration en hydrogène est suffisante pour que l'interaction attractive M-H devienne importante. À cet instant, la germination d'une phase plus riche en hydrogène peut débuter (*i.e.* phase β).
2. L'équilibre « α+β »: Dans cette région, trois phases sont présentes : α, β et l'hydrogène gazeux. La phase β apparait dès que la phase α est saturée en hydrogène. Cette région est caractéristique d'un équilibre entre les phases α et β : alors que la concentration en hydrogène augmente (*i.e.* disparition progressive de la phase α), la pression d'hydrogène reste quasi constante. Cette pression est appelée « pression d'équilibre ».
3. Phase dite « β » : lorsque la disparition de la phase α est complète, la phase β va accueillir l'hydrogène dans ses sites interstitiels pour former une solution solide, et la pression d'hydrogène va encore augmenter avec la concentration d'hydrogène. Deux phases sont alors présentes : phase β et l'hydrogène gazeux.

Les courbes PCT peuvent être obtenues lors de l'absorption et/ou lors de la désorption d'hydrogène. Les deux courbes couplées forment habituellement une hystérèse et dans ce cas,

le plateau de désorption (plus bas) est considéré comme le plateau d'équilibre à la température donnée.
En faisant varier la température, la pression d'équilibre va varier et ainsi les paramètres thermodynamiques : enthalpie de formation ΔH et entropie ΔS de la réaction d'hydruration pourront être obtenues, à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln(P_{éq}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \tag{1.4}$$

1.1.2.3 L'étape « d'activation »

La première hydrogénation du matériau est souvent difficile. En effet, la formation d'une couche d'oxyde à la surface du matériau bloque la diffusion de l'hydrogène. Une étape dite « d'activation » est donc nécessaire. Des cycles d'augmentation de la pression d'hydrogène et de la température, souvent élevées, sont nécessaires pour briser cette couche. En effet, l'application d'une forte pression d'hydrogène fragilise le matériau et favorise la décrépitation de celui-ci et permet également la réduction (partielle) de la couche d'oxyde.. Ce phénomène, représenté à la Figure 4 [9], induit la création de nouvelles surfaces « propres », favorables pour la dissociation des molécules H_2 et par conséquence à l'absorption de l'hydrogène dans le matériau. A cause de leur coût, ces conditions d'opérations ne sont pas idéales pour une application industrielle.

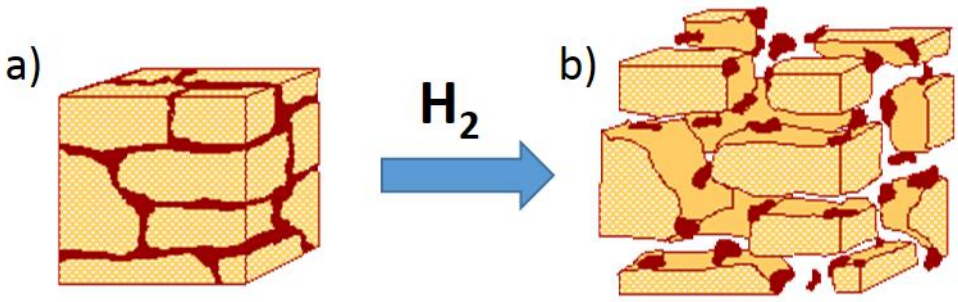


Figure 4 : Phénomène de décrépitation d'un matériau ; a) matériau initial ; b) matériau décrépité.

De ce fait, il faut trouver de nouvelles techniques pour améliorer les conditions de première hydrogénation. L'idéal serait d'effectuer l'étape d'activation (*i.e.* la première hydrogénation) et l'hydruration dans les conditions standards : température ambiante et pression modérée. Des recherches ont mis en évidence l'effet bénéfique du broyage mécanique et/ou de l'ajout d'un autre élément chimique, sur l'amélioration de cette étape.

Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur la compréhension et l'amélioration de cette première étape d'hydruration. Le matériau que nous avons choisi est le FeTi. Dans la section suivante, nous allons présenter différents résultats préalables qui ont été obtenus sur ce sujet de recherche.

1.2 **Le composé fer-titane**

Le diagramme de phase binaire est présenté en Figure 5 [10]. La phase FeTi existe sur une plage de composition étroite (≈ 2,5 %at.). La composition chimique du matériau peut influencer ses performances d'hydrogénation, c'est pourquoi, il est nécessaire d'avoir une proportion de titane entre 49,5 et 52 %at.. Reilly *et al.* ont souligné le potentiel du composé FeTi pour le stockage de l'hydrogène [11, 12]. C'est un matériau intéressant, de par son faible coût de production, grâce à l'abondance des deux éléments chimiques, mais surtout, par sa capacité à absorber et désorber l'hydrogène réversiblement, à température ambiante et sous pression modérée. Cet intermétallique a déjà été utilisé dans diverses applications, mais la plus « spectaculaire » reste celle du sous-marins d'attaque de classe U212 de la marine allemande, fonctionnant avec des piles à combustibles et munis de réservoirs d'hydrure de FeTi pour stocker l'hydrogène.

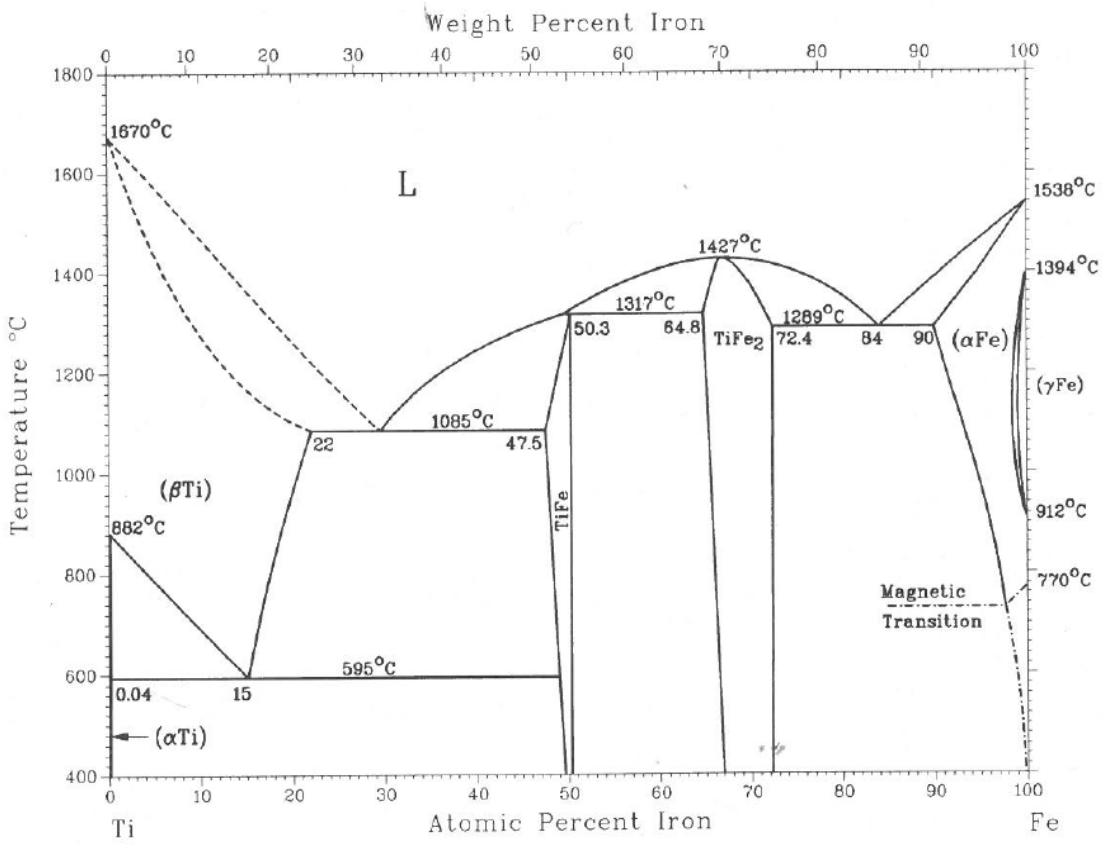


Figure 5 : Diagramme de phase du système binaire Ti-Fe.

1.2.1 Structure cristallographique

L'intermétallique TiFe est un matériau de type « AB », où A est le titane, élément qui forme un hydrure stable, et B le fer, qui quant à lui ne forme pas d'hydrure. Ce matériau cristallise dans un système cubique de type CsCl (emboitement de deux empilements cubique simple). La structure cristallographique de FeTi est présentée sur la Figure 6. Dans cette représentation, le titane est pris pour origine, soit en position (0,0,0), et le fer se trouve au milieu de la maille, en position $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. En changeant l'origine de la maille élémentaire, les positions des atomes peuvent s'interchanger : Fe en (0,0,0) et Ti en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. Dans cette structure, nous verrons plus loin que seul le site octaédrique, représenté sur la Figure 6, peut accueillir l'hydrogène. Ces sites correspondent aux faces du cube, formés par 2 atomes de fer et 4 atomes de titane. Les sites octaédriques formés de 4 atomes de fer et de 2 atomes de titane sont quant à eux beaucoup moins favorables pour l'absorption de l'hydrogène (en raison de la plus faible affinité chimique de l'hydrogène vis à vis du fer).

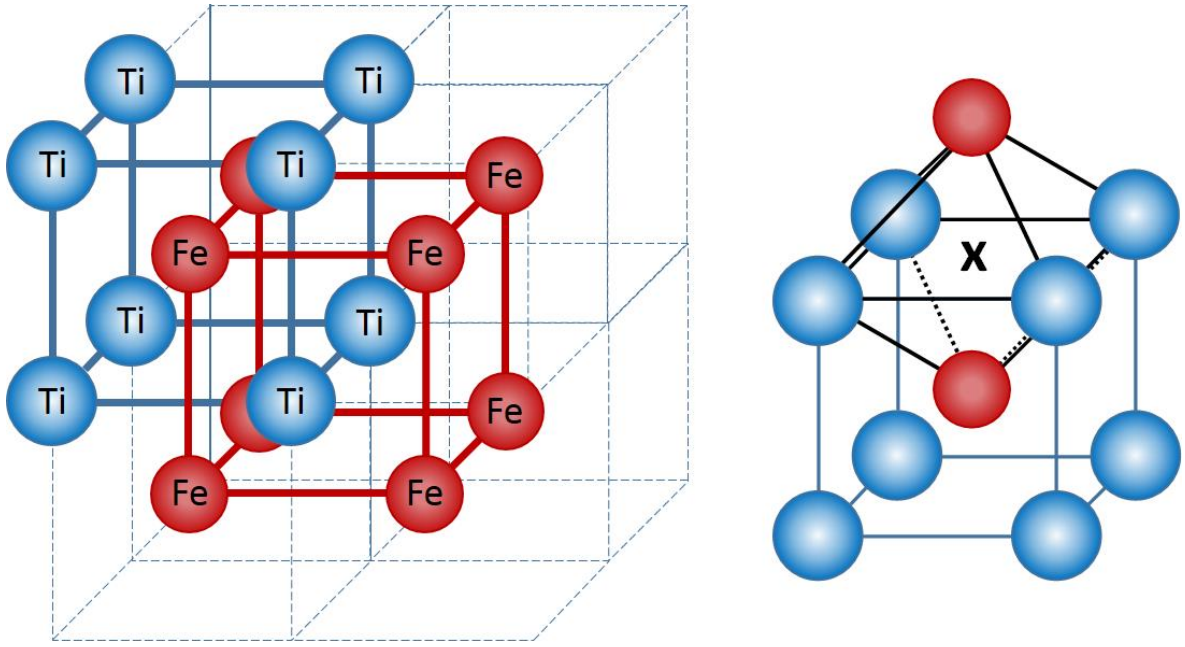


Figure 6 : À gauche, la structure cristallographique de FeTi, le Fe est en rouge et le Ti en bleu. À droite, le site octaédrique mis en évidence par la croix X.

1.2.2 Propriétés de sorption d'hydrogène

L'hydruration de cet intermétallique a été étudié dès les années 70. La structure cristallographique du FeTi, montre la possibilité d'insérer trois atomes d'hydrogène dans la maille élémentaire, correspondant à une stœchiométrie théorique de $FeTiH_3$. Cependant, la capacité maximale du matériau est d'environ 1,9 % (soit environ 2 H). Reilly *et al.* ont mis en évidence en 1974, l'existence de deux hydrures successifs de composition approximative $FeTiH_1$ (monohydrure) et $FeTiH_2$ (dihydrure) [11].

Contrairement à la plupart des autres intermétalliques formant des hydrures, qui réagissent facilement avec l'hydrogène gazeux après un temps d'incubation, le composé FeTi exposé à l'air, ne réagit pas du tout avec l'hydrogène. Des analyses par spectroscopie Auger sur la surface du matériau broyé à l'air, montrent que chaque particule est enveloppée d'une couche enrichie en oxygène, avoisinant les 200 à 300 Å d'épaisseur. Cette couche empêche la dissociation du dihydrogène et la diffusion des atomes d'hydrogène. La première hydrogénation (étape d'activation) est donc difficile. Pour y remédier, Reilly *et al.* ont montré qu'en appliquant de forte pression et un traitement thermique à haute température, de façon cyclique, il est possible de briser cette couche [11]. Néanmoins, cette étape est coûteuse en temps et en énergie. D'un point de vue industriel, elle peut être directement effectuée dans les réservoirs, si et seulement si ces derniers sont conçus pour ces conditions d'opérations. La conception d'un tel réservoir reviendrait beaucoup plus chère que l'élaboration du composé FeTi, mettant alors en défaut l'un de ces principaux avantages (*i.e.* son faible coût). Une autre solution pourrait consister à activer le matériau préalablement, mais celle-ci entraîne la manipulation d'une poudre très réactive et donc peu sécuritaire. La solution idéale serait alors d'avoir un matériau pouvant s'activer dans les mêmes conditions opératoires que l'hydruration : température ambiante et pression modérée.

1.3 **Amélioration de la 1ère hydrogénation**

De nombreuses recherches ont mis en évidence l'effet bénéfique sur l'étape d'activation, de plusieurs techniques. Nous détaillerons deux d'entre elles : le broyage mécanique et l'ajout d'un troisième élément chimique. Afin d'améliorer les conditions expérimentales et la cinétique de première absorption d'hydrogène, il est nécessaire de changer la morphologie et la microstructure du matériau.

1.3.1 Broyage mécanique

La technique de mécanobroyage permet de réduire le matériau en poudre fine. Cette réduction des tailles de particules permet une augmentation de la surface spécifique et la création de nouvelles surfaces « propres ». Ce phénomène a pour effet de favoriser l'interaction gaz-solide (hydrogène-matériau), par la formation de micro/nano particules et de défauts à la surface et à l'intérieur du matériau. Les défauts cristallins peuvent aider à la diffusion de l'hydrogène en produisant plusieurs sites accessibles avec une faible énergie d'activation de diffusion. La réaction avec l'hydrogène est donc améliorée et la pénétration de l'hydrogène au cœur du matériau est beaucoup plus rapide. Le broyage mécanique peut être également couplé à l'ajout d'éléments qui réduisent la stabilité des hydrures ou de catalyseurs/dopants appropriés, pour améliorer les cinétiques de sorption.

Le broyage mécanique sans additif, a été utilisée sur de nombreux matériaux, notamment sur les hydrures à base de magnésium, pour réduire la température de désorption et d'améliorer les réactions de déshydrogénation [13-23]. Par exemple, L. Pall *et al.* ont

démontré l'amélioration des propriétés de sorption d'hydrogène du magnésium, lors du broyage mécanique sous atmosphère d'hydrogène, avec 10%m. de MgO, ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux [20]. Huot *et al.* ont étudié la différence structurale entre le MgH_2 broyé et non broyé [24]. La surface spécifique du MgH_2 broyé est diminuée par un facteur 10 par rapport à celle du MgH_2 non broyé. Une cinétique de désorption d'hydrogène plus rapide et une réduction de l'énergie d'activation sont observées pour le MgH_2 comme cela est illustré sur la Figure 7 [24].

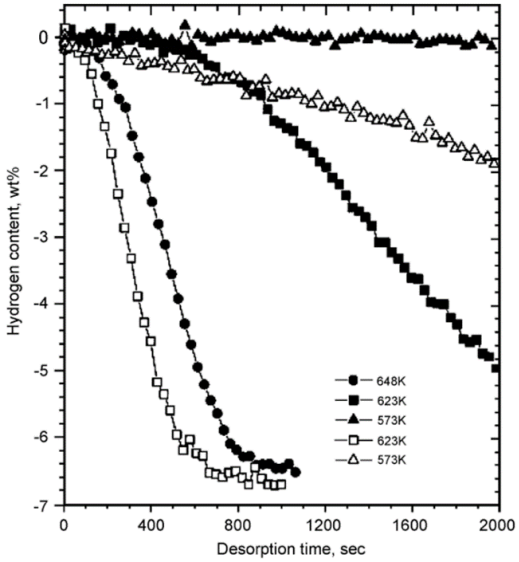


Figure 7 : Courbes de désorption d'hydrogène pour MgH_2 non broyé (symboles pleins) et broyé (symboles vides), sous une pression de 0,15 bar d'H_2 à différentes températures.

Plusieurs travaux de recherches ont permis de mettre en avant la synthèse du composé FeTi par broyage mécanique (*i.e.* mécanosynthèse) [13, 25-32]. Dans la majorité des cas, un mélange de poudre amorphe et cristalline de FeTi est obtenu après un broyage mécanique. Eckert *et al.* ont montré l'évolution structurale du composé Fe_xTi_{100-x} après 60 heures de broyage [33]. Seuls les mélanges $Fe_{40}Ti_{60}$ et $Fe_{50}Ti_{50}$ présentent à la fois, une phase amorphe et une phase cristalline. Cela peut s'expliquer en termes d'approche thermodynamique, en comparant l'enthalpie du mélange comme étant la force motrice pour une réaction à l'état solide, pour les différents métaux de transition. Cette coexistence indique que l'intermétallique formé « mécaniquement » ne peut pas être décrit par un équilibre métastable. Abe *et al.* ont également montré l'effet de la température de recuit sur la cristallisation du composé FeTi [27]. Après un recuit à 873 K, le matériau absorbe facilement l'hydrogène, et atteint une capacité maximum de 1,25 %m. et la pression d'équilibre est d'environ 1 MPa.

Les travaux d'Aoyagi *et al.* démontrent que le composé FeTi pur, broyé mécaniquement sous atmosphère inerte, absorbe rapidement l'hydrogène sans activation thermique préalable ou post-opératoire [13].

1.3.1 Création d'une phase secondaire

Une autre méthode pour améliorer les conditions d'activation consiste à créer une nouvelle phase à l'aide d'un troisième élément chimique ou d'un autre composé absorbant l'hydrogène aisément. En ajoutant un dopant ou un catalyseur, la composition du matériau initial est modifiée ainsi que sa microstructure et ses propriétés de sorption. Voici quelques dopants qui ont été étudiés : le manganèse [34-37], le vanadium [38, 39], le palladium [25, 40] , le nickel [41-46] et le zirconium [44, 47-51].
Dans le cas du composé FeTi, le remplacement d'un de ces deux éléments (*i.e.* Fe et/ou Ti) a été étudiée. Dans la suite de cette section, nous détaillerons brièvement les recherches qui ont le plus attiré notre attention.

Depuis les années 80, l'utilisation du zirconium a été fortement étudiée pour l'amélioration de la première hydrogénation du composé FeTi. H. Nagai *et al.* ont mis en évidence l'importance d'une phase secondaire dans le matériau et l'effet de catalyseur du zirconium dans les composés suivants : $Fe_{1-x}TiZr_x$, $FeTi_{1-x}Zr_x$ et $Fe_{1-x/2}Ti_{1-x/2}Zr_x$ [48]. Grâce au zirconium, les matériaux absorbent l'hydrogène à température ambiante. La cinétique d'activation ainsi que la capacité massique sont améliorées, avec un temps d'incubation allant de 10^1 à 10^4 secondes selon la composition. Le processus d'activation se déroule en deux étapes : une absorption très rapide suivie d'une plus lente. Les trois compositions présentent trois phases distinctes : une phase FeTi qui ne contient presque pas de Zr, et deux phases dont le taux de Zr est plus élevé $(Ti_{1-y}Zr_y)_2Fe$ et $(Fe_{1-w}Zr_w)_2Ti$. Ils formulent l'hypothèse que la phase $(Ti_{1-y}Zr_y)_2Fe$ réagit rapidement avec l'hydrogène contrairement à la phase $(Fe_{1-w}Zr_w)_2Ti$.

Jang *et al.* ont également montré l'amélioration des propriétés d'activation du composé $FeTi_{1-x}Zr_x$ pour x allant de 0 à 0,2 [47]. Les propriétés thermodynamiques sont différentes selon les compositions. La pression d'équilibre des composés dopés est inférieure à celle du composé FeTi pur. Tous les échantillons ont été synthétisés par four à arc électrique puis recuits entre 950 et 1000°C pendant 5 jours pour améliorer leur homogénéité.

P. Jain *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout de 4%m. de nickel pur, de zirconium pur et du composé Zr_7Ni_{10} [44]. Le zirconium apparait comme l'élément le plus performant pour améliorer la cinétique d'absorption. La capacité obtenue atteint environ 1,6 %m. Cependant, la désorption n'est pas complète (1,2%m d'hydrogène désorbé). Une expansion de la maille entre 0,0015 Å et 0,0060 Å (soit 0,05 à 0,20 %) est observée selon les dopants. Les auteurs pensent que ce phénomène est dû au remplacement du titane par le zirconium. Par ailleurs, une phase secondaire riche en fer et en zirconium est observée.

Il a également été montré par Zaluski *et al.* qu'une faible quantité de palladium (< 1 %m.) ajoutée lors du broyage mécanique améliorait considérablement la cinétique d'hydrogénation du FeTi [25]. Le matériau nanocristallin contenant des clusters de palladium à la surface des grains absorbe facilement l'hydrogène à la température ambiante. Un progrès significatif des

propriétés de sorption du matériau est observé, la poudre obtenue absorbe l'hydrogène sans aucun processus d'activation même après un long temps de stockage sous air.

1.4 Objectifs de la thèse

Nous avons constaté que le zirconium est depuis de nombreuses années utilisé comme dopant pour améliorer la première hydrogénation de l'intermétallique FeTi. Cependant, le zirconium utilisé commercialement (ou industriellement), contient un faible taux d'hafnium (Hf). Dans le même état d'esprit de P. Jain *et al.*, nous nous sommes intéressés à cet élément chimique et son impact sur l'étape d'activation pour le FeTi. De par sa similitude chimique avec le zirconium, il est raisonnable de penser que l'hafnium devrait avoir le même (ou presque) comportement que le zirconium.

Par ailleurs, l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans la phase riche en dopant est également souhaitée. Pour ce faire, un matériau modèle pourrait être réalisé par pulvérisation cathodique magnétron, afin d'obtenir des films minces. Des analyses par réflectométrie neutronique seraient effectuées pour suivre l'évolution de l'hydrogène dans les couches minces. Deux objectifs principaux en ressortent :

- Comprendre la diffusion du dopant (Zr et/ou Hf) au sein de la phase secondaire.
- Comprendre la diffusion de l'hydrogène dans la phase secondaire et/ou dans la matrice FeTi.
- Étudier l'effet de l'hafnium sur les propriétés de sorption du composé FeTi.

1.5 Structure du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en deux sections. La première section est focalisée sur les recherches effectuées et obtenues au cours de la thèse et est divisée en six chapitres.
Le chapitre 1 introduit le contexte général de l'étude, les généralités sur le stockage de l'hydrogène dans des matériaux et une revue non exhaustive de la littérature, qui a permis d'initier ce projet de recherche.

Le chapitre 2 présente brièvement les différentes techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux utilisés durant cette thèse.

Le chapitre 3 expose les résultats obtenus sur l'élaboration du matériau modèle en couches minces. Le matériau modèle se compose d'une couche FeTi, suivie d'une couche de Zr puis de Pd, le tout sur un substrat de Si. Cette première étape de synthèse est primordiale pour l'étude de la diffusion de l'hydrogène.

Le chapitre 4 expose les effets de l'hafnium sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation du matériau FeTi. Le taux d'hafnium varie entre 4 et 16 %m. Deux

techniques de synthèses ont été utilisées afin d'être comparées : le four à arc électrique et le four à induction. Une comparaison entre l'hafnium et le zirconium est proposée.

Le chapitre 5 montre quelques résultats sur l'effet de la taille des particules du matériau FeTi dopé avec l'hafnium.

Le chapitre 6 présente quant à lui, des travaux effectués sur la synthèse par broyage mécanique du composé FeTi dopé et de l'influence sur les propriétés d'activation du couplage : broyage mécanique et présence de l'hafnium.

Pour finir, une conclusion générale axée sur les résultats présentés dans les chapitres 3 à 6 est présentée. Des perspectives liées au projet de recherche et aux problèmes rencontrés lors de cette étude seront proposées.

L'annexe 1 met en avant les deux diagrammes binaires Fe-Hf et Ti-Hf. L'annexe 2 présente, quant à elle, les différentes productions scientifiques réalisées au cours de cette thèse.

1.6 **Références**

1. Verne, J., *L'île mystérieuse*. 1875.
2. Züttel, A., *et al.*, *Hydrogen as a future energy carrier*. 2011: John Wiley & Sons.
3. Huot, J., *Metal Hydrides*, in *Handbook of Hydrogen Storage*. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 81-116.
4. Westlake, D.G., *Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations.* Journal of the Less Common Metals, 1983. **90**(2): p. 251-273.
5. Amokrane, N., *Etude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène formé par voie électrochimique sur différents métaux*. 2007. p. 1 vol. (180 p.).
6. Latroche, M., *Les évolutions de la chimie vers l'économie durable*.
7. Latroche, M., *Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2-3): p. 517-522.
8. Van Mal, H.H., *et al.*, *Hydrogen absorption in LaNi5 and related compounds: Experimental observations and their explanation.* Journal of the Less Common Metals, 1974. **35**(1): p. 65-76.
9. Ormerod, D.J. *Magnet applications*. 2016;
10. Massalski, T.B., *et al.*, *Binary Alloy Phase Diagrams*. 1990: ASM International.
11. J. J. Reilly, R.H.W., *Formation and properties of iron titanium hydride.* Inorganic Chemistry, 1974. **13**(1): p. 218-222.
12. Sandrock, G.D., *et al.*, *Metallurgical considerations in the production and use of FeTi alloys for hydrogen storage*. Conference: 11. intersociety energy conversion engineering conference, State Line, NV, USA, 12 Sep 1976. 1976: ; Brookhaven National Lab., Upton, N.Y. (USA). Medium: ED; Size: Pages: 7.
13. Aoyagi, H., *et al.*, *Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg_2Ni and $LaNi_5$.* Journal of Alloys and Compounds, 1995. **231**(1-2): p. 804-809.
14. Bobet, J.L., *et al.*, *Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying – hydrogen sorption properties.* International Journal of Hydrogen Energy, 2000. **25**(10): p. 987-996.
15. Bobet, J.-L., *et al.*, *Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying: hydrogen sorption properties.* International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(5): p. 493-501.
16. Gross, K.J., *et al.*, *Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics.* Journal of Alloys and Compounds, 1998. **269**(1): p. 259-270.
17. Lal, C., *et al.*, *Effect of ball milling on structural and hydrogen storage properties of Mg - x wt% FeTi (x=2 & 5) solid solutions.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(4): p. 3761-3766.
18. Liang, G., *et al.*, *Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH2–V nanocomposite.* Journal of Alloys and Compounds, 1999. **291**(1): p. 295-299.
19. Mandal, P., *et al.*, *Hydrogenation behaviour of the new composite storage material Mg-x% FeTi.* Journal of Alloys and Compounds, 1994. **205**(1–2): p. 111-118.

20. Pall, L., *et al.*, *Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés du magnésium.* U.P.B. Sci. Bull, 2012. **74**(4).
21. Tessier, P., *et al.*, *Ball-milling of Mg2Ni under hydrogen.* Journal of Alloys and Compounds, 1998. **268**(1): p. 285-289.
22. Zaluska, A., *et al.*, *Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg2Ni.* Journal of Alloys and Compounds, 1999. **289**(1): p. 197-206.
23. Zaluski, L., *et al.*, *Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg2Ni formed by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**(2): p. 245-249.
24. Huot, J., *et al.*, *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride.* Journal of Alloys and Compounds, 1999. **293**: p. 495-500.
25. Zaluski, L., *et al.*, *Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni, $LaNi_5$ and FeTi.* Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**(2): p. 295-300.
26. Zaluski, L., *et al.*, *Effects of relaxation on hydrogen absorption in FeTi produced by ball-milling*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **227**(1): p. 53-57.
27. Abe, M., *et al.*, *Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **446-447**: p. 200-203.
28. Chiang, C.H., *et al.*, *Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling.* Journal of Alloys and Compounds, 2000. **307**(1): p. 259-265.
29. Emami, H., *et al.*, *Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling*. Acta Materialia, 2015. **88**: p. 190-195.
30. Falcão, R.B., *et al. An investigation on the mechanical alloying of TiFe compound by high-energy ball milling*. in *Materials Science Forum*. 2010. Trans Tech Publ.
31. Hosni, B., *et al.*, *Structural and electrochemical properties of TiFe alloys synthesized by ball milling for hydrogen storage.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2017: p. 1-13.
32. Hotta, H., *et al.*, *Synthesis of Ti–Fe alloys by mechanical alloying.* Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**(1–2): p. 221-226.
33. Eckert, J., *et al.*, *Synthesis of NiTi and FeTi alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solutions.* Journal of non-crystalline solids, 1991. **127**(1): p. 90-96.
34. Lee, S.M., *et al.*, *Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of $TiFe_{1-x}M_x$ (M = Cr,Mn) alloys.* International Journal of Hydrogen Energy, 1994. **19**(3): p. 259-263.
35. Miller, H.I., *et al.*, *The hydriding and dehydriding kinetics of FeTi and Fe0.9TiMn0.1.* Journal of Alloys and Compounds, 1995. **231**(1–2): p. 670-674.
36. Nagai, H., *et al.*, *Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese.* Journal of the Less Common Metals, 1987. **134**(2): p. 275-286.
37. Schober, T., *et al.*, *The system FeTi-H and Fe0.85Mn0.15Ti-H: Hydrides, phase relationships and activation.* Journal of the Less Common Metals, 1984. **104**(1): p. 191-197.
38. Guéguen, A., *et al.*, *Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds TiFe0.9Vx and TiFe0.8Mn0.1Vx (x=0, 0.05 and 0.1).* Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(18): p. 5562-5566.
39. Kumar, S., *et al.*, *High performance FeTi – 3.1 mass % V alloy for on board hydrogen storage solution.* Energy, 2014. **75**: p. 520-524.

40. Kulshreshtha, S.K., *et al.*, *Hydriding characteristics of palladium and platinum alloyed FeTi.* Journal of Materials Science, 1993. **28**(15): p. 4229-4233.
41. Bonifacio-Mart, *et al.*, *Characteristics of the Ti1.27Fe + 11%wt. Ni Composite Obtained by Arc Melting and Ball Milling.* Journal of Chemistry, 2013. **2013**: p. 5.
42. Bououdina, M., *et al.*, *Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe.* International Journal of Hydrogen Energy, 1999. **24**(9): p. 885-890.
43. Chung, H.S., *et al.*, *Effect of partial substitution of Mn and Ni for Fe in FeTi on hydriding kinetics.* International Journal of Hydrogen Energy, 1986. **11**(5): p. 335-339.
44. Jain, P., *et al.*, *Effect of Zr, Ni and Zr_7Ni_{10} alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy.* International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(47): p. 16921-16927.
45. Lee, S.M., *et al.*, *Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe1−xMx (M=Ni, Co, Al) alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 1999. **291**(1): p. 254-261.
46. S. M. Lee, T.P.P., *Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of $TiFe_{1-x}M_x$ (M=Ni, Co, Al) alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 1999. **291**: p. 254-261.
47. Jang, T.H., *et al.*, *Effect of substitution of titanium by zirconium in TiFe on hydrogenation properties.* Journal of the Less Common Metals, 1986. **119**(2): p. 237-246.
48. Nagai, H., *et al.*, *Hydrogen Storage Characteristics of FeTi Containing Zirconium.* Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. **29**(6): p. 494-501.
49. Nishimiya, N., *et al.*, *Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi.* Journal of Alloys and Compounds, 2000. **313**(1): p. 53-58.
50. Gosselin, C., *et al.*, *Hydrogenation Properties of TiFe Doped with Zirconium.* Materials, 2015. **8**(12): p. 7864-7872.
51. Lv, P., *et al.*, *Hydrogenation improvement of TiFe by adding $ZrMn_2$.* Energy, 2017. **138**: p. 375-382.

CHAPITRE 2

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

2.1 Synthèse des matériaux

2.1.1 Élaboration des couches minces

L'obtention de couches minces peut se faire soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), comme l'électrodéposition, soit par dépôt physique en phase vapeur (PVD), telles que l'évaporation ou la pulvérisation. La classification des différentes techniques est présentée sur la Figure 8.
Dans cette étude, toutes les couches minces ont été élaborées par dépôt physique en phase vapeur, et plus particulièrement par pulvérisation cathodique magnétron. Dans les sections suivantes, il sera question d'une part d'expliquer brièvement cette méthode de formation de couches minces, et d'autre part d'énoncer les intérêts de cette technique pour notre étude.

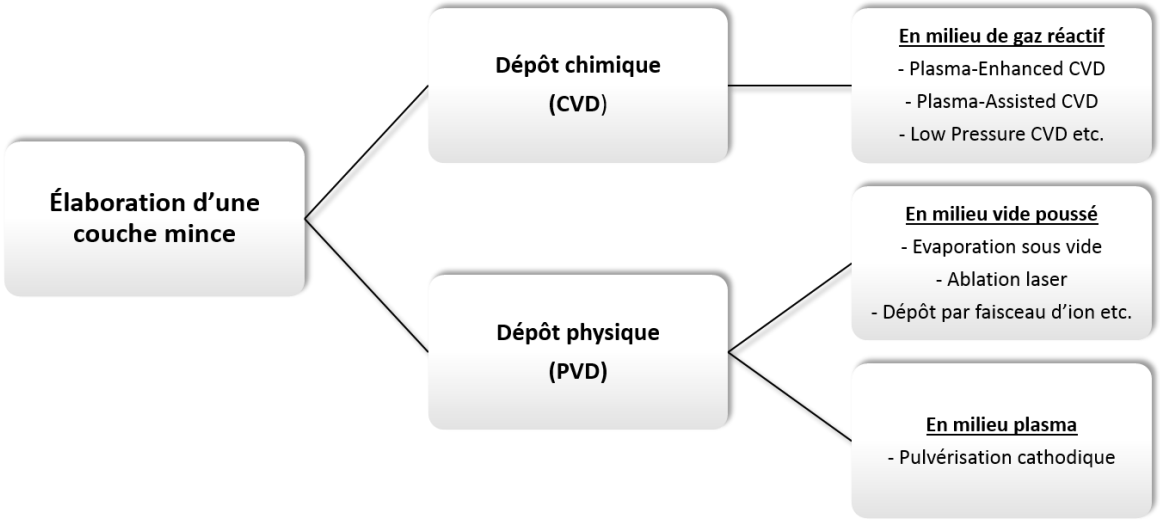


Figure 8 : Méthodes d'élaboration de couches minces

2.1.1.1 Description de la méthode

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt de couches minces sous vide. Le principe de pulvérisation cathodique magnétron est présenté sur la Figure 9. Ce procédé consiste à générer une décharge électrique luminescente (plasma) dans une atmosphère inerte raréfiée, crée par l'application d'une différence de potentiel entre (i) la cible qui joue le rôle de cathode, portée à une tension négative et, (ii) la paroi du réacteur jouant le rôle d'anode, reliée

à la masse. Cette décharge provoque l'ionisation du gaz. Les ions Ar^+ créés, sont attirés par la polarisation négative de la cible. L'impact engendré va ainsi entrainer l'éjection d'atomes (particules) à la surface de la cible. On parle alors de pulvérisation de la cible. Les atomes pulvérisés vont former une « vapeur métallique » sur toutes les surfaces avoisinantes, dont celle du substrat placé en vis-à-vis de la cible. Une couche mince est ainsi élaborée.

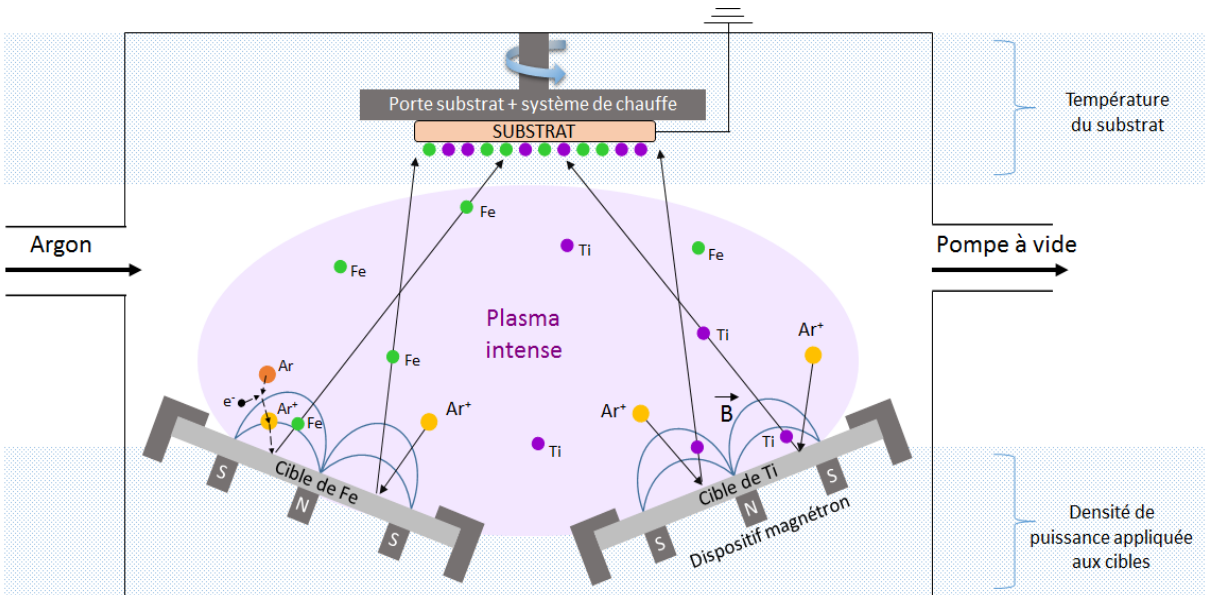


Figure 9 : Schéma du principe de fonctionnement de la co-pulvérisation cathodique magnétron.

La pulvérisation cathodique magnétron possède un dispositif magnétron, permettant d'intensifier le plasma induit et d'améliorer le rendement de la pulvérisation. Ce dispositif, présenté en Figure 10 [52], consiste en l'implantation de deux aimants concentriques de polarité inverse derrière la cathode, de manière à générer des lignes de champs près de la surface de la cathode jouant ainsi le rôle d'un véritable piège à électrons, concentrant

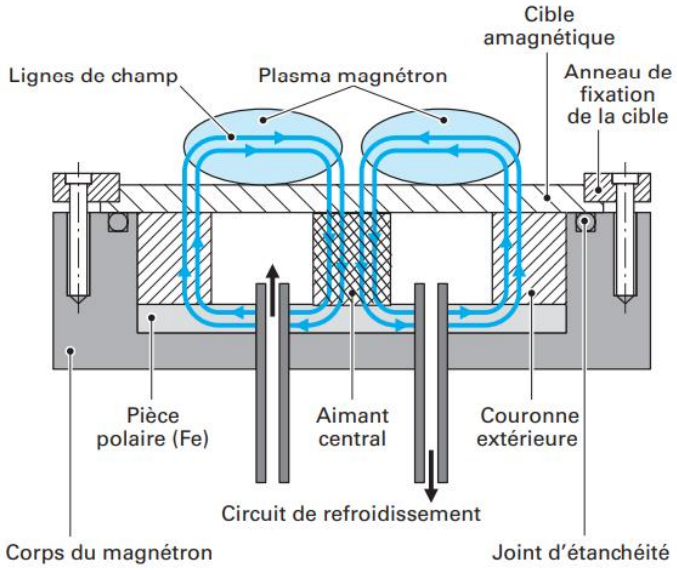


Figure 10 : Principe de l'effet magnétron sur une cible en PVD.

localement les ions Ar^+. L'effet magnétron permet d'abaisser la pression de travail et d'augmenter la vitesse de dépôt.
La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé complexe, impliquant de nombreux paramètres expérimentaux tels que :

- La nature et la température du substrat
- L'atmosphère de dépôt (neutre ou réactif)
- La pression de travail
- La distance cible-substrat
- La densité de puissance appliquée à la cible
- etc.

Dans notre étude, nous n'avons fait varier que la température du substrat et la densité de puissance appliquée aux cibles.

Nous nous sommes intéressés principalement à l'élaboration de couche mince de l'intermétallique FeTi suivie d'une couche mince de zirconium (servant de dopant) puis de palladium afin de protéger le matériau de toute oxydation. Afin d'obtenir la couche FeTi (détaillée dans le chapitre 3), plusieurs essais en pulvérisation simple et co-pulvérisation ont été effectués. La pulvérisation simple consiste à pulvériser une seule cible ayant la composition souhaitée (FeTi dans notre cas), alors que la co-pulvérisation consiste à pulvériser deux ou plusieurs cibles (dans notre cas : 2 (*i.e.* Fe et Ti)) en même temps pour obtenir le film mince voulu. Le schéma de co-pulvérisation est présenté sur la Figure 9. Toutes les synthèses ont été faites sur un substrat de silicium orienté (100), sous argon raréfié, avec une pression initiale est de $3{,}5 \times 10^{-7}$ Pa et une pression de travail de 0,5 Pa. Les paramètres modifiés au cours de l'étude, sont récapitulés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Paramètres expérimentaux lors de l'élaboration des couches minces.

Cible	Fe	Ti	Zr-Pd
Distance cible-substrat (mm)	110	110	80
Température du substrat (°C)	25/550/600/650	25/550/600/650	25
Densité de puissance des cibles (W/cm^2)	80 à 165	60	10

2.1.1.2 Intérêts de la méthode pour le projet

Parmi toutes les méthodes de synthèse, cette technique est de loin la plus innovante et intéressante. Notre premier objectif est de comprendre le mécanisme de diffusion de l'hydrogène d'un matériau composé d'un dopant (zirconium ou hafnium) dans une phase matricielle FeTi. L'approche est donc d'élaborer un système modèle dans lequel ce mécanisme de diffusion sera étudié notamment à l'interface dopant/matrice. La Figure 11représente ce système modèle.

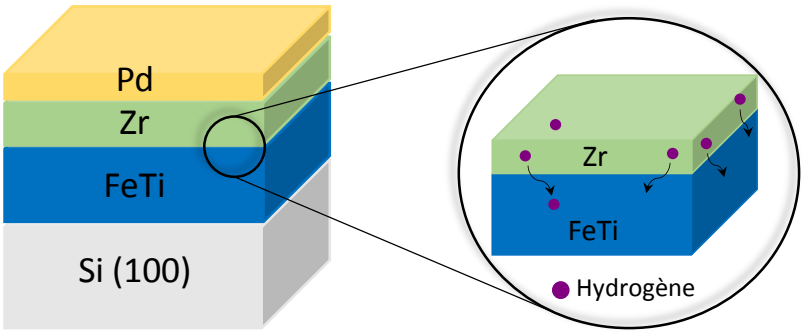


Figure 11 : Schéma du système modèle FeTi/Zr/Pd sur un substrat de silicium (100).

2.1.2 Synthèse par four à arc électrique

2.1.2.1 Description de la méthode

Les matériaux FeTi dopé avec l'hafnium ont été synthétisés par un four à arc électrique. Le montage est présenté en Figure 12. Le principe du four à arc repose sur une différence de potentiel entre une électrode (pointe en tungstène) et un creuset en cuivre, jouant le rôle de la 2ème électrode. Un courant est appliqué d'une intensité d'environ 60 A, provoquant alors un arc électrique entre les deux électrodes. Les éléments bruts sont préalablement pesés (≈ 3 à 4g) dans les bonnes proportions et placés au centre du creuset. Lors de la formation de l'arc électrique, les éléments sont chauffés par effet Joule. La température atteinte est largement supérieure à la température de fusion des éléments (en règle générale). La fusion du matériau est très rapide. Un système de refroidissement par flux d'eau est mis en place pour refroidir le creuset. L'extinction de l'arc électrique marque le début du refroidissement du matériau.



Figure 12 : Four à arc électrique de l'IRH.

L'enceinte est préalablement purgé par des cycles « vide-argon », pour éliminer toutes traces d'oxygène. L'échantillon est retourné puis fondu trois fois pour s'assurer d'une bonne homogénéité. Une fois la synthèse terminée, l'échantillon est laissé au repos (refroidissement), dans l'enceinte pendant au moins 20 minutes, pour éviter l'oxydation de surface lors de la sortie à l'air.

2.1.2.2 Intérêts de la méthode pour le projet

Le four à arc électrique est une technique de laboratoire facile à mettre en œuvre et à utiliser. Il permet des synthèses simples et rapides en quantités suffisantes pour les tests de laboratoire.

2.1.3 Synthèse par four à induction

2.1.3.1 Description de la méthode

L'une des méthodes les plus utilisées dans l'industrie, pour l'élaboration de matériaux est le four à induction dont une représentation schématique est proposée en Figure 13. Le principe repose sur la production de chaleur par chauffage à induction. Un courant de haute fréquence (de l'ordre de 10 à 100 kHz) traverse une bobine en cuivre. Un flux d'eau est présent pour refroidir le système. Le chauffage par induction implique l'application d'un champ magnétique oscillant très rapidement. Cette variation du champ magnétique créée ainsi un courant induit dans l'échantillon, appelé courant de Foucault. L'intensité de ce courant induit est fonction de la dérivée du champ magnétique appliqué, d'où l'intérêt de travailler à de hautes fréquences.

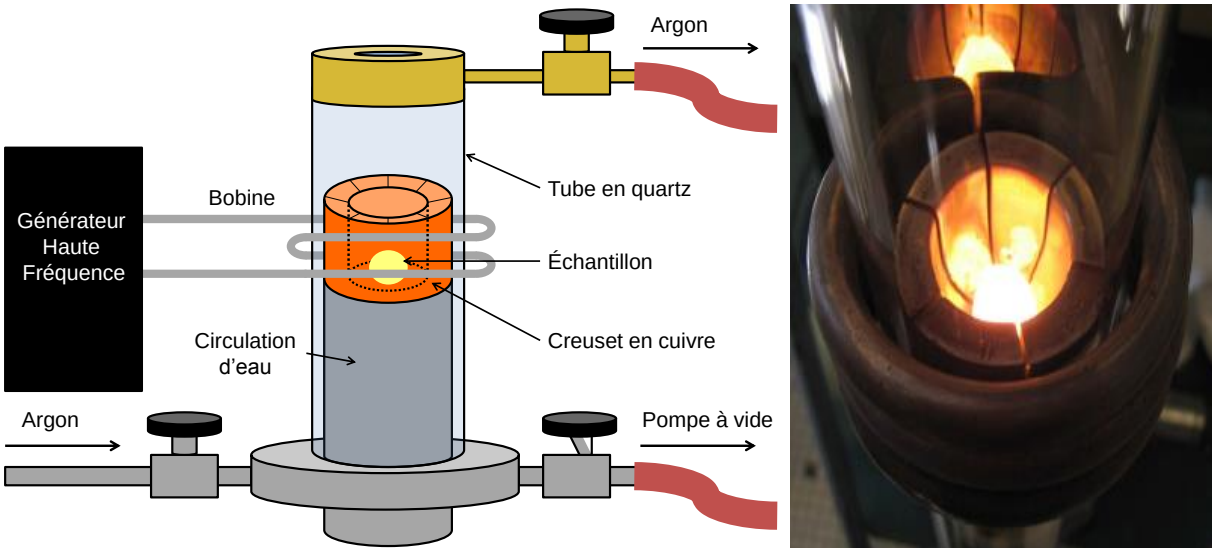


Figure 13 : À gauche, le schéma de fonctionnement du four à induction et à droite, une image d'un échantillon en cours de fusion.

Par effet Joule, résultant du déplacement des électrons dans le matériau conducteur, qui lui-même engendre une vibration des atomes, la température du matériau augmente et provoque

un échauffement jusqu'à la fusion de celui-ci. La fréquence des oscillations du champ magnétique, et donc la température, peut être modifiée manuellement. Le chauffage et le refroidissement du matériau sont ainsi plus lents qu'avec le four à arc. L'avantage du four à induction, comparé au four à arc, repose donc sur le contrôle de la vitesse de chauffe et de refroidissement. Ce paramètre peut modifier la microstructure du matériau et donc ses propriétés d'hydrogénation.

Des échantillons d'environ 3 g sont synthétisés dans le four à induction. Le fer et le titane sont préalablement pesés en proportion stœchiométrique, puis est rajouté une faible quantité (4 à 16 %m.) d'hafnium. Les éléments chimiques sont ensuite placés dans le four à induction. Avant chaque synthèse, afin d'éliminer toute impureté, l'enceinte est purgée trois fois selon le processus suivant : vide primaire (30 minutes) ↔ mise sous argon. Une fois la purge effectuée, l'enceinte est laissée sous flux d'argon pendant 20 minutes pour avoir une atmosphère propre. La synthèse peut ensuite avoir lieu toujours sous flux d'argon. L'échantillon est laissé entre 30 et 60 secondes à l'état liquide avant d'être refroidi lentement. Ce processus est répété 3 fois pour assurer l'homogénéité du mélange.

Les échantillons par four à induction ont tous été élaborés à l'ICMCB, durant la première année de thèse.

2.1.3.2 Intérêts de la méthode pour le projet

Cette voie de synthèse pourra être comparée à celle de la synthèse par four à arc électrique, utilisée principalement dans le groupe de recherche à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène au Canada. La vitesse de refroidissement peut jouer un rôle conséquent dans la microstructure du matériau et donc sur les propriétés de sorption d'hydrogène.

2.1.4 Synthèse par broyage mécanique (*i.e.* Mécanosynthèse)

2.1.4.1 Description de la méthode

La mécanosynthèse est une technique utilisée depuis de nombreuses années, pour synthétiser des matériaux tels que des intermétalliques, mais aussi pour réduire les tailles de particules (*i.e.* obtention d'une poudre fine). C'est un procédé de synthèse par co-broyage, généralement à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs dans un broyeur à haute énergie. Selon le type de broyeur mécanique utilisé, de nombreux paramètres peuvent être modifiés, tels que le temps de broyage, la vitesse de rotation, la taille de jarre, le rapport masse de produit/masse des billes, le nombre et la taille des billes, l'atmosphère, etc. L'avantage de cette technique est l'élaboration de matériaux nanocristallins, constitués de particules microniques à grains nanométriques.

Dans notre cas, un broyeur vibrant 3D, de type SPEX 8000M Mixer-Mill, de 115 V a été utilisé et est présenté sur la Figure 14. Son principe repose sur un mouvement de vibration dans les trois dimensions. La fréquence de vibration est de 1600 cycles/min). La jarre de broyage et les billes utilisées sont en acier inoxydables et le ratio masse des billes sur masse de poudre est de 10 :1.

Au cours du broyage, le mélange (poudre et billes) va se heurter aux parois de la jarre et est happé en vol entre les billes et la jarre. Des successions de « fracture-soudure » vont ainsi casser et souder les particules de poudres entre elles [53]. Autrement dit, dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation (fracture) des particules des différents éléments chimiques (A et B), jusqu'à une taille limite. Les fines particules vont ensuite se coller entre elles (soudure), puis former *in fine* des agglomérats. Ces évènements continus provoquent un échange constant de matière entre particules. Chaque élément chimique ainsi broyé et mélangé, se combine grâce (i) aux cisaillements produits lors des chocs, et (ii) à la diffusion. Plusieurs défauts de surface, des microcontraintes, et l'augmentation de la surface spécifique, sont engendrés lors du broyage.

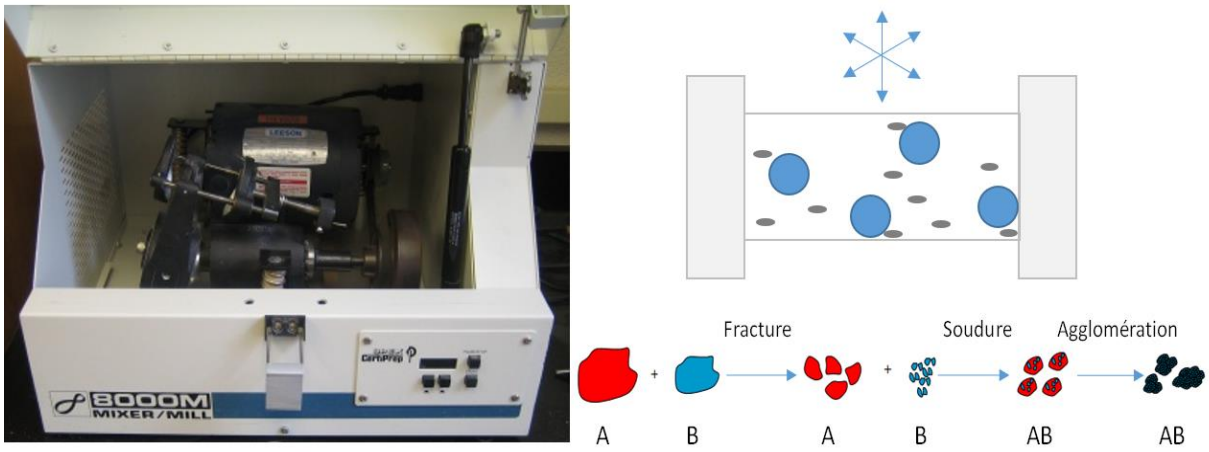


Figure 14 : Broyeur vibrant 3D, SPEX 8000 Mixer/Mill, schéma de la jarre de broyage et processus de « fracture-soudure ».

Dans notre projet de recherche, nous avons broyé un mélange stœchiométrique de Fe + Ti, auquel nous avons rajouté 8 %m. d'hafnium qui joue le rôle de dopant, et 2 %m. de NaCl pour limiter l'adhésion de la poudre sur les billes et sur les parois de la jarre de broyage.

2.1.4.2 Intérêts de la méthode pour le projet

Grâce à cette technique, nous allons pouvoir étudier l'effet du broyage mécanique, sur l'élaboration de notre matériau mais aussi sur ses propriétés de sorption. De nombreuses recherches ont démontré que la mécanosynthèse, pouvait améliorer les cinétiques d'absorption d'hydrogène. En effet, après broyage, les poudres présentent des formes irrégulières, et donc une plus grande surface spécifique, ainsi que des défauts de surface, favorisant ainsi la réaction solide-gaz à la surface et également la diffusion de l'hydrogène.

2.2 Caractérisations physico-chimiques

Dans cette section, les techniques utilisées pour caractériser les couches minces seront présentées dans un premier temps puis les autres méthodes, plus générales, seront détaillées ensuite.

2.2.1 Caractérisations des couches minces

2.2.1.1 Réflectométrie neutronique

Cette technique de caractérisation permet l'étude de la surface d'un échantillon, plus particulièrement des films minces. Dans notre projet d'étude, elle est utilisée pour étudier l'hydrogénation de nos matériaux élaborés en pulvérisation cathodique magnétron, et donc la diffusion de l'hydrogène à l'interface du dopant et de la matrice. La réflectométrie neutronique (RN) joue un rôle important grâce à l'information unique fournie par la densité de longueur de diffusion (*Scattering Length Density* ou SLD). La SLD peut être directement obtenue à partir des résultats expérimentaux, et donner des informations sur la structure et la composition surfacique de l'échantillon avec une résolution nanométrique (idéal donc pour les films minces). Pour notre l'étude, l'avantage de cette technique repose sur la variation de la SLD causée par l'absorption de l'hydrogène, et donc la détermination de la concentration d'hydrogène (deutérium) à travers l'échantillon.

Le principe général de la RN repose sur l'interaction entre un faisceau de neutrons hautement collimaté et une surface extrêmement plane. L'intensité du rayonnement réfléchie est mesurée en fonction de l'angle ou de la longueur d'onde des neutrons. L'ordre de grandeur générale de la longueur d'onde est de 0,2 à 1 nm. La plupart des matériaux possède un indice de réfraction n légèrement inférieur à 1. Cet indice de réfraction peut être écrit en fonction de la longueur d'onde λ tel que :

$$n = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb} \tag{2.1}$$

avec N la densité atomique et b la longueur de diffusion nucléaire de la couche j. Le produit Nb, appelé SLD (μm^{-2}), varie d'un élément chimique à un autre (et des isotopes). La réflectivité est totale si l'angle θ du faisceau incident avec la surface de l'échantillon est inférieur à une valeur dite critique θ_C qui peut s'exprimer sous la forme:

$$\theta_C \approx \lambda \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \tag{2.2}$$

Les échantillons sont situés perpendiculairement au vecteur de diffusion Q de sorte que :

$$Q = |k_r - k_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \tag{2.3}$$

Où $\overrightarrow{k_r}$ et $\overrightarrow{k_i}$ sont les vecteurs d'ondes du faisceau de neutrons réfléchi et incident respectivement. La réflectivité totale est observée jusqu'à la valeur critique du vecteur de diffusion Q_c :

$$Q_C = 4\sqrt{\pi Nb} \tag{2.4}$$

La Figure 15 présente des courbes de réflectivité « typique » pour deux cas : (i) substrat de silicium et (ii) une couche de 30 nm d'or sur un substrat de Ti. La valeur critique Qc pour le Si est de 0,1°. Les oscillations observées sont appelées les franges de Kiessig. Elles résultent de l'interférence d'une onde réfléchie sur deux interfaces : air-couche mince et couche mince-substrat. Le plus haut point (maximum) correspond à une interférence constructive (et destructive pour le minimum). L'amplitude de ces franges dépend de la variation de SLD entre les deux interfaces. Par ailleurs, la période d'oscillation ΔQ, illustrée sur la Figure 15, est inversement proportionnelle à l'épaisseur totale d_f du film mince. Lorsque $Q \gg Q_C$, l'approximation suivante est possible :

$$\Delta Q = \frac{2\pi}{d_f} \tag{2.5}$$

Les expériences ont été réalisées sur le réflectomètre D3 du Laboratoire nucléaire canadien (Canadian Neutron Beam Centre à Chalk River, Ontario, Canada), utilisant un monochromateur de graphite pyrolytique (GP) focalisé à une longueur d'onde neutronique de λ = 0,237 nm.
De plus amples informations sur cette technique peuvent être trouvées dans les travaux du Dr H. Fritzsche [54]

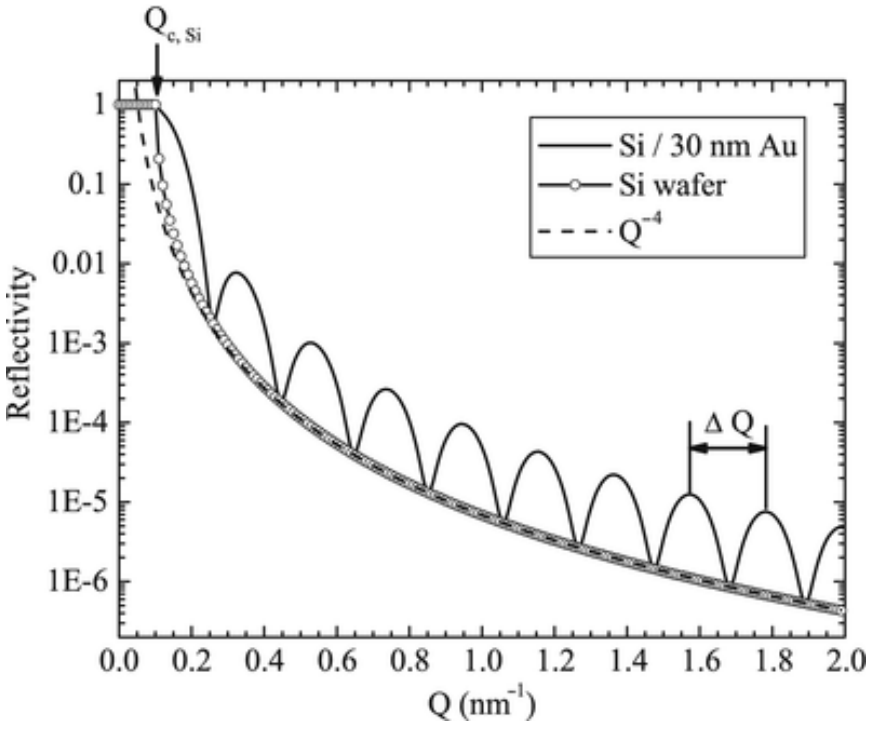


Figure 15 : Courbes de réflectivité simulées pour un substrat de Si (rond) et d'une couche de 30 nm d'or sur un substrat de Si (ligne noire).

2.2.1.2 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (*Rutherfort BackScattering* ou *RBS*) est une technique principalement utilisée pour l'analyse de film mince. Il donne accès à la composition et à l'épaisseur. Le principe repose sur l'envoi d'un faisceau d'ions d'hélium à haute énergie (MeV) à la surface du matériau, la collecte/détection des ions rétrodiffusés de ce dernier et le rendement des ions hélium détectés à un angle donné. Les analyses ont été effectuées au sein du Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux-Gradignan, avec un faisceau d'ions $^4He^+$ d'une énergie de 2 MeV. L'angle de détection est de 5°.

Lors de la pénétration des ions dans le matériau, leur énergie va décroitre à cause des interactions avec les électrons. Cependant certains ions auront assez d'énergie pour s'approcher des noyaux des atomes et subir des collisions nucléaires à grands angles de diffusion et ressortir de l'échantillon. Cette énergie porte l'information sur la masse de l'atome sur lequel a lieu l'interaction, ainsi que sur la profondeur à laquelle se trouvait ce dernier. Ces ions, dits rétrodiffusés, vont ainsi être détectés puis analysés selon leur énergie. Un spectre peut alors être obtenu, indiquant le nombre de particules détectées (*counts*) en fonction de l'énergie (ou *channel*). La Figure 16 présente un spectre théorique (en bleu) et expérimental (en rouge) obtenus sur une couche mince de composition $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$, déposée sur un substrat de silicium. Plus l'énergie décroît, plus la profondeur associée est grande. Le logiciel SIMNRA permet de simuler et affiner les spectres. La composition et l'épaisseur des couches peuvent être obtenues grâce à ce logiciel.

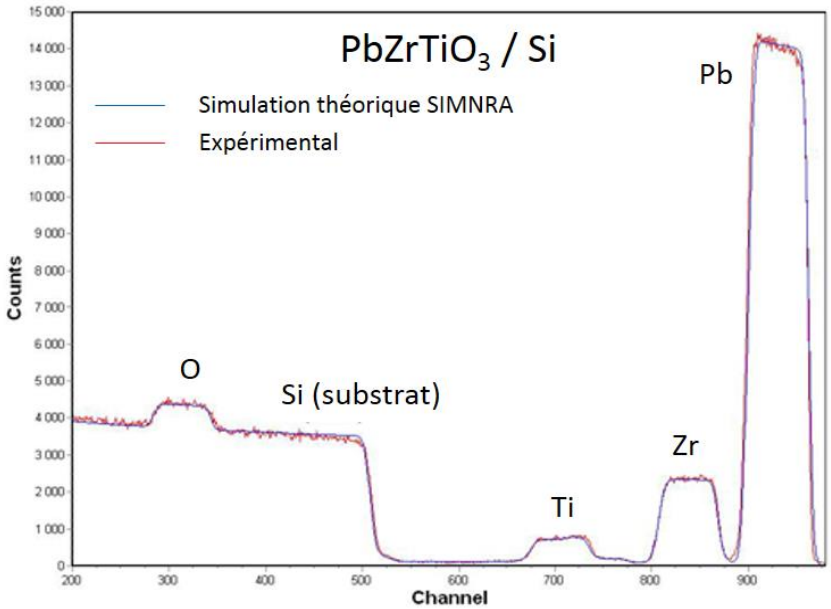


Figure 16 : Spectres expérimentale (rouge) et simulé (bleu) d'une couche $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$ sur un substrat de Si

2.2.1.3 Spectroscopie Auger

La spectroscopie d'électrons Auger est une technique permettant d'analyser les éléments en surface d'un matériau. Son avantage repose sur son excellente résolution spatiale en largeur et profondeur (5 nm). Elle a été utilisée pour quantifier les éléments présents dans les couches minces, réalisées par pulvérisation cathodique magnétron, via des profils de composition en profondeur. Le principe réside sur le bombardement d'électrons sur l'échantillon à analyser, et la récolte des électrons Auger émis.

La Figure 17 montre l'appareil utilisé : Nanosonde AUGER VG Microlab 310F, située à PLACAMAT (Bordeaux, France). L'avantage (et l'inconvénient) de cette nanosonde, est la présence d'un canon à ions Argon, permettant un décapage ionique de la surface du matériau et donc la détérioration de ce dernier. Le décapage ionique permet d'accéder non seulement à la composition de la couche mince mais également à son épaisseur.



Figure 17 : Nanosonde AUGER VG Microlab 310F.

2.2.2 Analyse structurale

2.2.2.1 Diffraction des rayons X

La Diffraction de Rayons X (DRX) sur poudre est une technique de base pour la recherche en physico-chimie des matériaux. Cette méthode est communément utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans le matériau, et donc pour étudier sa structure cristalline. A chaque structure cristalline correspond un ensemble de raies de diffraction

unique. C'est une technique non destructive. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'pert PRO MPD, équipé d'un goniomètre de configuration θ-2θ (Figure 18). Dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle θ avec la surface de l'échantillon, et le détecteur mobile forme un angle 2θ avec le faisceau incident, comme indiqué sur la Figure 18. La radiation utilisée est celle du cuivre Kα avec $K_{\alpha 1}$ = 1,5406 Å et $K_{\alpha 2}$ = 1,5444 Å. Chaque mesure a été effectuée dans une plage angulaire de 2θ allant de 30 à 80° avec un pas de mesure de 0,017°.



Figure 18 : Diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD et montage en configuration θ-2θ.

L'analyse permet d'obtenir des diffractogrammes dans lesquels est représentée l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle 2θ. L'étude primaire de l'identification des phases présentes a été réalisée à partir du logiciel EVA® de Brucker.
L'analyse s'effectue sur des poudres de faible granulométrie. Les échantillons, une fois synthétisés, sont donc réduits en poudre, en boîte à gants à l'aide d'un mortier en acier inoxydable. Lors de la préparation de l'échantillon pour la diffraction des rayons X, une surface bien plane est nécessaire pour avoir de bons résultats, sans pour autant favoriser une orientation préférentielle.

Afin d'obtenir des raies de diffraction, les plans cristallographiques doivent satisfaire à la loi de Bragg [55]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \tag{2.6}$$

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier pris généralement égal à 1) ; λ est la longueur d'onde du faisceau incident ; d_{hkl} est la distance interatomique (*i.e.* la distance entre deux plans cristallographiques successifs) et θ_{hkl} l'angle de Bragg.

À partir de cette relation, et plus particulièrement de la distance interréticulaire $d_{hkl,}$ les paramètres de maille peuvent être déduits. La relation les reliant dépend du système cristallin. Pour un système cubique, la relation est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.7)$$

h,k et l sont les indices de Miller et a est le paramètre de maille.

Le diffractomètre utilisé possède un monochromateur en graphite monolithique, situé entre le détecteur et l'échantillon, afin d'éliminer la composante fluorescente du fer. C'est un composant très important pour nous, puisque les matériaux de notre étude se composent à 50% de fer.

2.2.2.2 Analyse par rayonnement synchrotrons

L'analyse par rayonnement synchrotron est une technique très puissante reposant sur l'intensité élevée et non fluctuante d'un flux de photons, dont le rayonnement est stable sur une large gamme d'énergie (de 1 eV à 50 keV). Les expériences par rayonnement synchrotrons ont été effectuées au Centre canadien de rayonnement synchrotron (Canadian Light Source) à Saskatchewan, (Saskatoon, Canada), grâce au diffractomètre sur poudre HXMA. Comparé à la diffraction de rayons X, l'énergie est beaucoup plus intense, avoisinant les 10^{20} photons/s/mm²/mrad²/0,1% BW (*BandWidth*). Cet avantage permet de distinguer plus aisément les phases minoritaires (phases secondaires), parfois non observables en diffraction des rayons X.

Le principe général consiste à produire et à accélérer des électrons et à récupérer l'énergie perdue au cours de leur voyage circulaire, libérée sous forme d'un rayonnement lumineux intense (rayonnement synchrotron). Après un passage via un monochromateur (longueur d'onde de 0,6888 Å), le rayonnement interagit avec l'échantillon. Un cliché en deux dimensions est ainsi obtenu, comme le montre la Figure 19.

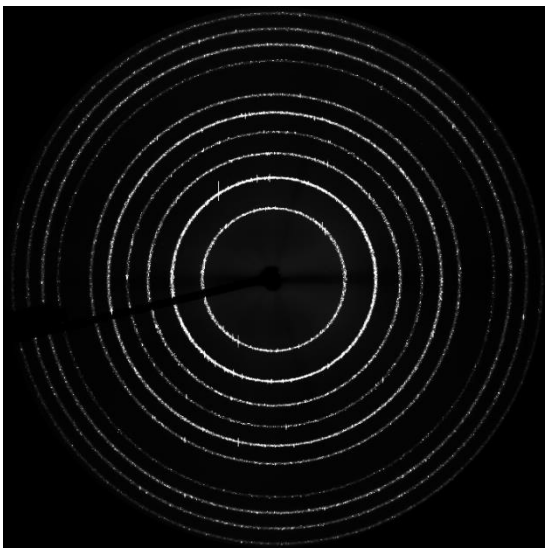


Figure 19 : Cliché de diffraction du matériau LaB_6 obtenu par rayonnement synchrotron.

Afin d'être analysés, les matériaux sont réduits en poudre très finement, puisque le capillaire utilisé ne fait qu'1 mm de diamètre. Le remplissage des capillaires a été fait sur place et à l'air. Avant les mesures, une calibration est effectuée à partir d'une poudre LaB_6. Dans notre projet de recherche, une hydrogénation des matériaux, *in-situ* a été effectuée. La pression d'hydrogène varie de 2 à 20 bar.

L'exploitation des clichés 2D est possible si et seulement si les raies de diffraction sont intenses. Dans l'idéal, à partir du logiciel Fit2D, l'intégration des clichés peut donner un diffractogramme usuel, donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ.

2.3 Analyse microstructurale

Grâce à ces techniques, des cartographies élémentaires peuvent être obtenues, afin d'obtenir la composition atomique de chaque phase présente dans le matériau. Des profils de composition peuvent être également mesurés. Le principe d'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons, envoyé sur l'échantillon, avec le nuage électronique des éléments présents dans le matériau. Plusieurs types d'émission existent, mais nous nous focaliserons principalement sur l'émission électronique (électrons secondaires et rétrodiffusés) et l'émission de photons X. Dans notre projet, la microscopie électronique à balayage est utilisée pour analyser les électrons secondaires et rétrodiffusés. La microsonde de Castaing et le détecteur EDS, analysent quant à eux, les photons X (rayons X).

Les matériaux sont enrobés à chaud, dans une résine phénolique conductrice, puis polis à l'aide d'une gamme de papiers SiC, afin d'obtenir une surface parfaitement plane et miroir. Les échantillons sont ainsi prêts pour être analysés.

2.3.1 Microscopie électronique à balayage

L'analyse microstructurale et morphologique des matériaux synthétisés, par four à arc électrique, four à induction et broyage mécanique, a d'abord été effectuée par microscopie électronique à balayage. L'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés permet d'observer la topographie du matériau et la présence des différents éléments chimiques du composé, respectivement. La génération d'électrons rétrodiffusés est directement corrélée au numéro atomique des éléments chimiques. Notre projet de recherche se focalise principalement sur le fer, le titane et l'hafnium. Ainsi, le mode « électrons rétrodiffusés » (dit BSE pour *Back Scattered Electrons*) permet de distinguer ces éléments aisément, du fait de leur différence de numéro atomique.

Les atomes les plus lourds (numéro atomique élevé) réémettront plus d'électrons rétrodiffusés que les éléments plus légers. Sur les clichés BSE, les zones claires correspondront donc, à des phases formées d'atomes ayant un numéro atomique élevé (*i.e.* l'hafnium). A contrario, les zones foncées correspondront à des zones dont les atomes ont un plus petit numéro atomique (*i.e.* le fer ou le titane)

Le microscope électronique à balayage utilisé est un appareil de type TESCAN.

2.3.2 Analyse dispersive en énergie (EDS) et microsonde de Castaing

La microstructure et la morphologie des matériaux sont révélées par MEB. Les résultats donnent des informations qualitatives sur la distinction des éléments chimiques. Pour obtenir des informations quantitatives (composition atomique des phases précises), des analyses par EDS et par microsonde de Castaing ont été effectuées.

Précédemment, la génération de photons X lors de l'interaction du faisceau d'électrons, et du matériau a été évoquée. La détection des photons X, et donc la quantification élémentaire des différentes phases observées par microscopie électronique à balayage, est possible soit par analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS*), soit par analyse dispersive en longueur d'onde (*Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy - WDS*), utilisée en microsonde de Castaing. L'énergie d'un photon X est propre à chaque atome et révèle ainsi l'identité de cet élément chimique. Le détecteur (spectromètre) EDS est couplé au microscope électronique à balayage utilisé. L'analyse EDS est majoritairement employée pour l'identification primaire des éléments chimiques. Un spectre d'énergie des rayons X émis est obtenu et mis en parallèle avec une bibliothèque de données.

En ce qui concerne la microsonde de Castaing, l'appareil utilisé est un CAMECA SX 100, installé sur la plateforme PLACAMAT (Bordeaux, France). Cet appareil a un seuil de détection de 10 ppm. La taille de la sonde est de 1 μm^3. Les analyses ont été effectuées par M. LAHAYE. Le spectromètre WDS va permettre d'analyser le rayonnement X élémentaire provenant de l'échantillon et de le comparer à des témoins de chaque élément concerné. Comparé à la spectrométrie par EDS, le bruit de fond est inférieur et la résolution spectrale du WDS est de 5 à 10 fois meilleure, ce qui lui confère des résultats plus fiables (*i.e.* d'une précision de l'ordre de 1 à 2 % (relatifs)).

Ces deux méthodes nous ont permis d'effectuer des cartographies élémentaires, pour pouvoir étudier la répartition de chaque élément chimique, mais aussi d'examiner l'(in)homogénéité des phases présentes. Des profils de composition en ligne ont pu être élaborés, donnant ainsi la composition chimique (atomique) de chaque phase le long d'une ligne virtuelle tracée sur l'échantillon.

2.4 Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène

Les propriétés de sorption d'hydrogène ont été mesurées à l'aide de deux types de bancs d'hydrogénation de type Sievert : « cycleur » et « PCT (Pression-Composition-Isotherme)». Les cinétiques d'absorption sont établies à partir des « cycleurs », et les courbes Pression-Composition-Isotherme par les « PCT ». Les appareils sont basés sur la méthode volumétrique de Sievert. La Figure 20 montre une image et une représentation schématique de ces appareils.

L'échantillon synthétisé est réduit en poudre puis placé dans un porte échantillon relié à un système volumétrique calibré.

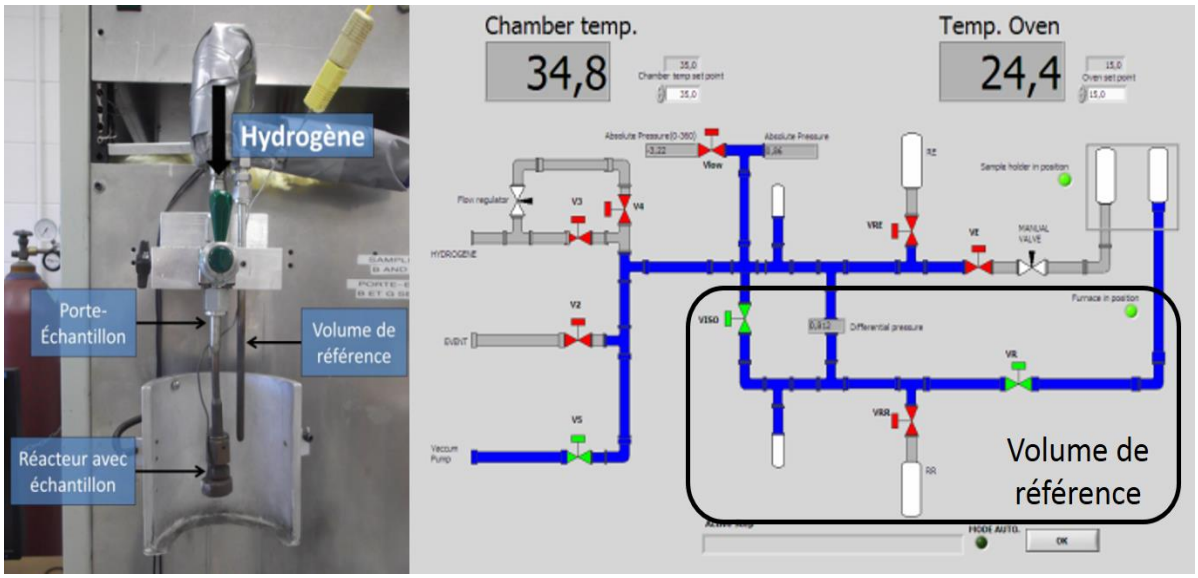


Figure 20 : Système volumétrique utilisé pour les mesures de sorption d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène absorbé (ou désorbé) est calculée à partir de la variation de pression ΔP dans un volume calibré V. La différence entre « PCT » et « cycleurs », repose sur la présence pour le « PCT » d'un volume de référence, permettant une analyse différentielle de pression entre le volume du système (contenant l'échantillon à analyser) et une référence de volume identique.

Si le comportement du gaz de dihydrogène est considéré comme proche d'un gaz parfait, alors nous pouvons écrire la relation suivante pour le gaz H_2 :

$$P_{H2}.V = n.R.T \tag{2.8}$$

avec : P_{H2}, la pression de dihydrogène, n la quantité de matière, V le volume du système, T la température du système et R la constante des gaz parfait.

La pression différentielle ΔP_{H2} induit une quantité de matière $\frac{n}{2}$ d'hydrogène absorbé. Ce nombre peut s'écrire avec l'équation suivante :

$$n = 2.\frac{\Delta P_{H2}.\Delta V}{R.T} \tag{2.9}$$

La masse d'hydrogène absorbé peut alors être déterminée à partir de cette quantité de matière n et peut donner le pourcentage massique d'hydrogène absorbé, autrement dit la capacité d'absorption du matériau, par la relation suivante :

$$\%\, m.H\ absorbé = \frac{Masse\ H}{Masse\ matériau + Masse\ H} \tag{2.10}$$

Expérimentalement, la procédure de caractérisation par un cycleur ou PCT est la même pour tous les échantillons synthétisés. Après synthèse, les matériaux sont placés sous atmosphère inerte (boîte à gants), puis réduits en poudre à l'aide d'un mortier en acier inoxydable. Sauf indication contraire, la poudre n'est pas tamisée. Une masse d'un gramme est ensuite prélevée, afin d'être placée dans le porte échantillon. Ce dernier est ensuite relié au système volumétrique. L'ensemble est purgé trois fois selon le cycle suivant : vide primaire (15 minutes) ↔ mise sous hydrogène (quelques bar). Suite à cette purge, l'échantillon est laissé sous vide durant 1 heure, puis soumis à l'hydrogénation. Toutes les analyses ont été effectuées à température ambiante (22-25°C). Cependant, les pressions appliquées sont différentes selon le type d'analyse (cinétique/cyclage et courbe PCT). Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le Tableau 4:

Tableau 4 : Paramètres expérimentaux pour l'étape d'activation et courbe PCT.

Analyse	Pression d'H_2 (kPa)	ΔP (kPa)	Temps d'équilibre (s)
Activation/cyclage	2000 ou 4000	-	-
PCT	De 5 à 3500	100	300

Le logiciel utilisé à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène est *Hydrogène* (développé en interne).

Les analyses effectuées permettent, dans le cas de l'activation, de connaitre les cinétiques d'absorption d'hydrogène du matériau. Dans le cas des courbes de Pression-Composition-Isotherme, des informations sur les pressions d'équilibre d'absorption et désorption (*i.e.* informations thermodynamiques), ainsi que la capacité d'hydrogène réversible pourront être obtenues.

2.5 Analyse par granulométrie

La granulométrie laser est une technique de mesure de la distribution de la taille des particules, crée en 1970. Son principe est basé sur la diffraction de la lumière frappant une particule. La mesure suppose une morphologie sphérique, individualisée et non poreuse de la particule, dont la taille est sensiblement égale à son diamètre. Les mesures peuvent être faites en voie humide (suspension dans l'eau ou l'éthanol) ou en voie sèche.

Dans notre étude, nous avons utilisé un granulomètre laser de type Malvern Mastersizer 2000S (Figure 21 [56]). Un faisceau laser issu d'un tube à gaz He-Ne (rouge) et issu d'une diode (bleu) traverse les particules en suspension. Ces particules diffractent cette lumière. L'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules (plus la taille des particules est

petite plus l'angle de diffraction est grand). Les rayons diffractés sont ensuite collectés par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction est ensuite traitée en utilisant un modèle mathématique approprié (théorie de Mie), ce qui permet de déduire la surface projetée et la distribution en volume des particules. Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent). Les informations que nous pouvons en retirer sont le diamètre médian des particules (d_{50}) et la dispersion autour de ce diamètre médian (d_{10} et d_{90}).

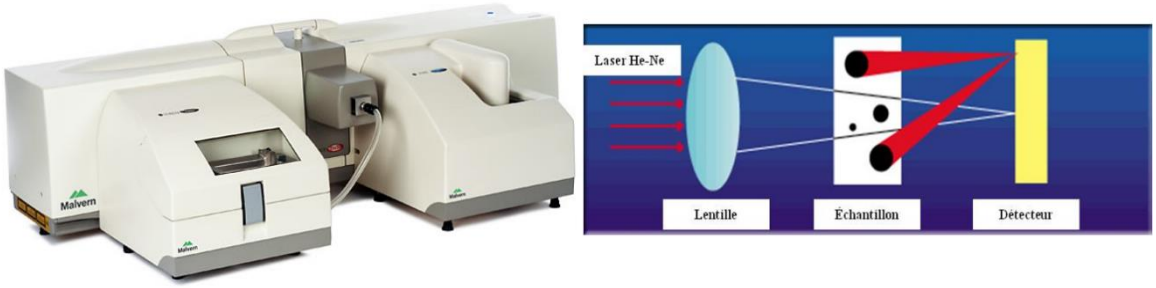


Figure 21 : À gauche, le granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000S et à droite le schéma du principe de la granulométrie Laser.

2.6 **Références**

52. Alain Billard, F.P. *Pulvérisation cathodique magnétron*. 2005;
53. P S Gilman, a., *et al.*, *Mechanical Alloying.* Annual Review of Materials Science, 1983. **13**(1): p. 279-300.
54. H. Fritzsche, F.K., C. Rehm, Z. Tun, M. Wolff and B. Hjörvarsson, *Neutron reflectometry*, in *Neutron scattering and other nuclear techniques for hydrogen in materials*. 2016, Springer. p. 115-158.
55. Bragg, W.H., *et al.*, *The Reflection of X-rays by Crystals.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1913. **88**(605): p. 428-438.
56. *Granulométrie principe*.

CHAPITRE 3

ESSAIS D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN MATÉRIAU MODÈLE Si/FeTi/Zr/Pd

3.1 Introduction et contexte

Le composé FeTi est un matériau déjà bien connu et utilisé pour le stockage de l'hydrogène [11]. Malgré sa faible capacité gravimétrique de 1,89 %, il peut être utilisé pour des applications stationnaires ou bien dans des applications « lourdes » telles que le sous-marin allemand [57]. Au sein de l'Institut de recherche sur l'hydrogène, il a été montré que l'ajout du zirconium facilite la première hydrogénation (activation) des hydrures métalliques tels que FeTi [44] ou des alliages cubiques centrés du type Ti-V-Cr [58, 59] synthétisés par four à arc électrique. Le zirconium induit la formation d'une nouvelle phase, appelée « phase secondaire », au sein du matériau. Afin d'étudier en détail les phénomènes de diffusion entre la matrice et la phase secondaire, nous avons cherché à élaborer puis caractériser un matériau dit « modèle », sous forme de couche mince. La technique de déposition par pulvérisation cathodique magnétron, a été utilisée pour élaborer ces couches minces. Le matériau est composé d'un substrat de silicium, orienté (100), sur lequel une couche de FeTi est déposée, suivie d'une couche de zirconium puis recouverte par une fine couche de palladium. Le palladium permet de protéger le matériau de toute oxydation et assure la dissociation moléculaire du dihydrogène H_2 en hydrogène atomique H [25, 60-62].

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Élaboration de la couche FeTi

Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron a été utilisé pour élaborer les couches minces. Avant d'élaborer notre matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd, il est primordial d'obtenir préalablement, notre couche de base, de composition 50 %at. Fe et 50 %at. Ti et homogène. Cette étape est cruciale pour la suite de nos expériences. Une revue bibliographique à ce sujet montre que la synthèse de FeTi par dépôt physique en phase vapeur a déjà été faite, mais aucunement décrite explicitement [60-69]. Nous avons donc dû trouver les paramètres de dépôts adéquats à nos appareillages pour avoir la bonne proportion entre les deux éléments chimiques.

3.2.1.1 Pulvérisation simple

Dans un premier temps, nous avons essayé d'élaborer la couche FeTi à partir d'une cible de composition approximative 50Fe – 50 Ti coulée industriellement au cégep de Trois-Rivières, Canada (*i.e.* composé FeTi). Des analyses chimiques ont été effectuées sur cette cible. La présence de certaines impuretés, telles que des oxydes de fer-titane, a été observée.

Le principal avantage de la pulvérisation cathodique est d'obtenir des films de même composition chimique que la cible. Ainsi nous nous attendions à avoir une couche déposée de composition 50Fe-50Ti. Les dépôts de couches minces ont été effectués sur un appareil de type Plassys MP 400.

Des analyses par EDS nous ont permis de déterminer la composition de nos films. Les résultats montrent que les compositions chimiques du film et de la cible ne sont pas semblables. Afin d'y remédier, nous avons fait varier les puissances appliquées sur la cible. Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir la bonne composition stœchiométrique quelles que soient les puissances testées.

Toutefois, ce résultat n'est pas surprenant et a déjà été observé pour d'autres pulvérisations de composés binaires ou ternaires (résultats internes). Au vu de ces résultats, nous nous sommes orientés vers la co-pulvérisation du fer et du titane, qui consiste à pulvériser simultanément les deux cibles Fe et Ti pures (99,99%).

3.2.1.2 Co-pulvérisation

Comme l'indique le Chapitre 2, section 2.1.1, les paramètres qui jouent un rôle important lors du dépôt sont nombreux. Nous nous sommes donc focalisés sur deux paramètres essentiels : la puissance de dépôt des cibles (W) et la température du substrat (°C).

La puissance appliquée aux cibles aura un impact direct sur la proportion relative des deux éléments chimiques, tandis que la température du substrat va jouer un rôle sur la cristallisation du film mince.

Contrairement à la pulvérisation simple, la co-pulvérisation est faite sur une machine de type Plassys MP 700. La différence principale entre les deux machines est la rotation du substrat sur lui-même, afin d'assurer l'homogénéité du dépôt. Avant de commencer tout dépôt, il faut préalablement établir les différents paramètres mis en jeu. La chambre de pulvérisation est d'abord mise sous vide, jusqu'à ce que la pression atteigne $3{,}5.10^{-7}$ Pa. Le gaz de pulvérisation utilisé est l'argon, pour assurer un environnement inerte au matériau. La pression de travail est de 0,5 Pa. La distance cible-substrat est la même pour les deux cibles Fe et Ti : 110 mm. Quant aux puissances des cibles, elles sont différentes. En effet, afin de faciliter

l'optimisation des paramètres, la puissance de la cible de titane est maintenue à 60 W alors que la puissance de la cible de fer varie entre 80 et 165 W. Les différentes températures choisies pour le substrat sont : 550, 600 et 650 °C.

Le Tableau 5 ci-dessous récapitule les paramètres de dépôt pour l'élaboration de la couche FeTi.

Tableau 5 : Paramètres de dépôt choisis pour l'élaboration de la couche FeTi

Cible	**Fe**	**Ti**
Pression initiale (Pa)	$3,5x10^{-7}$	$3,5x10^{-7}$
Gaz pulvérisé	Ar	Ar
Pression de travail (Pa)	0,5	0,5
Distance cible-substrat (mm)	110	110
Température du substrat (°C)	550-600-650	550-600-650
Puissance (W)	80 à 165	60

Une fois les paramètres établis, les cibles sont prépulvérisées dans les conditions nominales du dépôt, pour non seulement enlever toutes impuretés présentes à la surface, mais aussi maintenir le plasma stable avant le dépôt.

3.3 Caractérisation de la couche FeTi

3.3.1 Analyse chimique

La composition chimique du film mince FeTi, en fonction de la puissance des deux cibles, a été déterminée par analyse par microsonde de Castaing. La Figure 23 présente les compositions obtenues en fonction de la décroissance de la puissance de dépôt du fer (à puissance de titane fixe : 60 W). Il est évident que plus la puissance appliquée sur la cible de fer diminue, plus le pourcentage atomique du fer diminue. Le ratio Fe/Ti est proche de 1 lorsque la puissance du fer est de 80 W. Les puissances retenues pour l'obtention d'une composition proche de celle souhaitée (*i.e.* 50Fe-50Ti) sont donc : 60 W pour Ti et 80 W pour Fe.

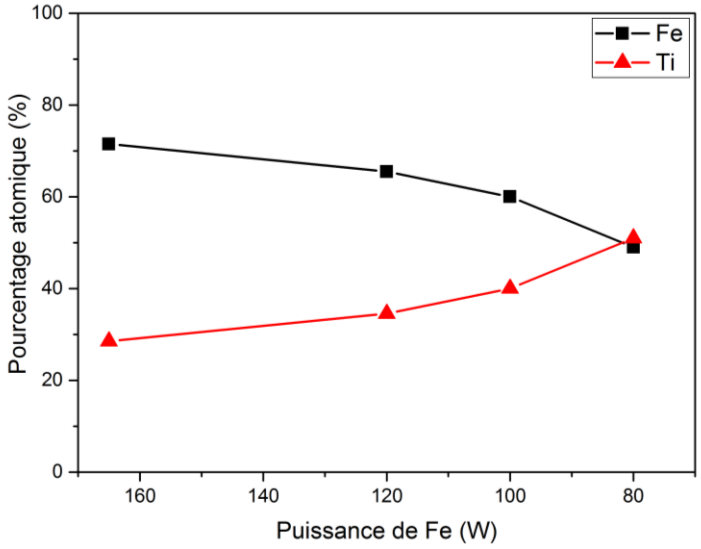


Figure 23 : Évolution de la composition chimique Fe_xTi_y en fonction de la puissance de Fe, pour une puissance de Ti fixée à 60 W

Suite à l'optimisation de la puissance de la cible de fer, une analyse sur une ligne de 1,5 cm de longueur a été effectuée afin de s'assurer de l'homogénéité du dépôt sur l'ensemble du substrat (2x2 cm ; soit une diagonale de 2,8 cm). La poire de diffusion de la microsonde de Castaing étant de 1 μm^3, cette analyse n'est pas exclusivement surfacique. Les résultats sont présentés sur la Figure 22. L'homogénéité du film mince est observée sur toute la surface. La composition chimique avoisine 49,8Fe – 50,2Ti avec une déviation standard de 0,2, ce qui est en adéquation avec la composition théorique : 50Fe – 50Ti.

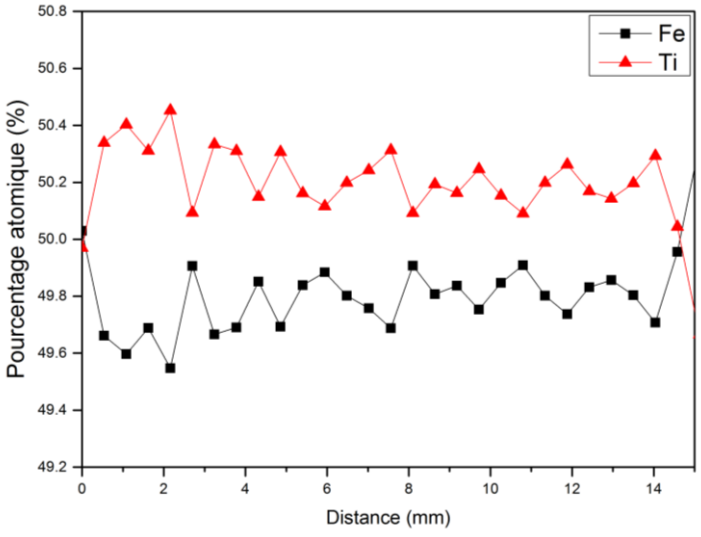


Figure 22 : Analyse surfacique de la composition chimique de la couche FeTi

Des analyses par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*e.g.* Rutherford Back Scattered, RBS) ont été effectuées pour les échantillons dont la température du substrat était de 550, 600 et 650°C. Ces analyses permettent d'étudier l'interdiffusion des éléments à l'interface substrat – film mince. La Figure 24 (gauche), présente les spectres RBS des échantillons, et la Figure 24 (droite) un zoom sur l'interface substrat (Si) – film FeTi. Pour les trois films minces, quelle que soit la température du substrat, la composition chimique ne présente aucune variation. Les pics observés aux canaux 725 et 758 correspondent aux pics du titane et du fer respectivement. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, section 2.2.4, ils sont caractéristiques de la perte d'énergie des ions rétrodiffusés, après avoir traversé le film mince.

Le zoom de l'interface Si – FeTi, présenté Figure 24 (droite), nous montre à 650°C une pente moins prononcée qu'à 600 ou 550°C. Ceci est la signature d'une légère interdiffusion entre le substrat de silicium et la couche FeTi. Plus la température augmente, plus l'épaisseur d'interdiffusion est grande. La détermination de la composition chimique de cette interphase a été réalisée à l'aide du logiciel SIMNRA 6.04. Suite à la simulation du spectre, il en résulte que l'interphase est composée d'environ 25 %at. Fe, 25 %at. Ti et 50 %at. Si. Pour les spectres obtenus pour les échantillons élaborés à 600 et 550°C, des analyses supplémentaires doivent être effectuées pour pouvoir les distinguer. À la suite de ces analyses, le choix de la température « optimale » de déposition sera déterminé.

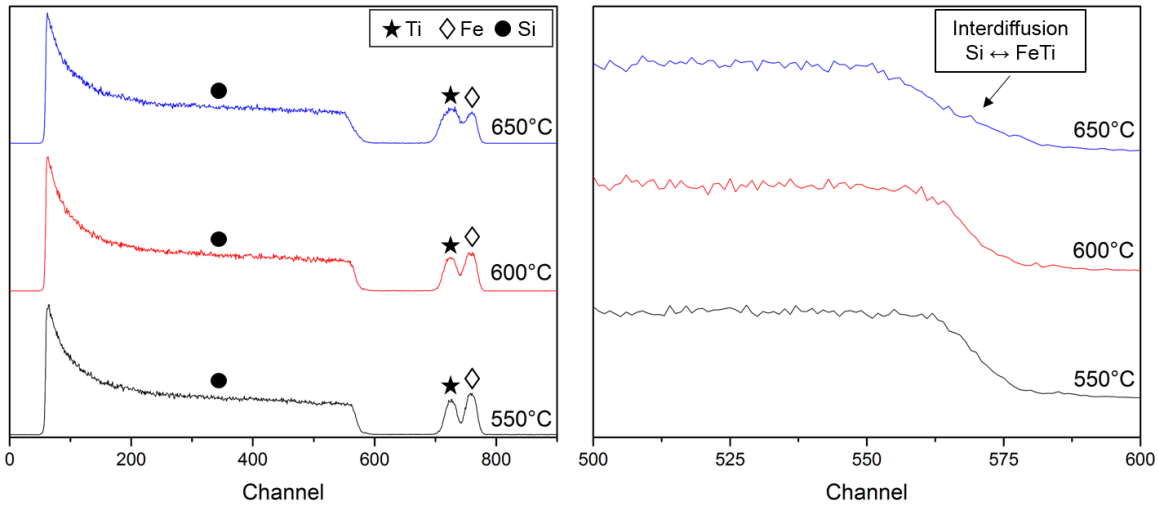


Figure 24 : À gauche, les spectres RBS du film Si/FeTi, à 550°C, 600°C et 650°C et à droite, un zoom des spectres entre les canaux 500 et 600.

3.3.2 Analyse structurale

Des analyses par diffraction des rayons X ont été menées, afin de distinguer les échantillons élaborés avec une température du substrat de 550 et 600 °C, et d'étudier leur cristallinité. La Figure 25 présente ces diffractogrammes. Dans les deux cas, un halo de diffusion à 43,1° est observé. Il correspond à la phase FeTi, de structure type CsCl et de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. À 600 °C, un pic de $FeTiSi_2$ est observé ce qui démontre la réaction entre le substrat et le dépôt à 600 °C. Ainsi, par précaution, il est préférable de prendre 550 °C comme température de substrat pour éviter toute interdiffusion entre le silicium et le dépôt de FeTi, bien que la couche FeTi ainsi élaborée soit amorphe.

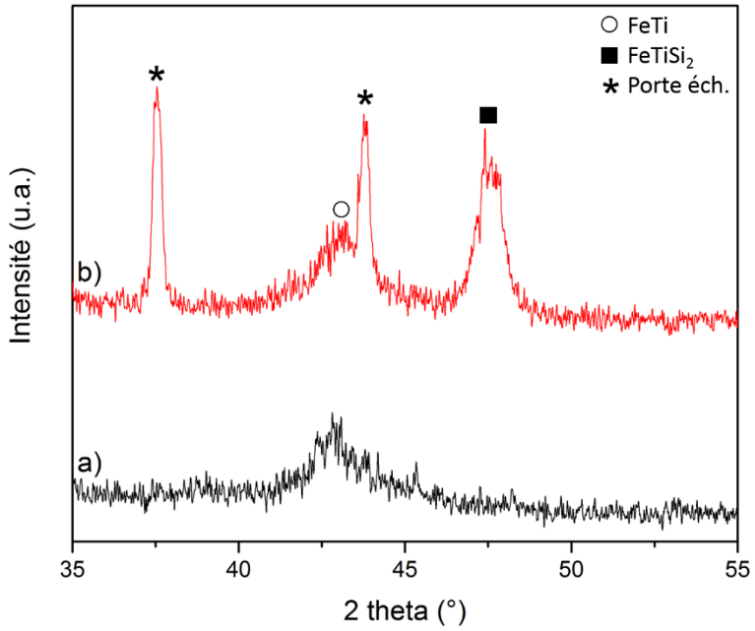


Figure 25 : Diffractogrammes du matériau Si/FeTi pour des températures de substrat de a) 550°C et b) 600°C

À présent, tous les paramètres ayant été optimisés, nos matériaux modèles de type Si/FeTi/Zr/Pd peuvent être élaborés.

3.4 Élaboration du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd

Afin d'élaborer les couches de zirconium et de palladium et de contrôler l'épaisseur de ces couches, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage préalable pour connaître la vitesse de dépôt de ces deux éléments, en fonction de la puissance appliquée, pour une durée de dépôt variable. Le Tableau 6 répertorie les principaux résultats obtenus.

Tableau 6 : Évolution de l'épaisseur de la couche de Zr et de Pd en fonction du temps de dépôt.

Élément	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
Zr	60	41,4
	90	57
	120	67,8
Pd	30	102,5 ± 4,6
	60	167,0 ± 28,7
	90	300,8 ± 5,0
	120	329,5 ± 15,1

Suite à cet étalonnage, nous pouvons déterminer la durée de dépôt pour une couche de 10 nm de zirconium et de 5 nm de palladium. Le Tableau 7 récapitule les épaisseurs des couches ainsi que les durées de dépôt correspondantes.

Tableau 7 : Paramètres expérimentaux pour l'élaboration des couches.

Élément	Épaisseur théorique (nm)	Puissance (W)	Durée de dépôt (min)
Fe / Ti	50	80/60	40
Zr	10	10	20
Pd	5	10	2'30

À présent, tous les paramètres de dépôt sont optimisés pour élaborer nos matériaux modèles sur substrat de silicium ; excepté le changement de machine entre les différentes couches, induisant ainsi une possibilité d'oxydation du matériau. En effet, la cible de palladium n'était pas adaptée à l'appareil PM 700, il a fallu utiliser une autre machine (Leybold Heraeus) pour faire le dépôt de palladium. Afin d'enlever toutes traces résiduelles d'oxygène à la surface du zirconium, un décapage ionique de deux minutes est effectué avant de déposer le palladium.

3.5 Caractérisation du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd

Les matériaux modèles élaborés par pulvérisation cathodique magnétron ont été caractérisés par diverses méthodes qui permettent d'obtenir des informations chimiques et structurales.

3.5.1 Réflectométrie neutronique

Rappelons que l'objectif principal du matériau modèle est de pouvoir étudier les phénomènes de diffusion à l'interface matrice (couche FeTi) – dopant (Zr), lors de l'absorption de l'hydrogène. La réflectométrie neutronique va permettre d'étudier l'absorption de deutérium au sein du matériau et donc à l'interface FeTi – Zr. Comme nous l'avons vu dans le CHAPITRE 2, section 2.1.1, les courbes de réflectivité d'un matériau avant et après absorption de deutérium diffèrent. Ainsi, la deutération du matériau est facilement détectable au premier coup d'œil.

Le matériau modèle a été soumis à différentes pressions : 10, 200, 500 mbar et 8,5 bar de deutérium, à température ambiante. La Figure 26 présente les courbes de réflectométrie avant et après absorption. Avant et après l'ajout de deutérium, nous remarquons bien la présence des franges de Kiessig. Nous constatons qu'il n'y a pas de changement significatif avant et après application des différentes pressions de deutérium.

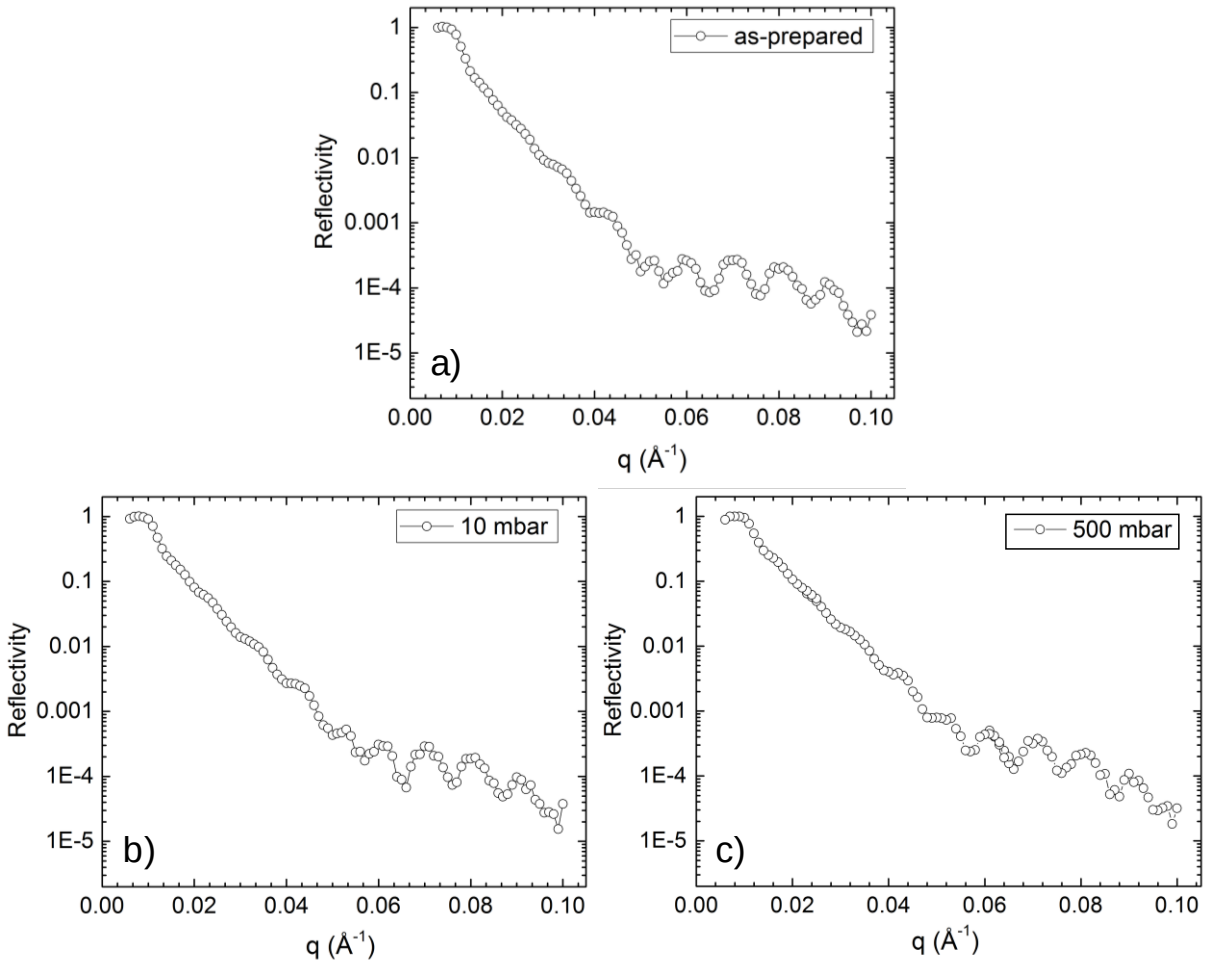


Figure 26 : Courbes de réflectivité de Si/FeTi (60 nm)/Zr (10 nm)/Pd (5 nm), a) tel que préparé et sous b) 10 mbar, c) 200 mbar, d) 500 mbar et e) 8,5 bar de deutérium

Les courbes n'indiquent pas une absorption de deutérium par la couche de zirconium, ni par celle de FeTi. Cette non-absorption est inattendue puisque toutes les conditions de dépôt ont été optimisées pour avoir un matériau « modèle ». Le palladium devrait, en plus d'assurer la protection du matériau de l'oxydation et jouer un rôle catalytique pour l'absorption du deutérium.

Supposons que le palladium absorberait une faible quantité d'hydrogène, la non-diffusion du deutérium serait la conséquence de la formation d'une barrière de diffusion entre la couche de palladium et de zirconium. Le changement de machine peut être à l'origine d'une légère oxydation à la surface de la couche de zirconium, ou alors le décapage du matériau n'est pas suffisant après le changement de machine. Des analyses chimiques vont pouvoir répondre à ces problématiques.

3.5.2 Analyses chimiques

La spectroscopie Auger a été utilisée pour étudier la composition chimique et vérifier également l'épaisseur des différentes couches. La zone étudiée est située au centre du matériau pour éviter les effets de bords. La vitesse de décapage est de 0,04 nm/s.

La Figure 27 présente la composition chimique du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd en fonction de la profondeur. Dans un premier temps, nous constatons que le palladium recouvre intégralement le matériau, avec une épaisseur de 3 nm. Ensuite, nous observons que la proportion en fer et titane reste constante tout au long du dépôt de la couche FeTi, ce qui confirme l'homogénéité du dépôt induit par la rotation du substrat. À l'interface substrat – dépôt, nous remarquons une légère interdiffusion sur 30 nm de profondeur. Quant à la couche du zirconium, nous observons la présence de 46 %at. d'oxygène dans toute la profondeur de la couche, comparé à 30 %at. de zirconium. Le pourcentage d'oxygène peut atteindre environ

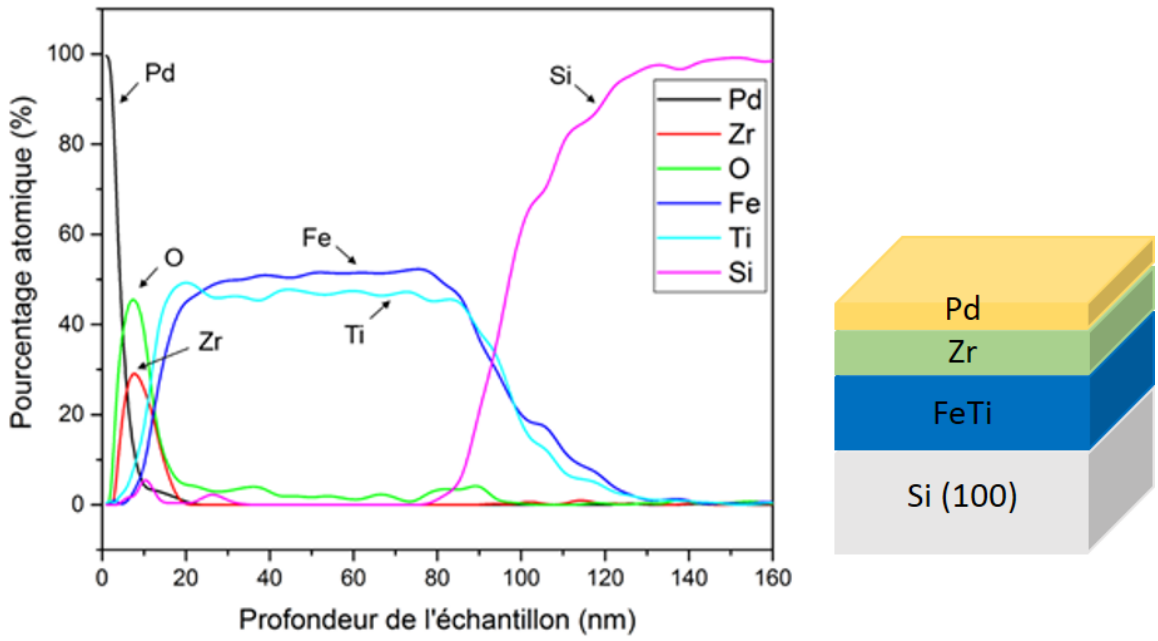


Figure 27 : À gauche, le profil de composition du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd en fonction de la profondeur. À droite, sa représentation.

60 % dans certains échantillons, cela implique probablement la formation de l'oxyde de zirconium ZrO_2.

À cause de ce pourcentage élevé d'oxygène, l'hypothèse que le changement de machine soit à l'origine de la formation d'une barrière de diffusion est à négliger. Afin d'éliminer cette hypothèse, nous avons élaboré un matériau « multicouche » : Si/FeTi/Zr/FeTi/Zr/Pd. Le modèle est représenté Figure 28. Suite à la synthèse de cet échantillon, d'autres analyses par spectroscopie Auger ont été effectuées et les résultats sont présentés Figure 28. Nous observons la présence d'oxygène non seulement sur la couche de zirconium proche de la surface, mais aussi dans la couche de zirconium située entre les deux couches FeTi. Ce résultat implique donc que le zirconium est, lui-même, oxydé.

La présence d'oxygène est due soit à la cible elle-même, soit à la présence résiduelle d'oxygène dans l'enceinte de l'appareil. Bien que la cible ait été décapée, puis changée, l'oxygène reste omniprésent dans la couche. Des essais d'optimisation sur la machine pour limiter cette présence ont été effectués, mais le résultat fût toujours le même.

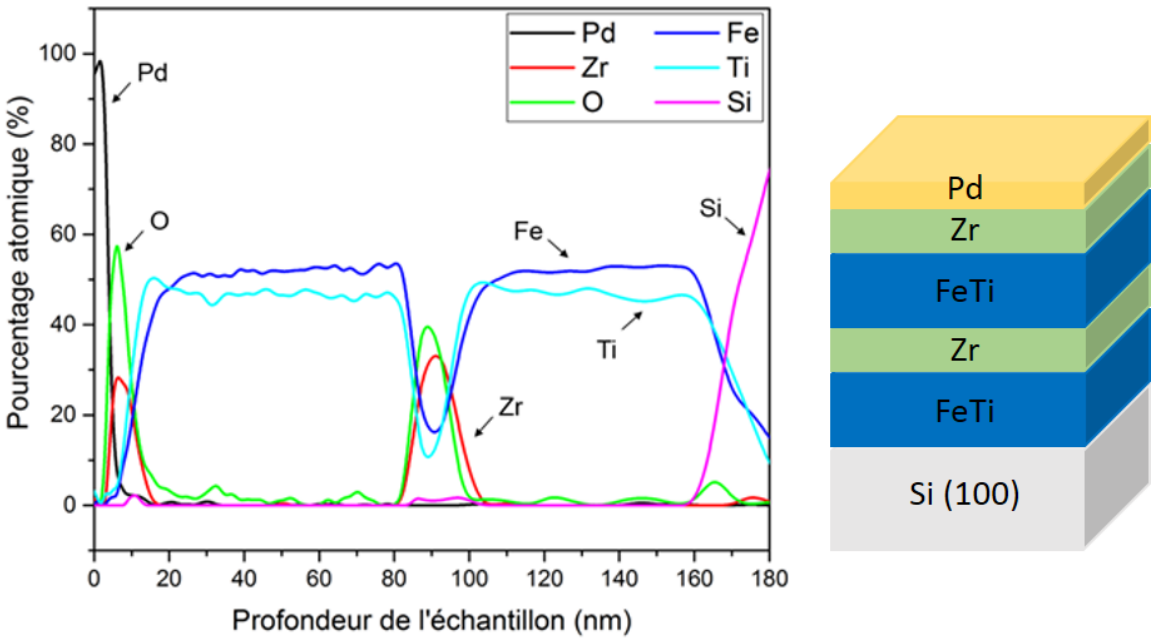


Figure 28 : À gauche, le profil de composition d'un matériau multicouche Si/FeTi/Zr/FeTi/Zr/Pd en fonction de la profondeur. À droite, sa représentation.

3.5.3 Analyse structurale

Suite aux analyses chimiques, la diffraction des rayons X à incidence rasante a été utilisée pour étudier la structure du matériau modèle. Nous avons fait varier l'angle d'incidence de 0,3° à 1,5°. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 29. À 0,3°, nous devrions observer les raies de diffraction du palladium et du zirconium. Or, le palladium est le seul élément détecté à 0,3°. Nous pouvons ainsi affirmer que le palladium recouvre

complétement le film mince. Cette observation implique, soit l'absence du zirconium dans la couche, soit l'amorphisation du zirconium. La deuxième hypothèse est la plus appropriée puisque d'après les analyses chimiques précédentes, le zirconium est bien présent dans le matériau modèle. Ce résultat est en accord avec ceux de la spectroscopie Auger, autrement dit, l'oxydation du zirconium faciliterait sa faible cristallinité.

Au-delà de 0,6° (Figure 29b), un pic de diffraction est observé à 43,2°. Celui-ci correspond à la phase FeTi, de structure type CsCl. Cette observation confirme ainsi la formation de la phase FeTi dans notre matériau modèle. Par ailleurs, lorsque l'angle d'incidence augmente, l'intensité de ce pic augmente et le pic est de plus en plus fin. Cela prouve la cristallisation de la couche FeTi. Les pics situés à 36,5° et entre 50 et 60° correspondent au substrat de silicium.

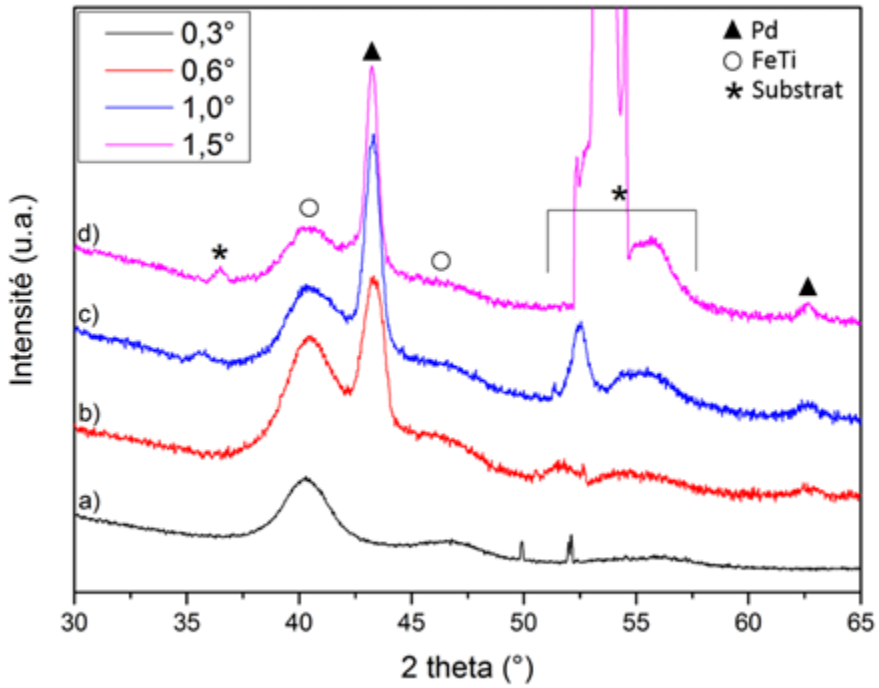


Figure 29 : Diffractogrammes en incidence rasante à : a) 0,3°, b) 0,6°, c) 1,0° et d) 1,5° du matériau modèle Si/FeTi/Zr/Pd

3.6 **Conclusion**

Le matériau modèle FeTi/Zr/Pd sur un substrat de silicium a été élaboré par pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique est adéquate pour la formation de film mince, car elle permet de contrôler précisément la composition des couches, une fois l'optimisation des paramètres de dépôt établie. La composition chimique, la structure cristalline et les propriétés d'absorption de deutérium du matériau modèle ont été étudiées. L'obtention de la composition 50Fe-50Ti a été observée pour une puissance de 80 W pour la cible de Fe et 60 W pour la cible de Ti, pour la machine Plassys PM 700. La cristallisation de la couche FeTi est observée pour une température de substrat de 550°C, grâce à la diffraction des rayons X à incidence rasante. Bien que les paramètres de dépôt aient été optimisés, la présence d'oxygène est remarquée dans la couche de zirconium, atteignant un pourcentage de 40 à 60

%. Plusieurs tentatives ont été menées pour réduire ce pourcentage, mais les résultats n'ont pas été concluants. Cette oxydation forme une barrière de diffusion, empêchant ainsi l'absorption du deutérium dans la couche de Zr et dans celle de FeTi. Il est à noter, que les expériences ont été réalisées au sein d'un groupe de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, spécialiste dans l'élaboration d'oxydes en couches minces et non d'intermétalliques. Il se peut donc que l'enceinte elle-même soit légèrement source d'oxygène. C'est un fait important à prendre en considération. Cela pourrait également expliquer la présence d'oxygène dans nos matériaux. Pour de meilleurs résultats, il faudrait ainsi recommencer les expériences dans une autre machine de pulvérisation cathodique dédiée à l'élaboration d'intermétalliques.

Par ailleurs, il parait évident que si l'oxygène était absent de la couche de Zr, les résultats obtenus par réflectométrie neutronique auraient été différents. Nous aurions observé la deutération de Zr et de FeTi. Nous aurions pu ainsi étudier la diffusion du deutérium, à l'interface des couches Zr et FeTi.

Les résultats obtenus feront l'objet d'un article scientifique. Cet article mettra en lumière l'élaboration de la couche de FeTi, ce qui est inédit, puisque dans la littérature, elle n'a jamais été rapportée en détails.

Suite aux résultats obtenus et au temps passé sur cette section (un an et demi), nous avons choisi de nous focaliser sur des voies de synthèse plus conventionnelles telles que le four à arc électrique, le four à induction et le broyage mécanique.

3.7 **Références**

11. J. J. Reilly, R.H.W., *Formation and properties of iron titanium hydride.* Inorganic Chemistry, 1974. **13**(1): p. 218-222.
25. Zaluski, L., *et al.*, *Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni, $LaNi_5$ and FeTi.* Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**(2): p. 295-300.
44. Jain, P., *et al.*, *Effect of Zr, Ni and Zr_7Ni_{10} alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy.* International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(47): p. 16921-16927.
57. AFHYPAC, *Applications marines et sous-marines des piles à combustible*, in *Mémento de l'Hydrogène*. 2016.
58. Bibienne, T., *et al.*, *Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti–12V–36Cr alloy doped with Zr7Ni10.* Journal of Alloys and Compounds, 2014. **607**: p. 251-257.
59. Bibienne, T., *et al.*, *Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr7Ni10.* Journal of Alloys and Compounds, 2015. **620**: p. 101-108.
60. Heller, E.M.B., *et al.*, *Oxidation and annealing of thin FeTi layers covered with Pd.* Applied Surface Science, 1999. **150**(1): p. 227-234.
61. Vredenberg, A.M., *et al.*, *Hydriding characteristics of FeTi/Pd films.* Journal of Alloys and Compounds, 2005. **400**(1): p. 188-193.
62. Heller, E.M.B., *et al.*, *Hydrogen uptake kinetics of Pd coated FeTi films.* Applied Surface Science, 2006. **253**(2): p. 771-777.
63. Sanders, J.H., *et al.*, *Activation and deactivation mechanisms for thin-film iron-titanium hydrides.* Journal of the Less Common Metals, 1989. **147**(2): p. 277-292.
64. Jain, I.P., *et al.*, *Kinetics of hydrogen absorption in obliquely deposited FeTi thin films.* International Journal of Hydrogen Energy, 1990. **15**(5): p. 345-348.
65. Upadhyay, K.S., *et al.*, *Activation energy of obliquely deposited FeTi and FeTiHx thin films.* Journal of the Less Common Metals, 1990. **159**: p. 141-146.
66. Upadhyaya, K.S., *et al.*, *Thickness-dependent hydrogenation of obliquely deposited FeTi thin films.* International Journal of Hydrogen Energy, 1992. **17**(1): p. 37-40.
67. Singh, M., *The effect of hydrogen pressure on resistivity and charge carrier concentration in FeTi and FeTi-Mn thin films.* International Journal of Hydrogen Energy, 1996. **21**(3): p. 223-228.
68. Checchetto, R., *et al.*, *Deuterium thermal desorption from FeTi thin films.* Journal of Alloys and Compounds, 2003. **356**: p. 521-525.
69. Heller, E.M.B., *et al.*, *H uptake kinetics of FeTi films coated with Ni.* Applied Surface Science, 2006. **253**(3): p. 1150-1153.

CHAPITRE 4

SYNTHÈSE PAR FOUR À INDUCTION ET FOUR À ARC ÉLECTRIQUE ET CARACTÉRISATION DE FeTi DOPÉ AVEC x%m. D'HAFNIUM (x=4, 8, 12 et 16)

4.1 Introduction

Suite aux résultats obtenus par pulvérisation cathodique magnétron, les recherches ont été focalisées sur des voies de synthèse plus standards. La synthèse par four à arc électrique a déjà fait ses preuves dans notre groupe de recherche à l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Les résultats montrent que des alliages dopés, de type Cubique Centré (CC) tel que les systèmes Ti-V-Cr [58, 59], ou les composés de type AB comme FeTi [44, 51, 70, 71] synthétisés par four à arc électrique peuvent facilement absorber l'hydrogène lors de la première hydrogénation, lorsqu'ils sont dopés avec du zirconium ou ses alliages. Deux types de fusions ont été étudiés : la fusion unique (*single-melt*) et la fusion double (*co-melt*) [72, 73]. La méthode par fusion unique consiste à faire fondre en une seule fois tous les éléments chimiques en proportion stœchiométrique. La méthode par fusion double consiste quant à elle, à synthétiser tout d'abord le composé FeTi et de fusionner ensuite ce composé avec l'additif (le Zr pur ou le composé Zr_7Ni_{10}). Les tests d'hydrogénation furent ensuite effectués sous 45 bar d'H_2 à 25°C, dans le cas de l'intermétallique FeTi dopé avec 4 %m. de Zr_7Ni_{10}. Les résultats obtenus pour la première hydrogénation des alliages à fusion unique et co-fusion sont similaires. Bien que les cinétiques soient les mêmes, la capacité obtenue (≈ 1,1 %m. H) pour la co-fusion est inférieure à celle obtenue (≈ 1,4 %m. H) par la fusion unique. Des recherches ont également été menées dans le but d'identifier quel élément chimique (entre le zirconium et le nickel) jouait un rôle prédominant dans l'amélioration de la première hydrogénation du FeTi [44]. Il en résulte que l'ajout de zirconium facilite l'étape d'activation du FeTi, sans aucun prétraitement thermique. De plus, cette étape est instantanée, contrairement au cas de l'alliage avec ajout de nickel pour lequel le temps d'incubation est d'environ 10 minutes. De par ces résultats, la méthode choisie pour nos recherches est la méthode par fusion unique.

L'amélioration de la première hydrogénation par l'ajout du zirconium est déjà étudiée depuis plusieurs années [47-49].

Le zirconium utilisé industriellement contient toujours une faible quantité d'hafnium (Hf). En effet, ces deux éléments appartiennent au même groupe IVa de la classification périodique. Leurs propriétés chimiques sont très voisines, ce qui rend leur séparation difficile.

Le projet de recherche s'est ainsi orienté vers l'étude de l'hafnium comme dopant et son effet sur la microstructure et les propriétés d'hydrogénation de l'alliage FeTi. La synthèse par four à arc électrique sera utilisée et les résultats obtenus pourront ainsi être comparés à ceux obtenus avec le zirconium. Afin de conserver une quantité molaire similaire de dopant,

une correspondance entre le pourcentage massique du zirconium et de l'hafnium est présentée dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Correspondance entre les pourcentages massiques du zirconium et de l'hafnium pour avoir le même pourcentage atomique (calculé à partir de FeTi).

	Masse molaire (g/mol)	**Pourcentage massique (%m.)**			
Zirconium	91,2	2,0	4,0	6,0	8,0
Hafnium	178,5	3,9	7,8	11,7	15,7
Pourcentage atomique (%at.)	-	2,3	4,6	7,0	9,3

De plus, le four à induction sera utilisé afin d'être de mettre en parallèle les résultats obtenus avec ceux rapportés dans le cas de l'utilisation du four à arc. Grâce au four à induction, l'élévation et la diminution de la température peuvent être mieux contrôlées contrairement au four à arc électrique. Ainsi, en jouant sur le refroidissement, la microstructure du matériau peut varier et peut probablement favoriser ou non la première hydrogénation.

Ce chapitre s'articule en deux grandes parties :

- Comparaison des deux méthodes de synthèse : four à arc et four à induction
- Comparaison des dopants : Zr et Hf

4.2 Effet de la méthode de synthèse

4.2.1 Synthèse des matériaux

Les matériaux ont été synthétisés soit par four à arc électrique, soit par four à induction. Dans un premier temps, chaque élément est pesé dans les bonnes proportions afin d'obtenir la composition souhaitée : 50Fe-50Ti + x %m. Hf avec x = 4, 8, 12 et 16.
Les synthèses par four à induction ont été effectuées à l'ICMCB à Bordeaux (France), et celles par four à arc électrique à l'IRH, à Trois-Rivières (Canada).

4.2.2 Caractérisation des matériaux

4.2.2.1 Résultats obtenus pour le four à arc électrique

Les diffractogrammes du matériau FeTi sans et avec ajout d'hafnium, synthétisé par four à arc électrique, sont présentés à la Figure 30. Les résultats montrent que, quel que soit le pourcentage d'hafnium ajouté, trois pics sont présents à 43°, 62,5° et 78,8°. En comparant les diffractogrammes du FeTi dopé et du FeTi non dopé, il est clair que ces derniers correspondent

aux pics de diffraction de la phase majoritaire FeTi, cristallisant dans une structure type CsCl et de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Un léger déplacement des pics vers les bas angles est observé, impliquant ainsi une variation du paramètre de maille, tel que le montre le Tableau 9.

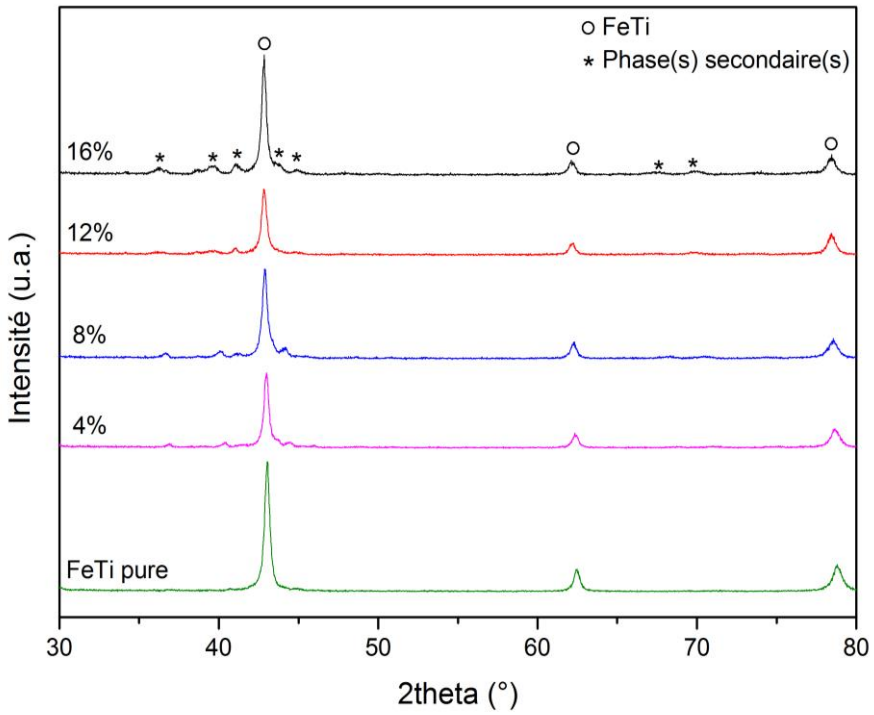


Figure 30 : Diffractogrammes du composé FeTi dopé avec x = 0, 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium, synthétisé par four à arc électrique.

Tableau 9 : Paramètres de maille et taille des cristallites du matériau FeTi pur et dopé.

Échantillon	a (Å)	Taille de cristallites (nm)
FeTi pur	2,9768	-
4 %	2,9824 (4)	17,1 (2)
8 %	2,9860 (4)	14,6 (2)
12 %	2,9886 (4)	17,4 (3)
16 %	2,9898 (5)	17,1 (3)

Ceci est la conséquence de l'expansion des paramètres de maille dû à l'ajout de l'hafnium. En effet, étant donné que le rayon de l'atome d'hafnium est supérieur à ceux de l'atome fer et de titane, il est évident que les paramètres de maille du matériau augmentent avec l'ajout du dopant. Le Tableau 10 regroupe les rayons métalliques des trois éléments chimiques présents dans nos composés.

Tableau 10 : Rayon métallique (pm) du fer, titane et hafnium.

Élément	Fe	Ti	Hf
Rayon métallique (pm)	127	146	158

Par ailleurs, l'ajout d'hafnium induit de nouveaux pics de diffraction entre 35 et 45°. Ceci révèle l'existence d'une (ou de plusieurs) phases secondaires. Afin de confirmer l'existence de cette phase secondaire, des analyses par microscopie électronique ont été effectuées. Elles seront reportées plus tard dans ce chapitre, dans la section 0.

4.2.2.2 Résultats obtenus pour le four à induction

Des analyses de diffraction X ont été également effectuées sur les échantillons synthétisés par four à induction. La Figure 31 met en évidence les diffractogrammes de ces composés FeTi + x %m. Hf, avec x = 0, 4 et 8. Il est à noter que ces échantillons ont été synthétisés avant ceux élaborés par four à arc. Le pourcentage maximum d'hafnium a été fixé, à seulement 8%m. ce qui est l'équivalent à 4 %m de Zr (correspondant au pourcentage massique optimal, pour améliorer la première hydrogénation du FeTi). Comme précédemment, (*Cf.* résultats obtenus avec le four à arc), la phase principale FeTi (avec un paramètre de maille qui augmente avec le taux d'hafnium) est bien présente dans les échantillons dopés. Nous retrouvons également les pics de diffractions supplémentaires, lorsque l'hafnium est ajouté.

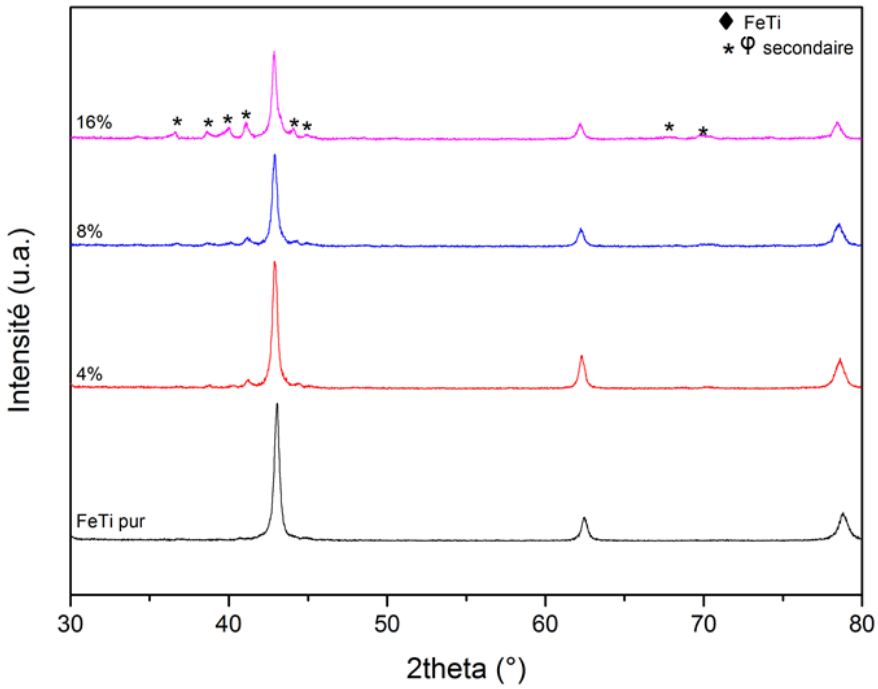


Figure 31 : Diffractogrammes du composé FeTi dopé avec x = 0, 4, 8, %m. d'hafnium, synthétisé par four à induction.

4.2.3 Analyse chimique

4.2.3.1 Résultats obtenus pour le four à arc électrique

Afin d'étudier la morphologie des matériaux synthétisés par four à arc électrique Des observations par microscopie électronique à balayage en mode rétrodiffusion (BSE pour *Backscattered Electron*) ont été effectuées. La Figure 32 regroupe les clichés BSE pour les composés avec x = 4, 8 et 12.

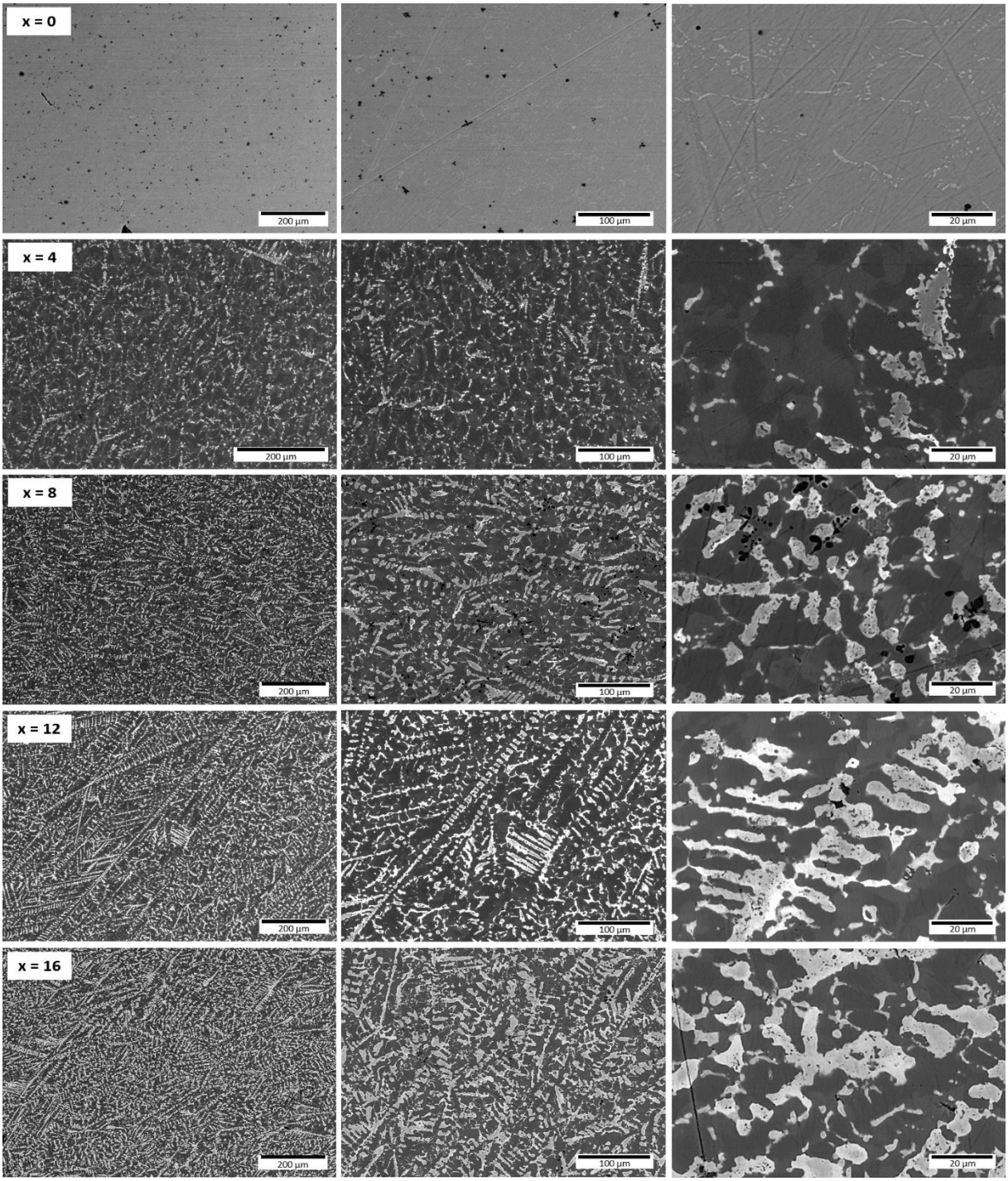


Figure 32 : Clichés BSE du composé FeTi dopé avec 0, 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium, synthétisé par four à arc électrique (*IRH, Québec*)

Dans un premier temps, nous pouvons constater une forte présence de dendrites dans les trois échantillons. Ces derniers contiennent deux phases : la matrice en gris et une phase secondaire (dendrite) de couleur plus claire. Des tâches noires apparaissent à partir de 8 %m. d'hafnium. Ces dernières sont réparties de manière aléatoire et inhomogène dans les matériaux. Contrairement aux matériaux élaborés avec le four à induction, les dendrites sont de formes plus aléatoires, à part pour x = 4 et 8, où des dendrites de type majoritairement colonnaire sont observées.

Des analyses par EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ont été réalisées pour connaître la distribution et la composition chimique des phases présentes. Les résultats sont présentés Figure 33. Les trois matériaux présentent une phase matricielle de composition approximative 50Fe-50Ti. Lorsque 4 %m. d'Hf est ajouté, les cartographies indiquent la présence de trois phases : la matrice, une phase riche en fer et une phase riche en titane, comme nous avons pu le constater pour les échantillons synthétisés par four à induction. Dans les deux autres cas, les tâches noires observées correspondent à des précipités de titane. La variation de couleur des cartographies ne permet pas de distinguer aisément la présence, ou non, de variation de composition chimique des différentes phases secondaires.

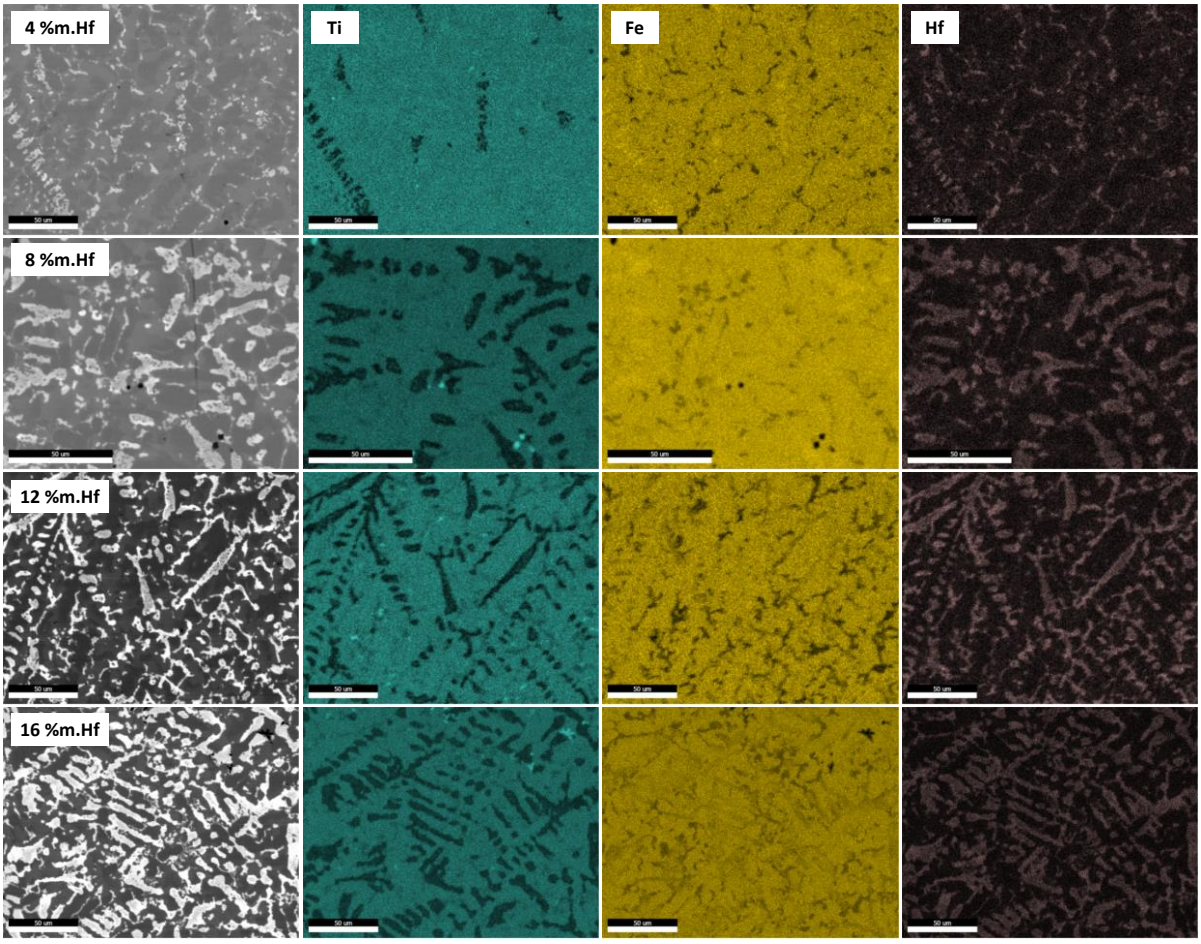


Figure 33 : Clichés BSE et cartographies des composés FeTi + x %m Hf, avec x = 4, 8 et 12 issus du four à arc électrique.

Le Tableau 11 met en avant la composition atomique globale de ces matériaux. Un bon accord du pourcentage atomique d'hafnium entre la composition nominale et la composition expérimentale. Les résultats obtenus pour le fer et le titane sont également en adéquation avec les résultats théoriques. Cependant, une légère surabondance en fer (3 à 6 % en plus de la valeur théorique).

Tableau 11 : Composition atomique globale nominale et expérimentale obtenue par EDS des composés FeTi + x %m. Hf (x = 4, 8, 12 et 16).

X %m. Hf	**Composition**	**Ti**	**Fe**	**Hf**
X = 4	Nominale	48,8	48,9	2,3
	Expérimentale	47,3	50,5	2,2
X = 8	Nominale	47,8	47,8	4,4
	Expérimentale	46,4	49,8	3,8
X = 12	Nominale	46,7	46,8	6,5
	Expérimentale	45,5	48,9	5,6
X = 16	Nominale	45,7	45,8	8,5
	Expérimentale	44,0	48,6	7,4

Des profils en ligne ont été effectués pour déterminer précisément les pourcentages atomiques. Un exemple de profil en ligne est présenté Figure 34 pour le composé dopé avec 8 %m. d'hafnium. Le profil en ligne a suivi le chemin suivant : (A) matrice puis (B) phase dendritique et (C) phase intergranulaire, sur une distance totale de 60 µm. Pour chaque ligne, nous nous sommes souciés d'avoir au minimum 5 points pour chaque phase (*i.e.* chaque domaine), pour avoir une bonne représentativité des résultats. Les zones noires observées sont très enrichies en titane. Des résultats similaires ont déjà été observés au sein du groupe de l'IRH, sur les composés BCC ou FeTi dopé. Grâce aux profils en ligne, un tableau récapitulatif (Tableau 12) des compositions chimiques des phases a pu être établi. La composition chimique de la matrice correspond bien à la composition nominale, correspondant à chacun des échantillons. Une légère présence d'hafnium (1 à 2 %) est observée indépendamment de la quantité d'hafnium ajoutée. Quant à la phase secondaire, le taux de fer peut atteindre 59 %at. contrairement au titane où son taux n'avoisine que les 40 %at. L'hafnium est en plus grande quantité dans ces phases, ce qui laisse penser que celui-ci remplace le titane dans la structure.

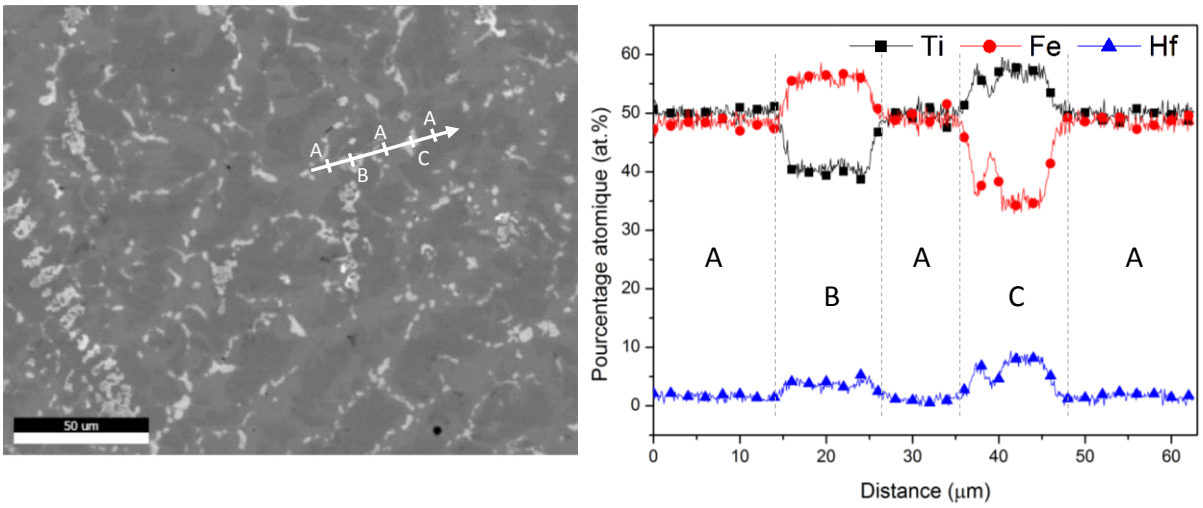


Figure 34 : Cartographie du Ti et profil en ligne des éléments du composé FeTi dopé avec 4 %m. d'Hf, synthétisé par four à arc électrique.

Tableau 12 : Pourcentage atomique des éléments chimique Fe, Ti et Hf, dans les trois phases des composés FeTi dopé, synthétisé par four à arc.

(A) Matrice	**Ti**	**Fe**	**Hf**
X = 4	49,9 (0,9)	48,6 (1,0)	1,5 (0,6)
X = 8	49,9 (0,8)	48,6 (0,8)	1,4 (0,5)
X = 12	49,6 (0,9)	48,0 (1,0)	2,4 (0,5)
X = 16	49,7 (0,9)	48,2 (1,0)	2,1 (0,6)
(B) Phase dendritique	**Ti**	**Fe**	**Hf**
X = 4	40,5 (0,8)	55,8 (0,9)	3,6 (0,6)
X = 8	40,0 (1,2)	53,9 (1,2)	6,1 (0,9)
X = 12	41,1 (2,3)	51,2 (1,9)	7,7 (1,9)
X = 16	39,6 (1,7)	50,9 (1,7)	9,5 (1,4)
(C) Phase intergranulaire	**Ti**	**Fe**	**Hf**
X = 4	57,1 (1,0)	35,0 (1,0)	7,9 (0,7)
X = 8*			
X = 12	50,8 (1,8)	37,5 (2,3)	11,7 (1,8)
X = 16	52,8 (0,8)	37,0 (1,9)	10,2 (1,6)

***calculé à partir de pointés**

4.2.3.2 Résultats obtenus pour le four à induction

Dans le même état d'esprit, des clichés par MEB (mode rétrodiffusion) et des cartographies par microsonde de Castaing ont été effectués. La Figure 35 présente les clichés, en mode BSE, des matériaux FeTi + x %m. Hf (x = 0, 2, 4 et 8), synthétisés par four à induction.

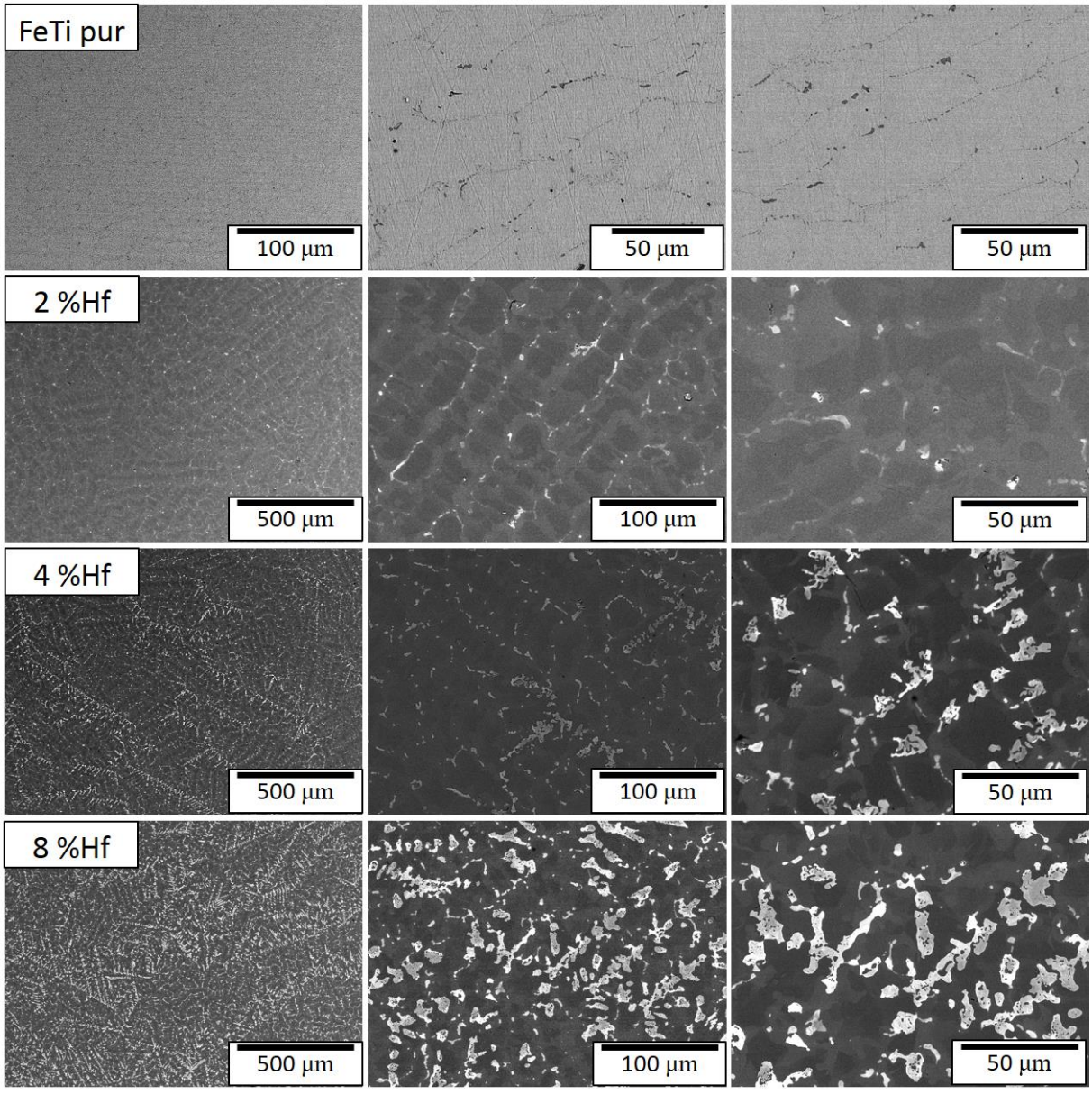


Figure 35 : Clichés BSE du composé FeTi pur et dopé avec 2, 4 et 8 %m. d'hafnium, synthétisé par four à induction (*ICMCB, Bordeaux*).

Les quatre matériaux présentent une phase secondaire (zone claire) au sein de la matrice (zone noire). Dans le matériau pur, les joints de grains apparaissent distinctement, contrairement aux matériaux dopés.

De manière générale, plus le taux d'hafnium augmente, plus il y a de phase secondaire (*i.e.* phase claire sur la Figure 35). La distribution de cette phase n'est pas homogène, mais se fait plutôt aléatoirement. Nous constatons également, à partir de 4 %m. d'hafnium, l'existence d'une phase de type dendritique colonnaire. Cette dernière apparait lors du refroidissement du matériau, autrement dit lors de sa solidification. Les dendrites sont formées à cause d'une instabilité à l'interface solide-liquide. Lorsque la vitesse de refroidissement est lente, l'interface est plane. A contrario, lorsque la vitesse dépasse une valeur critique, l'interface solide-liquide devient instable et présente une structuration spatiale, conduisant à la formation de dendrites. L'avantage du four à induction est le contrôle de la vitesse de refroidissement, puisqu'en effet, l'utilisateur peut lui-même décroître progressivement l'intensité du courant et par conséquent la température. Cependant, nous n'avons pas accès directement à la température réelle du système.

Afin d'étudier la distribution de chaque élément dans les phases, des cartographies élémentaires ont été réalisées au sein de la plateforme PLACAMAT à Bordeaux, par microsonde de Castaing. La Figure 36 présente ces résultats pour les composés dopés avec 2, 4 et 8 %m. d'hafnium, synthétisés par four à induction. Les cartographies permettent de quantifier les 3 éléments présents dans les échantillons : Ti, Fe et Hf.

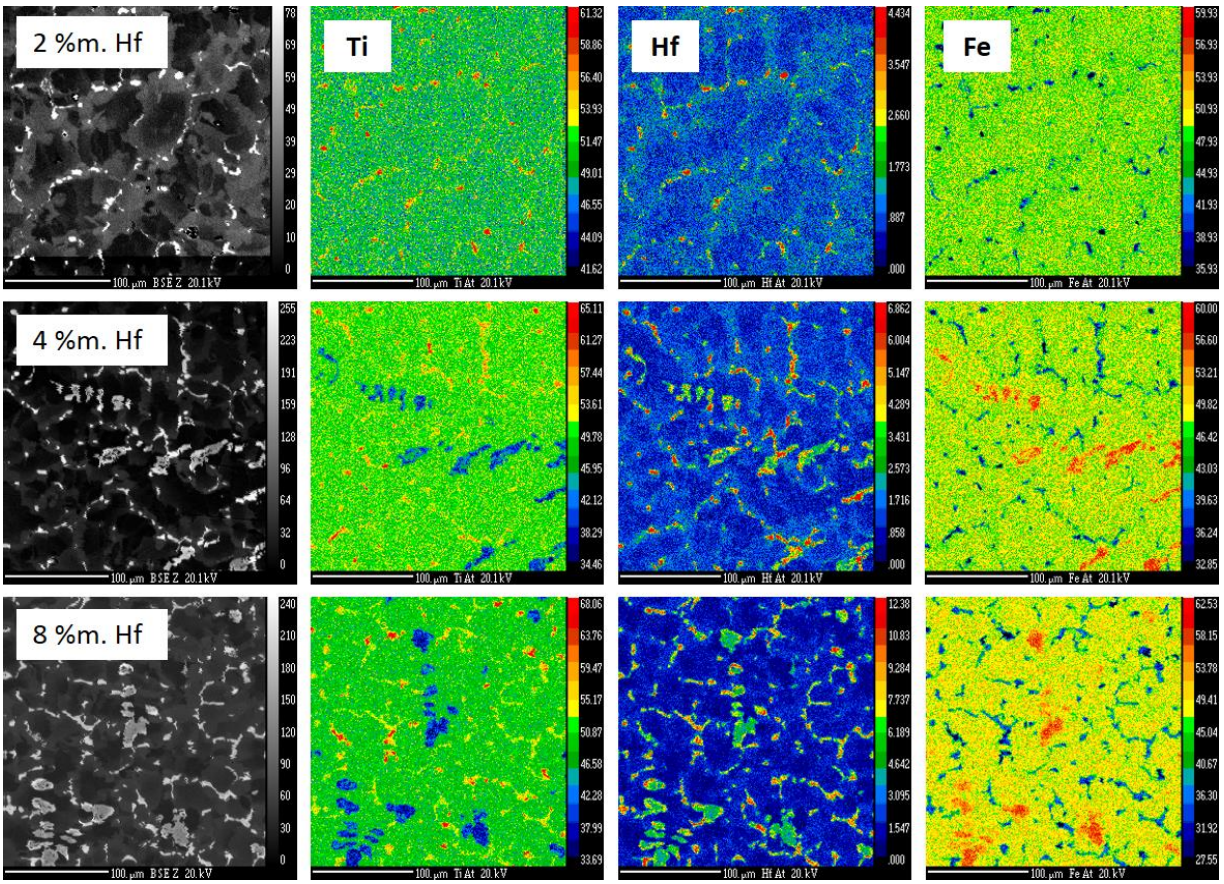


Figure 36 : Clichés BSE et cartographies élémentaires des composés FeTi dopé avec 2, 4 et 8 %m. d'hafnium, synthétisés par four à induction.

Les tons chauds (rouge) indiquent une forte concentration en élément et inversement pour les tons froids (bleu). Avec 2 %m. d'hafnium, les résultats sont en adéquation avec la microscopie électronique : deux phases sont présentes. L'une composée majoritairement de fer

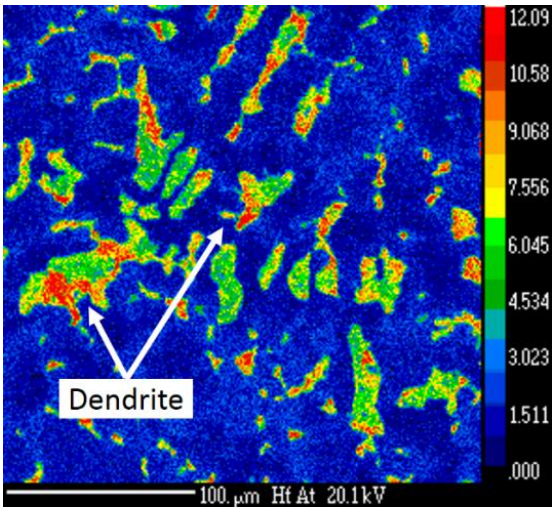


Figure 38 : Cartographie soulignant l'inhomogénéité de l'hafnium au sein des dendrites pour x = 8.

et de titane (matrice), et une autre dont la concentration en titane et hafnium est plus élevée. *A contrario*, pour les échantillons avec 4 et 8 %m. d'hafnium, nous constatons l'existence de trois phases. La matrice ainsi que la phase enrichie en titane et hafnium sont présentes, mais une nouvelle phase enrichie en fer et hafnium est également détectée. En comparant les clichés BSE et les cartographies, cette nouvelle phase correspond à la phase dendritique. Par ailleurs, il est à noter que la répartition des éléments, et plus particulièrement l'hafnium, au sein des différentes phases est parfois inhomogène. La Figure 38 met en avant cette observation.

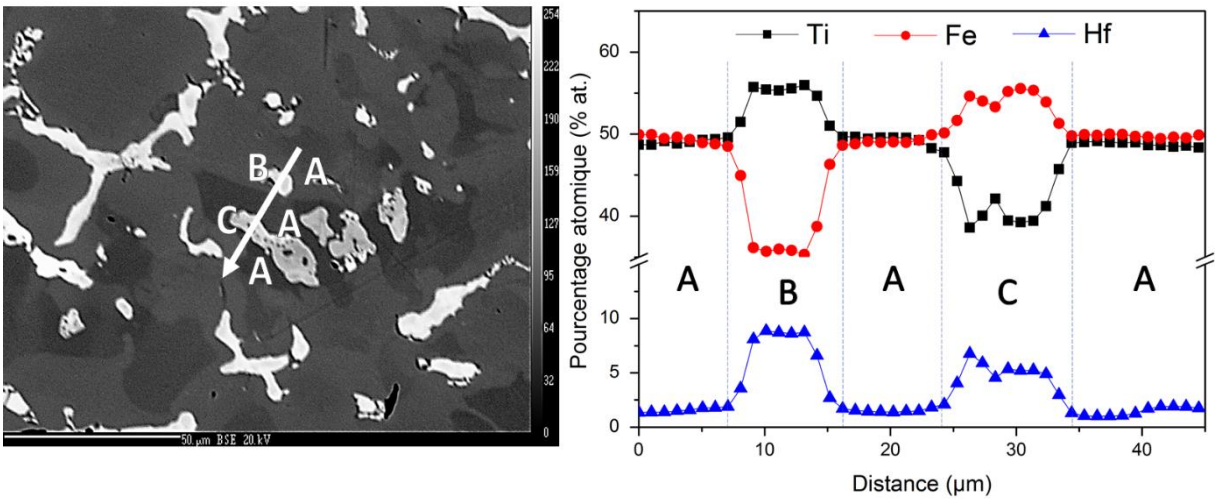


Figure 37 : Cliché BSE et profil en ligne des éléments du composé FeTi + 8%m. Hf. (A) Matrice, (B) phase intergranulaire et (C) phase dendritique

Suite à ces observations, des profils de composition le long d'une ligne ont été mesurés, pour déterminer la composition des différentes phases. Les analyses ont été effectuées sur une

distance moyenne de 35 µm et sur différentes zones pour s'assurer de la cohérence des résultats. Un exemple de ces derniers, pour x = 8, est présenté à la Figure 37. Nous avons choisi une zone qui présente les trois types de phase : (A) la matrice, (B) phase intergranulaire et (C) phase dendritique. L'analyse chimique quantitative a révélé que la composition de la matrice est 50,1Fe-49,0Ti-0,9Hf, ce qui indique que l'hafnium entre en faible proportion dans la phase FeTi. Ce résultat est en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X qui mettait en évidence une légère augmentation du paramètre de maille et donc d'une substitution du Fe et/ou du Ti à Hf. À noter que la solubilité de Hf dans Ti est totale et de 0,5% dans Fe (cf. Annexe 1 : diagrammes binaires). Les résultats confirment également l'existence des 2 autres phases, de composition chimique différente. Dans le cas où x = 8, la composition de la phase intergranulaire est 37,5Fe-53,7Ti-8,8Hf et celle de la phase dendritique est 54,6Fe-40,8Ti-4,6Hf.

Le Tableau 13 regroupe toutes les compositions chimiques des différentes phases pour x = 2, 4 et 8. Les résultats montrent qu'indépendamment du taux d'hafnium, la composition de la matrice reste invariante, avec un très faible taux d'hafnium de moins de 1 %at et un rapport Fe : Ti proche de 1. Ces valeurs corroborent les résultats obtenus par diffraction X : la phase principale détectable sur les diffractogrammes correspond bien à la phase FeTi. En ce qui concerne les phases secondaires, le taux d'hafnium est plus élevé : au moins 5 %at. *A contrario*, les pourcentages atomiques de Fe et Ti sont en opposition. Nous pouvons déduire que dans la phase intergranulaire, l'hafnium remplacerait le fer, puisque le taux de fer diminue contrairement au titane. Et inversement pour la phase dendritique, l'hafnium remplacerait le titane.

Tableau 13 : Composition atomique de la matrice, 1ère phase secondaire et phase dendritique pour les composés FeTi + 2, 4 et 8 %m. d'hafnium élaborés au four à induction.

Matrice	**Fe**	**Ti**	**Hf**
X = 2	49,5	49,9	0,6
X = 4	50,2	49,3	0,5
X = 8	50,1	49,0	0,9
Phase intergranulaire	**Fe**	**Ti**	**Hf**
X = 2	-	-	-
X = 4	40,2	54,5	5,3
X = 8	37,5	53,7	8,8
Phase dendritique	**Fe**	**Ti**	**Hf**
X = 2	-	-	-
X = 4	59,2	38,5	2,3
X = 8	54,6	40,8	4,5

Une comparaison des compositions chimiques des matériaux élaborés par four à arc et par four à induction sera présentée ultérieurement (section 4.4).

4.2.4 Propriétés d'activation

Des analyses d'absorption d'hydrogène ont été effectuées pour examiner la première étape d'hydrogénation, appelée ici « étape d'activation ». Les courbes de première hydrogénation ont été obtenues avec les paramètres expérimentaux, présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Paramètres expérimentaux pour la première hydrogénation des composés.

Masse de l'échantillon	**Température**	**Pression d'H_2**
≈ 1 g	22-25 °C	20 bar

Il est à noter que les échantillons synthétisés par four à induction ont été caractérisés plusieurs mois après leur élaboration. Ce phénomène de vieillissement est probablement à prendre en compte mais il est pour le moment difficile à évaluer.

Les courbes de première hydrogénation des compositions FeTi + x %m. Hf (x = 0, 4, 8, 12 et 16) synthétisées par four à arc électrique (FA), et FeTi + x %m. Hf (x = 4 et 8) et synthétisées par four à induction (FI), sont présentées Figure 39.

Aucun des échantillons synthétisés par four à induction n'absorbe l'hydrogène. En effet, que ce soit pour x = 4 ou 8, le matériau FeTi dopé n'absorbe pas l'hydrogène même après 10 heures sous 20 bar d'hydrogène, à température ambiante. Il se peut que les échantillons se soient détériorés (*i.e.* oxydés), entre le moment où ils ont été synthétisés (à Bordeaux), puis caractérisés (à Trois-Rivières). Ce serait l'une des raisons qui engendrerait la non-absorption de l'hydrogène, car il est connu que les matériaux peuvent se dégrader avec le temps. Ce point reste à confirmer et fait partie des perspectives d'étude. En effet, si un vieillissement des échantillons existe, il sera crucial de le comprendre et de le maîtriser avant tout développement (et donc application).

En ce qui concerne les matériaux synthétisés par four à arc électrique, les résultats sont plus encourageants. Lorsque 4 %m. d'hafnium est ajouté, la première hydrogénation n'est pas améliorée. Les résultats sont semblables à ceux obtenus pour le matériau FeTi pur. En revanche, à partir de 8 %m. d'hafnium, le matériau absorbe l'hydrogène. De manière générale, plus le taux d'hafnium ajouté augmente, plus la cinétique d'absorption et la capacité augmentent. Pour x = 8, la capacité massique atteint 1,35 % en 10 heures. Lorsque x = 12, la cinétique devient beaucoup plus rapide et la capacité augmente légèrement pour atteindre 1,40 % en seulement 3 heures. Le résultat pour x = 16 est encore plus marquée par la cinétique très rapide : le matériau atteint sa capacité maximale de 1,5 % en seulement 1 heure. En résumé,

l'ajout d'hafnium en proportion supérieure à 8% massique améliore la première hydrogénation de FeTi.

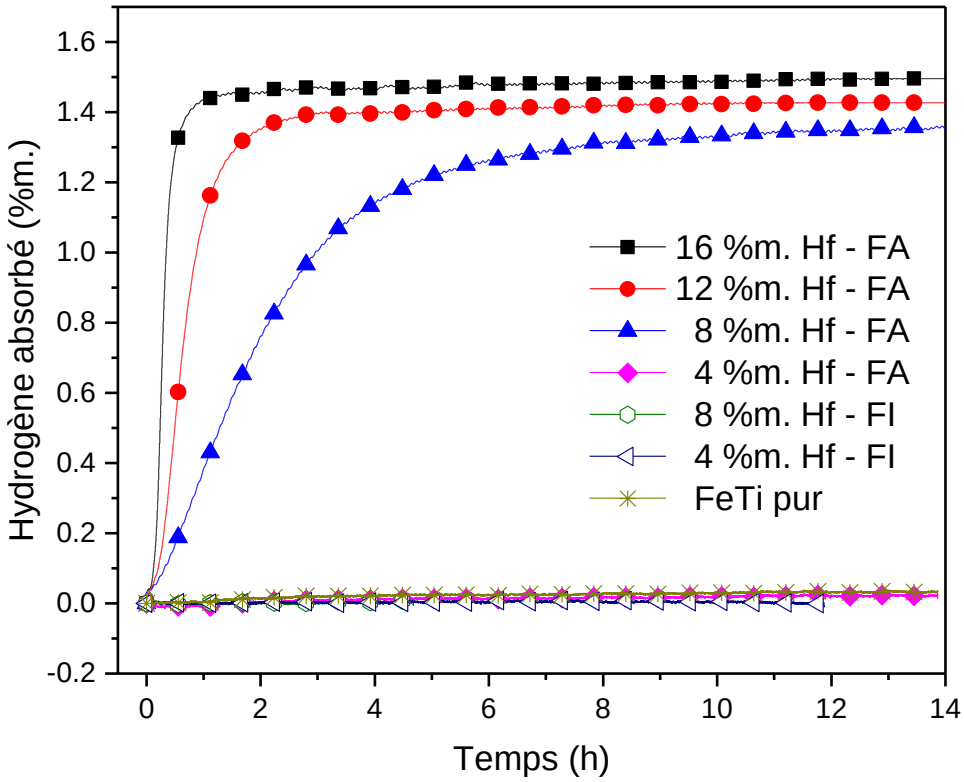


Figure 39 : Courbes de première hydrogénation des différents échantillons synthétisés par four à arc (FA) et four à induction (FI).

Une des hypothèses de cette amélioration serait la présence de la phase secondaire riche en hafnium. Cette nouvelle phase pourrait être une passerelle pour l'hydrogène permettant une diffusion plus rapide dans la matrice FeTi. Cette phase secondaire formerait également un hydrure métallique stable. Cette hypothèse sera discutée un peu plus loin dans le chapitre. La microstructure du matériau synthétisée peut également nous donner des informations permettant de comprendre l'amélioration de la première hydrogénation. Pour x = 12 et 16, il a été mis en évidence la présence de précipités de Ti alors que pour x = 4, ils sont inexistants. Cette observation pourrait être à l'origine ou contribuer à l'amélioration de l'étape d'activation. Le titane est bien connu pour être un élément chimique capable de former facilement l'hydrure stable TiH_2. Il est donc évident que la microstructure va jouer un rôle important dans les performances du matériau. Une synergie entre la phase riche en Hf et les précipités de Ti peut, peut-être avoir lieu.

4.2.5 Propriétés de sorption d'hydrogène

Les courbes de Pression-Composition-Isothermes (PCT) ont été obtenues à partir du même appareillage. La température a été fixée à 25°C et la pression d'hydrogène va de 5 à 3500 kPa par pas de 100 kPa. Seuls les matériaux dopés avec 8, 12 et 16 %m. d'hafnium, synthétisés

par four à arc électrique, ont été caractérisés, puisqu'avec 4 %m, le matériau n'absorbait pas l'hydrogène. De même, les matériaux synthétisés par four à induction n'ont pas fait l'objet de cette étude. Avant d'établir les courbes PCT, les matériaux ont été préalablement soumis à 20 bar d'hydrogène (activation), à température ambiante, puis désorbés sous vide dynamique pendant environ 2 heures. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 40, indiquant la pression d'hydrogène en fonction du pourcentage d'hydrogène absorbé (capacité).

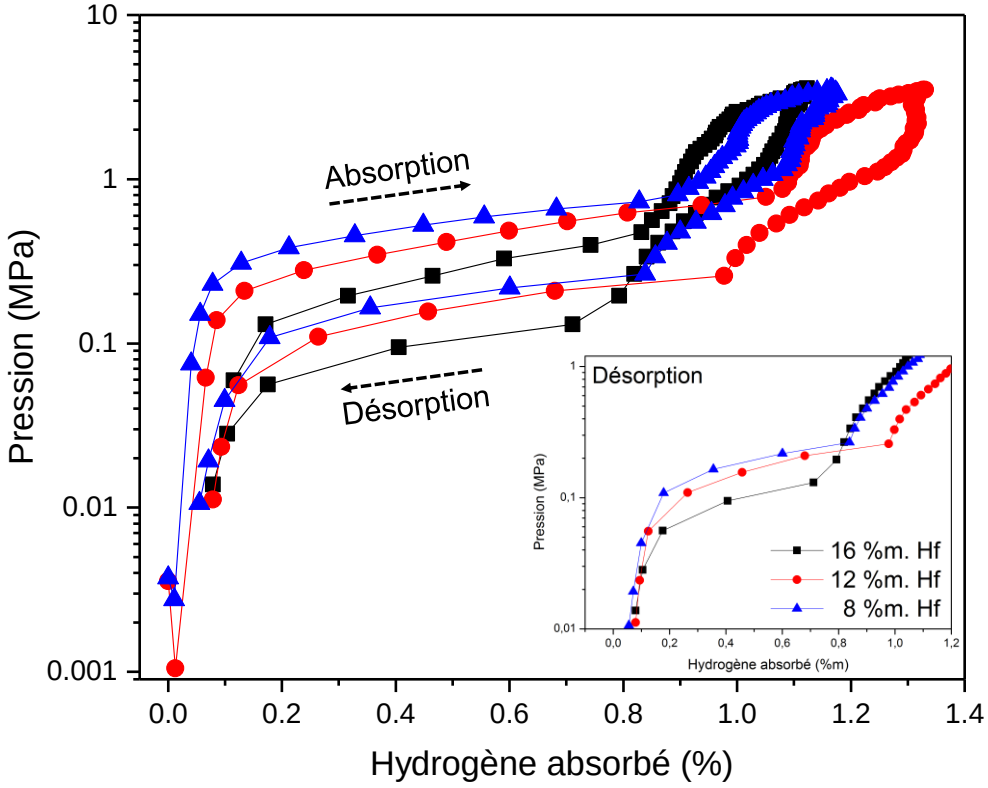


Figure 40 : Courbes de Pression-Composition-isothermes des composés FeTi dopé avec 8, 12 et 16 %m. d'Hf, synthétisés par four à arc : ΔP = 100 kPa, T° = 21°C, Tps éq. = 300 s.

Dans l'ensemble, les trois matériaux présentent la même allure de courbe PCT. À mesure que la capacité d'hydrogène s'élève, une région stable (plateau d'absorption) est atteinte où la pression est presque indépendante de la capacité, et donc de la composition du matériau. Il en est de même lors de la désorption. L'hydrure formé devient plus stable thermodynamiquement lorsque la proportion d'hafnium est plus élevée. Les courbes PCT des trois matériaux montrent un unique plateau d'absorption, correspondant au monohydrure FeTiH. En outre, plus la concentration en Hf augmente, plus les plateaux absorption-désorption sont à plus basse pression. Cet effet a déjà été observé lorsque le titane est remplacé par du zirconium. L'instabilité (*i.e.* hors équilibre) du système engendrerait la formation d'une pente à la place du plateau d'équilibre. Plus la proportion de dopant augmente, plus le matériau est loin de son équilibre. Les matériaux possèdent une capacité réversible semblable (1,1 à 1,3 %). Les capacités obtenues lors de l'activation et lors du cycle PCT sont présentées dans le Tableau 15.

De part ces résultats, il en résulte que seul le monohydrure « FeTiH » est formé au détriment du dihydrure « $FeTiH_2$ ». Les phases secondaires auraient possiblement absorbé l'hydrogène restant, formant ainsi un ou des hydrures plus stables. Afin d'étudier ce phénomène, des essais de cyclage ont été menés sur le matériau FeTi + 12 %m. Hf.

Tableau 15 : Capacité des matériaux FeTi + x %m. Hf avec x = 8, 12 et 16.

Pourcentage	**8 %m. Hf**	**12 %m. Hf**	**16 %m. Hf**
Activation (%)	1,36	1,43	1,50
PCT (%)	1,17	1,30	1,12
Perte de %H	14	9	25

4.3 Effet du cyclage

Une étude de cyclage a été effectuée sur le matériau dopé avec 12 %m. d'hafnium. Six cycles, incluant l'étape d'activation, ont été réalisés. Les absorptions ont été effectués, sous 20 bar d'hydrogène et à température ambiante (25°C). Chaque absorption a été suivie d'une désorption sous vide dynamique pendant au moins 3 heures, à température ambiante. Le matériau a été préalablement « activé » dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont présentés à la Figure 41.

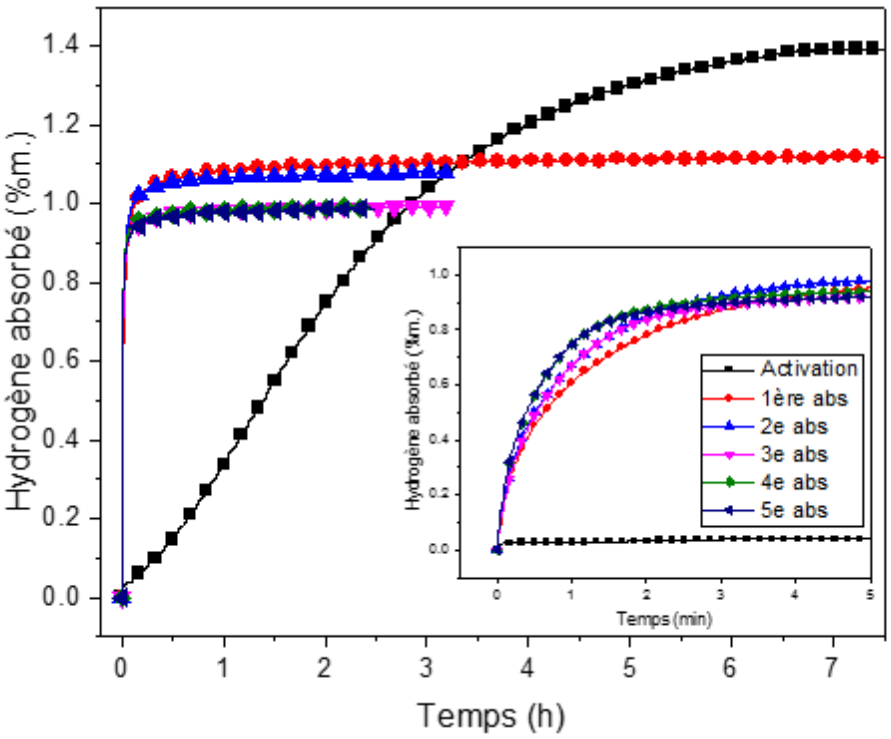


Figure 41 : Effet du cyclage sur le composé FeTi + 12 %m. d'hafnium, à température ambiante, sous 20 bar d'H_2.

Les observations sont multiples. Premièrement, il est facilement remarquable qu'une fois le matériau « activé », la cinétique d'absorption est extrêmement rapide : en moins de cinq minutes, le matériau absorbe l'hydrogène. Il apparaît que la cinétique est sensiblement améliorée entre le premier et deuxième cycle, puis entre le troisième et quatrième cycle, mais qu'au-delà les cinétiques sont très semblables. Deuxièmement, en termes de capacité maximale, les résultats montrent globalement qu'après l'étape d'activation, le matériau présente des capacités d'absorption d'hydrogène en légère baisse. Dès le premier cycle, il y a une perte de 0,27 %m.H. Au troisième cycle la capacité chute encore, mais tend à rester stable après quatre ou cinq cycles. Il est intéressant de remarquer que bien que le deuxième et troisième cycle ait la même cinétique, leur capacité diffère légèrement (0,08 %).

La similitude de comportement entre cinétique et capacité maximale nous incite à penser que le matériau doit être considéré comme totalement activé et réversible au-delà de 3 cycles.

Suite à ces observations, il est clair que le monohydrure est formé de façon réversible, même après plusieurs cycles. Une des hypothèses concernant la perte de capacité serait la stabilité de l'hydrure formé par les phases secondaires. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait possible d'effectuer des analyses de diffraction synchrotrons *in-situ* pour observer l'absorption et désorption du matériau. Ces analyses permettraient également d'étudier la structure cristalline de(s) phase(s) secondaire(s).

Ces expériences ont été effectuées au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (Saskatoon – Saskatchewan, Canada ; la longueur d'onde utilisée est de 0,6888 Å.) sur les échantillons FeTi dopé avec 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium, synthétisés par four à arc. Dans un premier temps, ils ont été réduits finement en poudre puis soumis au rayonnement du synchrotron. Ces derniers ont été préalablement placés sous vide puis soumis à une pression de 20 bar d'hydrogène, entre 6 et 10h.

La Figure 42 regroupe les clichés de diffraction du composé *as-cast* FeTi + x %m. Hf avec x = 4, 8, 12 et 16. Il est à noter que le contraste des clichés a été accentué et un zoom a été effectué pour 8 %m d'Hf, afin de mieux distinguer les anneaux de diffraction de(s) phase(s) secondaire(s).

Les quatre clichés de diffraction s'avèrent être très similaires. En effet, les anneaux de diffraction de la phase FeTi sont omniprésents. De plus, l'intensité des signaux de diffraction de(s) phase(s) secondaire(s) est faible comparée à celle du FeTi. De ce fait, il n'est pas possible de réaliser une étude précise et détaillée de la structure cristalline de ces phases secondaires. Ces résultats confirment ceux obtenus par diffraction X au laboratoire : le composé brut (*as-cast*) cristallise dans un système cubique centré de type CsCl et les phases secondaires sont peu observables quel que soit le pourcentage d'hafnium.

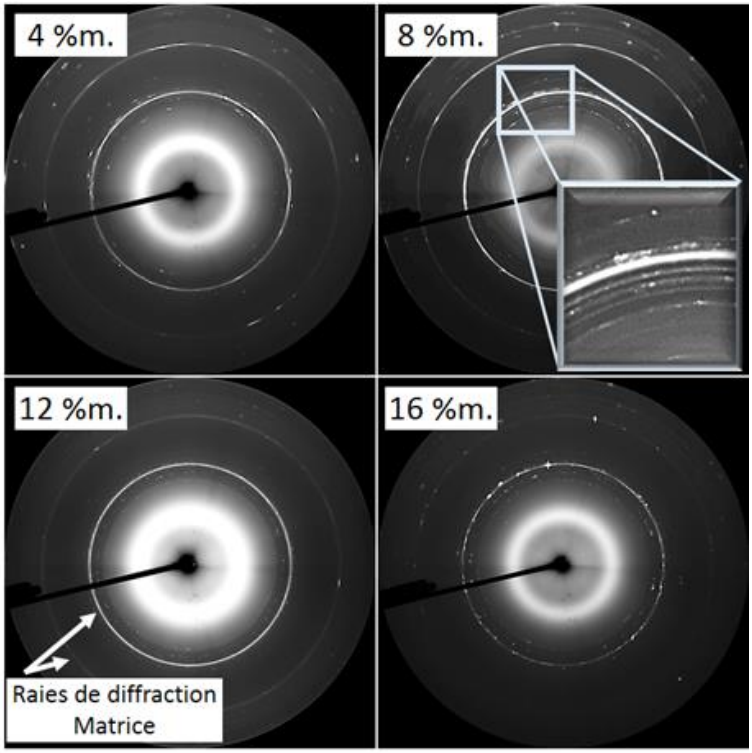


Figure 42 : Clichés de diffraction sur poudre par synchrotron du composé FeTi dopé avec 4, 8, 12 et 16 %m. d'hafnium.

Suite à ces analyses, des expériences *in-situ* ont été effectuées pour suivre l'évolution de la structure des matériaux. Elles ont été réalisées sur le composé FeTi dopé avec 16 %m. d'hafnium. Les résultats sont présentés sur la Figure 43.

Les clichés de diffraction ne présentent aucun changement au cours de l'augmentation de la pression d'hydrogène, même après 10h sous 20 bar. Ceci prouve que le matériau n'a pas absorbé l'hydrogène durant l'expérience. Ainsi il n'y a eu aucune transition structurale du matériau. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus au laboratoire de l'IRH. En effet, dans la section précédente, les résultats ont montré qu'avec seulement 8 %m. d'hafnium, le composé FeTi peut absorber l'hydrogène, sous 20 bar d'H_2 à température ambiante, en moins de 10h. Dans le cas du composé avec 16 %m. d'hafnium, le matériau nécessitait seulement 2h pour atteindre sa capacité maximale. Deux hypothèses pourraient être à l'origine de ce dysfonctionnement. La première est l'oxydation du matériau ; elle jouerait fortement un rôle dans la non-absorption de l'hydrogène. En effet, les matériaux ont été préalablement réduits finement en poudre à l'IRH, puis mis en capillaire de diamètre 1 mm. Durant le transport et la préparation de l'échantillon, une couche de passivation aurait pu se former à la surface des particules. Il est connu que plus la taille des particules est faible, plus la surface spécifique est grande, et donc plus le matériau est sensible à l'oxydation. A partir de cette hypothèse, une étude sur la taille des particules a été mise en place et est présentée dans le chapitre suivant. Ceci confirmerait également les essais sur les matériaux élaborés au four à induction (qui n'absorbe pas l'hydrogène un an après leurs synthèses). Ainsi l'étude de vieillissement est primordiale pour envisager le développement de ces matériaux

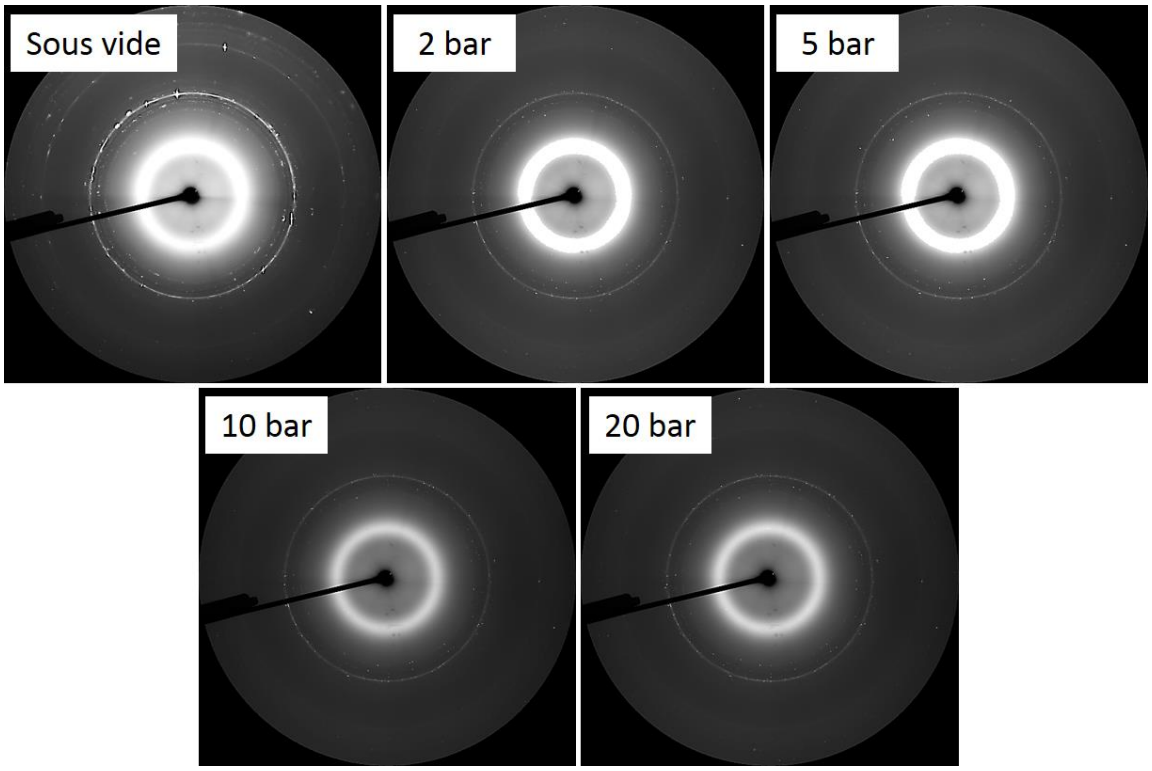


Figure 43 : Clichés de diffraction sur poudre par synchrotron du composé FeTi + 16 %m. d'Hf, *as-cast* sous vide et sous 2, 5, 10 et 20 bar d'H_2 à température ambiante

4.4 Bilan : four à induction *vs.* four à arc électrique

Dans cette étude, nous avons effectué deux types de synthèse en utilisant soit un four à induction, soit un four à arc électrique. Les données obtenues ont clairement démontré que, pour la même composition chimique, les deux voies de synthèses donnent des alliages qui ont des propriétés différentes, que ce soit d'un point de vue microstructurale ou d'hydrogénation.

La section 0 montre que la microstructure des matériaux est différente selon la méthode de synthèse. La Figure 44 permet de comparer les clichés BSE obtenus pour x = 8, par les deux voies d'élaboration. En première approximation, les clichés semblent être assez similaires. En effet, deux phases distinctes sont observées : en foncée, celle correspondant à la phase FeTi, et en claire celle correspondant à la phase secondaire dendritique. La répartition de cette phase secondaire est plutôt homogène pour les deux voies de synthèse. Les phases secondaires sont plus fines (*i.e.* plus petites) dans les matériaux issus du four à arc par rapport à ceux du four à induction. Les compositions chimiques de chaque phase sont également similaires dans les deux cas; la matrice est composée majoritairement de fer et de titane avec une faible proportion d'hafnium et la phase secondaire possède un taux d'hafnium plus élevé que dans la matrice et est riche en fer (≈ 57 %at.) et appauvri en titane (≈ 40 %at.). Une autre différence est la présence de précipités de titane lorsque le four à arc électrique est utilisé.

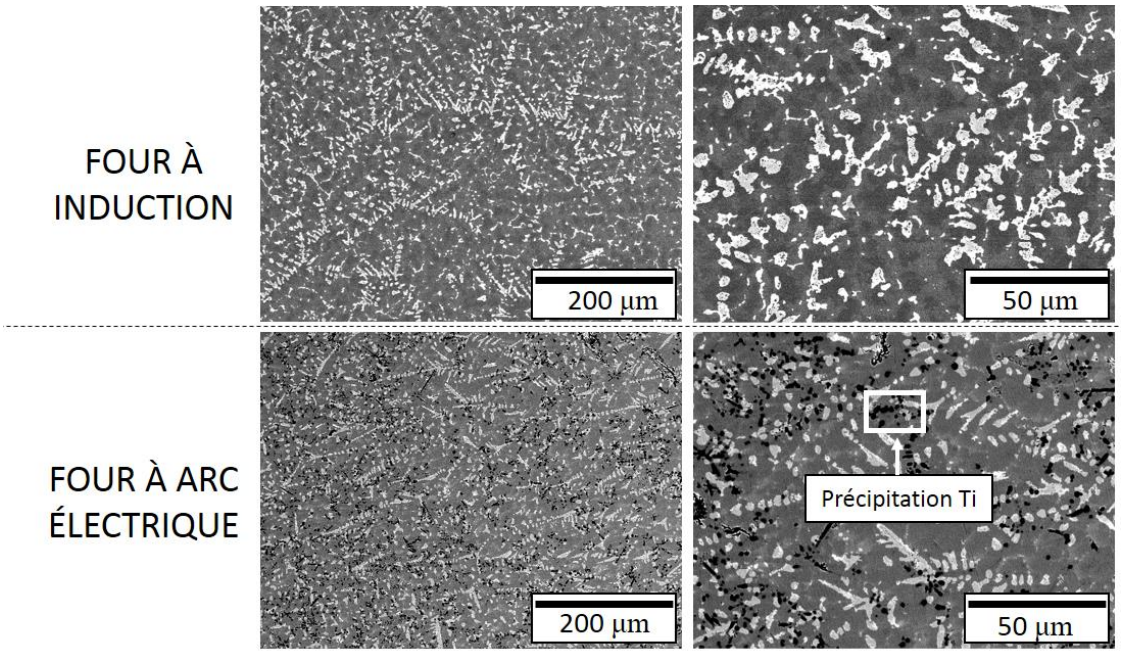


Figure 44 : Microstructure du matériau dopé avec 8 %m. d'hafnium, synthétisé par four à induction et par four à arc électrique.

Le Tableau 16 récapitule les similitudes et différences des compositions atomiques de chaque phase, dans le cas des deux voies de synthèse. Les matériaux, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, présentent une phase matricielle FeTi. Cependant, dans le cas du four à arc, nous constatons une légère élévation (jusqu'à 2 %at.) du pourcentage d'hafnium comparée au four à induction (maximum 1%at.). Sachant que la solubilité de l'hafnium dans le fer est d'environ 0,5 % (cf. annexe), les matériaux issus du four à arc s'éloignent plus de l'équilibre que ceux issus du four à induction. Par ailleurs, la présence des précipités de titane, avec un taux de fer allant jusqu'à 5 %at. (solubilité du fer dans le titane = 0,04%), peut également montrer cet état hors-équilibre dans le cas du four à arc.

Tableau 16 : Similitudes et différences des compositions atomiques de chaque phase dans le cas des deux voies de synthèse.

Similitudes et différences	Four à arc électrique	Four à induction
Matrice FeTi	1,5 à 2,1 %at. Hf	0,5 à 1,0 %at. Hf
Phase dendritique	Riche en Fe et Hf	Riche en Fe et Hf
Phase intergranulaire	Riche en Ti et Hf	Riche en Ti et Hf

Ainsi, en mettant en parallèle les microstructures et les courbes de première hydrogénation, il est clair que l'absorption de FeTi dopé est due non seulement à la présence d'une phase secondaire riche en hafnium, mais aussi à la dispersion de cette phase dans la matrice ainsi qu'à la présence des précipités de titane. Des études antérieurs ont également

mis en évidence l'importance d'avoir un excès de titane pour améliorer l'étape d'activation [74]. La Figure 39 dans la 4.2.4 confirme cette analyse. Le four à arc présente de meilleurs résultats en termes d'amélioration de la première hydrogénation du composé FeTi dopé. En effet, en ajoutant un minimum de 8 %m. d'hafnium, l'absorption est maximale après 1 à 7 heures sous pression d'hydrogène (20 bar), à température ambiante. La cinétique d'absorption a été drastiquement améliorée comparé au matériau non dopé FeTi. Les capacités massiques atteignent une valeur maximale de 1,5 %H.

4.5 Comparaison des dopants : Zr *vs.* Hf

Pour clore ce chapitre, nous allons comparer les effets des deux éléments chimiques : zirconium et hafnium sur les propriétés microstructurales et d'activation du matériau FeTi. De nombreuses recherches citées précédemment ont montré que l'ajout de zirconium comme dopant dans le composé FeTi améliorait drastiquement la première étape d'hydrogénation. Avec cet ajout, cette étape ne nécessite plus aucun traitement thermique, ni de forte pression d'hydrogène. Nous allons comparer nos résultats avec ceux de Gosselin *et al.* [73].L'insertion du zirconium et de l'hafnium montre que ces deux éléments peuvent s'insérer et/ou substituer soit le fer soit le titane dans la structure. Les microstructures des deux matériaux dopés sont comparées en Figure 45. Les résultats obtenus pour le zirconium proviennent d'analyses EDS et non WDS, que l'on retrouve pour les résultats avec l'hafnium, d'où la plus faible résolution des cartographies. Néanmoins, nous observons la présence de deux phases : (1) une phase secondaire plus riche en hafnium et (2) la matrice (de type FeTi). Le Tableau 17 regroupe les compositions atomiques de la matrice et de la phase secondaire pour les deux matériaux dopés. Dans les deux cas, la matrice se compose essentiellement de fer et de titane et d'un faible taux de dopant (moins de 1 %at.). Dans cette phase, le dopant semblerait s'insérer dans la structure même du matériau FeTi, pour former une solution solide de substitution. Cependant, des analyses ont montré la possibilité d'une solution solide d'insertion. Ces résultats (rapport interne) restent à être confirmés.

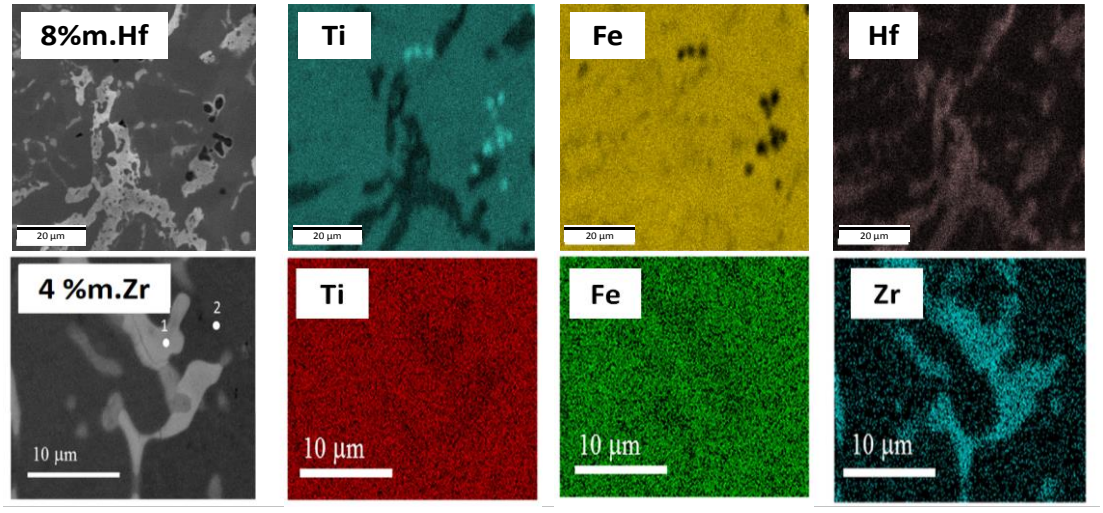


Figure 45 : Clichés BSE et cartographies du composé FeTi dopé avec 8 %m. d'hafnium et 4 %m. de zirconium, synthétisé par four à arc.

A contrario, la phase secondaire présente un pourcentage de dopant plus élevé, accompagné d'excès en fer et de déficit en titane comparé à la matrice. L'hafnium remplacerait le titane dans la matrice. Cependant, nous observons que le pourcentage de zirconium est bien plus important dans la phase secondaire que celui de l'hafnium. Cette constatation implique alors que les quantités de phases secondaires sont différentes dans les deux cas (Hf et Zr), afin d'assurer la conservation de la matière dans les matériaux. Néanmoins, il a été également constaté, dans le cas de l'hafnium, des zones où le taux d'hafnium était bien plus élevé. Ceci confirme l'inhomogénéité des phases secondaires. Dans le cas de l'utilisation du zirconium, aucun précipité de titane n'est observable sur nos micrographies, mais ils sont toutefois présents en faible quantité. Dans le cas du zirconium, des analyses EXAFS ont été faites, pour étudier la structure de la phase secondaire et il a été conclu que cette dernière aurait une structure de type $MgZn_2$ (phase de Laves).

Tableau 17 : Pourcentage atomique des éléments Fe, Ti et Hf/Zr*, pris sur des points spécifiques.

Matrice	Ti	Fe	Dopant
8 %m. Hf	48,6	49,9	1,4
4 %m. Zr	50,1	49,1	0,9
Phase intergranulaire			
8 %m. Hf	40,0	53,9	6,1
4 %m. Zr	39,5	47,8	12,7
Phase dendritique			
8 %m. Hf	53,4	39,6	7,0
4 %m. Zr	50,3	39,4	10,3

* C. Gosselin et al 2017 J. Phys. D: Appl. Phys. 50 375303

Quant aux propriétés d'hydrogénation, l'hafnium possède les mêmes avantages que le zirconium. Le matériau nécessite seulement 8 %m. d'hafnium pour être activé, ce qui est l'équivalent molaire de 4 %m. de zirconium (valeur minimale pour l'activation). L'étape d'activation se déroule en quelques heures à peine, et ce, à température ambiante et sous faible pression d'hydrogène (20 bar), sans aucun temps d'incubation. La capacité décroît, mais tenant compte de la moyenne reproductibilité des expériences, des incertitudes humaines (broyage manuel, pesée des éléments), nous pouvons considérer qu'il y a peu de différences entre le zirconium et l'hafnium.

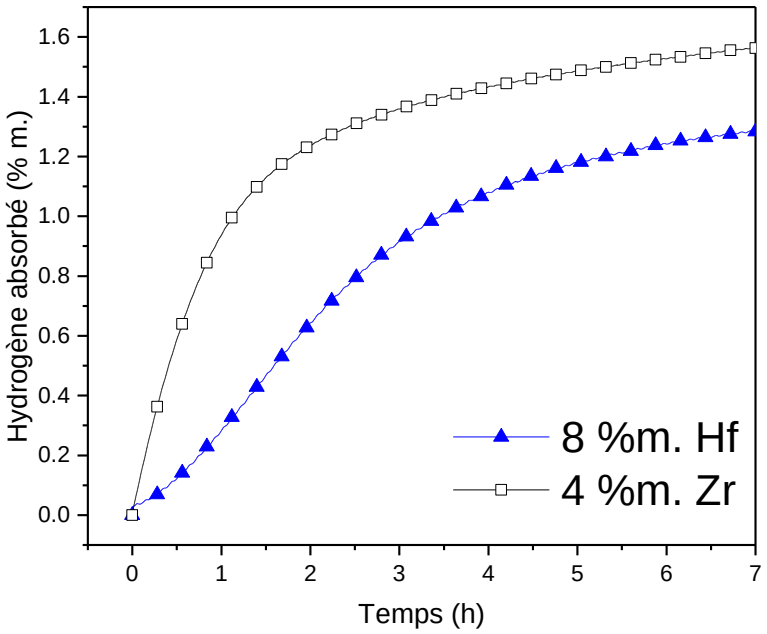


Figure 46 : Première courbe d'hydrogénation (activation) de FeTi dopé avec 8 %m. d'Hf et 4 %m. de Zr , sous 20 bar d'H_2, à température ambiante.

4.6 **Conclusion**

L'élaboration du composé FeTi dopé avec de l'hafnium a été menée par deux voies de synthèse conventionnelles : le four à induction et le four à arc électrique. La structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation ont pu ainsi être étudiées. Les résultats par diffraction des rayons X ont montré la présence d'une phase majoritaire, correspondant à la matrice (*ca.* FeTi), de structure cubique centrée type CsCl. Cette phase correspond au composé FeTi pur. Une légère augmentation du paramètre de maille induite par l'insertion de l'hafnium est notifiée. Les diffractogrammes ont également révélé l'existence d'une phase secondaire, en moindre quantité (*i.e.* < 10%). La microstructure des matériaux varie peu entre les deux voies de synthèse. Des changements plus prononcés auraient pu être observés en jouant sur la vitesse de refroidissement du matériau élaboré au four à induction. La différence entre les deux voies de synthèse semble reposer sur l'existence de précipité de titane au sein du matériau et d'une taille plus petite de la phase dendritique dans le cas de l'alliage synthétisé par four à arc. La composition chimique de la matrice et de la phase secondaire de type dendritique est semblable pour les deux méthodes de synthèse. La matrice est composée majoritairement de fer et de titane en proportion stœchiométrique, avec un léger taux d'hafnium, quelle que soit la quantité d'hafnium ajoutée. Quant à la phase dendritique, l'hafnium est présent en plus grande quantité selon le pourcentage ajouté, et un excès en fer et déficit en titane ont été révélés. Cependant, la microsonde de Castaing a mis en évidence la présence d'une seconde phase secondaire pour les matériaux élaborés au four à induction. Cette phase présente un taux de titane plus élevé et un déficit en fer.

L'étude des cinétiques de la première absorption a mis en lumière un comportement bien différent pour les deux voies de synthèses. Contrairement aux matériaux élaborés au four à induction, ceux synthétisés au four à arc ont montré une aptitude à s'activer sous une pression d'hydrogène modérée et à température ambiante. Aucun *pré* ou *post*-traitement thermique n'est requis. Pour les alliages fabriqués avec le four à arc, l'ajout d'hafnium augmente drastiquement la cinétique d'absorption. Seulement 8 %m. de cet élément est nécessaire pour activer le matériau FeTi (à température ambiante et pression modérée). Par ailleurs, la cinétique d'absorption devient de plus en plus rapide lorsque le taux d'hafnium augmente. En ajoutant cet élément, la microstructure du matériau change et présente des petits « amas » de phase secondaire ainsi que l'existence de précipité de titane. Ces deux caractéristiques faciliteraient ainsi la première hydrogénation du composé FeTi. Cependant, tenant compte de la littérature, il est fort probable que les échantillons, synthétisés au four à induction, auraient dû absorber l'hydrogène aisément grâce à la présence de la phase secondaire riche en hafnium. Les résultats obtenus pourraient donc principalement être causés par une oxydation des matériaux. Afin d'établir une réelle comparaison entre les deux voies de synthèse, il faudrait refaire les matériaux par four à induction et les analyser aussitôt. Ce phénomène de vieillissement semble crucial.

Les propriétés de sorption du matériau synthétisé par four à arc sont similaires quel que soit le pourcentage d'hafnium ajouté. Le plateau d'absorption diminue lorsque le taux d'hafnium augmente, ce qui laisse penser à une meilleure stabilité de la phase hydrure de FeTi (en fonction des paramètres de maille). La capacité réversible d'hydrogène avoisine 1 %m. La chute de capacité observée lors du cyclage est probablement due à l'hydrogénation de la phase secondaire, qui forme une phase hydrure beaucoup plus stable. Les analyses *in-situ* par synchrotron n'ont pas pu mettre en évidence ni le changement de structure cristalline du matériau ni même la stabilité de l'hydrure de la phase secondaire.

Enfin, à la lueur des données, l'hafnium est un élément prometteur pour l'amélioration de la première hydrogénation du FeTi. Les résultats obtenus ont confirmé les données avec le zirconium : il faut un minimum de 8 %m. d'hafnium (4 %m. de zirconium), autrement dit environ 2,2 %at. de dopant, pour activer le matériau FeTi dans des conditions d'opérations standards.

4.7 Références

44. Jain, P., *et al.*, *Effect of Zr, Ni and Zr_7Ni_{10} alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy.* International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(47): p. 16921-16927.
47. Jang, T.H., *et al.*, *Effect of substitution of titanium by zirconium in TiFe on hydrogenation properties.* Journal of the Less Common Metals, 1986. **119**(2): p. 237-246.
48. Nagai, H., *et al.*, *Hydrogen Storage Characteristics of FeTi Containing Zirconium.* Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. **29**(6): p. 494-501.
49. Nishimiya, N., *et al.*, *Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi.* Journal of Alloys and Compounds, 2000. **313**(1): p. 53-58.
51. Lv, P., *et al.*, *Hydrogenation improvement of TiFe by adding $ZrMn_2$.* Energy, 2017. **138**: p. 375-382.
58. Bibienne, T., *et al.*, *Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti–12V–36Cr alloy doped with Zr7Ni10.* Journal of Alloys and Compounds, 2014. **607**: p. 251-257.
59. Bibienne, T., *et al.*, *Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr7Ni10.* Journal of Alloys and Compounds, 2015. **620**: p. 101-108.
70. Jain, P., *et al.*, *Hydrogenation properties of TiFe with Zr_7Ni_{10} alloy as additive.* Journal of Alloys and Compounds, 2015. **636**: p. 375-380.
71. Lv, P., *et al.*, *Hydrogen storage properties of Ti0.95FeZr0.05, TiFe0.95Zr0.05 and TiFeZr0.05 alloys.* International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(47): p. 22128-22133.
72. Bibienne, T., *et al.*, *Synthesis and hydrogen sorption properties of $TiV_{2-x}Mn_x$ BCC alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 2015. **624**: p. 247-250.
73. Gosselin, C., *et al.*, *Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium.* Materials, 2015. **8**(11): p. 7864-7872.
74. Mizuno, T., *et al.*, *Titanium concentration in FeTix ($1 \leqslant x \leqslant 2$) alloys and its effect on hydrogen storage properties.* Journal of the Less Common Metals, 1982. **84**: p. 237-244.

CHAPITRE 5

EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES PROPRIÉTÉS D'ACTIVATION

5.1 Introduction

À partir des résultats obtenus pour les propriétés de cyclage du matériau FeTi dopé, nous avons constaté une diminution de la capacité après la première hydrogénation. Cependant, la capacité du matériau reste ensuite constante tout au long des cycles suivants, ce qui laisse penser que l'hydrure de la phase secondaire est trop stable dans les conditions standards et qu'il ne désorbe pas. Des analyses par rayonnement synchrotron ont alors été effectuées, mais les résultats n'ont pas été très concluants. La raison principale serait due à un problème de taille de particules. De ce fait, nous avons étudié l'effet de la taille des particules sur les propriétés d'activation du composé FeTi dopé. Cette étude est présentée dans ce chapitre.

5.2 Partie expérimentale

5.2.1 Synthèse du matériau

Le composé FeTi dopé a été synthétisé à l'aide du four à arc électrique. Tous les éléments chimiques ont été fondus en une seule fois (*single-melt*), et suivi de trois fusions pour s'assurer de l'homogénéité dans le matériau. Dans cette étude, 16 %m. d'hafnium a été ajouté au composé FeTi. Une fois synthétisé, le matériau a été ensuite réduit en poudre par broyage manuel, à l'aide d'un mortier en acier. Deux ouvertures de tamis ont été utilisées : 500 µm et 1000 µm, pour avoir trois familles de tailles de particules (TP):

- TP ≤ 0,5 mm
- 0,5 < TP ≤ 1 mm
- TP > 1 mm

Toujours en boîte à gants, environ 1g de poudre de chaque groupe a été pesé puis placé dans le porte échantillon, qui sera ensuite installé sur l'appareillage de mesure de sorption d'hydrogène. La procédure d'hydrogénation est la même que celle détaillée dans le Chapitre 2.

5.2.2 Caractérisation des matériaux

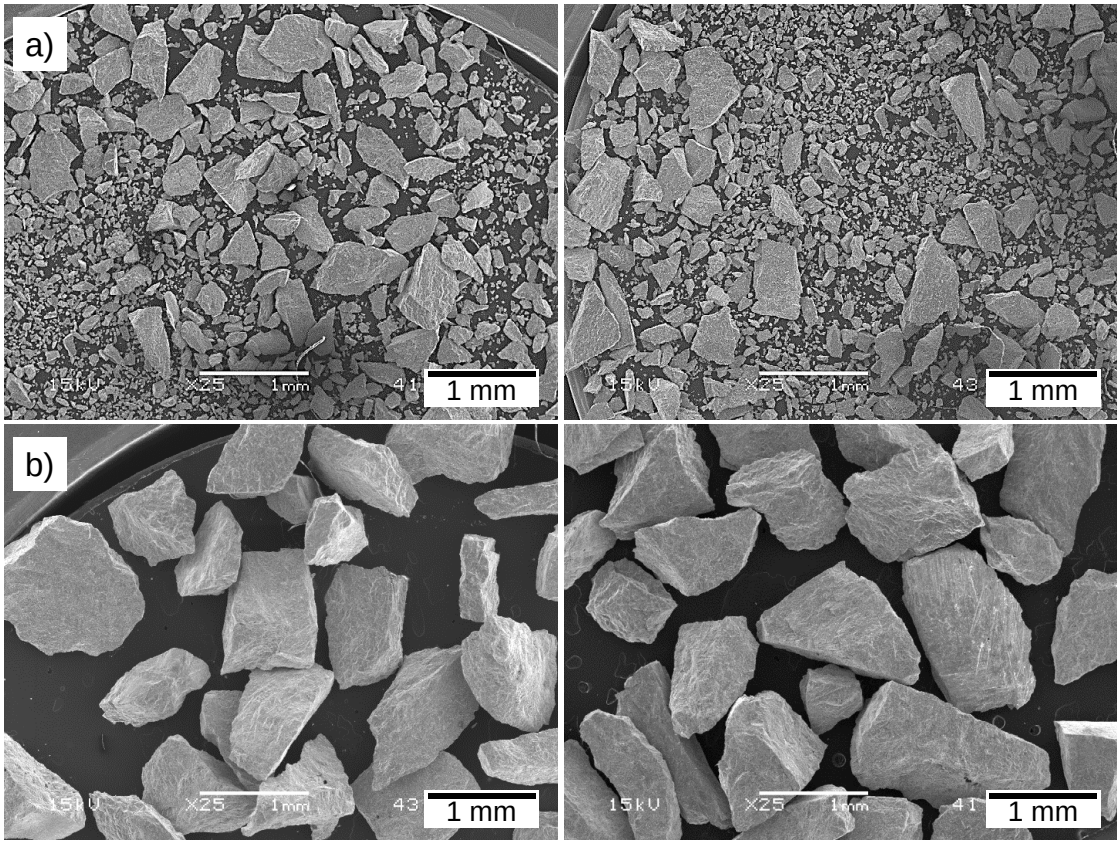
Dans cette étude, deux méthodes de caractérisation ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage et un appareil de type Sievert. Le précédent chapitre a montré que ces

deux techniques peuvent permettre d'étudier la morphologie de l'échantillon et ses propriétés d'hydrogénation respectivement. L'analyse de la structure cristalline par diffraction X ne peut être effectuée en raison de la taille des particules, puisqu'une surface plane (fine poudre) est nécessaire pour cette méthode.

5.3 Résultats obtenus

5.3.1 Analyse morphologique

Les clichés MEB des trois groupes : a) TP ≤ 0,5 mm, b) 0,5 < TP ≤ 1 mm et c) TP < 1 mm, sont présentés dans la Figure 47. Les clichés ont été obtenus avec le même grossissement afin d'être facilement comparables. Les particules ont une forme irrégulière, allant de parallélépipédique à triangulaire. Ces clichés montrent bien que le broyage est manuel et court : les particules possèdent des arêtes anguleuses, quelle que soit leur taille. Cette morphologie est similaire à celle observée par Kamble *et al.* [75]. Dans le cas (a) des particules de petites tailles (≤ 0,5 mm), la distribution des tailles de particules semble beaucoup plus étendue. Les tailles de particules varient d'environ 5 µm à 0,9 mm. Dans le cas des particules moyennes à grosses ((b) et (c)), la distribution des tailles semble être plus uniforme.



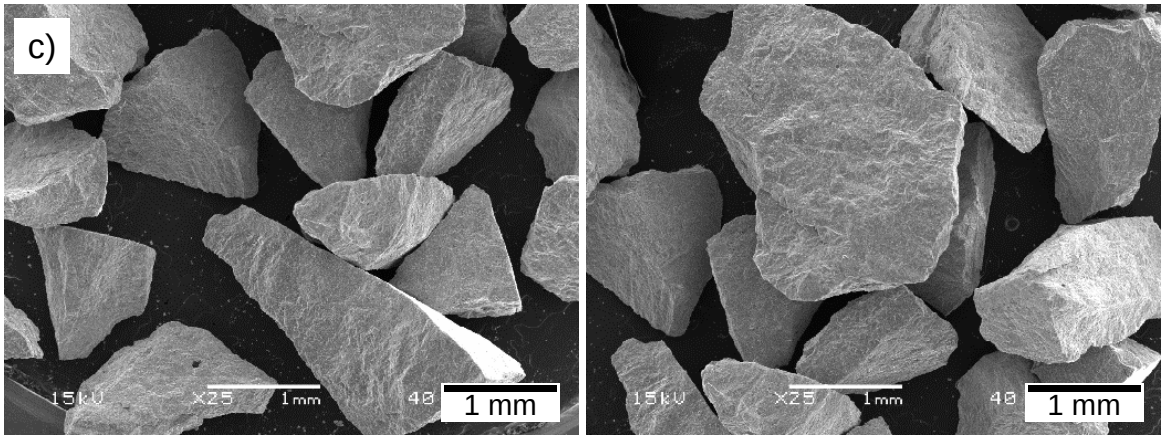


Figure 47 : Clichés MEB (SE) du composé broyé finement FeTi + 16 %m. Hf, pour a) TP ≤ 0,5 mm, b) 0,5 < TP ≤ 1 mm et c) TP > 1 mm.

5.3.2 Propriétés d'activation du matériau

Suite à l'analyse morphologique, des tests d'absorption d'hydrogène du matériau ont été effectués. Avant chaque essai, le système volumétrique est purgé trois fois pour éliminer toute trace d'oxygène, il en est de même pour le porte échantillon. Ensuite, le matériau est placé sous vide pendant une heure puis soumis à une pression de 20 bar de dihydrogène, à température ambiante. La Figure 48 regroupe les premières courbes d'absorption d'hydrogène pour les trois groupes de taille de particules (TP).

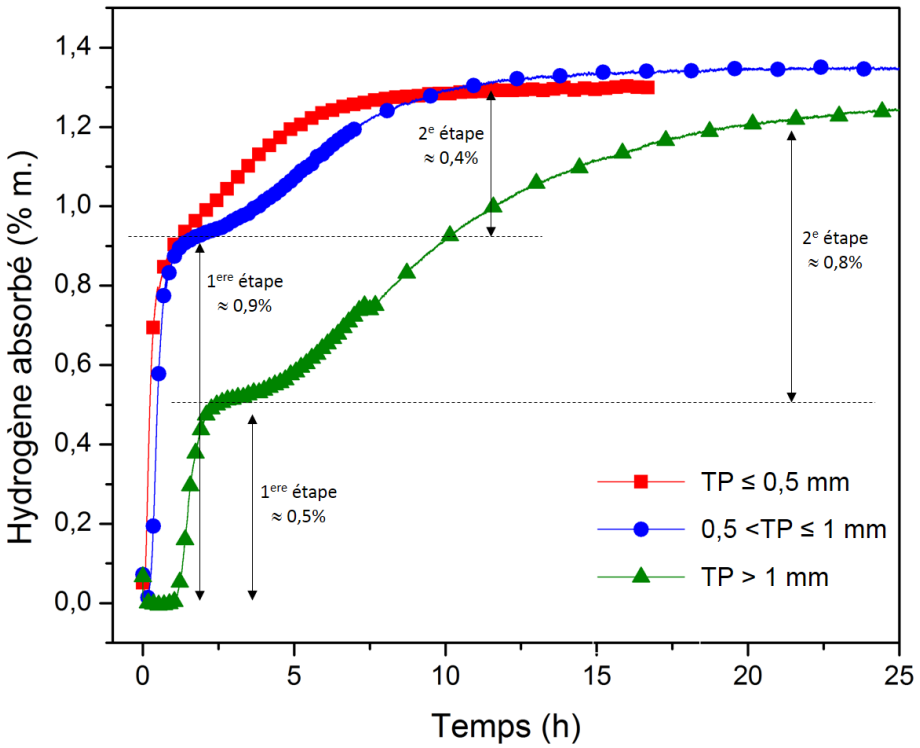


Figure 48 : Cinétique de la première absorption d'hydrogène du matériau FeTi + 16 %m. d'Hf dont la taille des particules (TP) est : a) TP ≤ 0,5 mm, b) 0,5 < TP ≤ 1 mm et c) TP < 1 mm, à température ambiante, sous une pression de 20 bar d'H_2.

Les trois courbes d'activation présentent la même allure. La Figure 48 met en évidence la présence de deux étapes d'absorption de l'hydrogène indépendamment de la granulométrie. Nous pouvons constater que la première étape est très rapide, contrairement à la deuxième étape (cinétique plus lente). Par ailleurs, le pourcentage d'hydrogène absorbé diffère dans les deux mécanismes. Le Tableau 18 regroupe les capacités d'hydrogène atteintes selon la taille des particules (TP) et selon l'étape d'absorption. Bien que l'étape d'activation soit associé à différentes étapes d'absorption, la capacité maximale (environ 1,3 %) est la même pour les trois granulométries.

Tableau 18 : Capacité d'hydrogène approximative (%m.) des trois types de TP, selon l'étape d'absorption.

	≤ 0,5 mm	**0,5 < TP ≤ 1 mm**	**TP > 1 mm**
1ère étape d'absorption	0,9	0,9	0,5
2ème étape d'absorption	0,4	0,4	0,8

Les courbes obtenues mettent en évidence un temps d'incubation, en fonction de la granulométrie des poudres. En effet, les grosses particules (supérieures à 1 mm) nécessitent un temps d'incubation d'une heure, alors que le temps d'incubation pour les particules plus petites (inférieures à 1mm), est de l'ordre de la minute voire inexistant. Le Tableau 19, ci-dessous, regroupe les temps d'incubation de chaque groupe granulométrique.

Tableau 19 : Temps d'incubation des différentes granulométries du matériau FeTi + 16%m. Hf

Taille de particules	**≤ 0,5 mm**	**0,5 < TP ≤ 1 mm**	**TP > 1 mm**
Temps d'incubation	46 s	5 min	1 h

Les valeurs confirment la diminution du temps d'incubation avec la diminution de la taille des particules du matériau. Cette tendance n'est pas surprenante. En effet, en cassant les particules, la surface totale accessible aux molécules de dihydrogène, autrement dit la surface spécifique, augmente lorsque leur taille diminue. La diffusion de l'hydrogène au cœur du matériau est donc facilitée. L'augmentation de la surface spécifique induirait donc l'amélioration de l'étape d'activation du matériau.

Les courbes d'activation pour les différentes granulométries peuvent être comparées à celle du même échantillon broyé finement (broyage manuel). Cette comparaison est présentée sur la Figure 49. Il est à préciser que la courbe noire ne correspond pas au mélange des trois granulométries, mais à un broyage manuel plus long et prononcé de l'échantillon. Dans le cas du matériau broyé finement (courbe noire), la cinétique est très rapide, comme nous avons pu le constater dans le Chapitre 4. La réaction d'hydrogénation est instantanée et l'absorption

complète est atteinte en moins de deux heures et la capacité maximale est d'environ 1,4 %. Un seul mécanisme d'absorption est observé (courbe monotone). Cette observation entre en contradiction avec les résultats obtenus pour les particules supérieures à 0,5 mm. De par la cinétique très rapide, le mécanisme d'absorption, pour le cas du matériau broyé finement, peut être assimilé à la 1ère étape d'absorption des autres cas.

Sur la Figure 49, nous pouvons remarquer la présence d'un point d'inflexion, délimitant les deux étapes d'absorption d'hydrogène. Ce point est représenté par une croix sur la figure. Cette démarcation tend à être atténuée lorsque la taille des particules diminue. En effet, ce point est bien plus prononcé pour les particules supérieures à 1 mm et se décale progressivement vers les temps plus faibles, jusqu'à disparaître dans le cas du matériau broyé finement.

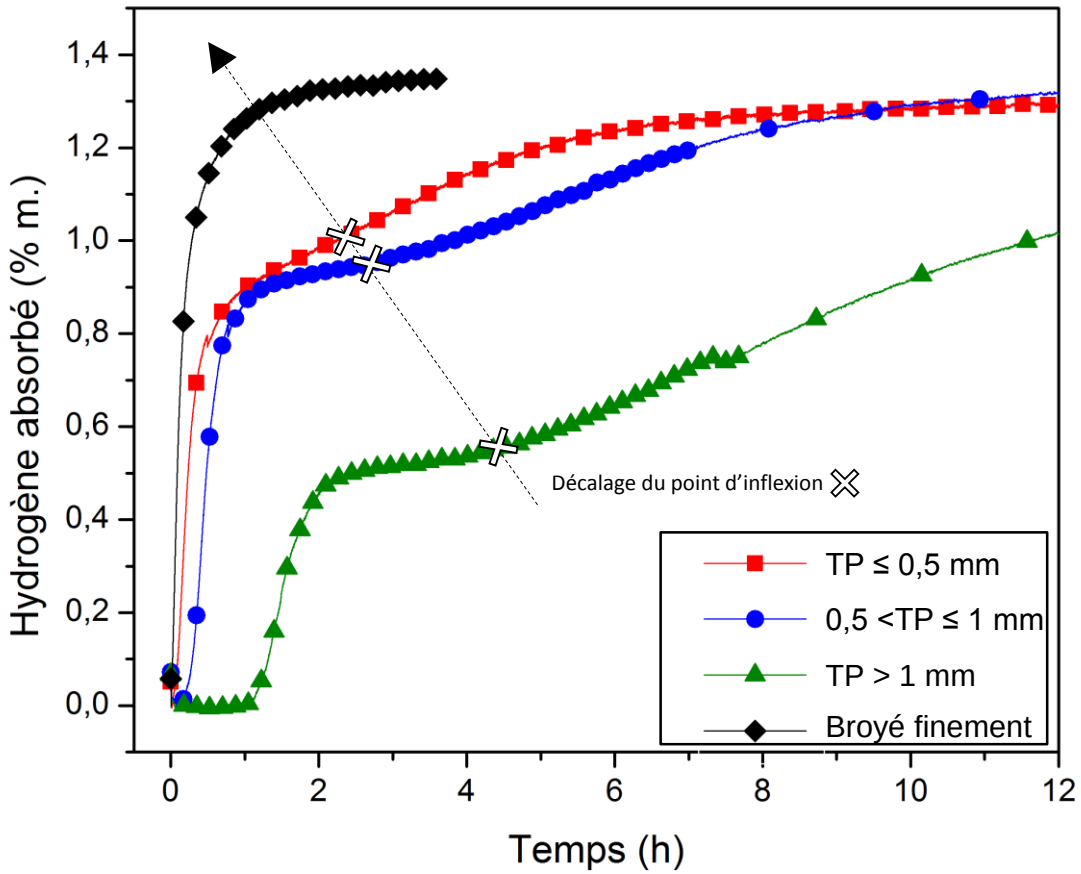


Figure 49 : Courbes de première hydrogénation pour le matériau FeTi + 16 %m. d'Hf (i) broyé finement, dont la taille des particules (TP) est (ii) TP ≤ 0,5 mm, (iii) 0,5 < TP ≤ 1 mm et (iv) TP > 1 mm. Température ambiante et pression de 20 bar d'H_2.

5.4 **Discussion**

La taille des particules jouent drastiquement un rôle dans la cinétique de la première absorption du composé FeTi dopé. Cependant, elle ne joue pas un rôle dans sa capacité à absorber l'hydrogène.

Kamble *et al.* ont effectué la même expérience avec leur matériau de type Ti-V-Cr dopé avec 4 %m. de zirconium [75]. La variation du temps d'incubation suit la même tendance. En effet, pour les plus petites particules, le temps d'incubation est réduit d'un facteur 3 par rapport aux plus grosses particules. Ce phénomène n'a pas été expliqué. Toutefois, contrairement à notre matériau, leur composé ne présente qu'une seule étape d'absorption. Les cinétiques d'absorption varient très peu en fonction de la taille des particules. Ils concluent que la présence d'une phase secondaire riche en zirconium joue un rôle plus important que la taille des particules, dans la réduction du temps d'incubation.

Le processus d'absorption en deux étapes dans certains cas est connu dans la littérature. Il est généralement associé à deux réactions chimiques entre le matériau et l'hydrogène. Par exemple, J. Zhang *et al.* ont montré que la formation par broyage mécanique réactif, de l'hydrure Mg_2FeH_6 s'effectue en deux étapes. La première étape consiste en la formation d'un hydrure intermédiaire MgH_2 et la seconde, est la réaction entre cet hydrure, le fer et l'hydrogène [76]. Les réactions chimiques de ces deux étapes peuvent être décrites telles que :

$$2Mg(s) + Fe(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2MgH_2\,(s) + Fe\,(s) + H_2(g) \rightarrow Mg_2FeH_6 \qquad (5.1)$$

Des analyses structurales « *in-situ* » ont permis de confirmer cette réaction. Dans notre cas, la présence des deux étapes d'absorption peut être liée à deux phénomènes : (i) l'hydruration de la phase secondaire « riche » en hafnium et (ii) l'hydruration de la matrice FeTi. En comparant les courbes d'absorptions des différentes granulométries et du matériau broyé finement, il est clair que les deux phénomènes ont un effet synergique.

Dans le Chapitre 4, nous avons mis en avant l'effet bénéfique de la phase secondaire riche en hafnium, sur les propriétés d'activation du matériau FeTi. De plus, l'étude sur le cyclage du matériau a montré une capacité irréversible du matériau de 0,4%, associée à la stabilité de l'hydrure formé par la phase secondaire (*i.e.* la capacité de la phase secondaire serait de 0,4 %m.). En se basant sur ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse suivante :

- La première étape serait due à majoritairement à l'hydruration de la phase secondaire (dendritique), propice à la diffusion de l'hydrogène, et minoritairement à l'hydruration de la matrice.
- La seconde étape d'absorption correspondrait à la diffusion, plus lente, de l'hydrogène dans la matrice FeTi.

Pour les très grosses particules (> 1 mm), l'hydrogène diffuserait « lentement » au commencement des joints de grains. Il lui faudrait une sorte «d'énergie d'activation » pour poursuivre sa diffusion, engendrant ainsi un temps d'incubation. Une fois cette barrière franchie, la diffusion de l'hydrogène (*i.e.* la vitesse d'absorption) est très rapide. L'hydrogène se propage alors au cœur du matériau, plus particulièrement au sein de la matrice « FeTi ». Cette seconde étape demande plus de temps pour que l'hydrogène diffuse complétement et que le matériau atteigne sa capacité maximale.

Pour les moyennes et petites particules (≤ 1mm), la première réaction d'hydruration serait en réalité le couplage entre l'hydruration complète de la phase secondaire (≈ 0,4 %H) et une hydruration partielle de la matrice (≈ 0,5 %H). L'hydrogène se propagerait selon le chemin des joints de grains mais également au niveau de la matrice, comme le montre le schéma sur la Figure 50. Il s'en suit la seconde étape d'absorption correspondant à l'hydruration complète de la matrice (donc du matériau). La diffusion au sein de la matrice est plus lente que celle dans la phase secondaire.

L'augmentation du temps d'incubation peut être liée au décalage du point d'inflexion.
Pour les très petites particules (broyage prononcé), l'accessibilité aux joints de grains (phase secondaire) se fait plus facilement. Nous pouvons penser que le ratio phase secondaire (ou défauts de surface)/matrice est différent pour les différentes granulométries. La diffusion de l'hydrogène dans la phase secondaire l'emporte face à celle dans la matrice, d'où l'unique mécanisme d'absorption.
Pour une meilleure compréhension, un schéma des mécanismes d'absorption d'hydrogène pour les différentes tailles de particules est présenté ci-dessous (Figure 50).

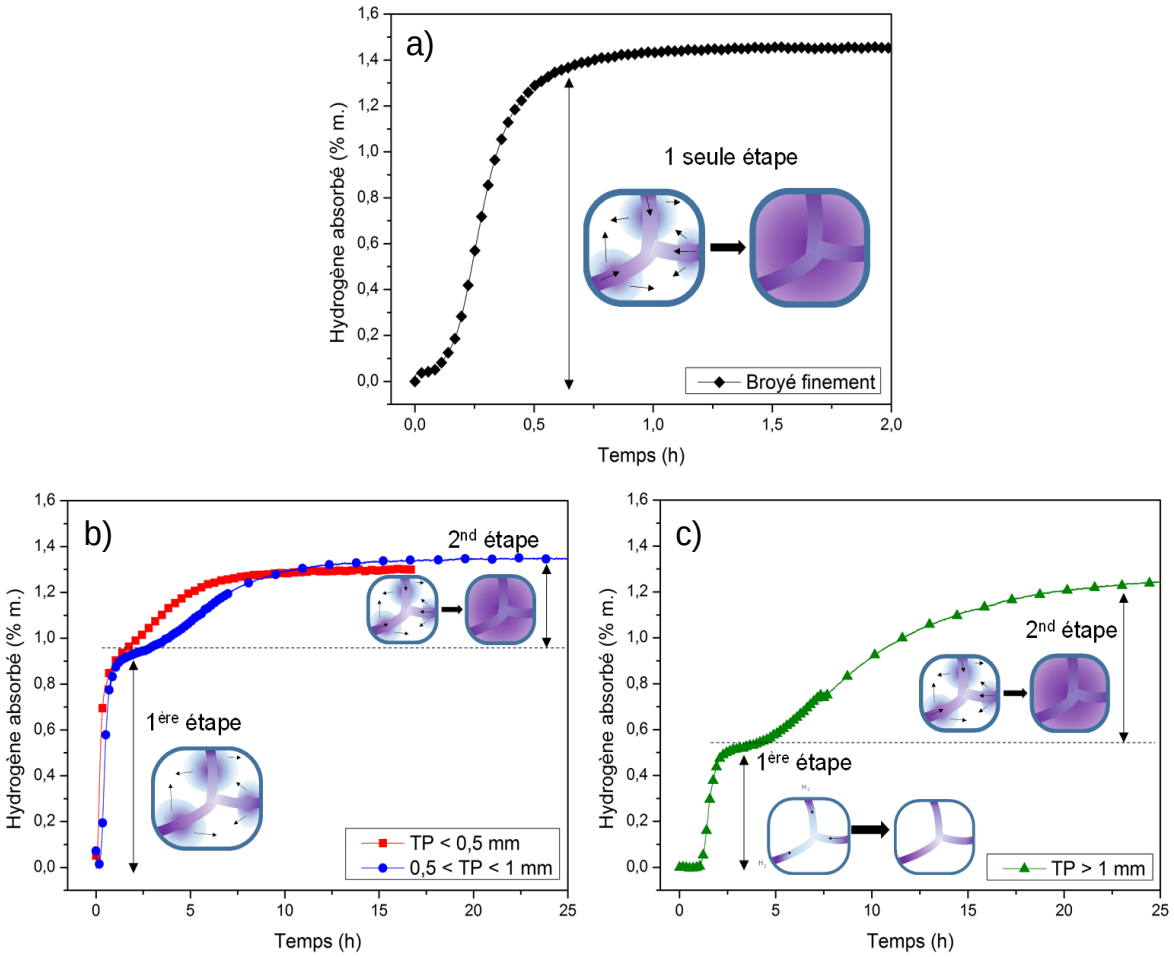


Figure 50 : Courbes d'activation accompagnées des schémas de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau FeTi + 16%m. Hf, (a) broyé finement, (b) TP < 1mm et (c) TP > 1 mm. La diffusion de l'hydrogène est caractérisée par la couleur violette.

Une autre hypothèse peut également être émise. Supposons que les particules sont sphériques et que la première réaction d'hydrogénation se fait sur une coquille d'une certaine épaisseur. Au-delà de cette épaisseur, la réaction est ralentie par la diffusion de l'hydrogène à travers cette coquille d'hydrure. À partir d'un simple calcul, l'épaisseur de cette coquille peut être estimée à 0,5 mm. Ainsi, pour les petites particules (broyage prononcé), la réaction n'est pas limitée par la taille de la coquille et la courbe d'absorption est continue (un seul mécanisme). Pour les particules moyennes, si nous prenons un diamètre moyen de 0,75 mm, la présence d'une coquille de 0,5 mm d'épaisseur implique un rapport volume coquille / volume particule de 70 %, ce qui correspond au rapport 0,9/1,3 (capacité de la première absorption/capacité totale). Pour les grosses particules, on peut en déduire un diamètre moyen de 1,3 mm.

5.5 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'effet de la taille des particules sur la première hydrogénation du composé FeTi + 16%m. Hf. Une étude sur trois gammes de granulométrie (TP ≤ 0,5 mm, 0,5 < TP ≤ 1 mm et TP > 1mm) a été effectuée et comparée à une granulométrie « usuelle ». Pour les trois familles de tailles de particules, l'activation du matériau se déroule en deux étapes. La première étape a une cinétique très rapide contrairement à la seconde étape. Dans le cas des grosses particules (TP > 1mm), cette première étape correspondrait à l'hydrogénation de la phase secondaire. La seconde étape correspondrait à la diffusion de l'hydrogène dans la matrice FeTi. *A contrario*, dans le cas des petites et moyennes particules (TP ≤ 1mm), la première étape est constituée de deux mécanismes : l'hydruration de la phase secondaire et l'hydruration partielle de la matrice. La seconde étape se rapporte quant à elle à la fin de l'hydruration de la matrice. Dans le cas du matériau broyé finement, l'activation se déroule en une seule étape, ce qui coïncide au couplage des deux mécanismes observés précédemment.

Une autre hypothèse repose sur une première hydrogénation rapide d'une coquille d'une certaine épaisseur, puis d'une diffusion plus lente de l'hydrogène, dans le cœur restant du matériau.

Pour comprendre les phénomènes observés, cette étude doit être complétée et approfondie par plusieurs expériences et analyses. Dans un premier temps, les pressions d'équilibres d'absorption et de désorption peuvent être déterminées grâce à des courbes PCT. Ces résultats peuvent nous donner des informations sur la formation potentielle d'hydrure intermédiaire. Des analyses *in-situ* lors de l'hydruration des matériaux seraient primordiales pour suivre l'évolution structurale et confirmer nos hypothèses. La détermination de la proportion de phase secondaire dans nos matériaux est également nécessaire pour l'analyse de nos résultats. Pour finir, la synthèse de la phase secondaire nous permettrait de connaître avec précision les propriétés cinétiques et thermodynamiques de cette phase et ainsi confirmer ou non nos hypothèses.

5.6 **Références**

75. Kamble, A., *et al.*, *Effect of doping and particle size on hydrogen absorption properties of BCC solid solution 52Ti-12V-36Cr.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(16): p. 11523-11527.
76. Zhang, J., *et al.*, *Highlighting of a single reaction path during reactive ball milling of Mg and TM by quantitative H2 gas sorption analysis to form ternary complex hydrides (TM = Fe, Co, Ni).* Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(11): p. 4971-4979.

CHAPITRE 6

EFFET DU BROYAGE MÉCANIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS D'ACTIVATION

6.1 Introduction

Le Chapitre 1 a démontré les avantages sur les propriétés de sorption de l'ajout d'une phase secondaire dans divers hydrures métalliques. Les conditions expérimentales de l'étape d'activation, autrement dit de la première hydrogénation, sont améliorées : aucun traitement thermique n'est requis, seule l'application d'une pression modérée, à température ambiante, est nécessaire pour activer le matériau.

Depuis de nombreuses années, les bénéfices du broyage mécanique ont été prouvés. Il favorise la sorption de l'hydrogène dans le matériau et conduit à des cinétiques de réaction plus rapides. H. Aoyagi *et al.* ont montré que, dans le cas du composé FeTi, cette absorption d'hydrogène est drastiquement améliorée [13]. La capacité de stockage du matériau augmente avec le temps de broyage, et ce, sous 20 bar de dihydrogène et à une température de 283 K. Le broyage mécanique induit la formation de nouvelles surfaces propres, rendant ainsi l'étape d'activation réalisable dans des conditions d'opérations conventionnelles. Par la suite, d'autres essais d'amélioration de la cinétique d'absorption ont été effectués, en effectuant un recuit préalable [29], ou en ajoutant un faible pourcentage de nickel au composé FeTi [42]. Emami *et al*. ont démontré qu'après un recuit de 24 heures à 1273 K, et 36 heures de broyage mécanique, l'absorption de l'hydrogène est rapide et atteint une capacité de 1,5 %m [29]. La formation de grains de taille nanométrique, induisant la présence d'une grande proportion de joints de grain (très désorientés) serait un des facteurs les plus efficaces dans le processus d'activation de FeTi. Bououdina *et al*. ont quant à eux, mis en évidence l'effet catalytique du nickel lors du broyage mécanique, même après une exposition à l'air de 10 jours [42].

La synthèse du matériau FeTi, par broyage mécanique, a été mise en évidence par M. Abe *et al* [27] et H. Hotta *et al.* [32]. À partir d'un mélange de poudre de fer et de titane, en proportion stœchiométrique 1 :1, et d'un ratio billes/poudre de 40/1, la phase FeTi a été obtenue après 20 heures de broyage. Un processus d'amorphisation et de recristallisation est observé au cours du broyage. Les courbes de Pression-Composition-Isotherme ont révélé deux plateaux d'absorption à 0,5 et 25 MPa. Comme la désorption du matériau n'est pas complète, l'hydrogène pourrait être alors piégé dans les défauts et lacunes du réseau FeTi.

Comme mentionné dans le chapitre 4, l'ajout d'un faible pourcentage (≥ 8 %m.) d'hafnium conduit à l'activation du composé FeTi sans traitement thermique. Le chapitre 5 a montré l'existence de deux mécanismes lors du processus d'activation lorsque la taille des grains est supérieure à 0,5 mm. En deçà, le mécanisme d'absorption se fait en une seule étape et se fait très rapidement.

À la lueur des résultats obtenus, le présent chapitre expose les effets de la mécanosynthèse et de l'ajout de l'hafnium sur les propriétés d'hydrogénation du composé FeTi. La structure cristalline, la morphologie et les propriétés d'activation seront examinées en détails.

6.2 Partie expérimentale

Tel que mentionné dans l'introduction, il a été mis en évidence les avantages de la mécanosynthèse et de l'ajout d'une phase secondaire au composé FeTi. De ce fait, nous sommes partis d'un mélange de poudre de fer et de titane, de pureté 99,5 % et avec une granulométrie de 325 mesh (*i.e.* 44 μm), en proportion stœchiométrique 1 :1 et non du composé FeTi préalablement synthétisé par four à arc. La préparation, le conditionnement et les prélèvements de l'échantillon sont toujours effectués en boîte à gants pour éviter toute contamination par l'air. Considérant les résultats obtenus dans le chapitre 4, 8 %m. d'hafnium a été ajouté au mélange pour s'assurer de l'activation du matériau. À cela s'ajoute une faible quantité de sel de table (NaCl), de manière à éviter l'agglomération de poudre sur les billes et les parois de la jarre de broyage. Les détails concernant les conditions de broyage ont été présentés dans le chapitre 2. Le broyage a été effectué entre 5 et 30 heures. Chaque durée de broyage correspond à une nouvelle préparation de poudre

La technique de la diffraction des rayons X est utilisée pour suivre l'évolution de la formation de la phase FeTi. La microscopie électronique à balayage est employée pour étudier la morphologie des poudres, ainsi qu'une quantification des éléments par analyse dispersive en énergie (EDS). Enfin, les analyses de sorption d'hydrogène sont opérées à l'aide d'un appareil de type Sievert. La première hydrogénation des matériaux a été faite sans traitement thermique, ni recuit au préalable.

6.3 Résultats obtenus

6.3.1 Analyse structurale

Le diffractogramme du mélange initial est présenté à la Figure 51. La présence de tous les éléments chimiques (Ti, Fe, Hf, NaCl) est confirmée par les différents pics de diffraction. La cristallinité des poudres est mis en avant par la finesse des pics de diffraction associés.

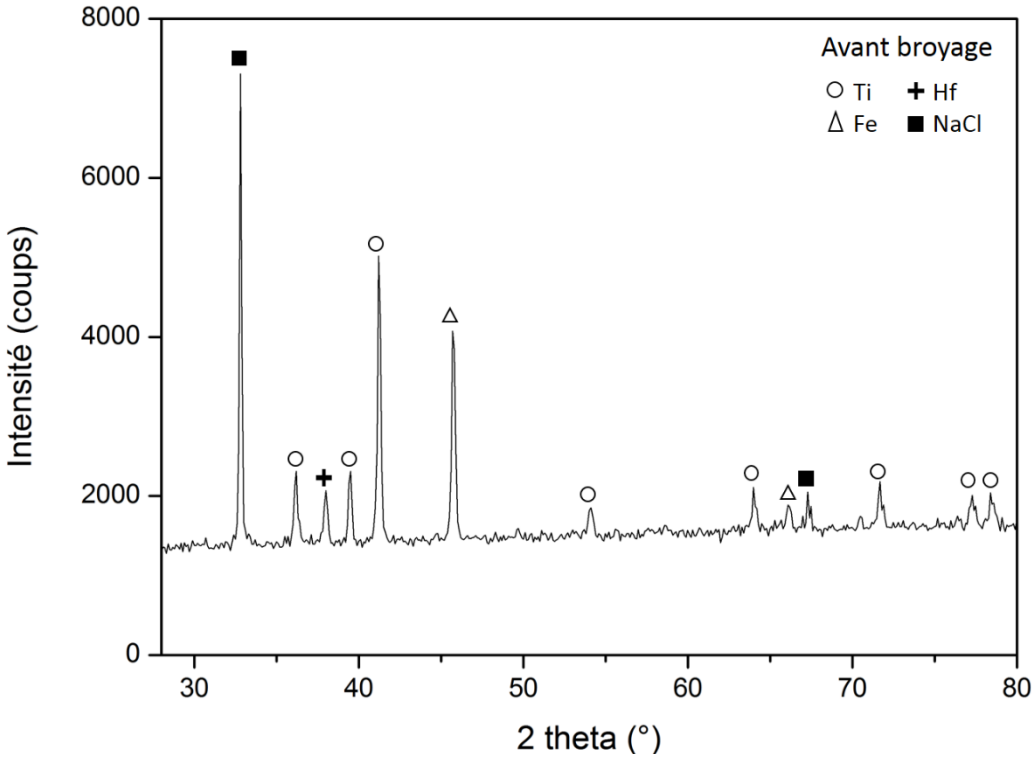


Figure 51 : Diffractogramme du mélange avant broyage mécanique.

La Figure 52 présente les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X après 5, 10, 15, 20 et 30 heures de broyage. Cinq heures de broyage sont suffisants pour laisser apparaître un pic de diffraction à 42,9°, correspondant au pic principal (110) de la phase FeTi, de structure type CsCl. Ce pic de diffraction est composé de deux parties : une base large surmonté un pic « fin ». Cette observation reflète la formation d'un mélange cristallin et amorphe de la phase FeTi. Bien que la phase FeTi soit présente après 5 h de broyage, cette durée n'est pas suffisante pour que l'arrangement des atomes soit total. Avec l'augmentation de la durée de broyage, une meilleure définition du pic (110) est observée. Par ailleurs, de nouveaux pics de diffraction apparaissent à 62,3° et 78,7. Ils correspondent aux pics (200) et (211) respectivement, de la phase FeTi. L'affinement du pic principal (110) est remarqué, jusqu'à 15 heures de broyage.
Après 30 heures de broyage, le pic (110) s'est élargi et redevient composé de deux parties : une base large surmonté d'un pic fin. Les deux autres pics de diffraction (200) et (211) tendent à se confondre avec le bruit de fond. Ces observations manifestent un phénomène de cristallisation puis d'amorphisation du matériau.

Afin de souligner ce phénomène, la Figure 53 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (110) en fonction du temps de broyage. Après 5 heures de broyage, la largeur à mi-hauteur est estimée à 2,86°. Avec l'augmentation du temps de broyage, nous constatons une forte diminution de cette valeur d'environ 43 %. Après 20 heures de broyage, la largeur à mi-hauteur atteint une valeur minimale de 1,62°. Cependant, une forte augmentation de cette valeur est observée après 30 heures. Les résultats soulignent bien un phénomène de cristallisation – amorphisation du matériau.

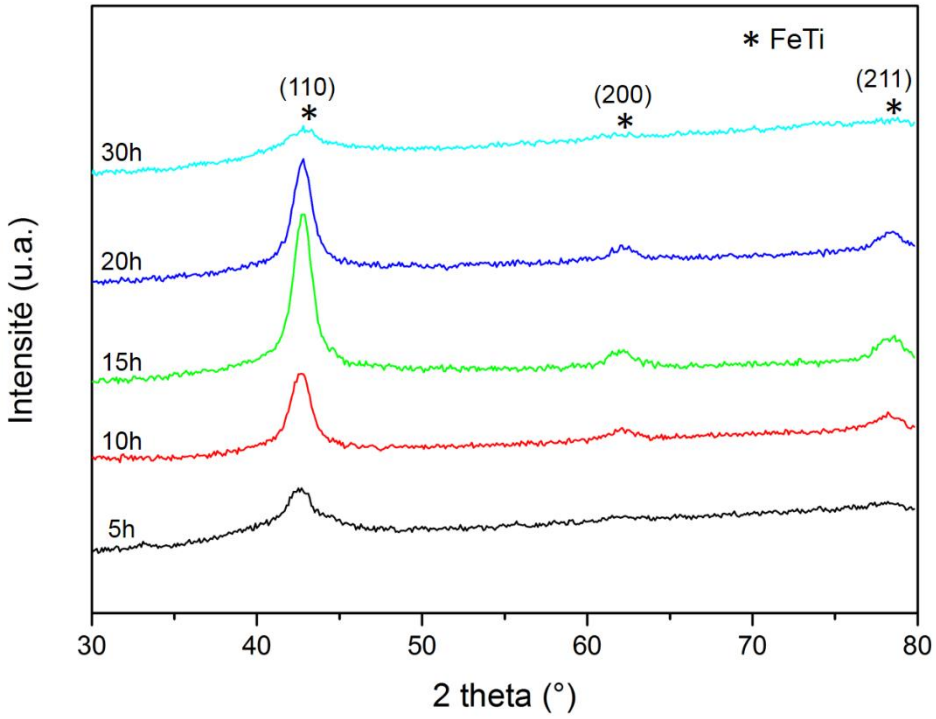


Figure 52 : Diffractogrammes du mélange (Fe+Ti) + 8 %m.Hf + 2 %m.NaCl après 5, 10, 15, 20 et 30 h de broyage mécanique.

Ce phénomène a été plusieurs fois observé et reporté. Plusieurs explications possibles ont été apportées dans la littérature. Morris *et al.* soulignent que la formation d'une phase amorphe entre en concurrence avec la formation d'une phase nano-cristalline [77]. Le broyage mécanique induirait de fortes concentrations de défauts dans le matériau, entrainant ainsi des états thermodynamiques hors équilibre (*i.e.* instables) qui peuvent entraver la formation de composé cristallin dans certains cas. Quelques années plus tard, M. El-Eskandarany *et al.* ont mis en lumière une transformation cyclique de phase cristalline ↔ amorphe pour le composé $Co_{75}Ti_{25}$ [78]. Au cours du broyage, la transition de phase ($Co_{75}Ti_{25}$ amorphe ↔ bcc-Co_3Ti) est attribuée à l'accumulation des défauts cristallins qui augmente l'énergie libre de la phase stable par rapport à celle de la phase amorphe moins stable. M. Abe *et al* ont également synthétisé le composé FeTi par broyage mécanique à partir des poudres des éléments chimiques [27]. La formation d'une phase FeTi amorphe est mise en évidence mais n'a pas été expliquée. De nombreuses autres recherches ont également démontré la formation d'alliage amorphe tel que $Ni_{32}Ti_{68}$ [79], $Ni_{60}Nb_{40}$ [80] et $Al_{66}Fe_{34}$ [81], ainsi que le phénomène cyclique « amorphisation-cristallisation ».

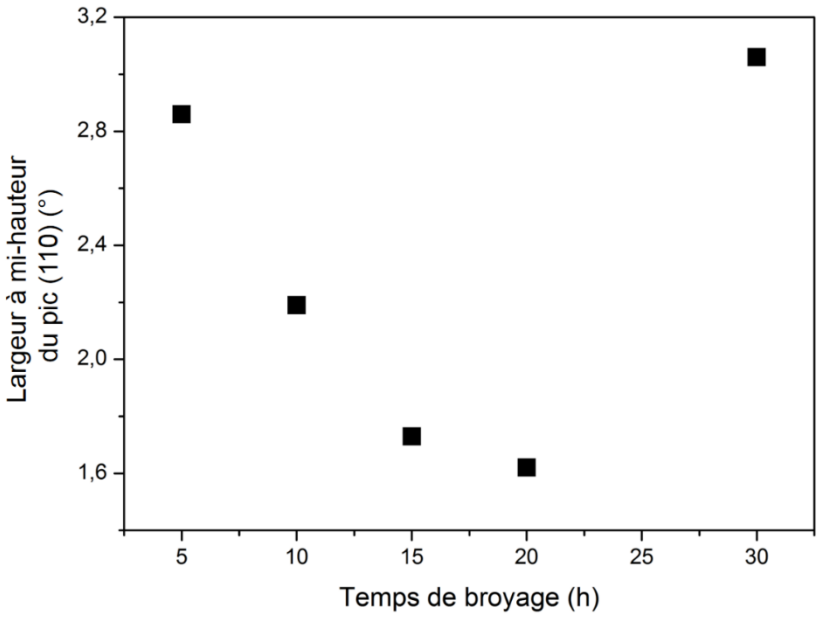


Figure 53 : Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (110) au cours du broyage

Ainsi, il existe différentes explications pour l'origine de la formation de notre composé FeTi amorphe et « cristallisé ». Les analyses morphologiques nous donneront de plus amples informations.

6.3.2 Analyses morphologiques

Des caractérisations morphologiques ont été menées par microscopie électronique à balayage. Des informations sur la forme et sur la distribution des tailles de particules peuvent être obtenues à partir de cette technique. La Figure 54 présente les micrographies des poudres, en mode « électrons rétrodiffusés », avant et après broyage. Ces clichés permettent de mettre en évidence l'évolution de la morphologie et de la taille des particules de la poudre.

Avant broyage, nous constatons une diversité des formes de particules. Chacune des formes correspond en fait à chaque élément chimique présent : Fe, Ti et Hf. Les zones plus claires (d'intensité plus élevée), correspondent aux particules d'hafnium (de numéro atomique plus élevé). Les particules de fer et de titane ne peuvent pas être distinguées en mode BSE à cause de la proximité de leur numéro atomique. Des cartographies élémentaires seront présentées par la suite, pour distinguer les éléments et connaître la composition chimique de la poudre après chaque durée de broyage. De manière générale, la taille des particules diminue avec le temps de broyage. La forme des particules est irrégulière avant et après broyage. Après 5 heures de broyage, nous constatons l'effet « fracture-soudure » du broyage mécanique. De grosses particules d'environ 40 µm sont observées ; ce qui correspond certainement aux particules de fer ou de titane déformées. Après 10 heures de broyage, des agglomérats commencent à se former.

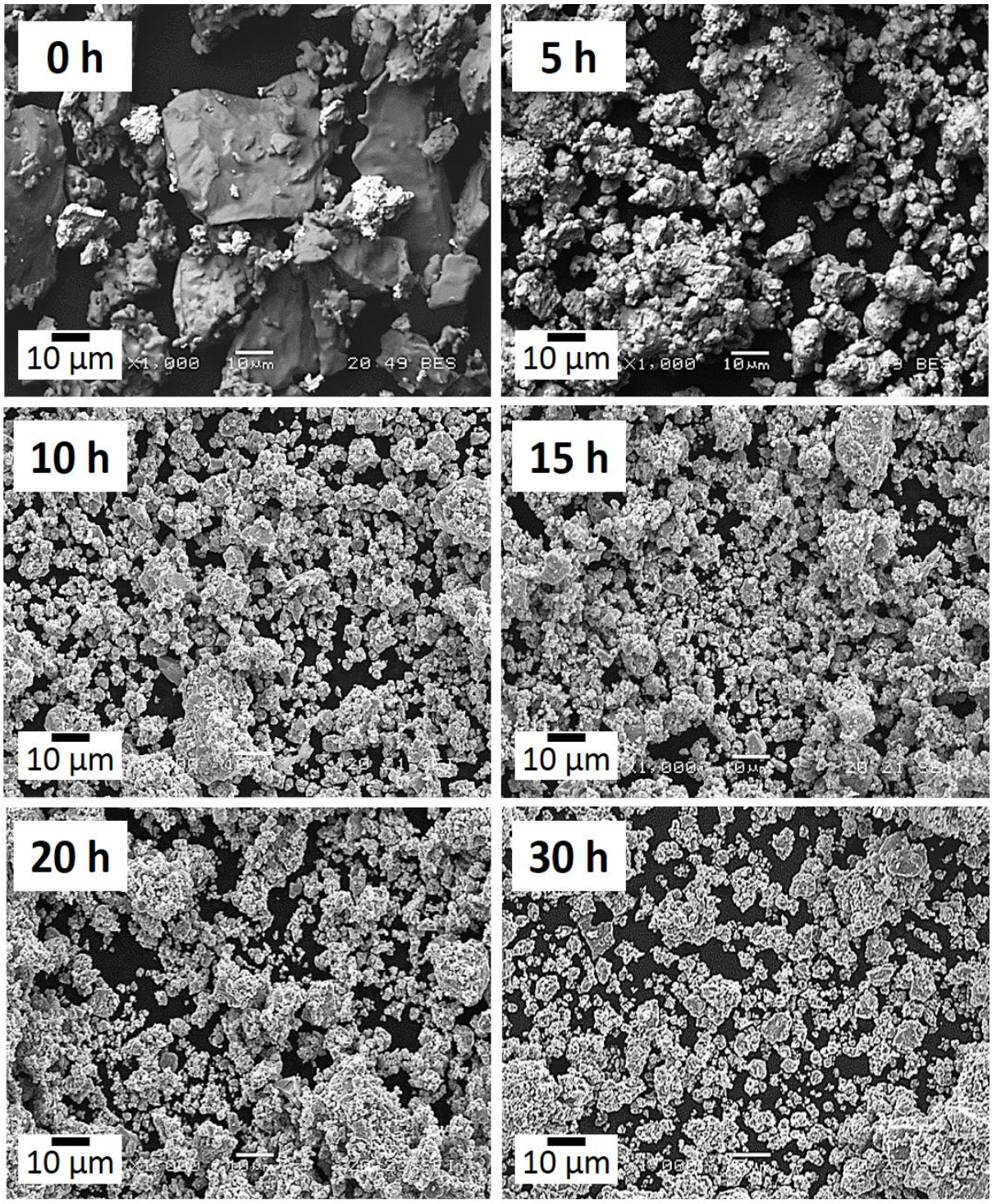


Figure 54 : Clichés MEB (BSE) de la poudre avant et après 5, 10, 15, 20 et 30 h de broyage.

La Figure 55 met en lumière la distribution (en nombre, *i.e.* fréquence) de la taille des particules, obtenue à partir des clichés MEB et du logiciel ImageJ. La Figure 56, présente quant à elle, la distribution en volume (fréquence multiplié par la taille associée au cube) des particules. Les résultats permettent de souligner la réduction de la taille moyenne des particules et d'une diminution de l'étendue de la dispersion. La distribution volumique met en évidence que les plus petites particules (< 5 µm) sont très peu comptées comparés aux plus

« grosses » particules. Ceci est probablement dû aux prélèvements effectués pour les analyses MEB, les particules très fines et très grosses ne sont généralement pas prélevées.

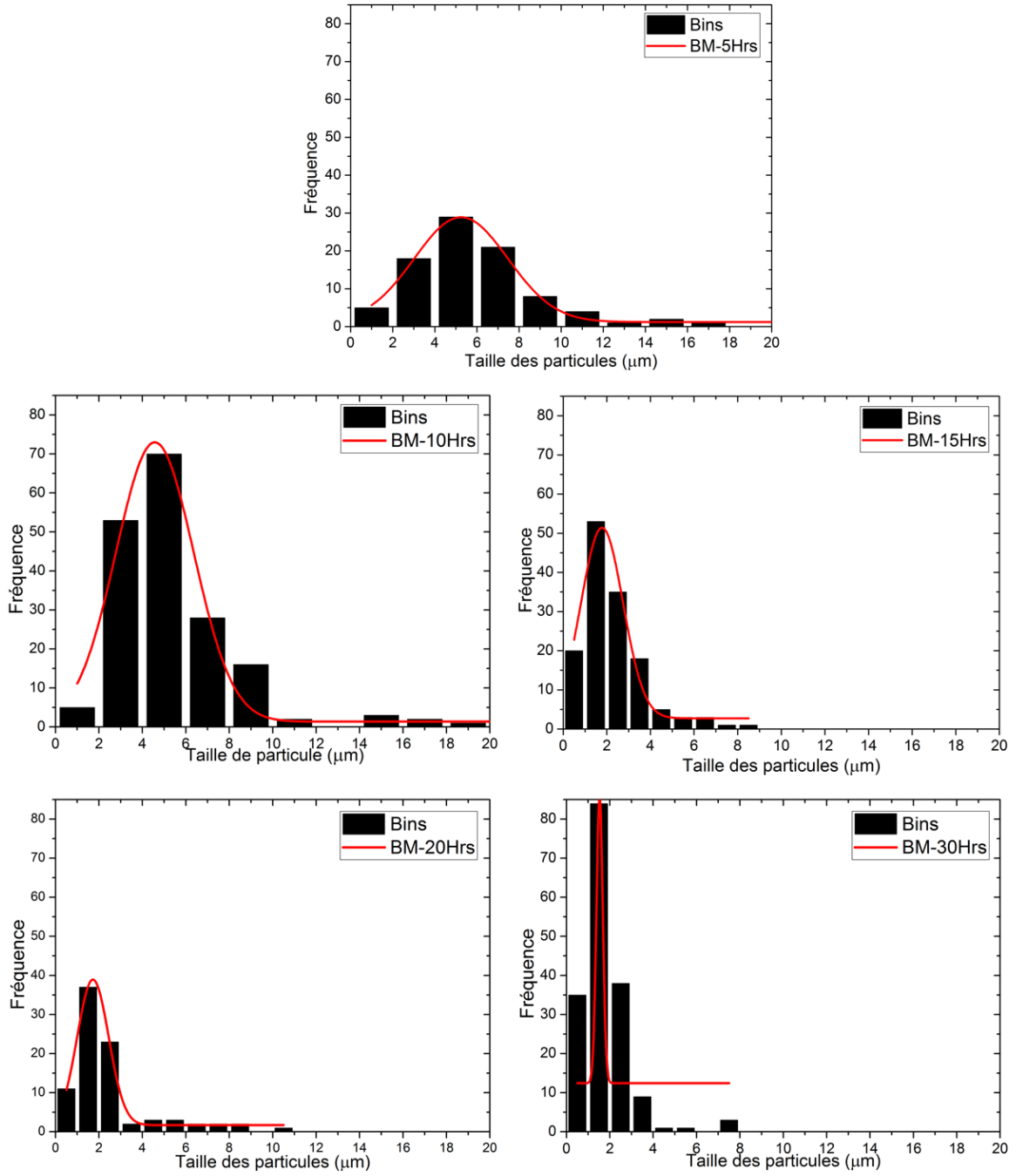


Figure 55 : Distribution des tailles de particules en fréquence (nombre) à partir des clichés MEB, après 5, 10, 15, 20 et 30h de broyage.

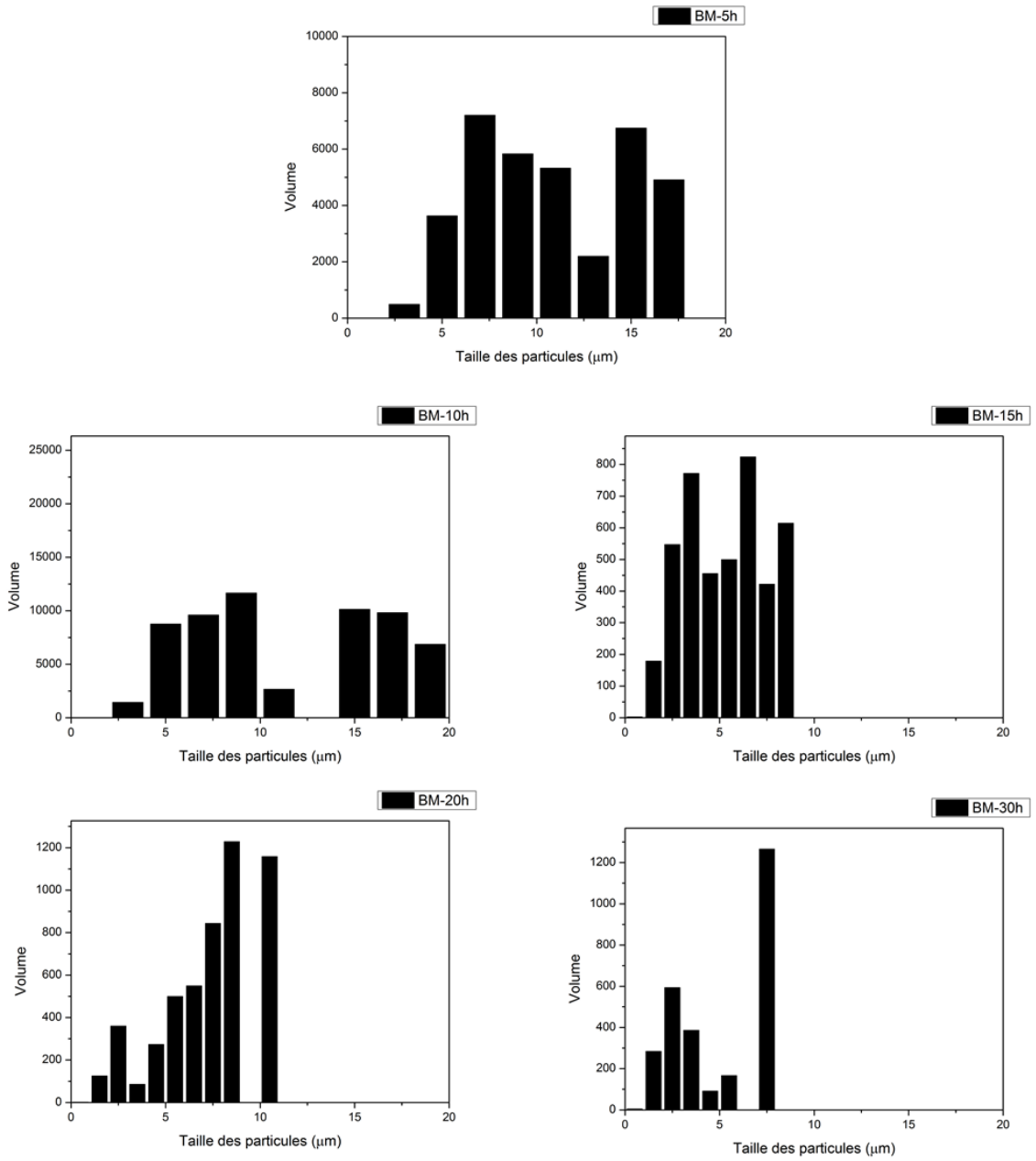


Figure 56 : Distribution des tailles de particules en volume (fréquence x taille^3) à partir des clichés MEB, après 5, 10, 15, 20 et 30h de broyage.

À partir de ces résultats, l'évolution du diamètre médian en fonction du temps de broyage peut être établie. Cette évolution est présentée sur la Figure 57. La diminution de la taille moyenne des particules est clairement observée après 10 h de broyage, passant de 6,4 à 4,9 µm, soit une réduction d'environ 23 %. Au-delà, la taille tend à être constante. La formation d'agglomérats peut en être l'origine. Cependant, après 30 heures, on observe de nouveau une très légère diminution.

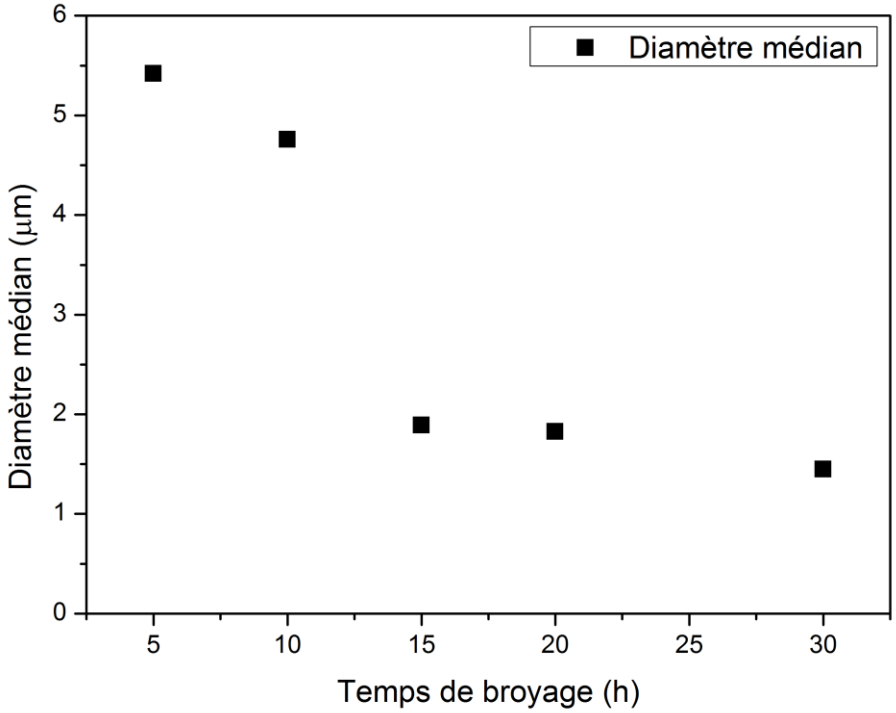


Figure 57 : Évolution du diamètre médian en fonction du temps de broyage.

Pour confirmer les résultats obtenus à partir du logiciel ImageJ, des analyses par granulométrie par diffraction laser en voie humide, ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre de type Malvern Mastersizer 2000S. Lors de l'analyse, après la mise en solution de la poudre, quelques secondes d'ultrasons sont appliquées, afin de casser les agglomérats qui se formeraient lors de la mise en solution. Cette sonification a aussi pour effet de casser quelques agrégats formés lors du broyage. Pour vérifier, des variations de la durée des ultrasons peuvent être effectuées, mais ce phénomène-là, ne sera pas développé dans ce projet. La Figure 58 présente la répartition granulométrique, en nombre et en volume, des poudres après broyage, avec et sans ultrasons. Dans le cas de l'analyse sans ultrasons (a), les courbes présentent une distribution monomodale dans la majorité des cas. La réduction de la taille des particules (3 µm à 0,4 µm) est observée avec l'augmentation de la durée de broyage. La tendance est la même après l'application d'ultrasons (b). Par ailleurs, nous constatons un déplacement vers les plus petites particules, lors de l'utilisation des ultrasons.

La tendance observée correspond potentiellement à celle déduite des clichés MEB. En effet, les précédentes analyses démontraient une forte diminution des tailles de particules entre 5 et 15 heures de broyage, puis une très légère diminution après 15 heures. L'analyse granulométrique, met en évidence une taille quasi-limite, obtenue après 15 heures (avec ensuite une très légère augmentation). Ce minimum obtenu pour 15h est très probablement liée aux prélèvements d'échantillon (*e.g.* quelques micro grammes pour le MEB et quelques milligrammes pour la granulométrie).

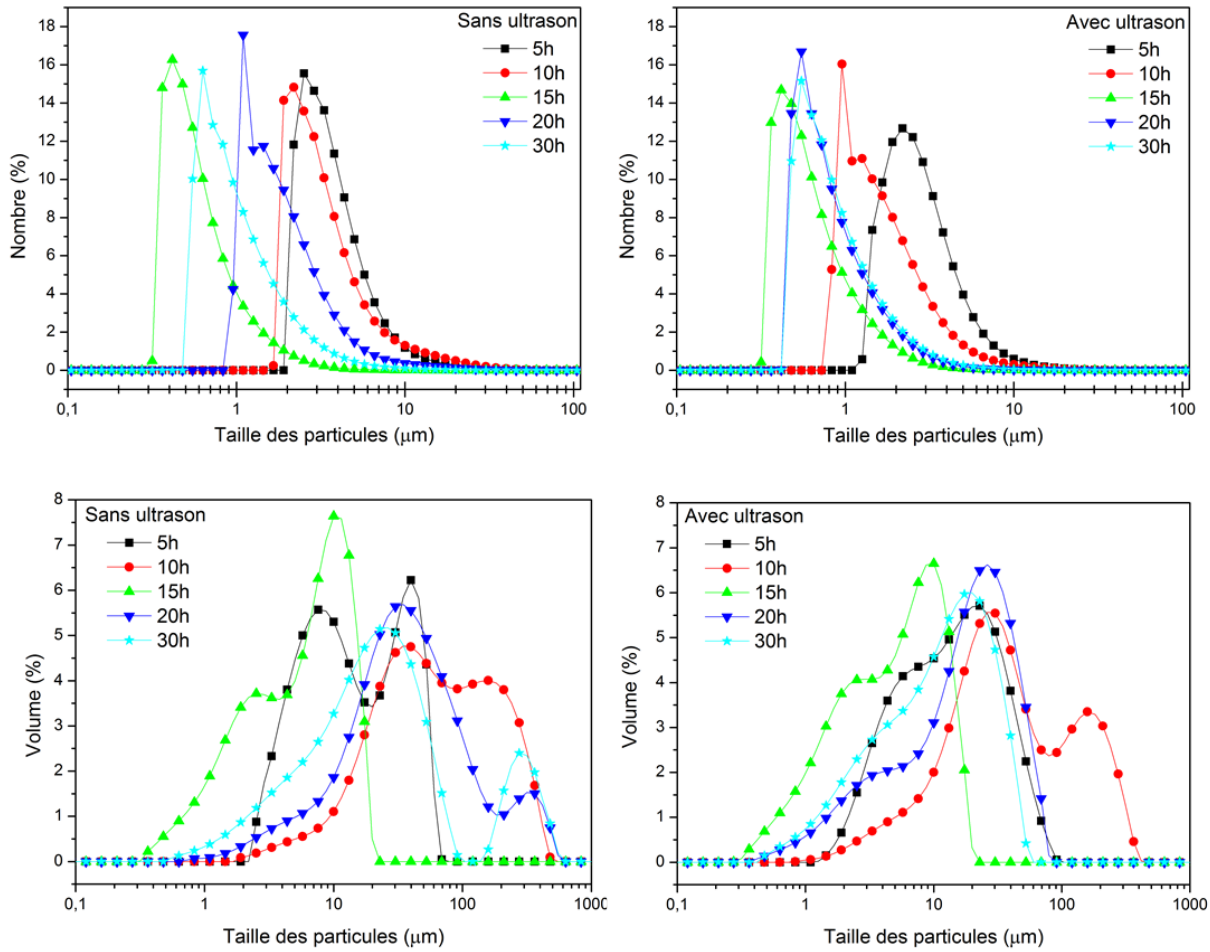


Figure 58 : Répartition granulométrique des poudres après 5, 10, 15, 20 et 30 heures de broyage mécanique, en nombre a) avant et b) après sonification et en volume c) avant et d) après sonification.

De même que les résultats obtenus à partir des clichés MEB, la distribution volumique est différente de la distribution en nombre. Les résultats montrent que les distributions de tailles de particules en volume sont multimodales (deux pics) et monomodale pour celles en nombre.

6.3.3 Analyse de la composition chimique

Des cartographies avant et après broyage, présentées Figure 59, ont été réalisées afin d'obtenir la répartition spatiale des différents éléments chimiques. Le mélange initial souligne remarquablement la présence des trois éléments : Fe, Ti et Hf. Les particules de titane sont de la forme rectangulaire, avec une surface lisse, contrairement aux particules de fer et d'hafnium qui ont une forme aléatoire et une surface rugueuse. Après broyage, la répartition des éléments chimiques est homogène dans le mélange broyé.

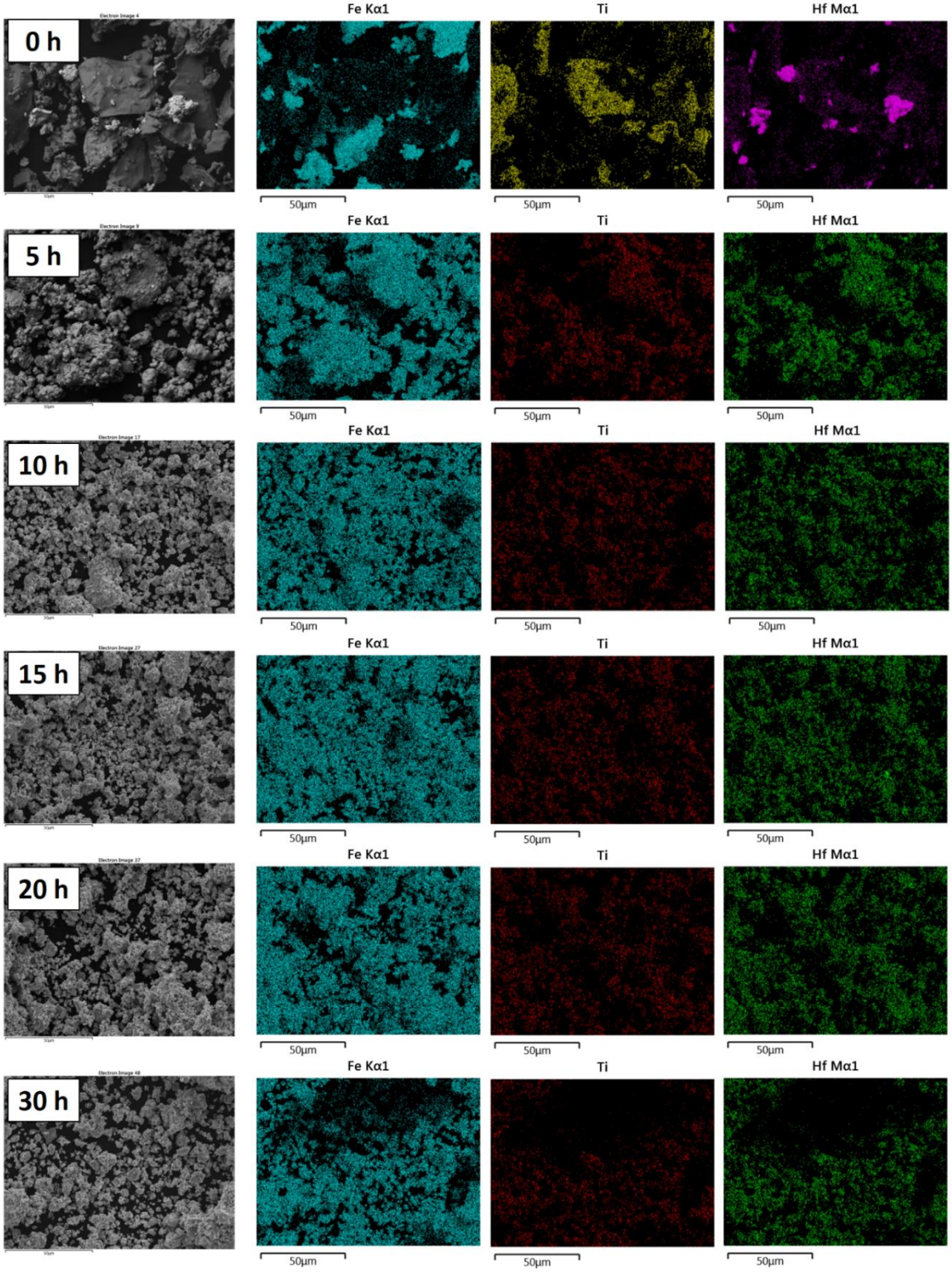


Figure 59 : Cartographies élémentaire (EDS) de la poudre avant et après broyage mécanique.

Le Tableau 20 met en avant la composition expérimentale du mélange de poudre (Fe+Ti) + 8%m.Hf + 2%m.NaCl, obtenue par microanalyse chimique élémentaire (EDS). La variation du ratio Fe :Ti de la composition nominale initiale est négligeable au cours du broyage. Une légère diminution du pourcentage atomique de titane peut être soulignée, et inversement pour le pourcentage du fer. Ces résultats concordent avec ceux de l'analyse structurale, vus précédemment, où la présence de la phase FeTi était mise en évidence.

Tableau 20 : Composition expérimentale et nominale (en % atomique) de (Fe+Ti) + 8%m.Hf + 2%m.NaCl après 15h de broyage.

Composition	Temps	Ti	Fe	Hf	NaCl
	5h	49,4	46,2	1,7	2,7
	10h	48,9	46,8	1,7	2,5
Expérimentale	15h	48,7	46,9	1,6	2,8
	20h	48,8	46,7	1,7	2,7
	30h	48,2	47,2	1,7	2,8
Nominale	-	48,0	48,0	2,2	1,8

6.3.4 Propriétés d'activation

Afin de compléter les caractérisations de ces poudres, les propriétés de première hydrogénation ont été étudiées à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène. La Figure 60 présente la cinétique de première hydrogénation en fonction du temps de broyage, effectuée à température ambiante et sous 40 bar de dihydrogène.

Il apparaît, qu'un minimum de 10h de broyage est nécessaire pour activer le matériau. Il en résulte également, une réaction instantanée et une cinétique rapide dès 10h de broyage. À partir de 10h de broyage, la capacité augmente fortement (multipliée par 3 voire par 4, par rapport à la capacité obtenue après 5h), ce qui est en concordance avec la cristallisation du matériau ainsi qu'avec l'hypothèse de la création de nouvelles surfaces « propres ». Au-delà de 10 h de broyage, les variations sont faibles mais non monotones. Il est clair que la capacité mesurée pour l'échantillon broyé 10 heures n'est pas en adéquation avec les autres mesures. En effet, si l'on ne considère pas le résultat obtenu pour 10h de broyage, alors il y a une cohérence entre ces résultats et l'analyse morphologique. La faible évolution de la taille des particules, à partir de 15h de broyage, est le facteur qui induit la faible augmentation de la capacité massique d'hydrogène.

La Figure 61 présente l'évolution de la capacité du matériau en fonction de la durée de broyage. Cette figure souligne le comportement singulier du point à 10h. Des analyses supplémentaires sont à effectuer afin de mieux comprendre ce phénomène.

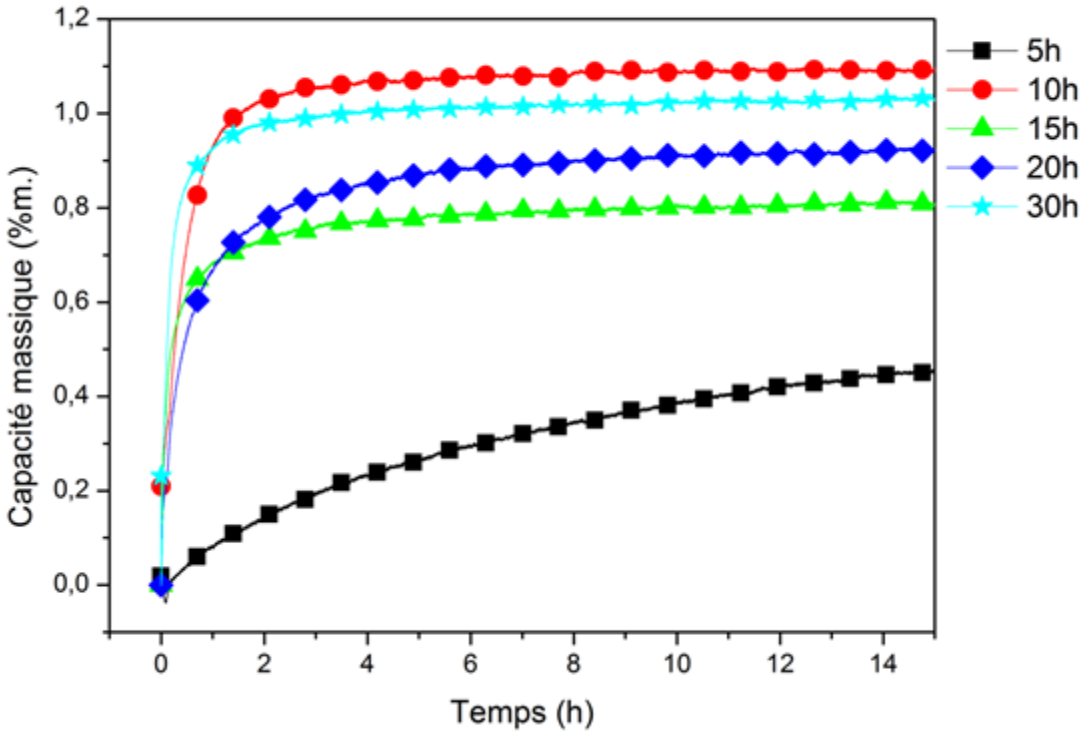


Figure 60 : Cinétiques de première absorption de Fe+Ti+8%m.Hf+2%m.Nacl après 5, 15, 20 et 30 h de broyage, 40 bar d'H_2 et température ambiante

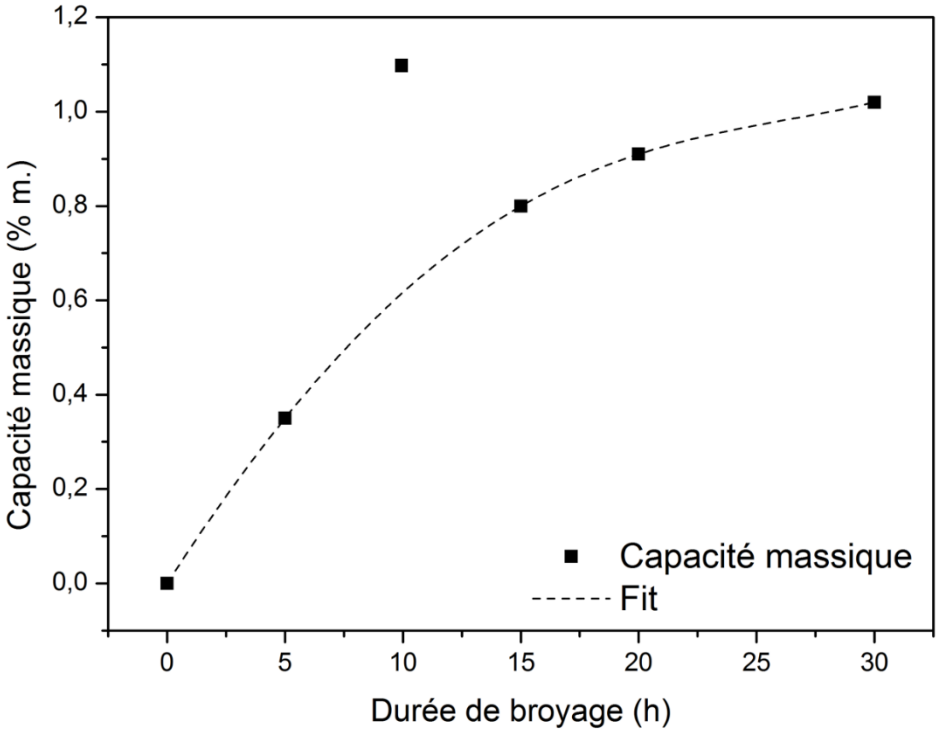


Figure 61 : Évolution de la capacité en fonction du nombre d'heure de broyage

Des analyses après 8 et 12h de broyage ont alors été effectuées pour confirmer (ou non) le point obtenu après 10h. La Figure met en évidence les capacités massiques du matériau FeTi + 16 %m. Hf après 8 et 12h de broyage mécanique. Après une durée de 8h de broyage, le matériau atteint une capacité d'environ 1 %m, ce qui se rapproche de la capacité atteinte après 10h de broyage. En revanche, la capacité chute dès 12h de broyage jusqu'à 0,5 %m. Ces points semblent donc confirmer le point singulier de 10h, mais des essais supplémentaires sont encore nécessaires.

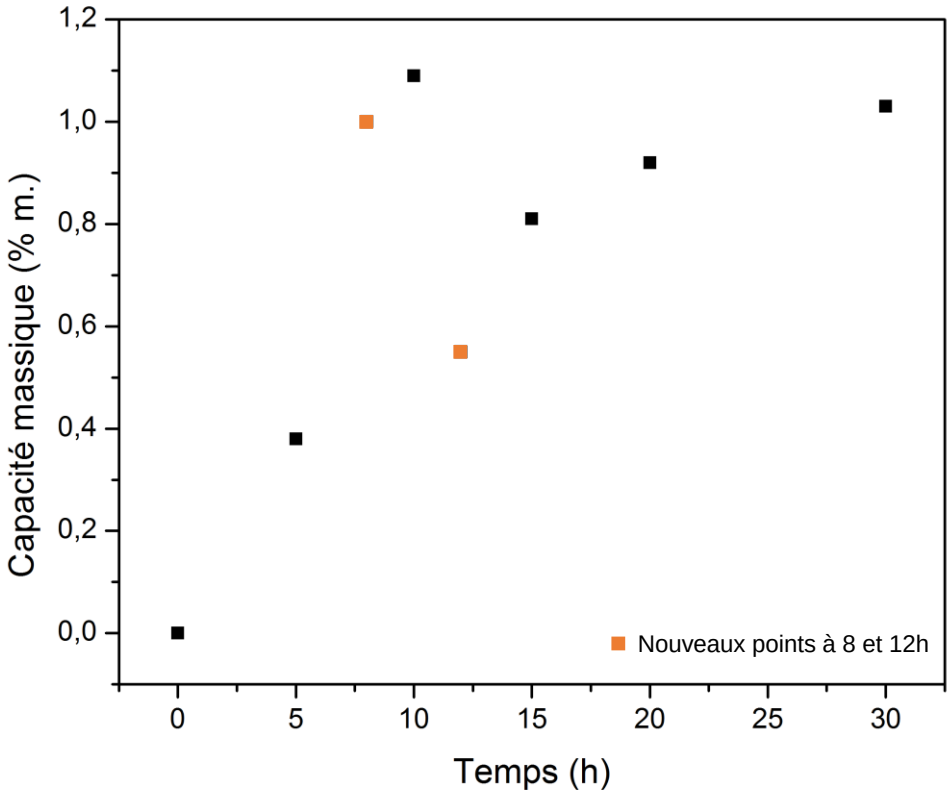


Figure 62 : Mise en évidence de capacité massique du matériau après 8 et 12h de broyage

6.4 **Conclusion**

Le composé FeTi dopé avec 8 %m. d'hafnium, a été synthétisé par broyage mécanique (broyeur vibrant), *i.e.* par mécanosynthèse, sous atmosphère inerte. L'effet du temps de broyage sur la structure cristalline, la morphologie ect la cinétique de première absorption du matériau a été étudié.

La répartition des éléments chimiques est homogène au cours du broyage, ce qui confirme l'absence de contamination des poudres. La formation de la phase FeTi a lieu dès 5 heures de broyage, contrairement à 10 et 20 heures dans les travaux de M. Abe *et al.* et H. Hotta *et al.* respectivement. Au vue de la littérature, il est clair que le type de broyeur, et donc les paramètres de broyage, joue un rôle déterminant dans la formation du composé. Le phénomène « amorphisation-cristallisation-amorphisation » est observé au cours du broyage. L'élargissement des pics de diffraction est dû à la diminution de la taille des cristallites et à

l'augmentation du taux de défauts. Des analyses par TEM pourraient donner des informations complémentaires sur la taille des cristallites, la morphologie et la présence ou non de défauts de surface. La taille des particules chute de 23% après 10 heures de broyage. Au-delà, il semble y avoir une taille limite autour de 0,6 µm (en se basant sur les résultats granulométrique en nombre) ou de 20 µm (en se basant sur la distribution volumique). Dès 10 heures de broyage, l'absorption d'hydrogène est améliorée en termes de cinétique et de capacité d'absorption. L'absorption complète du matériau est obtenue après 3 heures seulement. Cependant, les capacités d'absorption varient entre 0,8 et 1,0 % seulement, ce qui indique la formation du monohydrure FeTiH. Il en ressort également une tendance, dans laquelle le point à 10h se détache, bien que les premiers tests à 8 et 12h de broyage semblent être en adéquation avec ce dernier. Des analyses supplémentaires doivent être effectuées pour comprendre ce phénomène.

Le broyage mécanique et le four à arc électrique, associés à un dopage, sont deux voies de synthèses permettant l'activation du FeTi. Cependant, les résultats du chapitre 4 ont montré qu'en 3 heures, avec 12%m. d'Hf, le matériau absorbe 1,4 %m. d'hydrogène. Le chapitre 5 a quant à lui souligné l'amélioration de la cinétique d'absorption par la réduction de la taille des particules par broyage manuel. Afin d'approfondir les résultats du chapitre 5 et 6, il faudrait effectuer des essais de broyage mécanique à partir du composé FeTi dopé, préalablement synthétisé par four à arc. Ces expériences font l'objet d'un des travaux de thèse de mon collègue Peng LYU, qui utilise le zirconium comme dopant. Ses premiers résultats portent sur l'effet du broyage mécanique sur le matériau FeTi + 4%m. Zr, pour des temps courts (15, 30 et 60 min). L'augmentation du temps de broyage améliore la cinétique d'absorption : le matériau broyé atteint sa capacité maximale en seulement 90 minutes contrairement au matériau « as-cast » qui l'atteint après environ 3 heures.

6.5 Références

13. Aoyagi, H., *et al.*, *Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg_2Ni and $LaNi_5$.* Journal of Alloys and Compounds, 1995. **231**(1-2): p. 804-809.
27. Abe, M., *et al.*, *Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing.* Journal of Alloys and Compounds, 2007. **446-447**: p. 200-203.
29. Emami, H., *et al.*, *Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling.* Acta Materialia, 2015. **88**: p. 190-195.
32. Hotta, H., *et al.*, *Synthesis of Ti–Fe alloys by mechanical alloying.* Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**(1–2): p. 221-226.
42. Bououdina, M., *et al.*, *Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe.* International Journal of Hydrogen Energy, 1999. **24**(9): p. 885-890.
77. Morris, M.A., *et al.*, *Ball-milling of elemental powders – compound formation and/or amorphization.* Journal of Materials Science, 1991. **26**(17): p. 4687-4696.
78. El-Eskandarany, M.S., *et al.*, *Cyclic crystalline–amorphous transformations of mechanically alloyed $Co_{75}Ti_{25}$.* Applied Physics Letters, 1997. **70**(13): p. 1679-1681.
79. Schwarz, R.B., *et al.*, *Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics.* Applied Physics Letters, 1986. **49**(3): p. 146-148.
80. Koch, C.C., *et al.*, *Preparation of ''amorphous'' Ni60Nb40 by mechanical alloying.* Applied Physics Letters, 1983. **43**(11): p. 1017-1019.
81. Enzo, S., *et al.*, *A Neutron Diffraction Study of the Annealing Behavior of Al–Fe Alloys Prepared by Ball Milling.* Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000. **8**(5): p. 313-318.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Ce projet de recherche portait sur l'étude de l'intermétallique FeTi pour le stockage de l'hydrogène. Ce composé présente des propriétés avantageuses pour l'industrie : faible coût des éléments purs et capacité d'absorber réversiblement l'hydrogène dans les conditions standards de température et de pression. Toutefois cette absorption réversible est précédée d'une étape d'activation coûteuse en temps et en énergie. Pour y remédier, plusieurs techniques ont été utilisées : (i) l'ajout de l'hafnium comme dopant et (ii) le broyage mécanique. L'hafnium a été choisi pour compléter les recherches qui ont été faites avec le zirconium (*e.g.* le zirconium commercial contient toujours une certaine quantité d'hafnium).

La conception d'un matériau «modèle» : substrat Si/FeTi/Zr/Pd, dédié à l'étude de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau a été effectuée grâce à la pulvérisation cathodique magnétron, rendant ainsi le projet original. En effet, peu d'études portant sur le composé FeTi élaboré par cette méthode ont été, à notre connaissance, publiées. Cette approche se détache de celles plus conventionnelles, la rendant ainsi « inédite ». L'optimisation des paramètres de dépôt nous a permis d'obtenir la bonne stœchiométrie (1 : 1) entre le fer et le titane. Des analyses structurales ont permis de mettre en avant la formation de la phase FeTi. Cependant, des proportions importantes d'oxygène (jusqu'à 40 - 60 %at.) ont été observées dans la couche de zirconium. Les analyses par réflectométrie neutronique ne nous ont pas permis d'étudier la diffusion de l'hydrogène. La forte présence d'oxygène pourrait expliquer la non-absorption de l'hydrogène par la couche FeTi.

La synthèse par deux voies plus standard (four à induction et four à arc électrique), nous a permis d'étudier l'influence de l'ajout de 4, 8, 12 et 16 %massique d'hafnium, sur les propriétés de première hydrogénation du matériau FeTi. La structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation ont été caractérisées. À partir des deux voies de synthèse, le matériau dopé cristallise dans une structure cubique de type CsCl, typique de la phase FeTi. Néanmoins, des pics de très faible intensité ont été observés, correspondant probablement à une phase de type structural $MgZn_2$. Des calculs thermodynamiques préliminaires ont confirmé cette information. Les analyses microstructurales ont permis de mettre en avant l'existence de trois phases distinctes selon la méthode de synthèse utilisée. Le Tableau 21 met en avant les différences et les similitudes des phases présentes, en fonction de la technique de synthèse.

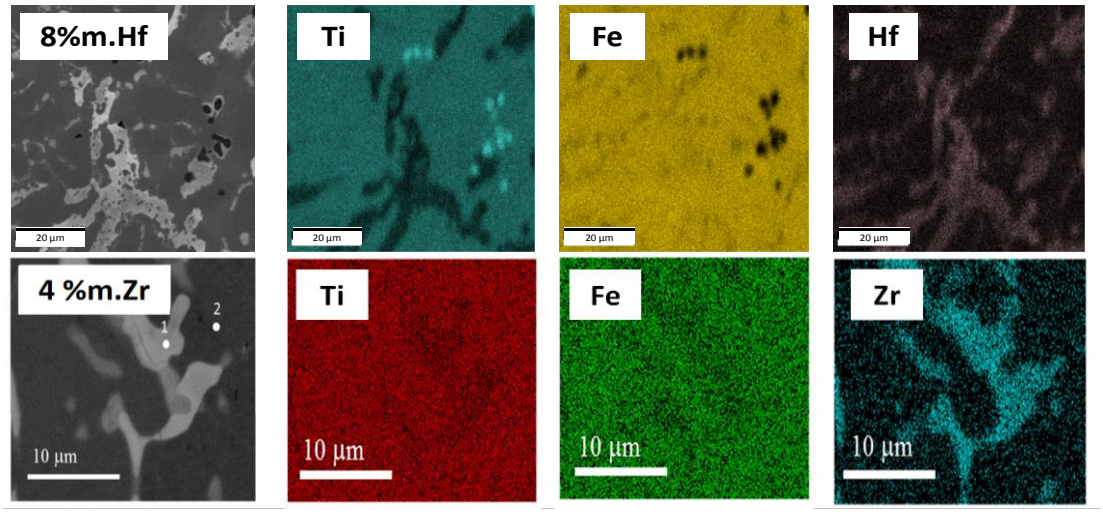
Tableau 21 : Distinctions des compositions atomiques des phases présentes selon la voie d'élaboration du matériau

Distinctions	Four à arc électrique	Four à induction
Matrice FeTi	1,4 à 2,4 %at. Hf	0,5 à 1,0 %at. Hf
Phase dendritique	Riche en Fe et Hf	Riche en Fe et Hf
Phase intergranulaire	Riche en Ti et Hf	Riche en Ti et Hf

La composition chimique de la matrice, dans le cas du four à arc électrique, laisse penser que le système est hors-équilibre. En effet, la solubilité maximale de l'hafnium dans le fer n'est que de 0,5-1%, alors que le pourcentage atomique d'hafnium dans la matrice peut aller jusqu'à 2,4 %, contrairement au cas du four à induction où la valeur ne dépasse pas les 1 %. Par ailleurs, la formation de précipité de titane avec 3 à 5 %at. de fer montre également que le système est bien hors équilibre (la solubilité du fer dans le titane n'est que de 0,04%).

Quant aux propriétés d'activation des matériaux, seuls les matériaux avec au minimum 8 %m. Hf, synthétisés par four à arc absorbent l'hydrogène. Le taux d'hafnium joue un rôle important sur la capacité du matériau, la cinétique d'absorption et la pression d'équilibre. Le phénomène de vieillissement est peut être non négligeable dans nos résultats obtenus par four à induction.

À la lueur de nos résultats, nous avons montré que, pour faciliter la première hydrogénation, l'hafnium est comparable au zirconium. La microstructure est semblable : présence de la matrice et de deux phases secondaires. Les dopants sont présents essentiellement dans les phases secondaires, comme le montre les cartographies typiques ci-dessous.



Le Tableau 22 résume les pourcentages atomiques du Fe, Ti et Hf/Zr dans les matériaux, obtenus par EDS. Les résultats sont comparables, bien que le zirconium soit en plus grande quantité que l'hafnium, dans les phases secondaires.

Tableau 22 : Pourcentage atomique des éléments présents dans les différentes phases

Matrice	Ti	Fe	Dopant
8 %m. Hf	48,6	49,9	1,4
4 %m. Zr*	50,1	49,1	0,9
Phase intergranulaire			
8 %m. Hf	40,0	53,9	6,1
4 %m. Zr*	39,5	47,8	12,7
Phase dendritique			
8 %m. Hf	53,4	39,6	7,0
4 %m. Zr*	50,3	39,4	10,3

* C. Gosselin et al 2017 J. Phys. D: Appl. Phys. 50 375303

Les propriétés d'absorption de la première hydrogénation sont également semblables, bien que le pourcentage d'hydrogène absorbé soit inférieur à celui obtenu avec le zirconium. L'hafnium reste un bon candidat pour l'amélioration de l'étape d'activation du composé FeTi. Seulement 8 %m. est nécessaire pour activer le matériau dans les conditions d'opérations standards. La présence d'hafnium dans le zirconium n'a pas donc pas d'effets néfastes pour l'étape d'activation du matériau FeTi.

Dans ce projet, l'effet de la taille des particules (TP) sur les propriétés d'activation du composé FeTi dopé a été étudié, basé sur trois gammes de granulométrie (i) TP ≤ 0,5 mm, (ii) 0,5 < TP ≤ 1 mm et (iii) TP > 1mm. Une diminution du temps d'incubation a été observée, lorsque les particules deviennent plus petites. La courbe d'activation semble présenter deux différents mécanismes, séparés par un point d'inflexion se déplaçant vers les temps plus faibles. Un de ces mécanismes étant plus rapide que le second. Lors du premier mécanisme les particules inférieures à 1 mm absorbent près de 0,9 % d'hydrogène, contrairement à celles supérieures à 1 mm absorbant seulement 0,4 %. Ce premier mécanisme serait dû à l'absorption et la diffusion de l'hydrogène au sein de la phase dendritique majoritairement et minoritairement au sein de la matrice FeTi. Le second mécanisme serait dû à la diffusion de l'hydrogène dans la matrice. *In fine*, la capacité maximale atteinte est la même pour chaque famille granulométrique. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour un échantillon

broyé finement, nous pensons qu'il existe une synergie entre les deux étapes d'absorption, pour ne laisser place qu'à un seul mécanisme (cinétique monotone). Cependant, la compréhension de ce phénomène n'est pas complète et l'étude doit être approfondie.

Finalement, des expériences par broyage mécaniques ont été effectuées. Les résultats ont mis en évidence la formation de la phase FeTi à partir de 5h de broyage. À partir des analyses structurales, un phénomène de cristallisation puis d'amorphisation de la phase FeTi est remarqué. Après 15h de broyage, la taille des particules atteint une taille limite. Cette observation a été mise en évidence par analyse MEB et par granulométrie. La capacité et la cinétique d'absorption du matériau augmente drastiquement après 10h de broyage. Un point critique particulier est observé pour un broyage de 10h. Des essais supplémentaires à 8 et 12h ont confirmé cette tendance. L'étude de ce phénomène reste à approfondir.

Perspectives :

Ce projet de recherche nécessite des caractérisations supplémentaires pour pouvoir être complété et approfondi.

Dans un premier temps, de nouveaux essais par pulvérisation cathodique magnétron sont à prévoir afin d'obtenir notre matériau modèle « parfait » (couche de zirconium non oxydée). Afin d'y parvenir plusieurs solutions s'offrent à nous :

- Effectuer les dépôts dans une même enceinte, cela éviterait toute oxydation de surface entre chaque dépôt de couche mince.
- Changer/acheter une nouvelle cible de zirconium. La cible utilisée semble être le facteur prépondérant dans l'oxydation de la couche de zirconium. Un long décapage est nécessaire pour enlever les impuretés de la surface de la cible. Cette nouvelle cible permettrait de savoir si notre matériau « modèle » est réalisable.
- Mettre en place des « pièges » à oxygène tel que du magnésium ou du titane dans l'enceinte. Cet ajout permettrait de limiter la présence d'oxygène résiduel dans l'enceinte et donc de limiter l'oxydation de surface des cibles.

Les deux premières solutions nécessitent une ré-optimisation des paramètres de dépôts. L'optimisation et les caractérisations associées impliquent un temps de travail conséquent. Suite à l'obtention du matériau « modèle » Si/FeTi/Zr/Pd, diverses analyses sont à prévoir. L'étude de la diffusion du zirconium à l'interface FeTi/Zr est nécessaire pour connaître l'interaction du zirconium avec la matrice et comprendre la formation des phases secondaires. Pour ce faire, la réflectométrie neutronique ou la diffraction à incidence rasante en température

in-situ peuvent être utilisées. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford peut également confirmer la composition chimique de l'interphase FeTi/Zr : $Fe_wTi_xZr_y$.
Suite à cette étude, dans le même état d'esprit, l'analyse *in-situ* de la diffusion de l'hydrogène au sein de la couche de zirconium et de l'interphase $Fe_wTi_xZr_y$ sera à effectuer.
Ces deux études permettraient une meilleure compréhension du mécanisme de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau « modèle ». Si les résultats sont satisfaisants, l'utilisation de l'hafnium, en guise de dopant, serait un plus pour la comparaison des deux éléments Zr et Hf.

Par ailleurs, afin d'obtenir plus d'informations sur les effets des dopants Hf et Zr, nous pourrions étudier un mélange Hf-Zr comme dopant pour le FeTi. Ainsi, l'étude sur l'impact du Zr et de l'Hf sur les propriétés d'activation serait complète. En outre, des analyses complémentaires portant sur les phases secondaires (dendritique et intergranulaire) sont primordiales. Bien que les premiers résultats structuraux (en interne) et les premiers calculs thermodynamiques montrent que la phase dendritique cristallise dans une structure de type $MgZn_2$, un approfondissement de cette étude structurale (diffraction neutronique *in-situ* suivie d'affinement Rietveld) est indispensable. L'hydruration respective de ces phases est également essentielle pour compléter notre projet de recherche. En effet, cette étude indiquerait quelle phase est la plus propice à la diffusion de l'hydrogène et donc à l'amélioration de la première hydruration du matériau FeTi dopé Hf. Par ailleurs, elle apporterait des informations supplémentaires qui confirmeraient (ou non) nos hypothèses sur la formation d'un hydrure stable dont la capacité avoisine 0,4 %.

De plus, le vieillissement des matériaux est un phénomène intéressant à étudier. De nouvelles synthèses par four à induction seraient à prévoir afin d'hydrurer les échantillons directement après leurs synthèses. Les résultats seraient ainsi comparables à ceux obtenus par four à arc électrique. Le premier essai (dont les conditions expérimentales n'étaient pas réellement optimisées) confirme la non-absorption de l'hydrogène du matériau FeTi + 16 %m. Hf issu du four à induction. La légère variation de microstructure induite par la méthode de synthèse jouerait donc un rôle plus important que le vieillissement, sur les propriétés d'absorption lors de la première hydruration du matériau. Des tests supplémentaires sur la relation vitesse de refroidissement/microstructure/propriétés d'activation sont à mettre en place. En effet, en jouant sur la vitesse de refroidissement du matériau, la morphologie des dendrites peut changer et donc avoir des effets différents sur les propriétés de la première hydrogénation.

Afin de confirmer, ou non, l'effet de l'état hors équilibre, de long recuits seraient à envisager, de façon à se placer dans un état beaucoup plus proche de l'équilibre. Les caractérisations classiques (DRX, MEB/EDS, hydruration) seront à effectuer.

Au cours de cette thèse, aucune affirmation claire sur le point critique, observé lors du broyage mécanique (10h) de Fe+Ti, n'a pu être formulée. Ainsi, il serait intéressant d'effectuer

des analyses supplémentaires, telle que de la microscopie électronique à transmission, de la DSC ou de la diffraction X *in-situ* en température pour étudier l'amorphisation du matériau et déterminer la température de cristallisation du matériau.

Pour finir, l'ensemble de ces travaux de recherches vont mener à la publication de 4 articles scientifiques, portant sur : l'élaboration du matériau modèle, l'effet de l'hafnium sur la structure/microstructure/propriétés d'activation de FeTi, l'effet de la taille des particules et la synthèse par broyage mécanique.

ANNEXE 1 : DIAGRAMMES BINAIRES

Diagramme binaire Ti-Hf

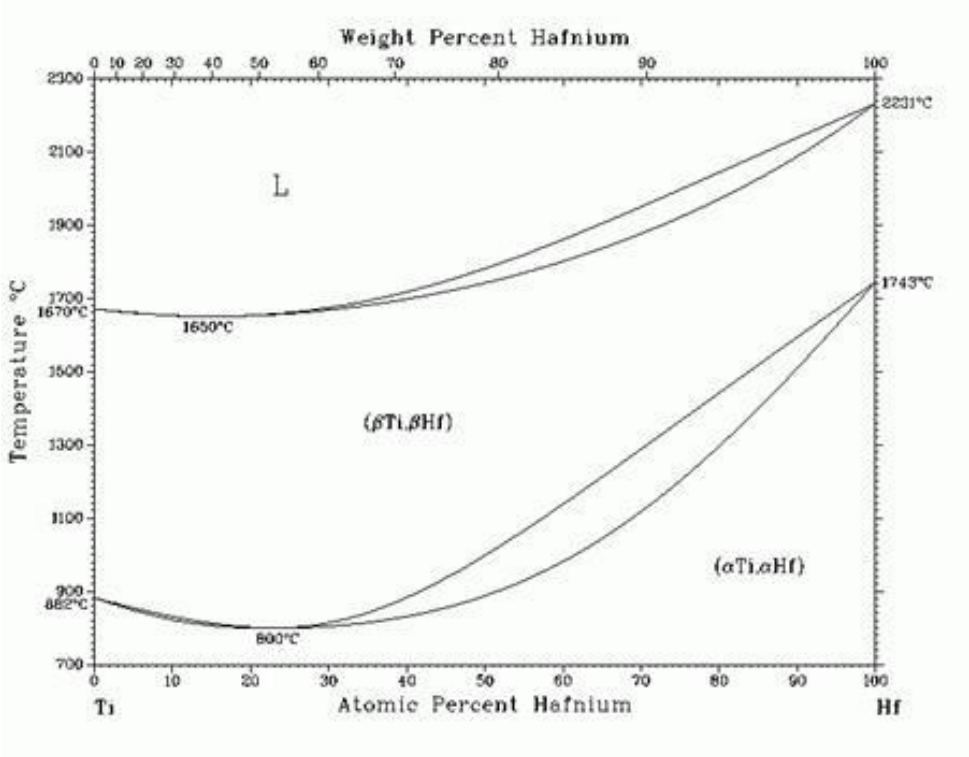
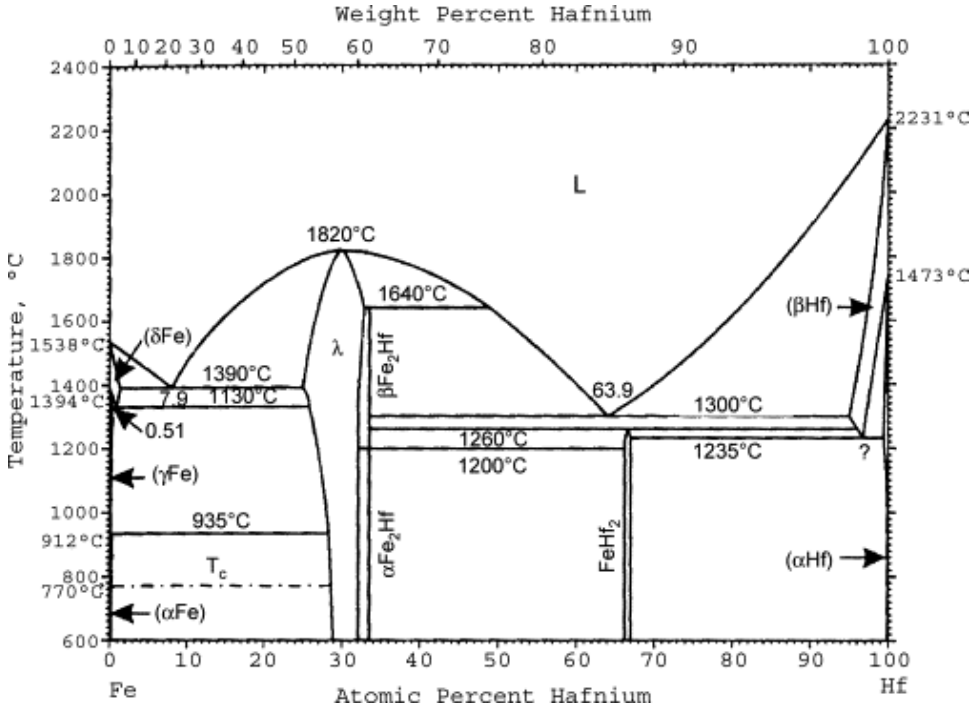


Diagramme binaire Fe-Hf



ANNEXE 2 : COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Publications d'articles dans des journaux à comité de lecture

1) *Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr_7Ni_{10}.* T. Bibienne, V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620, 101-108.
2) *Elaboration of a model system multilayered Si (substrate)/FeTi/Zr/Pd thin film by magnetron sputtering,* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, 2017, en cours de soumission.
3) *Microstructure and hydrogen storage properties of FeTi doped with x wt.% of hafnium (x = 4, 8, 12 and 16),* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, 2017, en cours de soumission.
4) *Effect of the particles size on FeTi doped with hafnium,* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, 2017, en cours de soumission.

Concours et prix scientifiques

1) *Vers un air plus pur avec des métaux ? Ma thèse en 180 secondes,* **1er prix et prix du public** lors de la finale régionale et finaliste lors de la finale nationale, Canada, 2017.
2) *Microstructure and hydrogen storage properties of TiFe + x wt.% Hf alloys (x = 0, 2, 4 and 8),* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot., 23e Concours d'affiches scientifiques UQTR, **1er prix** du programme Physique et sciences de l'énergie et des matériaux, Canada, 2016.
3) Bourse d'Initiative d'excellence de l'Université de Bordeaux, (IDEX) 2016.
4) Bourse du Conseil Régional d'Aquitaine, 2014 à 2017.

Communications orales

1) *Microstructure and hydrogen storage properties of TiFe + x wt.% Hf alloys (x = 0, 4, 8 and 12),* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, CAP Congress 2016, Canada, 2016.
2) *Apport de la microsonde de Castaing : relation composition/microstructure/propriétés des matériaux pour le stockage de l'hydrogène,* V. Razafindramanana. Séminaire de l'UMS 3626 PLACAMAT, 2015.

Communications par affiche scientifique

1) *Effect of hafnium on microstructure and hydrogen properties of FeTi,* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, Gordon Research Conference, Easton, Massachusetts, USA, 2017.
2) *Neutron diffraction investigation of hydrogen storage alloy $TiFe_{0.7}Mn_{0.3}$ + 4 wt.% Zr,* V. Razafindramanana, P. Jain, J-L. Bobet, J. Huot, Sustainable Energies and Neutron Scattering, Bordeaux, 2016.
3) *Microstructure and hydrogen storage properties of TiFe + x wt.% Hf alloys (x = 0, 2, 4 and 8),* V. Razafindramanana, J-L. Bobet, J. Huot, 18e journée de l'École Doctorale Sciences Chimiques, Bordeaux, 2016.

Amélioration et compréhension du mécanisme d'activation de l'alliage FeTi dopé avec l'hafnium, pour le stockage de l'hydrogène

Résumé : La problématique de la première absorption (*i.e.* étape d'activation) de l'intermétallique FeTi, pour le stockage de l'hydrogène est souvent un frein pour son industrialisation. Le challenge réside dans la conception d'un « nouveau matériau » dont la première étape d'hydrogénation, s'effectue dans les mêmes conditions de température et de pression modérées, que lors de l'hydrogénation réversible. Une solution est de faire appel aux performances d'un élément dopant et/ou à la technique du broyage mécanique. Dans ce manuscrit, nous proposons l'utilisation de l'hafnium comme dopant. Ce projet complète les études qui ont été effectuées sur le zirconium (*e.g.* le zirconium commercial contient toujours une certaine quantité d'hafnium). L'ajout d'une faible quantité d'hafnium induit la formation d'une phase secondaire, « riche » en hafnium et en fer. Grâce à la présence de cette phase, la cinétique de première absorption est considérablement améliorée, et ce, sans traitement thermique préalable. L'étape d'activation comprend un seul mécanisme lorsque la taille des particules est faible. *A contrario*, un second mécanisme est mis en évidence, pour des particules de taille supérieure à 0,5 mm. La mécanosynthèse a permis non seulement d'obtenir la phase principale FeTi, mais aussi de favoriser la première absorption d'hydrogène. Des paramètres d'élaboration méticuleusement optimisés ont rendu possible la conception d'un matériau « modèle », par pulvérisation cathodique magnétron, sous forme de couche mince. Ce matériau modèle pourrait servir à étudier et à comprendre la diffusion de l'hydrogène à l'interface de la matrice FeTi et du dopant Zr ou Hf.

Mots clés : Hydrure métallique, première hydrogénation, composé FeTi, stockage de l'hydrogène.

Enhancement and study of activation process of FeTi alloy doped with hafnium, for hydrogen storage

Abstract: The issue of the first hydrogenation (*i.e.* activation process) of the intermetallic FeTi for the storage of hydrogen is often a brake for its use in industry. The challenge lies in the design of a "new material" whose first hydrogenation is carried out under the same conditions of moderate temperature and pressure, as during reversible absorption. Efficient solutions are to use a doping element and/or mechanical alloying process. In this work, we propose to use hafnium as a dopant. This project completes the studies that have been carried out on zirconium (*e.g.* commercial zirconium always contains a certain amount of hafnium). The addition of a small amount of hafnium induces the formation of a secondary phase, "rich" in hafnium and iron. Thanks to the presence of this phase, the kinetics of activation process is improved, without prior heat treatment. The activation process consists of a single step, when the particle size is small. However, a second step appears, for particles bigger than 0.5 mm. The mechanical alloying allowed the formation of the main phase FeTi, and also enhanced the activation process. An accurate control of deposition conditions allow us to design a "model" material by magnetron sputtering as thin layers. This "model" material can be used to study and understand the hydrogen diffusion, at the interface of the matrix (FeTi) and the dopant (Zr or Hf).

Key words: metal hydride, activation process, FeTi alloy, hydrogen storage