

Table des matières

Résumé.....	iii
Avant-Propos	v
Remerciements.....	vi
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xvi
SECTION 1 : SYNTHÈSE	1
1 Introduction et Contexte	2
1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique	2
1.1.1 Le stockage de l'hydrogène	2
1.1.2 Les hydrures chimiques	4
1.1.2.1 Les hydrures ioniques	5
1.1.2.2 Les hydrures covalents	5
1.1.2.3 Les hydrures métalliques	5
1.1.3 Processus d'hydruration.....	7
1.1.4 Aspects thermodynamiques et écart à l'idéalité.....	8
1.2 Du vanadium aux alliages cubiques centrés.....	12
1.3 De l'importance d'une seconde phase.....	14
1.4 Structure de la thèse	16
2 Dispositifs expérimentaux	18
2.1 Synthèse des matériaux	18
2.1.1 Four à arc électrique.....	18
2.1.2 Dopage des alliages Ti-V-Cr.....	19
2.2 Caractérisation des matériaux	19
2.2.1 Absorption/Désorption d'hydrogène avec un appareil de type Sievert 19	

2.2.2	Diffraction de rayons X	22
2.2.3	Analyses synchrotron.....	24
2.2.4	Diffraction de neutrons	26
2.2.5	Microscopie électronique.....	30
2.2.5.1	Microscopie électronique à balayage.....	31
2.2.5.2	Microsonde de Castaing	33
3	Synthèse et stockage de l'hydrogène des alliages $TiV_{(2-x)}Mn_x$	35
3.1	Introduction et Contexte.....	35
3.2	Résultats et Discussions	36
3.2.1	Étude de la structure cristalline.....	36
3.2.2	Stockage de l'hydrogène.....	42
3.3	Conclusion.....	43
4	Synthèse, caractérisation et stockage de l'hydrogène de l'alliage cubique centré 52Ti-12V-36Cr dopé par Zr_7Ni_{10}	44
4.1	Introduction et Contexte.....	44
4.2	Résultats et Discussions	45
4.2.1	Alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni obtenu par fusion unique 45	
4.2.1.1	Étude de la structure cristalline.....	45
4.2.1.2	Étude par microscopie électronique.....	52
4.2.1.3	Stockage de l'hydrogène.....	55
4.2.2	Co-fusion de l'alliage 52Ti-12V-36Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10} 60	
4.2.2.1	Étude de la structure cristalline.....	60
4.2.2.2	Étude par microscopie électronique.....	65
4.2.2.3	Stockage de l'hydrogène.....	67
4.3	Conclusion.....	70

5	Synthèse, caractérisation et stockage de l'hydrogène de l'alliage cubique centré 42Ti-21V-37Cr dopé par Zr ₇ Ni ₁₀	72
5.1	Introduction et Contexte de l'étude	72
5.2	Résultats et Discussions	73
5.2.1	Alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni obtenu par fusion unique 73	
5.2.1.1	Étude de la structure cristalline.....	73
5.2.1.2	Étude de la microstructure	80
5.2.1.3	Stockage de l'hydrogène.....	83
5.2.2	Co-fusion de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr ₇ Ni ₁₀ 86	
5.2.2.1	Étude de la structure cristalline.....	86
5.2.2.2	Étude de la microstructure	89
5.2.2.3	Stockage de l'hydrogène.....	92
5.3	Conclusion.....	95
6	Conclusions et Perspectives.....	97
6.1	Conclusions	97
6.1.1	Alliages Ti-V-Mn.....	97
6.1.2	Alliages 52Ti-12V-36Cr et 42Ti-21V-37Cr dopés par Zr ₇ Ni ₁₀ 98	
6.2	Perspectives	100
	SECTION 2 : ARTICLES	102
	Article 1	103
	Article 2	108
	Article 3	115
7	Références.....	123

Liste des figures

Figure 1.1 : Un cycle possible de l'hydrogène.....	2
Figure 1.2 : Volume occupé pour (i) deux hydrures métalliques (LaNi_5H_6 et Mg_2NiH_4), (ii) l'hydrogène liquide et (iii) l'hydrogène gazeux	4
Figure 1.3 : Stabilité des hydrures	4
Figure 1.4 : en haut : à gauche, diagramme P-C-I idéal avec la pression d'hydrogène vs concentration d'hydrogène C_H ; à droite, $\ln(P_{\text{eq}})$ vs $1/T$; en bas : représentation schématique des atomes (gris) dans la phase α , la phase hydrure β et l'équilibre $\alpha + \beta$ lors de l'insertion des atomes d'hydrogène (rouge).....	9
Figure 1.5 : Représentation graphique de l'hystérèse	12
Figure 2.1 : Photographie du four à arc électrique.....	18
Figure 2.2 : Méthodes de dopage des alliages Ti-V-Cr	19
Figure 2.3 : Montage d'un appareil de sorption d'hydrogène de type Sievert (gauche) et panneau de contrôle (droite).....	20
Figure 2.4 : Schéma de montage d'un diffractomètre à rayons X pour une géométrie θ - 2θ	22
Figure 2.5 : Schéma de principe d'un montage de rayonnement synchrotron	25
Figure 2.6 : Montage pour analyse synchrotron pour diffraction sur poudre	26
Figure 2.7 : Cliché de diffraction d'un échantillon de poudre lors d'analyses synchrotron	26
Figure 2.8 : Longueurs de diffusion cohérente neutronique des éléments en fonction de leur masse atomique.....	27
Figure 2.9 : Illustration du montage pour diffraction de neutrons à diffusion élastique	28
Figure 2.10 : Schéma d'un multi-détecteur dit 'banane'	29
Figure 2.11 : Schéma de principe d'émission d'électron secondaire, rétrodiffusé ou de photon X.....	30

Figure 2.12 : Schéma de principe d'un détecteur Everhart-Thornley pour les électrons secondaires.....	32
Figure 2.13 : Évolution du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique.....	32
Figure 2.14 : Schéma de principe d'un détecteur pour les électrons rétrodiffusés	33
Figure 2.15 : Schéma d'une microsonde de Castaing.....	33
Figure 3.1 : Diffractogrammes de rayons X des compositions $TiV_{2-x}Mn_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) après synthèse ; les flèches réfèrent à la phase CC mineure	37
Figure 3.2 : Paramètres de maille des échantillons après synthèse (droite <i>a</i> en rouge) et après désorption (droite <i>b</i> en noire) en fonction de <i>x</i> dans $TiV_{2-x}Mn_x$	38
Figure 3.3 : Diffractogrammes de rayons X des compositions $TiV_{2-x}Mn_x$ hydrurées ; les cercles réfèrent à la phase CFC et les triangles réfèrent à la phase QC	39
Figure 3.4 : Courbes Pression-Composition-Isotherme à 100°C d'alliages $TiV_{2-x}Mn_x$ activés (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$)	42
Figure 4.1 : Procédés de synthèse : fusion unique et co-fusion	45
Figure 4.2 : Diffractogrammes de RX de l'alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni après fusion unique, hydruré et désorbé	46
Figure 4.3 : Illustration de la décrépitation lors de l'hydruration pour un alliage Ti-V-Cr dopé avec 4% massique de Zr_7Ni_{10}	46
Figure 4.4 : Diffractogrammes d'analyses synchrotron de l'alliage (obtenu par fusion unique) après synthèse et après désorption	48
Figure 4.5 : Diffraction neutronique et affinement de type Rietveld de l'alliage deutéré (obtenu par fusion unique) ; l'étoile réfère au porte-échantillon en vanadium et les flèches réfèrent à une phase inconnue	49
Figure 4.6 : Représentation de la maille élémentaire CFC avec (i) les atomes de Ti, V, Cr, Zr et Ni en solution solide (sphères bleues) et (ii) les atomes d'hydrogène (sphères rouges).....	50

Figure 4.7 : Diffractogrammes neutroniques lors de la désorption <i>in situ</i> de l'alliage deutéré (issu de fusion unique) ; à moins d'indication contraire, ces diffractogrammes ont été mesurés à 200°C	51
Figure 4.8 : Micrographies en mode BSE de l'alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni après fusion unique	53
Figure 4.9 : Cartes de distribution des éléments et micrographie en mode BSE de l'alliage après fusion unique	53
Figure 4.10 : Micrographie en mode BSE avec lignes d'analyse (A et B) (haut) et évolution des pourcentages atomiques des éléments le long des lignes A et B pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé après fusion unique (bas)	54
Figure 4.11 : Cinétiques d'activation de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé (obtenu par fusion unique) et non dopé, à 25°C et 2 MPa d'hydrogène	55
Figure 4.12 : Courbes P-C-I en désorption à 180°C, 200°C, 220°C et 240°C et tracé de $\ln(P_{\text{eq}})$ vs $1000/T$ pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé (obtenu fusion unique)	56
Figure 4.13 : Courbes P-C-I en désorption à 160°C, 180°C et 200°C et $\ln(P_{\text{eq}})$ vs $1000/T$ de l'alliage (obtenu par fusion unique) deutéré ; les symboles vides réfèrent aux échantillons deutérés et les symboles pleins aux échantillons hydrogénés	58
Figure 4.14 : Diffractogrammes d'échantillons deutérés de l'alliage (obtenu par fusion unique) après P-C-I en désorption en comparaison avec un échantillon deutéré	59
Figure 4.15 : Diffractogrammes de l'alliage 52Ti-12V-36Cr après co-fusion, hydruré, désorbé et après P-C-I à 200°C	61
Figure 4.16 : Diffractogrammes synchrotrons de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion après synthèse, hydruré et désorbé	62
Figure 4.17 : Diffractogramme neutronique de l'alliage deutéré (obtenu par co-fusion) et son affinement de type Rietveld	63
Figure 4.18 : Diffractogrammes de neutrons de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé co-fusion après synthèse, deutéré et désorbé	64

Figure 4.19 : Micrographies en mode BSE de l'alliage après co-fusion	65
Figure 4.20 : Cartes de distribution des éléments de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion.....	66
Figure 4.21 : Micrographie en mode BSE avec ligne et évolution des pourcentages atomiques des éléments le long de la ligne (en rouge sur la micrographie en mode BSE) pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion	66
Figure 4.22 : Cinétique d'activation de l'alliage obtenu par fusion unique à 25°C et 2 MPa d'hydrogène, en comparaison avec celles (i) de l'alliage obtenu par co-fusion et (ii) d'un alliage 52Ti-12V-36Cr non dopé.....	68
Figure 4.23 : Courbes P-C-I en désorption à 160°C, 180°C, 200°C et 220°C et $\ln(P_{\text{eq}})$ vs $1000/T$ pour l'alliage obtenu par co-fusion.....	69
Figure 5.1 : Les deux modes de dopage utilisés : fusion unique et co-fusion .	73
Figure 5.2 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique) après synthèse, hydruré et désorbé.	74
Figure 5.3 : Diffractogramme neutronique de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni deutéré (obtenu par fusion unique) ; l'étoile réfère au porte-échantillon et les flèches réfèrent à une phase inconnue	76
Figure 5.4 : Diffractogrammes neutroniques de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique) deutéré, partiellement désorbé et désorbé (l'étoile réfère au porte-échantillon et les flèches réfèrent à une phase inconnue).....	78
Figure 5.5 : Diffractogrammes neutroniques lors de la désorption <i>in situ</i> de l'alliage deutéré (issu de la fusion unique) ; sauf indication contraire, ces diffractogrammes ont été mesurés à 200°C	79
Figure 5.6 : Micrographies en mode BSE de l'alliage après fusion unique 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni ; les zones en noires sont des trous.....	80
Figure 5.7 : Micrographie en mode BSE et cartes de distribution des éléments de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique)....	81

Figure 5.8 : Micrographies en mode BSE avec lignes d'analyse chimique de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (après fusion unique) ; les positions des lignes sont indiquées sur les micrographies en mode BSE	82
Figure 5.9 : Cinétiques d'activation des alliages 42Ti-21V-37Cr dopé (obtenu par fusion unique) et non dopé, sous 2 MPa d'hydrogène à 25°C	83
Figure 5.10 : Courbes P-C-I en désorption à 100°C, 120°C, 130°C et 150°C et $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique)	84
Figure 5.11 : Diffractogrammes après P-C-I en désorption de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique), en comparaison avec le même composé hydruré	85
Figure 5.12 : Diffractogrammes de l'alliage co-fusion 42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr_7Ni_{10} après co-fusion, hydruré et désorbé.....	87
Figure 5.13 : Diffractogramme neutronique de l'alliage deutéré (obtenu après co-fusion)	88
Figure 5.14 : Micrographie en mode BSE de la co-fusion de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10} ; les zones en noires sont des trous	89
Figure 5.15 : Micrographie en mode BSE et cartes de distribution des éléments de la co-fusion de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10}	90
Figure 5.16 : Lignes d'analyses chimiques de l'alliage 42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr_7Ni_{10} après synthèse (obtenu par co-fusion) ; les positions des deux lignes sont indiquées sur la micrographie en mode BSE	91
Figure 5.17 : Cinétique d'activation de l'alliage issu de la co-fusion, en comparaison avec celles (i) de l'échantillon obtenu par fusion unique et (ii) d'un alliage 42Ti-21V-37Cr non dopé, à 2 MPa d'hydrogène et 25°C.....	92
Figure 5.18 : Courbes P-C-I en désorption à 80°C, 110°C et 140°C et $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ de l'alliage obtenu par co-fusion 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10}	93

Figure 5.19 : Diffractogrammes après P-C-I en désorption de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10} (issu de la co-fusion) en comparaison avec cet alliage hydruré.....	94
Figure 6.1 : Variation d'enthalpie (ΔH) lors de la déshydrogénation en fonction de la quantité de titane dans les composés ternaires 33Ti-30V-37Cr, 42Ti-21V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr dopés par Zr_7Ni_{10}	99
Figure 6.2 : Variation de l'entropie (ΔS) en fonction de la variation d'enthalpie (ΔH) dans les composés ternaires 33Ti-30V-37Cr, 42Ti-21V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr dopés par Zr_7Ni_{10}	100

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Technologies de stockage de l'hydrogène	3
Tableau 1.2 : Propriétés d'hydrogénation d'hydrures métalliques (Mm pour mischmétal).....	6
Tableau 1.3 : Compositions atomiques de la matrice et des phases intergranulaires dans le composé 30Ti-23V-47Cr dopé avec 4% massique de Zr ₇ Ni ₁₀	15
Tableau 2.1 : Longueurs de diffusion cohérente et incohérente de l'hydrogène ¹ H et de son isotope, le deutérium ² H	28
Tableau 3.1 : Paramètres cristallographiques des alliages TiV _{2-x} Mn _x après synthèse (avec 0.2≤x≤0.9)	37
Tableau 3.2 : Paramètres cristallographiques des échantillons hydrurés des alliages TiV _{2-x} Mn _x	40
Tableau 3.3 : Paramètres cristallographiques des alliages TiV _{2-x} Mn _x après désorption.....	41
Tableau 4.1 : Compositions atomiques de la matrice et des phases intergranulaires du composé 30Ti-23V-47Cr dopé avec 4% massique de Zr ₇ Ni ₁₀	44
Tableau 4.2 : Paramètres cristallins de l'alliage après fusion unique, hydruré et désorbé	47
Tableau 4.3 : Sites et taux d'occupation de l'alliage deutéré (obtenu par fusion unique)	50
Tableau 4.4 : Paramètres cristallins d'un échantillon deutéré (obtenu par fusion unique) lors de sa désorption <i>in situ</i> ; sauf indication contraire, les mesures ont été faites à 200°C	52
Tableau 4.5 : Compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire de l'alliage après fusion unique	55
Tableau 4.6 : Paramètres cristallins des échantillons (obtenus par fusion unique) deutérés après P-C-I en désorption de 160°C à 200°C	60

Tableau 4.7 : Paramètres cristallins de l'alliage (issu de co-fusion) tel que synthétisé, hydruré et désorbé.....	61
Tableau 4.8 : Sites et taux d'occupation de l'alliage deutéré (obtenu par co-fusion)	63
Tableau 4.9 : Longueurs de diffusion cohérente des éléments	64
Tableau 4.10 : Compositions atomiques de l'alliage après co-fusion	67
Tableau 4.11 : Paramètres cristallins de (i) l'alliage après co-fusion tel que synthétisé et désorbé et (ii) des alliages après P-C-I à 200°C obtenus avec les deux méthodes de synthèse	70
Tableau 5.1 : Paramètres cristallins de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni après synthèse (obtenu par fusion unique), hydruré et désorbé	75
Tableau 5.2 : Longueurs de diffusion cohérente des éléments	76
Tableau 5.3 : Taux d'occupation et positions des atomes de l'alliage deutéré (obtenu par fusion unique)	77
Tableau 5.4 : Paramètres cristallographiques déterminés lors de la désorption <i>in situ</i> de l'alliage deutéré (issu de la fusion unique) ; sauf indication contraire, les mesures ont été faites à 200°C.....	80
Tableau 5.5 : Pourcentages massiques mesurés lors des analyses quantitatives de l'alliage issu de la fusion unique	81
Tableau 5.6 : Paramètres cristallins d'échantillons après P-C-I en désorption de l'alliage (obtenu par fusion unique)	86
Tableau 5.7 : Paramètres cristallins de l'alliage 42Ti-21V-37Cr après co-fusion, hydruré et désorbé.....	87
Tableau 5.8 : Paramètres cristallographiques de l'alliage deutéré (obtenu après co-fusion)	89
Tableau 5.9 : Compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire de l'alliage après co-fusion.....	92
Tableau 5.10 : Paramètres cristallins après P-C-I en désorption de l'alliage issu de la co-fusion.....	95

Tableau 6.1 : Paramètres thermodynamiques pour trois compositions d'alliages Ti-V-Cr dopés avec Zr_7Ni_{10}	99
--	----

SECTION 1 : SYNTHÈSE

1 Introduction et Contexte

1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique

Dans un contexte où la demande toujours croissante en énergie nous contraint à trouver de nouvelles solutions pérennes, l'hydrogène associé à une pile à combustible est une solution envisagée comme une alternative aux énergies fossiles. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est illustrée dans la Figure 1.1 (d'après [1]). Dans ce cycle idéal, l'hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau, elle-même générée grâce à l'énergie photovoltaïque ; l'hydrogène ainsi produit sera stocké et transporté. L'eau, produit de la réaction de combustion, pourra être l'objet d'une nouvelle électrolyse pour en extraire à nouveau l'hydrogène, et le cycle continue.

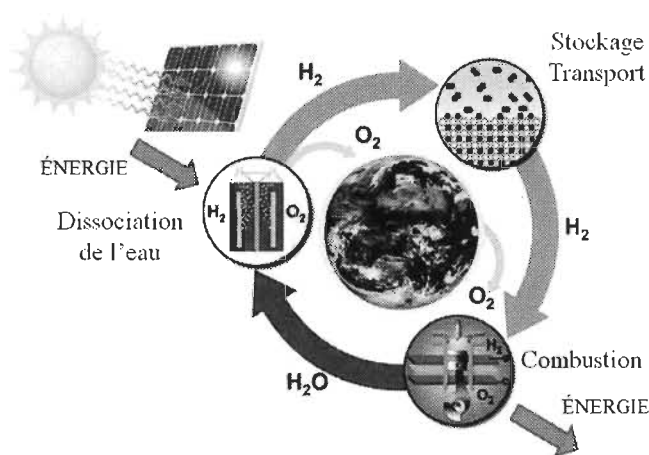


Figure 1.1 : Un cycle possible de l'hydrogène

1.1.1 Le stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène peut se faire principalement de trois façons : gazeux, liquide, ou solide en formant un hydrure.

Le stockage de l'hydrogène gazeux (appelé aussi stockage hyperbare) correspond à des pressions comprises entre 20 et 70 MPa. Cette compression d'hydrogène implique un coût énergétique important : 13% du pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène est nécessaire pour une compression à 70 MPa [2].

L'hydrogène liquéfié s'obtient à -253°C à pression atmosphérique. Bien entendu, la demande énergétique est très importante pour atteindre une telle température : 30% (minimum) du pouvoir énergétique supérieur de l'hydrogène est nécessaire pour liquéfier l'hydrogène [2]. À cause de ces contraintes, l'hydrogène liquide est principalement utilisé pour son transport (et aussi comme combustible dans des applications aéronautiques).

Le stockage de l'hydrogène peut également se faire dans un solide en formant un hydrure. Le premier hydrure a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui a mis en évidence l'absorption d'hydrogène par le palladium [3]. Cependant, il est important de distinguer (i) les matériaux de stockage où l'hydrogène est seulement physisorbé à la surface du matériau (*i.e.* charbons actifs, nanotubes de carbone, réseaux métallo-organiques (MOF)) et (ii) les composés où une liaison chimique lie l'hydrogène et l'élément (*i.e.* hydrures ioniques, covalents et hydrures métalliques). Une comparaison des différents modes de stockage est proposée dans le Tableau 1.1 (d'après [1]).

Tableau 1.1 : Technologies de stockage de l'hydrogène

Technologie	Capacité stockée H_2		Température de fonctionnement ($^{\circ}\text{C}$)	Pression (MPa)	Statut ; Problèmes
	% massique	volumique ($\text{kg H}_2\cdot\text{m}^{-3}$)			
Stockage haute pression	13	33	25	20-70	Choix actuel pour stockage dans véhicules
Hydrogène liquide	100	71	-253	0.1	Transport d' H_2 ; <i>Boil-off</i>
Matériaux à haute surface spécifique (physisorption)	2-5	20	-196	1.5-2	Interaction gaz/surface connue ; <i>Faible densité de volume</i>
Hydrures métalliques - basse $T^{\circ}\text{C}$	2	100-200	25	0.1-1	Utilisés dans Pile à Combustible ; <i>Limitation par le poids du matériau</i>
Hydrures métalliques - haute $T^{\circ}\text{C}$	7	100-200	≈ 300	0.1-1	<i>Capacité de stockage limitées, Problèmes de gestion de la chaleur dégagée</i>
Hydrures complexes	18	100-200	> 100	0.1	<i>Réaction non réversible, Recyclage des produits de la réaction</i>

Le Tableau 1.1 met en exergue des capacités massiques convenables pour les hydrures métalliques, mais surtout des capacités volumétriques très élevées. La Figure 1.2 montre le volume occupé pour (i) les hydrures métalliques

Mg_2NiH_4 et LaNi_5H_6 , en comparaison avec (ii) l'hydrogène liquéfié et (iii) l'hydrogène gazeux (d'après [4]).

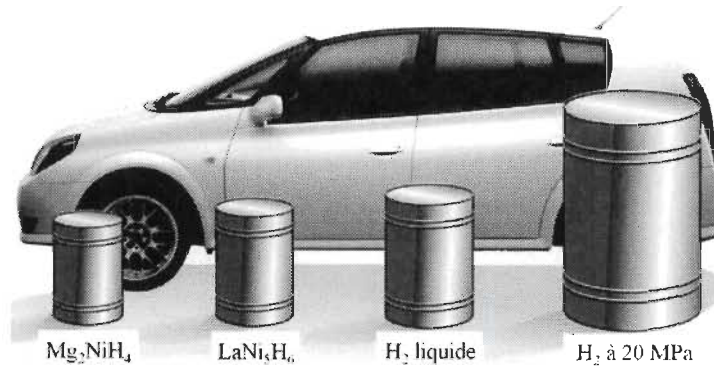


Figure 1.2 : Volume occupé pour (i) deux hydrures métalliques (LaNi_5H_6 et Mg_2NiH_4), (ii) l'hydrogène liquide et (iii) l'hydrogène gazeux

1.1.2 Les hydrures chimiques

Une classification de ces hydrures peut se faire en fonction du type de liaison chimique hydrogène-élément, distinguant ainsi : (i) les hydrures ioniques (incluant les hydrures complexes), (ii) les hydrures covalents et (iii) les hydrures métalliques. La Figure 1.3 représente la stabilité des hydrures élémentaires (d'après [5]) :

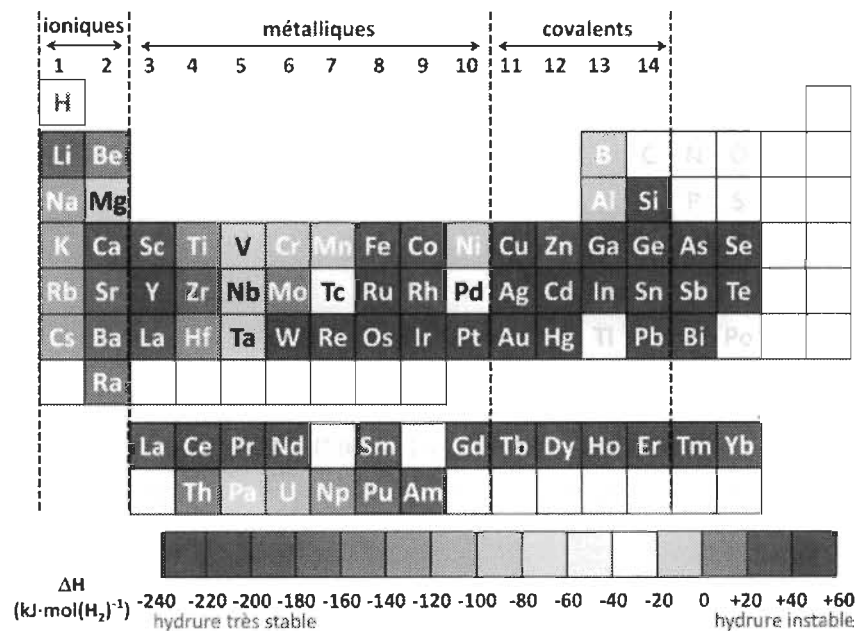


Figure 1.3 : Stabilité des hydrures

1.1.2.1 Les hydrures ioniques

Cette catégorie d'hydrures inclut les métaux alcalins et alcalino-terreux allant du calcium au baryum, où la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et l'élément est importante (groupes 1 et 2 du tableau périodique des éléments). Dans ce type d'hydruure, l'hydrogène existe sous forme d'ion H^- et peut être considéré comme un halogène. Ainsi, les propriétés physiques telles que la dureté, les propriétés optiques et la structure cristalline sont proches de celles des halogénures. Les hydrures complexes sont dérivés des hydrures ioniques, et sont issus de l'association d'un métal alcalin avec un élément du groupe 13. Toutefois, il faut noter que ces hydrures complexes présentent des problèmes de réversibilité à température ambiante, ainsi qu'une importante réactivité avec l'oxygène et l'eau.

1.1.2.2 Les hydrures covalents

Les hydrures covalents correspondent à l'association de l'hydrogène avec un non-métal (des groupes 11 à 14 sur la Figure 1.3). Dans ce cas, les deux éléments ont des électronégativités proches et se partagent des paires d'électrons. Ces hydrures ont des points de fusion et d'ébullition faibles, et se retrouvent à l'état liquide ou gazeux à température ambiante.

1.1.2.3 Les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques sont obtenus par la liaison entre l'hydrogène et un métal de transition (groupes 3 à 10), de terres rares ou des actinides. Dans ces composés, l'hydrogène occupe les sites interstitiels dans la maille élémentaire et crée une liaison métallique avec le métal. Les hydrures métalliques possèdent généralement des conductivités électriques et thermiques importantes, à l'image des métaux. En effet, l'électron de la couche 1s de l'atome d'hydrogène participe à la bande de conduction du métal. Les hydrures métalliques sont formés à partir de la réaction directe entre l'hydrogène gazeux et le métal. Pour cette raison, ces composés sont de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène sous forme solide. Le Tableau 1.2

rassemble les propriétés d'hydruration de différents hydrures métalliques. Des températures proches de la température ambiante et des pressions raisonnables sont remarquées pour les matériaux à base de titane, vanadium, chrome et manganèse. Ces alliages présentent surtout des capacités de stockage importantes en comparaison avec d'autres types de composés (*cf.* Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Propriétés d'hydrogénation d'hydrures métalliques (Mm pour mischmétal)

Composition	Matériau	% H ₂ maximum (% massique)	ΔH (kJ/mol H ₂)	P (kPa)	T (°C)
AB ₅	MmNi ₅	1.46	-21.1	2300	25
	LaNi ₅	1.5	-30.1	240	21
AB	TiFe	1.9	-28.1	520	30
	Ti _{1-x} V _x	3.2-3.8	--	--	--
AB ₂	ZrCr ₂	1.8	-42	0.3	27
	TiV _{1.4} Ni _{0.6}	2.9	-28.8	40	60
	Ti _{1.0} V _{0.9} Cr _{1.1}	3.2	--	100	40
	ZrMn ₂	1.8	-53.2	3	80
diverses	TiMn _{1.5}	1.9	-28.7	700	20
	Ti _{1.2} Cr _{1.9} Mn _{0.1}	1.8	-20.1	1940	-10
	TiV _{1.8} Mn _{1.2}	2.1	--	450	50

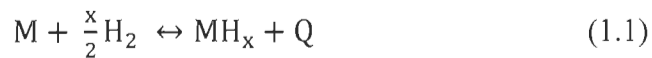
Une utilisation envisagée pour les hydrures métalliques concerne les applications mobiles. En effet, le remplacement de la technologie des piles au lithium est envisagé, à cause de leur faible densité énergétique. Dans une application mobile, l'hydrure devrait idéalement désorber son hydrogène dans les conditions normales de température et de pression (*i.e.* température ambiante et pression atmosphérique). Pour ce faire, l'enthalpie de formation (ΔH) de l'hydrure doit être de l'ordre de $-30 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$. Par exemple, la poste française a récemment acheté les premiers vélos à hydrogène, appelés Alter Bike. Ce vélo fonctionne grâce à un réservoir de borohydrure de sodium (NaBH₄) couplé à une pile à combustible ; la pile a été développée par Pragma Industries et le réservoir à hydrure par Bic[®]. Sachant que l'hydrure utilisé actuellement fait partie des hydrures complexes, il serait préférable de le remplacer par un hydrure métallique, dont la capacité réversible de stockage

de l'hydrogène est meilleure à température ambiante. Outre leurs utilisations dans des applications mobiles, les hydrures métalliques pourraient également être utilisés dans des réservoirs hybrides haute pression/hydrures métalliques.

Cette thèse se concentre uniquement sur le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques. En conséquence, la partie suivante concerne les généralités liées au processus d'absorption d'hydrogène dans cette famille d'hydrures.

1.1.3 Processus d'hydruration

La réaction d'hydruration qui conduit l'hydrogène à s'insérer dans un métal (M) pour former un hydrure métallique (MH) peut s'exprimer suivant la réaction :



avec Q chaleur de réaction.

Le mécanisme d'hydruration peut se décomposer en quatre étapes [6, 7] :

1. adsorption des molécules de dihydrogène gazeux en surface
2. dissociation du dihydrogène adsorbé
3. absorption des atomes d'hydrogène en surface de l'échantillon
4. diffusion de l'hydrogène au cœur du matériau : les ions H^- migrent de proche en proche avec une fréquence de saut dépendant de la température (cette diffusion obéit à la loi de Fick [8]).

L'insertion de l'hydrogène dans les sites interstitiels est limitée par deux paramètres :

- un paramètre électrostatique : un transfert de charge est observé entre le métal et l'hydrogène, entraînant l'existence d'une charge négative sur l'atome d'hydrogène. Une distance minimale de 2.1 Å est imposée par cette répulsion H^-H^- [9].

- un paramètre géométrique (ou stérique) : le site interstitiel hôte doit avoir une taille minimale correspondante au rayon de l'atome d'hydrogène, soit 0.37 Å [10].

Des exceptions à ces règles générales, énoncées dans les années 80, ont été découvertes grâce à la diffraction de neutrons : par exemple, Vajeeston *et al.* ont mis en évidence une distance H-H comprise entre 1.555 et 1.587 Å dans des bipyramides à base triangulaire avec double occupation de l'hydrogène dans le composé $\text{LaNiInH}_{1.33}$ [11].

1.1.4 Aspects thermodynamiques et écart à l'idéalité

La thermodynamique des hydrides métalliques est caractérisée par le diagramme Pression-Composition-Isotherme (P-C-I, également appelé P-C-T pour Pression-Composition-Température), dont une illustration est présentée Figure 1.4 pour un comportement idéal. Ce diagramme P-C-I est obtenu en mesurant la pression d'hydrogène à l'équilibre du système pour une température donnée. La loi de Gibbs (appelée aussi règle des phases) régit le comportement des isothermes en suivant l'équation :

$$v = n - r + f - \Phi \quad (1.2)$$

avec v : variance (nombre de paramètres thermodynamiques pouvant varier sans changer l'état du système) ; n : nombre d'espèces chimiques en présence ; r : nombre de relations indépendantes entre les espèces ; f : nombre de facteurs pouvant modifier l'équilibre (ici la température et la pression) ; Φ : nombre de phases.

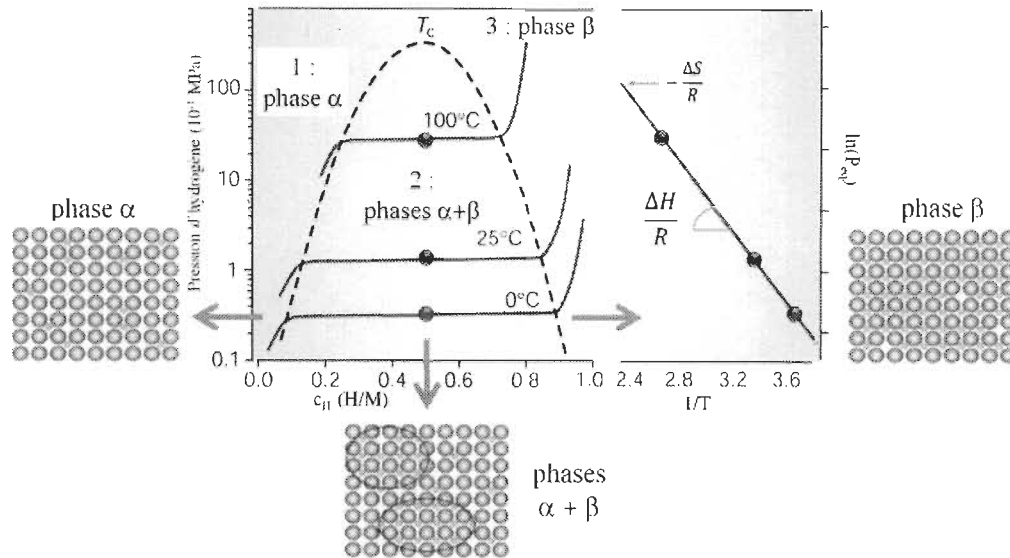


Figure 1.4 : en haut : à gauche, diagramme P-C-I idéal avec la pression d'hydrogène vs concentration d'hydrogène C_H ; à droite, $\ln(P_{eq})$ vs $1/T$; en bas : représentation schématique des atomes (gris) dans la phase α , la phase hydrure β et l'équilibre $\alpha + \beta$ lors de l'insertion des atomes d'hydrogène (rouge)

Trois domaines peuvent être identifiés sur le graphique Pression d'hydrogène vs concentration d'hydrogène de la Figure 1.4 :

1. A faible concentration, l'hydrogène se dissout dans la maille et forme une solution solide dans la phase α . L'hydrogène est réparti de façon aléatoire dans la maille élémentaire et sa concentration varie avec la température. Deux espèces chimiques sont présentes dans ce domaine (la phase α et l'hydrogène), deux phases sont en présence (solide et gaz), et aucune constante d'équilibre ne relie ces deux espèces. La variance de ce système est donc : $v = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$. Ainsi, à température fixée (*i.e.* la variance est alors égale à 1), la concentration d'hydrogène augmente avec la pression. Lorsque l'interaction attractive H-H est suffisamment importante, la germination d'une phase plus riche en hydrogène (*i.e.* la phase β) peut alors commencer.

2. La seconde région est définie par l'équilibre $\alpha \leftrightarrow \beta$. La pression à laquelle cet équilibre s'établit est appelée pression d'équilibre P_{eq} . Dans ce domaine, trois phases coexistent (deux solides et un gaz) et trois espèces sont présentes (les phases α et β et l'hydrogène), reliées par une équation ($\alpha + H_2 \leftrightarrow \beta$). La

variance est alors : $v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$. À température fixe ($v = 0$), la pression est constante et seule la concentration C_H augmente jusqu'à disparition de la phase α . De plus, une température maximale T_C apparaît : jusqu'à cette température, la largeur du plateau d'équilibre $\alpha \leftrightarrow \beta$ diminue jusqu'à disparaître au-delà de T_C où l'hydrogène se dissout dans une solution solide continue.

3. Après la disparition de la phase α , l'hydrogène va s'insérer dans les sites interstitiels de la phase β pour former une solution solide. Dans cette région, deux espèces chimiques coexistent (l'hydruure et l'hydrogène), deux phases sont en présence (la phase β et l'hydrogène), la variance est donc de : $v = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$. À température fixe ($v = 1$), la concentration d'hydrogène dans l'alliage varie avec la pression.

A l'équilibre thermodynamique des phases $\alpha \leftrightarrow \beta$, la dérivée de l'énergie libre de Gibbs δG est nulle :

$$\delta G = 0, \text{ d'où : } \Delta H - T\Delta S = -RT \ln k \quad (1.3)$$

$$\text{avec } k = \frac{a_{MH_x}}{a_M \cdot a_{P_{H_2}}}$$

L'hydruure et l'alliage sont des solutions solides, ainsi le rapport des activités $\left(\frac{a_{MH_x}}{a_M}\right)$ est considéré environ égal à 1, ainsi :

$$\Delta H - T\Delta S = RT \ln P_{H_2} \quad (1.4)$$

Cette équation conduit à l'équation suivante, connue sous le nom de loi de Van't Hoff :

$$\ln(P_{\text{eq}}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.5)$$

où ΔH est la variation d'enthalpie lors de la formation de l'hydruure (réaction d'hydruration $\alpha \rightarrow \beta$) et ΔS est la variation d'entropie associée. La variation entropique est majoritairement dominée par le passage du dihydrogène

moléculaire à l'hydrogène dissous dans le métal. Sachant que l'entropie standard du dihydrogène est $S_{298}^0 = 130 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ à 100 kPa, la variation d'entropie lors de la réaction d'hydruration $\alpha \rightarrow \beta$ est généralement considérée constante avec $\Delta S = -130 \text{ J.mol}_{H_2}^{-1}.K^{-1}$ [4]. La Figure 1.4 présente l'application graphique de la loi de Van't Hoff – le graphe représente $\ln(P_{\text{eq}})$ vs $1/T$ –, qui mène à la détermination des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS de la réaction d'hydruration. D'après l'équation (1.5), la pente de la droite obtenue est $\frac{\Delta H}{R}$ et l'ordonnée à l'origine est $-\frac{\Delta S}{R}$.

L'enthalpie de formation des hydrures peut être déterminée *ab initio*. Miedema *et al.* ont développé un modèle semi-empirique pour déterminer l'enthalpie de formation des hydrures ternaires AB_nH_{2x} , où A est un élément pouvant former un hydrure et B un élément ne formant pas d'hydrure (ou formant un hydrure instable) [12-14]. Ce modèle, faisant intervenir l'enthalpie de formation de l'alliage et celles des hydrures, est appelé *règle de Miedema de stabilité inversée* et se met en équation ainsi :

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n) \quad (1.6)$$

La règle de Miedema s'énonce : *les alliages les moins stables forment les hydrures les plus stables*. Cette règle a été originalement limitée pour les métaux de transition. Cependant, Herbst a extrapolé ce modèle semi-empirique et a étendu le domaine de validité du modèle de Miedema aux hydrures complexes et aux hydrures quaternaires [15, 16]. De plus, la stabilité des hydrures peut varier grâce à la substitution atomique. En effet, une augmentation du volume de la maille élémentaire peut être obtenue par l'ajout d'un élément de rayon atomique plus grand : plus le volume de la maille sera grand, plus les volumes des sites interstitiels seront grands et moins l'hydrogène aura de difficulté à s'insérer dans ces sites. En outre, Tsukahara *et al.* ont mis en lumière la relation directe entre le volume de la maille et la quantité d'hydrogène stocké [17].

Par ailleurs, il est souvent constaté que la courbe Pression-Composition-Isotherme (P-C-I) mesurée expérimentalement n'est pas identique à la courbe P-C-I idéale. Une pente apparaît souvent pour l'équilibre entre les deux phases

hydrures (*cf.* Figure 1.5 ci-dessous), et pourrait s'expliquer ainsi : les atomes de métal sont répartis en solution solide dans la phase α dans le cas des alliages cubiques centrés, ce qui entraîne une distribution en énergie des sites interstitiels. Durant l'hydruration, ces sites interstitiels sont remplis du niveau le moins énergétique au plus énergétique, faisant apparaître une pente à la place d'un plateau d'équilibre [7]. La Figure 1.5 met également en évidence une hystérèse entre l'absorption et la désorption lors de mesures P-C-I (d'après [18]). Ce comportement est dû aux déformations plastiques et élastiques appliquées au sein du matériau (création de défauts cristallins), déformations qui sont différentes lors des processus d'hydrogénation et de déshydrogénation [18, 19]. De plus, l'hystérèse peut augmenter à cause d'effets thermiques lors de l'absorption d'hydrogène – *e.g.* gradients thermiques qui apparaissent au sein du matériau lors de l'hydruration. À cause de la présence de l'hystérèse lors de l'absorption, le plateau de désorption est de fait considéré comme le plateau d'équilibre.

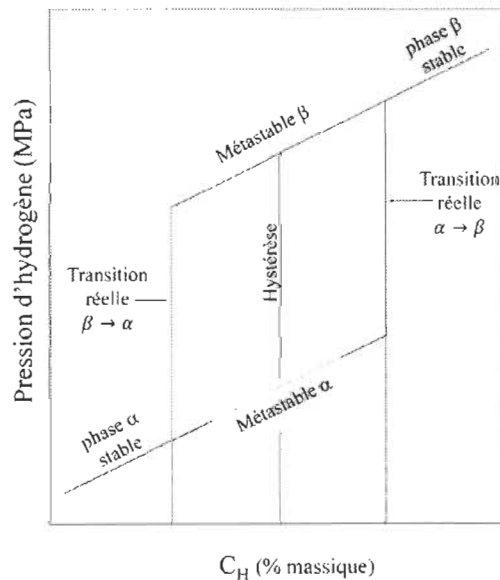


Figure 1.5 : Représentation graphique de l'hystérèse

1.2 Du vanadium aux alliages cubiques centrés

Cette section présente une revue de la littérature des alliages cubiques centrés à base de vanadium Ti-V-X (X = Cr ou Mn), avec la mise en évidence de solutions pour le problème de première hydrogénation de ces alliages.

L'hydruure de vanadium a été caractérisé pour la première fois dans les années 70 par Reilly *et al.* [20]. Ce matériau peut stocker jusqu'à 3.8% massique d'hydrogène – avec une capacité réversible proche de 2% – et possède une grande capacité volumétrique (0.16 g.cm^{-3} , soit 2.25 fois plus que l'hydrogène liquide) [21, 22]. Les inconvénients de l'hydruure de vanadium résident dans la difficulté de l'étape d'activation (*i.e.* première hydrogénation) et dans l'importante stabilité thermodynamique de cet hydruure. L'ajout d'éléments a été étudié pour modifier les propriétés thermodynamiques de l'hydruure de vanadium [22, 23]. Libowitz et Maeland ont étudié l'influence de l'ajout de métaux *3d* (Fe, Co, Mn, Cr, Ni) dans les alliages Ti-V [24]. Ces auteurs ont mis en évidence que cette addition de métaux de transition facilite l'étape de première hydrogénation pour deux raisons : i) l'ajout de ces éléments favorise la dissociation du dihydrogène adsorbé en surface pour ensuite pénétrer dans le matériau [25] ; ii) l'hydrogène atomique adsorbé dans des sites sous-surfaciques est piégé et doit surmonter une barrière énergétique pour passer au travers de la surface : l'ajout d'éléments de substitution abaisse cette barrière énergétique [24, 26].

Différents groupes de recherche ont étudié les propriétés de sorption d'hydrogène de composés Ti-V-X (X = Cr ou Mn) [24, 27-29]. Ces chercheurs rapportent que ces alliages cristallisent après synthèse dans une seule phase de structure cristalline Cubique Centré (CC) (Groupe d'espace *Im-3m*). L'hydrogénation de ces alliages ternaires met en évidence l'existence de deux hydruures, un monohydruure β et un dihydruure γ . Le monohydruure β cristallise dans une structure Quadratique Centré (QC) (Groupe d'espace *I4/mmm*), qui correspond à la structure Cubique Centrée allongée selon l'axe *c* [28, 30-35]. Le dihydruure γ cristallise quant à lui dans une structure Cubique à Faces Centrées (CFC) (Groupe d'espace *Fm-3m*). Certains auteurs ont observé un seul plateau d'équilibre lors de mesures P-C-I à 25°C d'alliages cubiques centrés ; ce plateau unique correspond en fait au passage direct de la phase α au dihydruure γ [27, 36]. Les capacités massiques des alliages Ti-V-X (X = Cr ou Mn) en font de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène à l'état solide : par exemple, la capacité maximale est de 3.6% massique d'hydrogène

avec une capacité réversible de 2.3% à 40°C pour le composé Ti-Cr-20V (avec $Ti/Cr = 1/3$) [34].

1.3 De l'importance d'une seconde phase

Bien que prometteurs, les alliages cubiques centrés Ti-V-X (X = Cr ou Mn) présentent un problème majeur : la cinétique de première absorption d'hydrogène – appelée activation – est toujours une étape difficile à compléter, malgré l'ajout de Cr (ou Mn). Un traitement thermique est habituellement nécessaire avant la première hydrogénation de ces matériaux [36-42]. Ce traitement thermique, réalisé à haute température (de 500°C à 1000°C), entraîne une bonne homogénéité et donc de meilleures propriétés de sorption d'hydrogène [27, 37, 43]. Cependant, ce procédé de chauffage à une température si élevée est contradictoire avec un faible coût de production des alliages. En effet, il faut garder à l'esprit que la limitation du coût est un critère important pour le développement de ces composés à l'échelle industrielle. Une diminution de la température nécessaire au traitement thermique peut être obtenue grâce à la présence d'une seconde phase dans l'alliage cubique centré. Iba et Akiba ont étudié les alliages multi-phasés à base de titane-vanadium-manganèse et l'influence de la phase secondaire sur les capacités de stockage de l'hydrogène [44]. L'étude de microscopie a mis en évidence qu'une seconde phase de type phase de Laves (structure type $MgZn_2$, groupe d'espace $P6_3/mmc$) est distribuée dans une matrice de structure cristalline CC. Les auteurs ont rapporté que la présence de cette seconde phase dans l'alliage Ti-V-Mn améliore les propriétés de sorption d'hydrogène [44]. Par la suite, d'autres groupes de recherche ont observé le même phénomène dans les ternaires Ti-V-Mn [41, 42]. Dans la continuité de ces travaux, Tousignant et Huot ont étudié les alliages $TiV_{2-x}Mn_x$ (où $0.8 \leq x \leq 1.2$) [45]. Dans cette investigation, la capacité maximale d'hydrogène stocké a été obtenue pour l'alliage $TiV_{1.2}Mn_{0.8}$ qui absorbe 1.7% massique d'hydrogène à 100°C. D'après Tousignant et Huot, cette faible capacité (comparée à la littérature) est due à une activation incomplète [46-48]. Dans cette thèse, nous proposons une nouvelle méthode d'activation des alliages $TiV_{2-x}Mn_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$). L'influence du processus d'activation sur les propriétés d'absorption d'hydrogène des alliages $TiV_{2-x}Mn_x$ est discutée.

A l'image des travaux de Libowitz et Maeland sur l'addition de métaux 3d détaillés dans la section 1.2, l'ajout de Zr et Ni a été étudié dans l'intermétallique Ti_xV_y : le zirconium précipite aux joints de grains pour former une phase secondaire et le quaternaire Ti-V-Zr-Ni peut stocker 1.8% massique réversible d'hydrogène à 40°C [43]. En revanche, le nickel ne forme pas d'hydrure mais il est bien connu pour son aptitude à favoriser la dissociation du dihydrogène en précipitant comme une seconde phase [49, 50]. Pour ces raisons, l'utilisation de l'alliage Zr_7Ni_{10} comme phase secondaire est prometteuse pour faciliter l'activation. Miraglia *et al.* ont étudié le dopage de l'alliage 30Ti-23V-47Cr par Zr_7Ni_{10} [51, 52]. L'observation de la microstructure de ce composé dopé a révélé la présence de deux phases intergranulaires dispersées dans une matrice Cubique Centrée. Les compositions atomiques des phases sont rassemblées dans le Tableau 1.3. Selon ces auteurs, la phase intergranulaire majeure de composition 44Ti-10.5V-30.6Cr-5.6Zr-9.3Ni est responsable de l'amélioration des propriétés de sorption d'hydrogène. Ainsi, Miraglia *et al.* ont mis en évidence que l'ajout de 4% massique de Zr_7Ni_{10} à l'alliage 30Ti-23V-47Cr favorise l'activation de l'alliage ternaire titane-vanadium-chrome, désormais capable d'absorber l'hydrogène sans traitement préalable.

Tableau 1.3 : Compositions atomiques de la matrice et des phases intergranulaires dans le composé 30Ti-23V-47Cr dopé avec 4% massique de Zr_7Ni_{10}

	Valeurs nominales	Matrice	Phases intergranulaires	
			I	II
Ti	29.2	25.86	44.04	33.28
V	22.7	24.82	10.54	11.94
Cr	45.4	48.16	30.57	41.77
Zr	1.1	0.19	5.59	5.82
Ni	1.6	0.94	9.26	7.20

En conséquence, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur la synthèse d'un alliage ternaire Ti-V-Cr dont les rapports atomiques Ti/V, Ti/Cr et V/Cr sont proches de 44Ti-10.5V-30.6Cr-5.6Zr-9.3Ni : il s'agit de la composition 52Ti-12V-36Cr. Le dopage de cet alliage a été obtenu par *co-fusion* avec 4% massique de Zr_7Ni_{10} , quantité optimale pour conserver une

bonne capacité massique de stockage [53]. En plus de cette voie de dopage, une seconde méthode dite à *fusion unique* a été utilisée dans le cadre de cette thèse.

Dans leur investigation des composés ternaires Ti-V-Cr, Miraglia *et al.* ont rapporté l'étude du composé 33Ti-30V-37Cr [52]. Ils ont estimé les grandeurs thermodynamiques de cet alliage : $\Delta H = -27 \text{ kJ} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -84 \text{ J} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$. Comme détaillé dans la *section 1.1.2.3*, l'enthalpie de formation (ΔH) d'un hydrure doit être de l'ordre de $-30 \text{ kJ} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1}$ pour envisager son utilisation dans des applications mobiles. De plus, l'étude du ternaire 52Ti-12V-36Cr nous a permis de mettre en évidence que son hydrure est trop stable ($\Delta H = -61(1) \text{ kJ} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1}$) pour désorber dans les conditions normales de température et de pression. Or, une variation des proportions atomiques des éléments permet de faire varier les grandeurs thermodynamiques des composés ternaires Ti-V-Cr.

Ainsi, nous avons synthétisé dans un second temps un nouvel alliage Ti-V-Cr, avec des proportions de titane et de vanadium comprises entre celles des composés 33Ti-30V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr, tout en conservant une proportion de chrome constante. La composition 42Ti-21V-37Cr a été choisie – *i.e.* composition moyenne. Il est alors attendu que les grandeurs thermodynamiques de cette nouvelle composition soient comprises entre celles des alliages 33Ti-30V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr. L'ajout de Zr_7Ni_{10} a été testé pour l'alliage 42Ti-21V-37Cr avec les deux mêmes voies de dopage que pour son homologue 52Ti-21V-37Cr : fusion unique et co-fusion.

1.4 Structure de la thèse

Cette thèse est divisée en deux sections. La première section est constituée de six chapitres.

Le chapitre 1 a présenté le sujet de l'étude, ainsi que des généralités sur le stockage de l'hydrogène et une revue non exhaustive de la littérature.

Le chapitre 2 présente les techniques de synthèse et les méthodes de caractérisation utilisées lors de cette thèse.

Le chapitre 3 présente une nouvelle méthode d'activation des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$). L'étape d'activation étant une étape clé pour l'obtention de bonnes propriétés d'absorption d'hydrogène, la mise au point d'un nouveau protocole et son impact sur les capacités de stockage de l'hydrogène des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ sont discutés au cours de ce troisième chapitre.

Le chapitre 4 présente l'étude de l'alliage ternaire 52Ti-12V-36Cr. La structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'absorption d'hydrogène ont été étudiées. L'influence de la méthode de dopage par $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (fusion unique et co-fusion) a également été mise en évidence.

Le chapitre 5 présente les résultats de l'alliage de composition 42Ti-21V-37Cr. La structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'absorption d'hydrogène ont été étudiées pour l'alliage 42Ti-21V-37Cr dopé par $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. L'influence de la méthode de dopage sur la microstructure et sur les propriétés d'hydrogénation a été étudiée. Enfin, une comparaison avec les résultats obtenus pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr est proposée.

Pour finir, le chapitre 6 propose une synthèse des conclusions relatives aux chapitres 3, 4 et 5. Des perspectives liées au sujet de recherche et aux problématiques exposées lors de ce projet sont proposées.

La seconde section de cette thèse est constituée d'un résumé de chaque article scientifique (publiés dans des journaux internationaux à comité de lecture), suivis de l'intégralité des articles rédigés au cours de cette thèse.

2 Dispositifs expérimentaux

2.1 Synthèse des matériaux

2.1.1 Four à arc électrique

Les alliages Ti-V-Mn et Ti-V-Cr ont été synthétisés par four à arc électrique. Ce procédé de fusion, dont le montage est présenté Figure 2.1, a été choisi pour sa facilité de mise en œuvre et la bonne reproductibilité des synthèses. Les éléments bruts sont placés dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau, ce creuset jouant le rôle d'électrode. Les matériaux bruts proviennent de Alfa Aesar[®] avec les puretés suivantes : Ti (99.95%), V (99.7%), Cr (99%), Zr (99.95%) et Ni (99.7%). Une pointe en tungstène, surplombant le creuset, joue le rôle de la seconde électrode. Cette pointe est placée à moins d'un centimètre de l'échantillon, puis un courant (230 V) de très forte intensité (70 A) est appliqué et provoque un arc électrique. Les éléments bruts placés dans le creuset sont ainsi fondus par effet joule. La fusion complète des métaux est rapidement obtenue, la température pouvant monter localement à plus de 2000°C. Les pastilles d'alliages obtenues sont retournées et refondues trois fois afin d'assurer l'homogénéité dans le matériau. La circulation d'eau permettant de refroidir le creuset entraîne une trempe de l'échantillon, ce qui aura des conséquences sur les tailles de cristallites et les microdéformations dans l'échantillon après synthèse (cf. chapitres 3, 4 et 5).

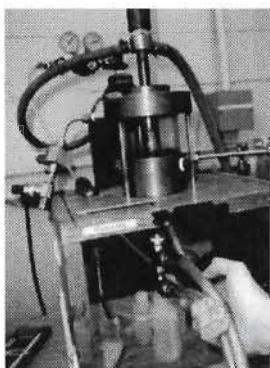


Figure 2.1 : Photographie du four à arc électrique

2.1.2 Dopage des alliages Ti-V-Cr

Les alliages Ti-V-Cr présentés dans les chapitres 4 et 5 ont été dopés par ajout du composé Zr_7Ni_{10} , comme rapporté par Miraglia *et al.* [51]. Deux méthodes de dopage ont été utilisées : la première, appelée *fusion unique*, consiste à mélanger les éléments bruts et à les fusionner en même temps. Une seconde méthode consiste à faire fusionner tout d'abord les alliages Ti-V-Cr et Zr_7Ni_{10} séparément, puis à les fondre à nouveau : c'est la méthode dite de *co-fusion*. Les deux méthodes de synthèse sont illustrées sur la Figure 2.2.

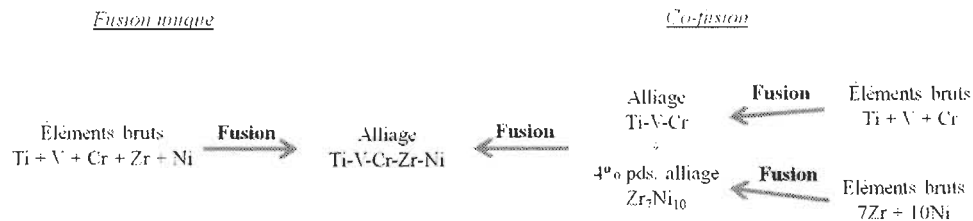


Figure 2.2 : Méthodes de dopage des alliages Ti-V-Cr

2.2 Caractérisation des matériaux

2.2.1 Absorption/Désorption d'hydrogène avec un appareil de type Sievert

Les mesures d'absorption/désorption d'hydrogène ont été faites avec un appareil de type Sievert (basé sur la méthode volumétrique de Sievert [54]). Le montage de l'appareil est présenté Figure 2.3. L'échantillon à mesurer est placé dans un volume calibré. Lors de l'absorption d'hydrogène, une pression différentielle est mesurée entre ce volume calibré (constitué d'un porte-échantillon et d'un réacteur) et un volume de référence, indiqués sur la Figure 2.3.

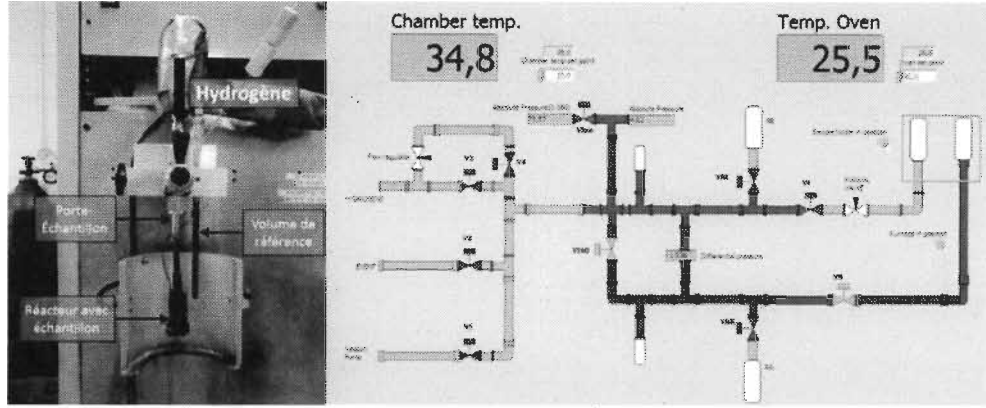


Figure 2.3 : Montage d'un appareil de sorption d'hydrogène de type Sievert (gauche) et panneau de contrôle (droite)

L'équation d'état fondamental d'un gaz réel peut s'écrire [55] :

$$P.V_m = R.T \left(1 + \frac{B}{(V_m)} + \frac{C}{(V_m)^2} + \frac{D}{(V_m)^3} + \dots \right) \quad (2.1)$$

où V_m est le volume molaire, P est la pression du gaz, et $B, C, D...$ sont les coefficients du viriel de second, troisième, quatrième... ordre et dépendent de la température.

Les pressions étudiées étant faibles, on peut considérer que le comportement réel du gaz est très proche de celui du gaz parfait. L'équation précédente peut ainsi être simplifiée en conservant uniquement le coefficient de second ordre B et l'équation (2.1) peut s'écrire :

$$P.V_m = R.T + B.P \quad (2.2)$$

avec $V_m = \frac{V}{n}$

$$\text{Ainsi, } V = n. \left(\frac{RT}{P} + B \right) \quad (2.3)$$

Le volume est constant dans l'appareil de type Sievert. Dès lors, à une pression différentielle ΔP mesurée entre la référence et l'échantillon correspond une quantité de matière n d'hydrogène absorbé (et $\Delta V = V_{H_2}$ absorbé). Ce nombre de moles d'atomes d'hydrogène n absorbé par l'alliage s'écrit :

$$n = 2 \cdot \frac{\Delta P \cdot V_{H_2}}{RT} \quad (2.4)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température du porte-échantillon et du volume calibré, V_{H_2} le volume de dihydrogène absorbé ; le facteur 2 apparaît car l'équation d'état du gaz est établie pour le dihydrogène H_2 .

La quantité de matière absorbée n conduit à la masse d'hydrogène absorbé, et le pourcentage massique d'hydrogène est calculé en suivant la formule :

$$\% \text{ massique absorbé} = \frac{\text{masse H}}{\text{masse alliage} + \text{masse H}} \quad (2.5)$$

La mesure de la pression différentielle lors de l'absorption d'hydrogène par le matériau conduira ainsi à la détermination du pourcentage massique absorbé.

Expérimentalement, les échantillons après synthèse sont transférés en boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute contamination par l'oxygène – les alliages à base de Ti-V sont sensibles à l'air. Les échantillons sont réduits en poudre – à l'aide d'un mortier en acier inoxydable – afin d'augmenter la surface de contact entre l'hydrogène et le matériau et donc faciliter l'hydrogénation. Le matériau est ensuite pesé, placé dans un réacteur puis scellé sous atmosphère neutre grâce à une vanne manuelle sur le porte-échantillon (*N.B.* la poudre est introduite dans le réacteur sans être tamisée). Cette vanne manuelle sera ouverte une fois l'échantillon placé sur l'appareil de type Sievert, en ayant pris soin d'enlever l'air résiduel dans les tuyaux.

Des courbes Pression-Composition-Isotherme (P-C-I) en désorption ont été faites afin de déterminer les paramètres thermodynamiques des hydrures. Des températures d'expériences supérieures à la température ambiante sont nécessaires à cause de l'importante stabilité des hydrures. De plus, l'hystérèse entre les plateaux d'absorption et de désorption étant très importante, une augmentation de la température d'étude ne permet pas d'obtenir ces deux plateaux sur le même P-C-I à cause des limites de pression dans notre étude (de 1 kPa à 1000 kPa). En conséquence, le protocole suivant a été établi pour la mesure des P-C-I en désorption : dans un premier temps, l'alliage après synthèse est hydruré, puis la température est augmentée en conservant le composé sous pression d'hydrogène afin de le maintenir dans son état

complètement hydruré. Les isothermes en désorption ont été enregistrées en diminuant la pression graduellement. Le temps d'équilibre entre deux points est de 500 secondes avec ΔP entre 20 et 30 kPa entre chaque point (selon l'échantillon).

2.2.2 Diffraction de rayons X

La Diffraction de Rayons X (DRX) sur poudre est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Focus avec un tube de rayons X à anticathode de cuivre $\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5445 \text{ \AA}$. La géométrie est de type Bragg-Brentano, et un montage θ - 2θ est utilisé : dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle θ avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position 2θ par rapport au faisceau incident, comme indiqué sur la Figure 2.4 [56].

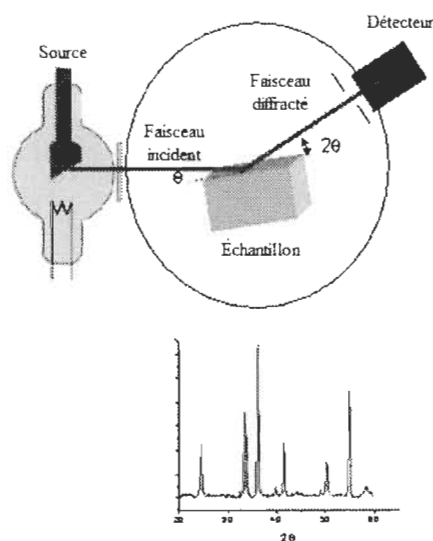


Figure 2.4 : Schéma de montage d'un diffractomètre à rayons X pour une géométrie θ - 2θ

Dans le cas de notre diffractomètre, le détecteur et l'échantillon sont mobiles et la source est immobile. Le diagramme expérimental Intensité vs 2θ fait apparaître des raies de diffraction lorsque les plans satisfont à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (2.6)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire (*i.e.* distance entre deux plans cristallographiques) ; θ est l'angle de Bragg ; n est l'ordre de diffraction (nombre entier) ; λ est la longueur d'onde des rayons X.

À partir de la relation de Bragg, la valeur de d_{hkl} peut être déduite pour déterminer les phases présentes de façon qualitative, en les comparant avec une base de données. Des phases mineures peuvent être observées, mais la limite de détection de cette technique d'analyse est de l'ordre de 5% massique (maximum) pour nos matériaux dans les conditions expérimentales du diffractomètre Brucker D8 Advance. Le détecteur utilisé est composé d'un semi-conducteur à base de silicium pouvant acquérir les données sur une gamme de 3° simultanément (en 2θ) [57].

Les hydrures préparés durant cette thèse sont très stables à l'air (pression d'équilibre très inférieure à la pression atmosphérique à température ambiante) et non pyrophoriques. Aussi, les échantillons pour la diffraction de rayons X ont pu être préparés sous air. Un affinement de type Rietveld, obtenu grâce au logiciel TOPAS, permet d'extraire des paramètres cristallins (paramètres de maille, tailles des cristallites, microdéformations) à partir d'un diffractogramme expérimental [58]. L'affinement de type Rietveld consiste à comparer un diffractogramme expérimental avec un diffractogramme théorique par la technique itérative des moindres carrés. Dans cette méthode, l'écart entre le diagramme théorique (*i.e.* calculé à partir des données cristallographiques fournies par l'utilisateur) et le diagramme expérimental est déterminé en faisant varier les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions et taux d'occupation des atomes, facteurs d'agitation thermique. L'équation à minimiser lors de l'affinement de type Rietveld est la suivante [59] :

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i \left[(y_{exp})_i - (y_{calc})_i \right]^2 \quad (2.7)$$

avec $(y_{exp})_i$ l'intensité expérimentale, $(y_{calc})_i$ l'intensité calculée au point i (i varie entre 1 et le nombre total de points mesurés), ω_i correspond à la pondération assignée à chaque intensité.

Chaque intensité $(y_{calc})_i$ est calculée à l'aide de la formule :

$$(y_{calc})_i = y_{bi} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_k J_{\Phi k} \cdot L_{p\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \quad (2.8)$$

où y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au point i ; S_{Φ} est le facteur d'échelle de la phase Φ (il permet entre autre de calculer les proportions massiques des différentes phases) ; k indexe les réflexions h, k et l ; $J_{\Phi k}$ est la multiplicité de la réflexion k ; $L_{p\Phi k}$ est le facteur de polarisation de Lorentz ; $F_{\Phi k}$ est le facteur de structure correspondant à la réflexion k ; $\Omega_{i\Phi k}$ est la fonction de profil chargée de répartir l'intensité intégrée de la réflexion k en fonction de 2θ .

Une fois la structure cristalline identifiée et l'affinement terminé, il sera possible d'extraire les données suivantes : les paramètres cristallins (a, b, c, α , β , γ), les positions atomiques (x, y et z), le taux d'occupation des sites cristallographiques et le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent B_{eq} . Il est également possible de déterminer les pourcentages massiques de différentes phases dans le cas d'un composé multi-phasé.

2.2.3 Analyses synchrotron

L'intérêt du rayonnement synchrotron réside dans un flux de photons très intense, avec un rayonnement stable sur une large gamme d'énergie (de 1 eV à 50 keV, soit de 10^3 nm à $2.5 \cdot 10^{-2}$ nm), d'intensité non fluctuante et de faible divergence. L'énergie est beaucoup plus intense en rayonnement synchrotron qu'en diffraction de rayons X (environ 10^{20} en synchrotron contre 10^7 photons/secondes/mm²/mrad²/0.1%BW avec le Brucker D8 Advance pour la DRX [60]). Cette énergie intense permet de mettre en évidence des phases

secondaires, non observables en DRX en raison de leurs faibles intensités de diffraction.

Un synchrotron est présenté schématiquement à la Figure 2.5 [61] : un canon à électrons (*i.e.* un filament de tungstène chauffé) (1) génère des électrons accélérés dans un anneau circulaire grâce à un champ magnétique (2). Ces électrons de très haute énergie vont ensuite dans un anneau de stockage (3), à l'intérieur duquel des aimants de courbures (4) les forcent à suivre un chemin circulaire. Les électrons, guidés par ces éléments magnétiques (5), perdent de leur énergie lors de leur courbure, énergie libérée sous forme d'un rayonnement lumineux intense (6). Cette lumière est ensuite dirigée vers un monochromateur (7) où une énergie précise (et donc une certaine longueur d'onde) sera sélectionnée.

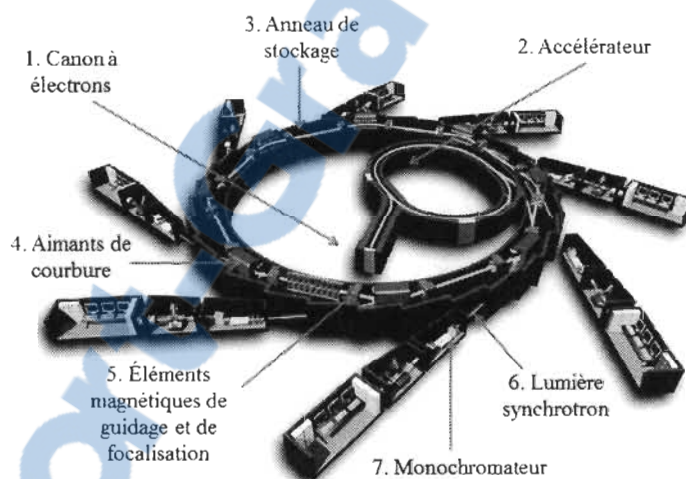


Figure 2.5 : Schéma de principe d'un montage de rayonnement synchrotron

Le montage utilisé est le diffractomètre sur poudre HXMA au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (Saskatoon, Saskatchewan), illustré sur la Figure 2.6. Après interaction du faisceau avec l'échantillon, un cliché 2D des rayons X diffractés est obtenu (*cf.* Figure 2.7 ci-dessous) grâce à un détecteur de type CCD (Charge Coupled Device pour Dispositif à Transfert de Charge), placé en arrière de l'échantillon.

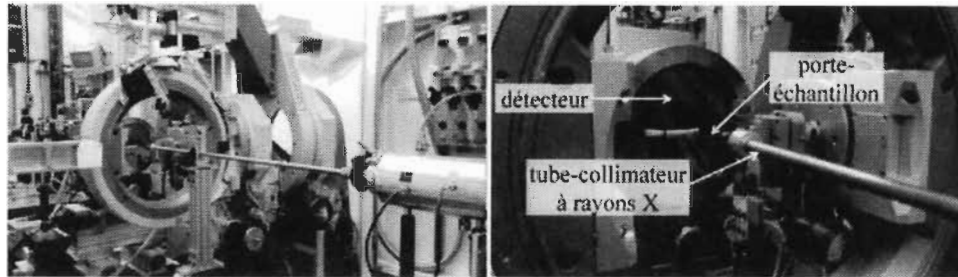


Figure 2.6 : Montage pour analyse synchrotron pour diffraction sur poudre

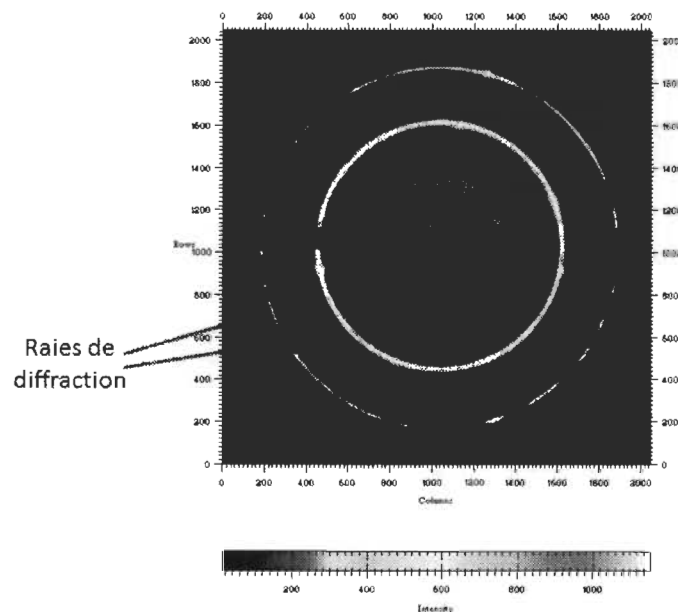


Figure 2.7 : Cliché de diffraction d'un échantillon de poudre lors d'analyses synchrotron

Après intégration de ce cliché de diffraction grâce au logiciel Fit2D, un diffractogramme Intensité vs 2θ est obtenu. L'affinement de type Rietveld de ce diffractogramme conduit à l'analyse quantitative et qualitative des phases en présence, ainsi qu'à la détermination des paramètres cristallins de ces phases.

2.2.4 Diffraction de neutrons

La diffraction neutronique est une technique de caractérisation utilisée pour la détermination de structure cristalline. Contrairement à la DRX où les rayons X

interagissent avec le nuage électronique de l'atome, les neutrons interagissent avec le noyau atomique. La position des raies de diffraction détermine la structure cristalline et le paramètre de maille, les intensités relatives de ces raies permettent quant à elles de connaître la position des atomes dans la maille élémentaires. Des interactions à courte distance sont observées entre les neutrons incidents et l'échantillon – l'absence d'interaction à longue distance assure une forte pénétration du neutron dans le matériau (de l'ordre de quelques centimètres). L'interaction des neutrons incidents avec un atome (*i.e.* sa longueur de diffusion) dépend du nombre de nucléons (protons et neutrons) du noyau de cet atome et des niveaux d'énergies qu'ils occupent. Un élément composé de peu d'électrons pourra alors être visible en diffraction de neutrons (alors qu'il aurait été complètement invisible en DRX) en présence d'un élément de masse atomique élevée. En diffraction neutronique, la longueur de diffusion des éléments n'est pas fonction de la masse atomique mais varie d'un élément à l'autre, comme illustré Figure 2.8 [62].

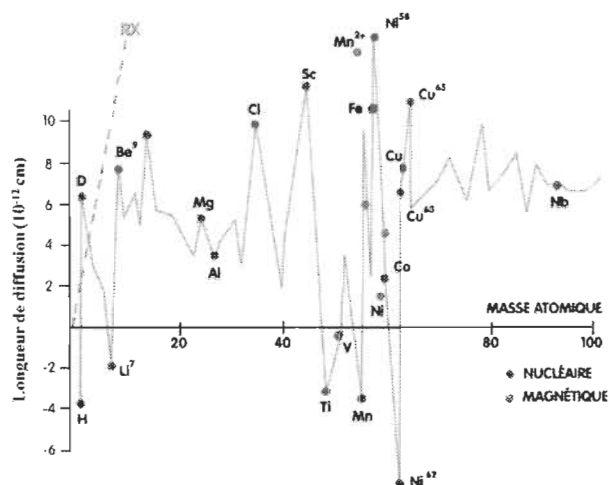


Figure 2.8 : Longueurs de diffusion cohérente neutronique des éléments en fonction de leur masse atomique

La diffraction de rayon X ne permet pas d'étudier la présence de l'hydrogène dans un composé : en effet, la faible masse atomique de l'hydrogène l'empêche d'être visible en DRX. En revanche, la diffraction neutronique est une technique largement utilisée pour la localisation de l'hydrogène dans une structure atomique. Cependant, l'hydrogène ^1H ne peut être utilisé dans cette technique car il possède une longueur de diffusion neutronique incohérente

très élevée, ce qui aura pour effet d'augmenter le bruit de fond du signal. Aussi, l'utilisation du deutérium ^2H lui est préférée. En effet, le deutérium possède une longueur de diffusion incohérente beaucoup plus faible que son isotope ^1H , et une longueur de diffusion cohérente plus importante que l'hydrogène (*cf.* Tableau 2.1 ci-dessous) [63].

Tableau 2.1 : Longueurs de diffusion cohérente et incohérente de l'hydrogène ^1H et de son isotope, le deutérium ^2H

	Longueur de diffusion cohérente (fm)	Longueur de diffusion incohérente (fm)
^1H	-3.741	25.27
^2H	6.671	4.040

Dans le cadre de cette thèse, la diffraction de neutrons nous a permis de déterminer la position du deutérium dans les sites interstitiels des hydrures métalliques. Les études de la désorption *in situ* des deux ternaires Ti-V-Cr ont été effectuées sur le diffractomètre C2 DUALSPEC à haute résolution pour diffraction sur poudre des Laboratoires nucléaires de Chalk River (Ontario). Une illustration du montage utilisé est présentée Figure 2.9 [64].

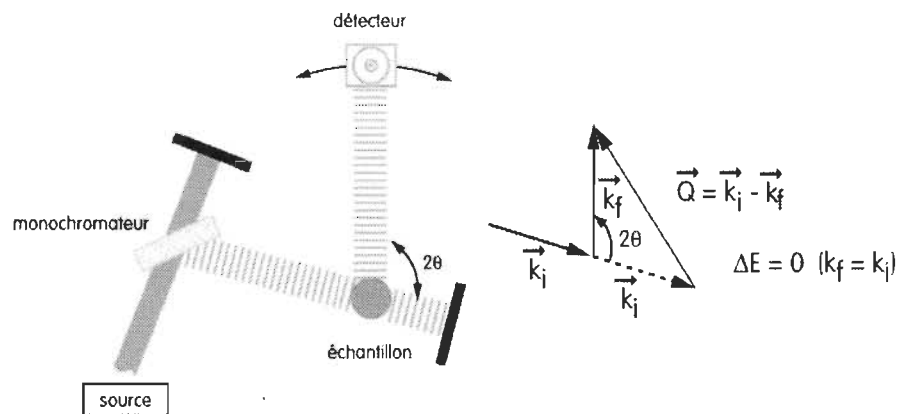


Figure 2.9 : Illustration du montage pour diffraction de neutrons à diffusion élastique

Un faisceau de neutrons de différentes longueurs d'onde (source) est envoyé sur un monochromateur, d'où un faisceau monochromatique et parallèle de longueur d'onde λ_0 est sélectionné pour être envoyé sur l'échantillon. Les

neutrons incidents interagissent avec l'échantillon et sont diffractés vers le détecteur. Chaque position de ce dernier définit une direction de propagation 2θ par rapport à la direction initiale. La diffusion est considérée comme purement élastique, c'est-à-dire que l'énergie cinétique des neutrons est conservée après avoir diffracté sur l'échantillon. Ainsi, l'intensité enregistrée mesure le nombre de neutrons ayant échangé un moment cinétique $|Q|$ avec l'échantillon, en supposant que la diffusion soit purement élastique. Ce moment cinétique $|Q|$ s'exprime :

$$|Q| = |\vec{k}_i - \vec{k}_f| = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \theta \quad (2.9)$$

Le diffractomètre C2 est équipé d'un monochromateur Si (5 3 1) avec $\lambda_0 = 1.3287 \text{ \AA}$ et d'un détecteur dit 'banane', détecteur mobile à 800 canaux qui couvre une gamme de 120° . Ce type de détecteur, illustré Figure 2.10, a l'avantage de mesurer en un seul comptage une distribution de l'intensité diffusée dans une large gamme angulaire [64]. N cathodes y sont séparées par un angle $\Delta(2\theta)$ et l'espace entre chaque cathode (0.1° dans le cas du C2) est rempli par le gaz détecteur BF_3 .

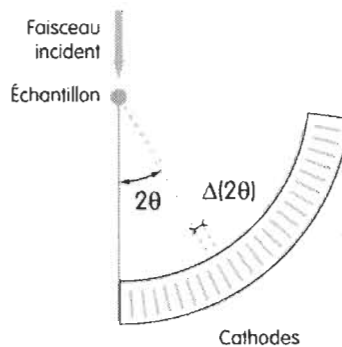


Figure 2.10 : Schéma d'un multi-détecteur dit 'banane'

Une cellule en acier est habituellement utilisée pour la diffraction de neutrons, mais la longueur de diffusion cohérente du fer (9.450 fm) est très importante. Afin d'éviter les raies de diffraction du porte-échantillon, une cellule en vanadium avec une couche de protection en cuivre est désormais utilisée lors des expérimentations sur le diffractomètre C2. Ce porte-échantillon a été testé jusqu'à 1.5 MPa d'hydrogène à 225°C [65]. L'utilisation du vanadium se

justifie par sa longueur de diffusion proche de zéro (*i.e.* -0.3824 fm), ce qui permet d'obtenir les raies de diffraction propres au matériau à analyser, et non plus celles du porte-échantillon.

2.2.5 Microscopie électronique

La microscopie électronique a été utilisée pour visualiser la microstructure des échantillons, établir des cartes de distribution des éléments et déterminer les phases en présence. La Figure 2.11 présente les processus d'interaction lorsqu'un faisceau d'électrons est envoyé sur un échantillon, où les électrons incidents interagissent avec le nuage électronique du matériau [66]. Suite à des phénomènes de réorganisation des couches externes, deux types d'électrons (des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés) et/ou des photons X peuvent être émis.

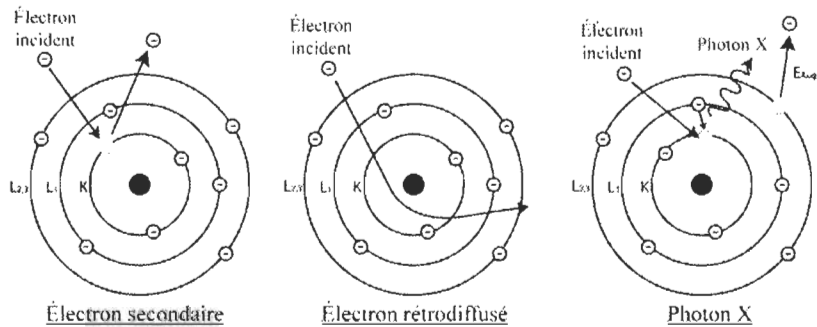


Figure 2.11 : Schéma de principe d'émission d'électron secondaire, rétrodiffusé ou de photon X

Deux types de microscopie ont été utilisés pour exploiter les électrons et les photons émis : i) la microscopie électronique à balayage avec laquelle des électrons secondaires et rétrodiffusés sont collectés et analysés ; ii) la microsonde de Castaing qui utilise et analyse les photons X émis par un échantillon. Une brève description de ces deux types de microscopie est présentée ci-dessous.

2.2.5.1 Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) fonctionne sur le principe suivant : un canon à électrons émet des électrons en chauffant un filament (LaB_6 et W sont les plus courants). Ces électrons incidents sont accélérés et amenés jusqu'à l'échantillon grâce à des lentilles (*i.e.* lentilles d'objectifs et lentilles de condensation). Après interaction du faisceau incident d'électrons avec l'échantillon, deux types d'électrons peuvent être émis (comme illustré sur la Figure 2.11) : (i) des électrons secondaires et (ii) des électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés sont plus énergétiques et pénètrent plus en profondeur (du matériau) que les électrons secondaires, alors que ces derniers interagissent principalement en surface.

(i) L'analyse des électrons secondaires met principalement en évidence les différences de topologies au sein d'un échantillon. Dans le cas des analyses de microscopie effectuées avec l'appareil VEGAN Scan SBH, les électrons secondaires sont collectés par un détecteur *Everhart-Thornley* de type scintillateur/photomultiplicateur. Ce dispositif est illustré Figure 2.12 [67], et son principe de fonctionnement est le suivant : après avoir été éjectés de l'échantillon, les électrons secondaires (dont la trajectoire est dessinée en pointillé sur la Figure 2.12) sont collectés sur la grille de Faraday en appliquant une différence de potentiel. Ces électrons sont ensuite accélérés pour leur donner suffisamment d'énergie pour activer le scintillateur en cristal YAG (*e.g.* cristal 'Yttrium Aluminium Grenat') qui va convertir l'énergie portée par les électrons en photons ultraviolet. Le temps de réponse rapide du scintillateur permet une haute résolution d'analyse. Une photocathode reconvertit les photons UV en électrons, et ces derniers traversent le tube PhotoMultiplificateur (PM) à l'intérieur duquel ils se multiplient en frappant les parois de la chambre. L'accumulation d'électrons produits va frapper l'anode du tube PM, et le signal électrique peut à nouveau être amplifié pour enfin être traité comme signal de sortie.

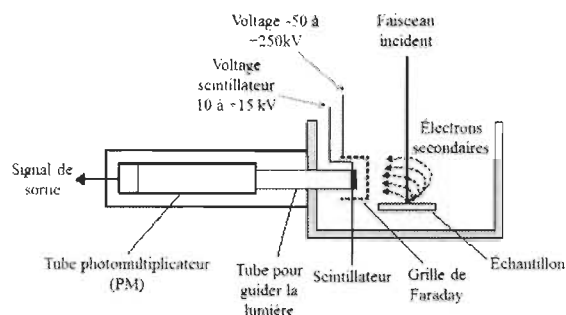


Figure 2.12 : Schéma de principe d'un détecteur Everhart-Thornley pour les électrons secondaires

(ii) L'analyse de ces électrons rétrodiffusés met principalement en évidence les éléments chimiques présents dans le matériau. La génération d'électrons rétrodiffusés (et leurs coefficients de rétrodiffusion associés) est directement corrélée avec le numéro atomique des éléments, comme illustré en Figure 2.13 [68]. Il sera alors possible de discriminer deux éléments chimiques uniquement s'ils possèdent des numéros atomiques suffisamment différents. Dans notre cas, les atomes étudiés varient du titane au zirconium, il sera ainsi aisé de mettre en évidence les différences entre Ti et Zr. En revanche, il ne sera pas envisageable de discerner les variations entre Ti, V et Cr dont les numéros atomiques sont trop proches.

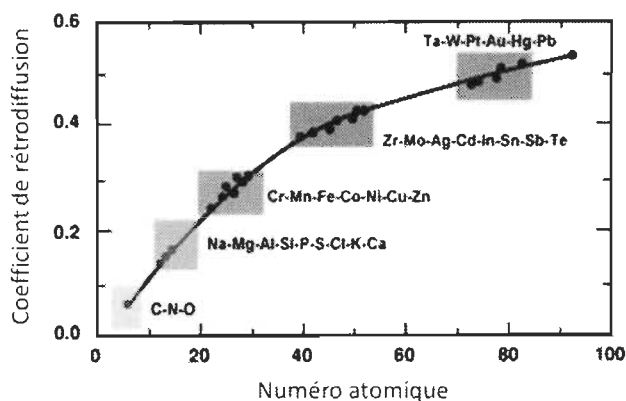


Figure 2.13 : Évolution du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique

Les électrons rétrodiffusés sont collectés par un détecteur angulaire de type *détecteur de Robinson*, présenté Figure 2.14 [67], dont le principe de

fonctionnement est le suivant : les électrons viennent frapper un scintillateur annulaire, qui récolte les électrons rétrodiffusés sur une large gamme angulaire. Le scintillateur convertit les électrons en photons, qui sont ensuite canalisés à travers le tube de lumière pour ensuite être dirigés dans un photomultiplicateur, comme précédemment pour le détecteur de type *Everhart-Thornley* présenté Figure 2.12.

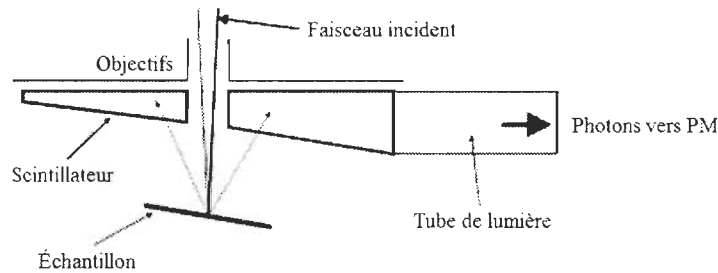


Figure 2.14 : Schéma de principe d'un détecteur pour les électrons rétrodiffusés

2.2.5.2 *Microsonde de Castaing*

Différentes analyses peuvent être effectuées grâce à la microsonde de Castaing, appareil multifonctions illustré Figure 2.15 (d'après [69]). L'appareil utilisé est un CAMECA SX 100, situé à PLACAMAT (ICMCB, Pessac, France).

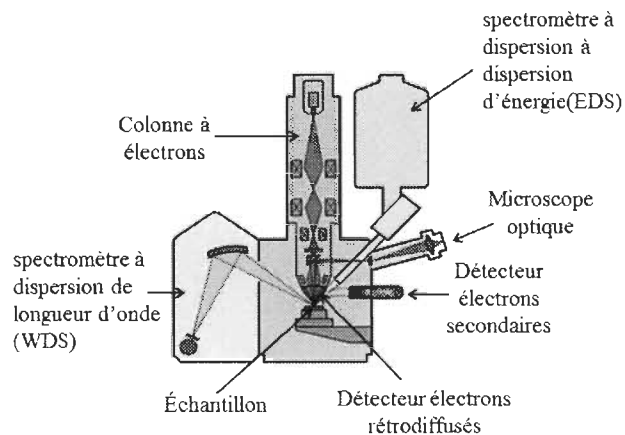


Figure 2.15 : Schéma d'une microsonde de Castaing

L'un des intérêts de la microsonde de Castaing réside dans la possibilité d'analyser les photons X détectés grâce à de puissants spectromètres. Ces photons X sont émis selon le processus suivant (*cf.* Figure 2.11) : un électron incident vient éjecter un électron de cœur de l'atome et l'électron incident voit sa trajectoire déviée et devient un électron diffusé. Un électron de la couche externe vient occuper la place laissée vacante et cette transition s'accompagne de la génération d'un photon X, qui pourra être détecté par un spectromètre. L'énergie de ce photon est propre à chaque atome et révèle ainsi la nature chimique de l'élément.

Cette émission de photons X peut être détectée par deux types de spectromètre : (i) le WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy pour analyse dispersive en longueur d'onde) et (ii) l'EDX (Energy Dispersive X-Ray pour analyse dispersive en énergie).

(i) La spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS) compare la longueur d'onde émise par le photon X avec un témoin. Ces spectromètres fonctionnent selon la loi de Bragg, et sont constitués de cristaux monochromateur (*e.g.* LiF) et de compteurs proportionnels à flux gazeux (mélange Argon-méthane).

(ii) L'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX) est majoritairement utilisée pour l'identification d'éléments. Avec ce spectromètre, le spectre d'énergie des rayons X émis est comparé à une bibliothèque de données. Son détecteur est composé d'un semi-conducteur du type SDD (Silicon Drift Detector), évolution du détecteur Si-Li, qui présente l'avantage d'avoir un temps mort dix fois plus faible que le Si-Li et de fonctionner sans azote liquide.

Un rapport signal sur bruit plus grand et une meilleure résolution en énergie (5 à 10 fois meilleure) rendent le WDS plus performant que l'EDS pour une analyse quantitative. Grâce à la microsonde de Castaing, il est possible de cartographier la surface d'un échantillon poli et ainsi déterminer la composition chimique des phases présentes, de façon quantitative et qualitative.

3 Synthèse et stockage de l'hydrogène des alliages $\text{TiV}_{(2-x)}\text{Mn}_x$

3.1 Introduction et Contexte

Les alliages Cubiques Centrés (CC) à base de vanadium ont été largement étudiés depuis les dernières années grâce à des conditions de fonctionnement proches des conditions normales de température et de pression, en comparaison avec les hydrures AB_5 conventionnels. De plus, les importantes capacités volumétriques et gravimétriques de stockage de l'hydrogène de ces alliages CC en font de sérieux candidats comme matériaux de stockage de l'hydrogène pour des applications mobiles [37, 46-48].

Dans la *section 1.3* (chapitre 1), l'importance d'une seconde phase pour l'amélioration des propriétés d'absorption d'hydrogène dans les alliages Ti-V-Mn a été démontrée [44]. Dans leur étude de cet alliage ternaire, Nakaramura *et al.* ont observé que le monohydrure $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{H}_{\sim 1}$ cristallise à basse pression dans une structure de type pseudo-cubique NaCl, puis le dihydrure $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{H}_{\sim 2}$ apparaît à plus haute pression, et cristallise quant à lui dans une structure cubique de type CaF_2 [29]. Dans une publication récente, Tousignant et Huot ont mis en évidence qu'un échantillon activé de composition $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ absorbe seulement 1.7% massique d'hydrogène à 100°C [45], ce qui est inférieur aux capacités de stockage rapportées dans la littérature [46-48]. Dans leur publication, Tousignant et Huot ont utilisé le processus d'activation suivant : tout d'abord, l'échantillon est placé sous vide dynamique à 200°C durant 14 heures. Ensuite, une pression d'hydrogène de 4 MPa est appliquée durant 1 à 2 heures, à température constante. Cette dernière est alors diminuée à 100°C puis l'échantillon est à nouveau placé sous vide dynamique pendant 4 heures. Ainsi, le processus d'activation est considéré terminé. Selon Tousignant et Huot, la faible capacité de stockage de l'hydrogène rapportée (1.7% massique) est due à une activation incomplète des échantillons.

Considérant que l'activation est une étape clé pour des capacités de stockage de l'hydrogène appropriées à une application mobile, nous avons étudié la

synthèse et les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) activés à partir d'un nouveau procédé. La nouvelle méthode d'activation est la suivante : dans un premier temps, l'échantillon est placé sous vide dynamique à 400°C pendant 14 heures. Ensuite, une pression d'hydrogène de 4 MPa est appliquée de 1 à 6 heures à 400°C , en fonction de la cinétique d'absorption de l'alliage. Ensuite, l'échantillon est une nouvelle fois placé sous vide dynamique, à température constante. Enfin, la température est augmentée jusqu'à 475°C sous vide dynamique pendant 4 heures. Dès lors, l'échantillon est considéré activé. Ce nouveau processus d'activation est mené à plus haute température que dans l'étude de Tousignant et Huot [45], considérant que la température est un paramètre clé pour l'efficacité de l'activation. Après activation, des mesures Pression-Composition-Isotherme (P-C-I) ont été faites à 100°C avec un appareil de type Sievert.

3.2 Résultats et Discussions

3.2.1 Étude de la structure cristalline

Les diffractogrammes des échantillons après synthèse de $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) sont présentés Figure 3.1. Les paramètres cristallographiques extraits de ces diffractogrammes (grâce à un affinement de type Rietveld) sont listés dans le Tableau 3.1. Les matériaux après synthèse cristallisent dans une structure Cubique Centré (CC), identifiée par une étoile sur la Figure 3.1. D'après les résultats du Tableau 3.1, on note que les paramètres de maille diminuent avec l'augmentation de x dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Les tailles des cristallites sont pratiquement constantes pour toutes les compositions, sauf pour le composé $\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$. En outre, les microdéformations ont tendance à diminuer avec x – avec la quantité en manganèse qui augmente.

Des raies de diffraction de faible intensité sont observées sur le diffractogramme de l'échantillon $\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$ (raies identifiées par des flèches Figure 3.1). Ces raies correspondent à une phase CC quantifiée à 3% massique dont le paramètre de maille est $0.2990(3)$ nm, ce qui est légèrement plus petit que celui de la phase principale (*i.e.* $0.30653(1)$ nm). Néanmoins, un

traitement thermique permettrait probablement de se débarrasser de cette seconde phase.

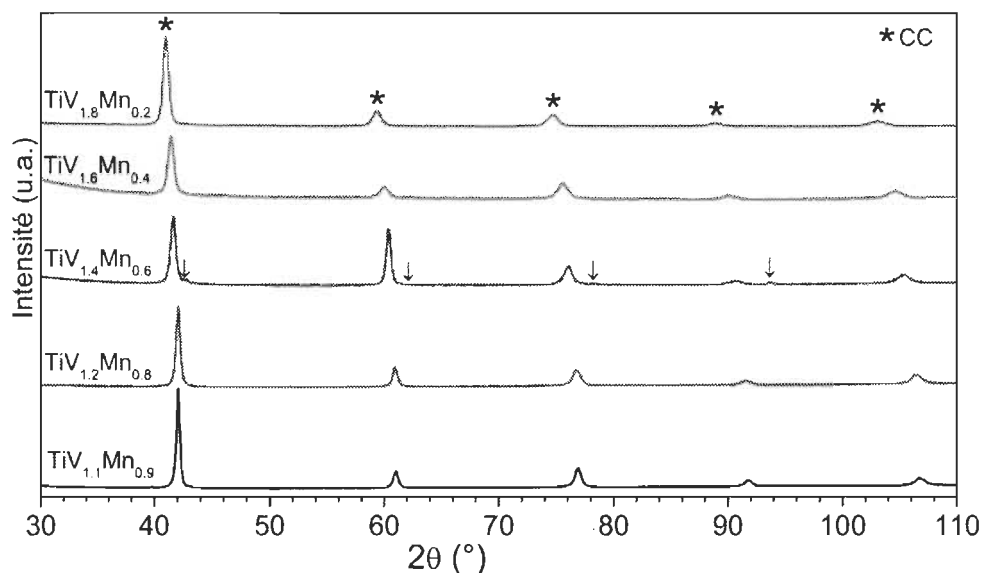


Figure 3.1 : Diffractogrammes de rayons X des compositions $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) après synthèse ; les flèches réfèrent à la phase CC mineure

Tableau 3.1 : Paramètres cristallographiques des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ après synthèse (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$)

Échantillon	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)	Abondance de phase (% pds)
$\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$	0.30381(6)	30(2)	0.122(4)	100
$\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$	0.30450(3)	25(2)	0.146(3)	100
$\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$	0.30653(3) 0.2990(9)	26(2) -	0.17(1) -	97(2) 3(2)
$\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$	0.30833(9)	16(2)	0.23(2)	100
$\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$	0.31158(6)	28(2)	0.279(9)	100

La Figure 3.2 présente les paramètres de maille de la phase CC en fonction de x pour les échantillons après synthèse dans la série $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Il apparaît clairement que la loi de Vegard est respectée [70] : d'ailleurs, une telle évolution du paramètre de maille était prévisible sachant que l'atome de manganèse est plus petit que celui de vanadium – respectivement 0.127 nm and 0.134 nm. Grâce à une régression linéaire (*cf.* Figure 3.2, droite *a* en rouge), le paramètre de maille de l'intermétallique TiV_2 (composé pour lequel $x = 0$ dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$) a été estimé à 0.31304 nm, ce qui est assez loin de la valeur de 0.31161 nm publiée par Latroche *et al.* [71].

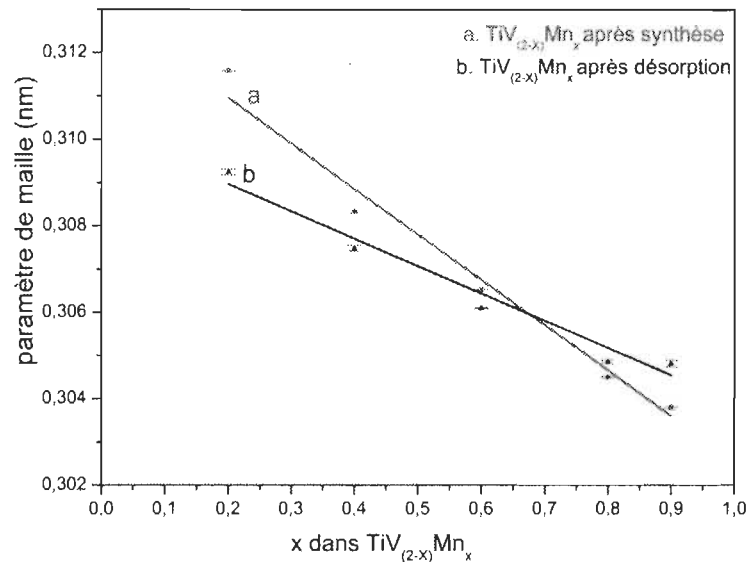


Figure 3.2 : Paramètres de maille des échantillons après synthèse (droite *a* en rouge) et après désorption (droite *b* en noire) en fonction de x dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$

Les échantillons $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ activés ont été exposés à 1.5 MPa d'hydrogène à 25°C. Les diffractogrammes des hydrures sont présentés Figure 3.3, et les paramètres cristallographiques qui en sont extraits sont rassemblés dans le Tableau 3.2. Les diffractogrammes mettent en évidence que tous les hydrures cristallisent dans un mélange de phase Quadratique Centrée (QC) et Cubique à Faces Centrées (CFC). La phase Quadratique Centrée (groupe d'espace I_4/mmm) correspond à la structure CC allongée selon l'axe c , comme l'ont rapporté Nakaramua *et al.* dans leur étude des alliages Ti-V-Mn. [29]. Cependant, ces auteurs ont également remarqué que l'échantillon complètement hydruré cristallise dans une structure CFC seule [72]. Il était

alors attendu que les échantillons de $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ complètement hydrurés cristallisent eux aussi dans une structure CFC seule. Sachant que les diffractogrammes ont été mesurés à l'air, nous pensons que les échantillons désorbent partiellement dès lors qu'ils ne sont plus exposés à l'hydrogène (lors de la préparation de l'échantillon pour la DRX et lors de la mesure elle-même). Par ailleurs, on remarque d'après le Tableau 3.2 que la proportion massique de cette phase CFC tend à augmenter avec la diminution de x dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ – avec la quantité de vanadium qui augmente –, ce qui nous incite à penser que les compositions riches en vanadium forment des hydrures plus stables que leurs homologues riches en manganèse.

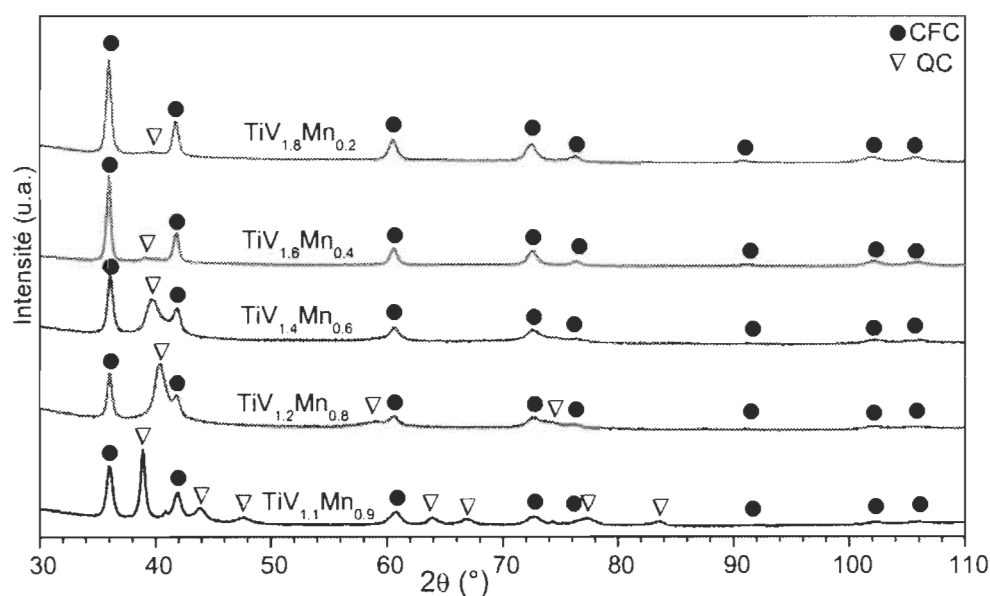


Figure 3.3 : Diffractogrammes de rayons X des compositions $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ hydrurées ; les cercles réfèrent à la phase CFC et les triangles réfèrent à la phase QC

Tableau 3.2 : Paramètres cristallographiques des échantillons hydrurés des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$

Échantillon	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)	Abondance de la phase (% pds)
$\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$	QC	$a = 0.2914(3)$ $c = 0.381(6)$	17(6)	0.215(6)	54(3)
	CFC	0.4314(3)	24(12)	0.37(6)	46(3)
$\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$	QC	$a = 0.3127(3)$ $c = 0.3215(6)$	6.1(9)	0.3(2)	70(3)
	CFC	0.4322(6)	18.9(6)	0.19(6)	30(3)
$\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$	QC	$a = 0.3110(3)$ $c = 0.3340(6)$	20(2)	0.8(1)	57(3)
	CFC	0.4323(3)	19(3)	0.25(6)	43(3)
$\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$	QC	$a = 0.311(2)$ $c = 0.336(2)$	-	-	20(3)
	CFC	0.43223(9)	32(3)	0.23(1)	80(3)
$\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$	QC	$a = 0.314(2)$ $c = 0.332(2)$	-	-	8(3)
	CFC	0.4329(1)	21(2)	0.24(2)	92(3)

Les échantillons de $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ hydrurés ont ensuite été désorbés et leurs paramètres cristallographiques sont présentés dans le Tableau 3.3 (les diffractogrammes (après désorption) ne sont pas présentés ici). Hormis le composé $\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$, tous les échantillons après désorption cristallisent dans une structure CC unique, à l'instar de leurs homologues après synthèse. La composition $\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$ présente une nouvelle fois deux phases CC, avec des abondances proches de celles déterminées pour le composé après synthèse (*cf.* Figure 3.1 et Tableau 3.1). Enfin, on constate que les tailles de cristallites sont plus petites après désorption qu'après synthèse, en conséquence de la diminution du volume de la maille élémentaire (*e.g.* pour l'échantillon $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$, le volume de la maille est $20.3 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour la phase CFC hydrurée contre $14.8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour la phase CC désorbée).

Tableau 3.3 : Paramètres cristallographiques des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ après désorption

Échantillon	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)	Abondance de la phase (% pds)
$\text{TiV}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}$	0.3048(2)	7.7(9)	-	100
$\text{TiV}_{1,2}\text{Mn}_{0,8}$	0.30485(9)	20(2)	0.34(2)	100
$\text{TiV}_{1,4}\text{Mn}_{0,6}$	0.3061(3)	11(1)	0.30(3)	96(1)
	0.2990(3)	16(9)	-	4(1)
$\text{TiV}_{1,6}\text{Mn}_{0,4}$	0.3075(2)	10.5(9)	0.15(3)	100
$\text{TiV}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}$	0.3093(2)	8.2(6)	0.18(6)	100

Les paramètres de maille des échantillons après désorption dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ ont été tracés en fonction de x , et sont présentés sur la Figure 3.2. La loi de Vegard est toujours respectée, cependant, la pente est différente de celle observée pour les échantillons après synthèse. Le paramètre de maille après désorption diminue après un cycle absorption/désorption d'hydrogène pour les compositions avec x petit alors que ce paramètre de maille augmente pour les composés avec x grand. La régression linéaire de la droite pour les échantillons désorbés, présentée Figure 3.2 (droite b en noir), conduit à un paramètre de maille de 0.31023 nm pour l'intermétallique TiV_2 . Cette valeur est plus proche de celle de la littérature (0.31161 nm) que celle déterminée pour les échantillons après synthèse (0.31304 nm) [71]. Ainsi, on considère que les échantillons désorbés sont plus proches de l'équilibre thermodynamique que leurs homologues après synthèse. En effet, il faut garder en mémoire que ces alliages Ti-V-Mn sont synthétisés par four à arc électrique. Lors de cette technique de synthèse, la température des matériaux fraîchement fondus chute brutalement car ils sont placés sur un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau. L'hypothèse d'un état métastable pour les échantillons après synthèse pourrait s'expliquer de cette manière.

3.2.2 Stockage de l'hydrogène

Les courbes Pression-Composition-Isotherme (P-C-I) à 100°C pour les échantillons activés sont présentées Figure 3.4. On constate que la capacité maximale est 3.4% massique pour les compositions avec x petit – *i.e.* $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$ et $\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$. Cette capacité de stockage de l'hydrogène est deux fois plus importante que celle rapportée par Tousignant et Huot [45]. Dans leur article, ces auteurs ont précisé que le faible pourcentage d'hydrogène absorbé pouvait être dû à une activation incomplète ; le résultat de notre présente étude confirme cette hypothèse. Seul $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ présente un faible pourcentage stocké avec seulement 1.7% massique. De plus, la Figure 3.4 met en évidence que la quantité d'hydrogène stocké diminue lorsque x augmente dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Les plateaux d'équilibre existent à basse pression pour toutes les compositions : moins de 100 kPa à 100°C. Une importante hystérèse est remarquée pour les compositions avec x grand – *i.e.* $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ et $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ –, mais aucune tendance claire ne peut être établie. D'ailleurs, deux plateaux d'équilibre apparaissent pour ces deux compositions alors que les autres n'en possèdent qu'un seul. Ceci peut s'expliquer par l'importante stabilité des deux phases hydrures (le monohydrure β et le dihydrure γ), leurs deux plateaux d'équilibre étant trop bas pour pouvoir être distingués dans nos conditions expérimentales.

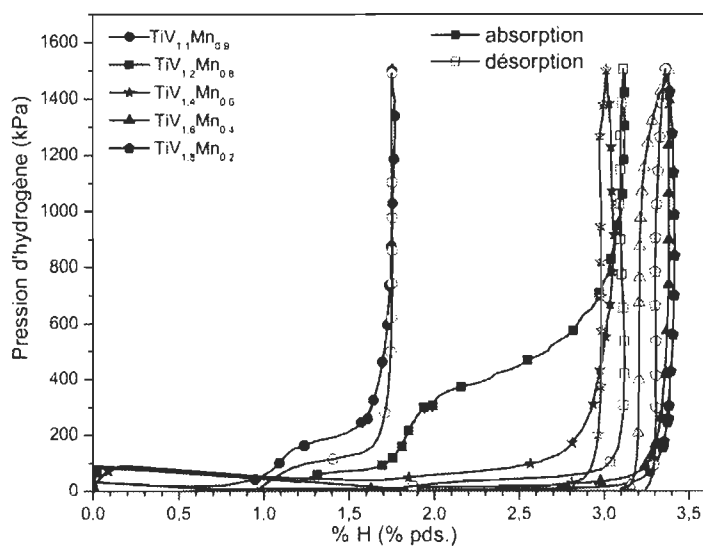


Figure 3.4 : Courbes Pression-Composition-Isotherme à 100°C d'alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ activés (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$)

3.3 Conclusion

Un nouveau procédé d'activation des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) et son effet sur les capacités de stockage de l'hydrogène de ces compositions ont été rapportés. Les compositions après synthèse cristallisent dans une structure Cubique Centrée (CC), dont le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de x dans la série $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Lors de l'absorption complète d'hydrogène, la structure cristalline CC laisse place à un mélange de phases, l'une de structure QC (*i.e.* le monohydrure) et l'autre de structure CFC (*i.e.* le dihydrure). Après désorption, la structure cristalline est à nouveau CC. Une comparaison des paramètres de maille après synthèse et après désorption pour les différentes compositions nous incite à penser que les échantillons désorbés sont plus proches de l'équilibre thermodynamique que leurs homologues après synthèse. Les capacités de stockage de l'hydrogène sont comprises entre 1.7% et 3.4% massique (selon la composition) à 100°C. La capacité maximale a été enregistrée pour l'alliage $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$. De plus, nous avons constaté que la quantité d'hydrogène stocké augmente lorsque x diminue dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. L'importante capacité d'hydrogène stocké par les différents échantillons confirme l'efficacité du nouveau procédé d'activation proposé.

4 Synthèse, caractérisation et stockage de l'hydrogène de l'alliage cubique centré 52Ti-12V-36Cr dopé par Zr₇Ni₁₀

4.1 Introduction et Contexte

La composition de l'alliage 52Ti-12V-36Cr (présenté dans ce chapitre) a été déterminée suite à l'étude du composé 30Ti-23V-47Cr rapportée par Miraglia *et al.* [51] : ces auteurs ont étudié le dopage de cette composition par co-fusion avec 4% massique du composé Zr₇Ni₁₀. L'analyse de la microstructure a révélé que le matériau est composé de trois phases : deux phases intergranulaires sont distribuées dans une matrice. Les compositions des différentes phases sont rassemblées dans le Tableau 4.1 [51].

Tableau 4.1 : Compositions atomiques de la matrice et des phases intergranulaires du composé 30Ti-23V-47Cr dopé avec 4% massique de Zr₇Ni₁₀

	Valeurs nominales	Matrice	Phase intergranulaire I	Phase intergranulaire II
Ti	29.2	25.86	44.04	33.28
V	22.7	24.82	10.54	11.94
Cr	45.4	48.16	30.57	41.77
Zr	1.1	0.19	5.59	5.82
Ni	1.6	0.94	9.26	7.20

Les auteurs ont mis en évidence que la phase intergranulaire I de composition 44Ti-10.5V-30.6Cr-5.6Zr-9.3Ni contribue à améliorer les propriétés d'absorption de l'alliage dopé.

Afin d'étudier plus précisément cette phase intergranulaire et ses propriétés d'hydrogénation, l'alliage 52Ti-12V-36Cr a été synthétisée, où les rapports Ti/V, Ti/Cr et V/Cr sont proches de ceux qui existent dans la composition 44Ti-10.5V-30.6Cr-5.6Zr-9.3Ni. La Figure 4.1 illustre les deux méthodes de dopage – fusion unique et co-fusion – employées pour l'obtention de l'alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni.

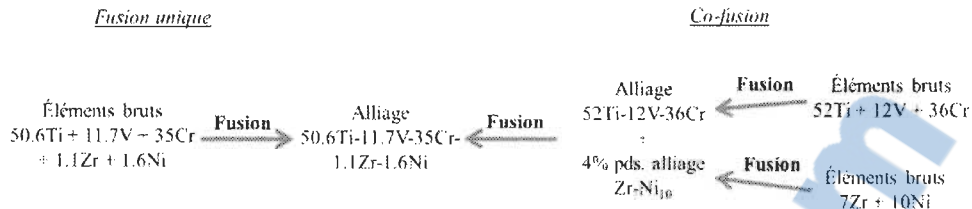


Figure 4.1 : Procédés de synthèse : fusion unique et co-fusion

L'étude de l'alliage après fusion unique est présentée tout d'abord, suivie des résultats obtenus pour l'alliage issu de la co-fusion. L'influence du procédé de fusion sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés de sorption d'hydrogène de l'alliage 52Ti-12V-36Cr est discutée ci-dessous.

4.2 Résultats et Discussions

4.2.1 Alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni obtenu par fusion unique

4.2.1.1 *Étude de la structure cristalline*

Les diffractogrammes de l'échantillon 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni après fusion unique, hydruré et après désorption sont présentés dans la Figure 4.2 et les paramètres cristallins (paramètre de maille, taille des cristallites et microdéformations) sont rassemblés dans le Tableau 4.2. L'alliage brut de synthèse cristallise dans une structure Cubique Centré (CC), avec un paramètre de maille de 0.3110(3) nm et une taille de cristallites de 18(2) nm. Une seule phase apparaît sur le diffractogramme du composé après synthèse. Un alliage 52Ti-12V-36Cr non dopé a été synthétisé pour comparer ses paramètres cristallins (non présenté ici). Il s'avère que le matériau non dopé (*i.e.* sans $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$) cristallise lui aussi dans une structure CC, avec un paramètre de maille de 0.3106(2) nm et une taille de cristallites de 19(2) nm. Ainsi, l'addition de 4% massique de $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ n'a pas de réel impact sur les paramètres cristallographiques de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé.

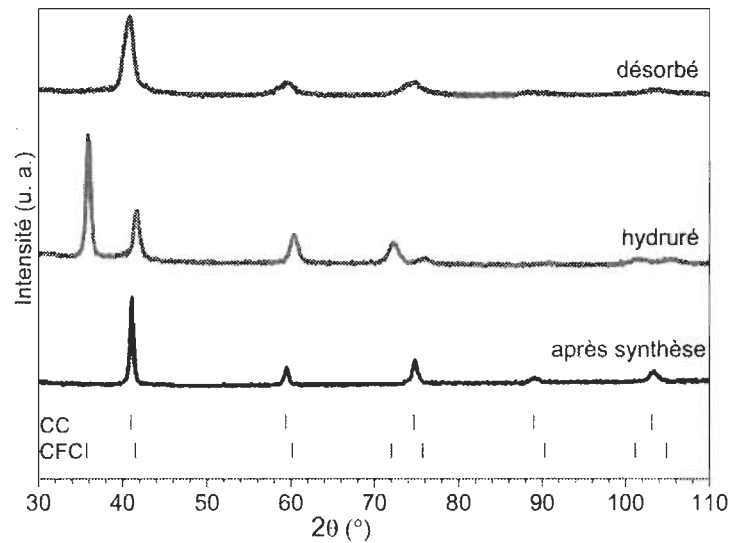


Figure 4.2 : Diffractogrammes de RX de l'alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni après fusion unique, hydruré et désorbé

Ce composé a ensuite été exposé à 2 MPa d'hydrogène à 25°C, puis un diffractogramme RX a été mesuré. Ce dernier met en évidence l'existence d'une seule phase Cubique à Faces Centrées (CFC), confirmant la complète hydruration du matériau. Le paramètre de maille de la phase CFC est de 0.4346(3) nm, et la taille des cristallites a légèrement diminué pour atteindre 13(1) nm (contre 18(2) nm pour celle du composé après synthèse). Lors de l'hydruration, une décrépitation est observée – préférentiellement au niveau de la phase intergranulaire – et entraîne une réduction de la taille des particules en particules plus petites à cause d'importantes contraintes induites dans le matériau durant l'insertion d'hydrogène. Ce phénomène est illustré Figure 4.3 [73].

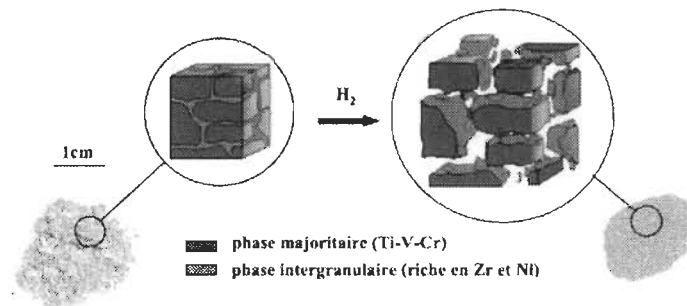


Figure 4.3 : Illustration de la décrépitation lors de l'hydruration pour un alliage Ti-V-Cr dopé avec 4% massique de Zr_7Ni_{10}

Après désorption à 400°C sous vide dynamique pendant quatre heures, la structure cristalline CC est recouverte, avec un paramètre de maille de 0.3100(6) nm et une taille de cristallites de 6.2(9) nm. Le paramètre de maille obtenu est proche de celui du matériau après fusion, validant le procédé de désorption dans nos conditions expérimentales.

Tableau 4.2 : Paramètres cristallins de l'alliage après fusion unique, hydruré et désorbé

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)
Après synthèse	CC	0.3110(3)	18(2)	0.08(6)
Hydruré	CFC	0.4346(3)	13(1)	0.21(3)
Désorbé	CC	0.3100(6)	6.2(9)	0.44(9)

Le Tableau 4.2 met en évidence une taille de cristallites plus petite après désorption qu'après hydruration, provoquée par une diminution du volume de la maille élémentaire (*i.e.* $20.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour la phase CFC hydrurée contre $14.9 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour la phase CC désorbée). De plus, les microdéformations continuent d'augmenter ; il est attendu qu'une diminution de la taille des cristallites induise une augmentation des microcontraintes (*i.e.* des microdéformations) dans le matériau. Il faut cependant apporter un bémol aux variations des tailles de cristallites et des microdéformations présentées dans le Tableau 4.2. Ces résultats sont issus de la première hydrogénation des échantillons ; sachant que tous les échantillons ont subi une trempe lors de la synthèse par arc électrique (*cf.* chapitre 2, *section 2.1.1*), il se peut que leurs tailles de cristallites et leurs microdéformations soient importantes après synthèse. La taille des cristallites diminue après le premier cycle d'absorption/désorption d'hydrogène pour atteindre ce qui pourrait être une valeur plus proche de l'équilibre thermodynamique. D'ailleurs, il faut remarquer que la désorption de ces échantillons est conduite à 400°C, et la diffraction de rayons X est effectuée à température ambiante ; aussi, la température de l'échantillon diminue brusquement après désorption (de 400°C à température ambiante), ce qui peut induire une augmentation des contraintes au sein du matériau. L'augmentation des microdéformations après désorption

peut alors être considérée comme un effet cumulé de (i) la diminution de la taille des cristallites et (ii) la brusque diminution de la température après désorption.

La microscopie électronique a mis en évidence la microstructure du matériau composite (issu de la fusion unique) : une phase intergranulaire est distribuée dans une matrice (*cf. section 4.2.1.2*). Des analyses synchrotrons ont été effectuées afin d'identifier cette phase intergranulaire. Les diffractogrammes provenant de rayonnement synchrotron sont regroupés Figure 4.4. La longueur d'onde utilisée est de 0.5090 Å. L'analyse de ces diffractogrammes corrobore ce qui a été observé par la diffraction de rayons X au laboratoire : le composé brut de synthèse cristallise dans une phase unique CC. D'ailleurs, le paramètre de maille de cette phase CC déterminé grâce aux analyses synchrotrons est semblable à celui obtenu par diffraction de rayons X. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier la phase intergranulaire grâce à l'analyse synchrotron.

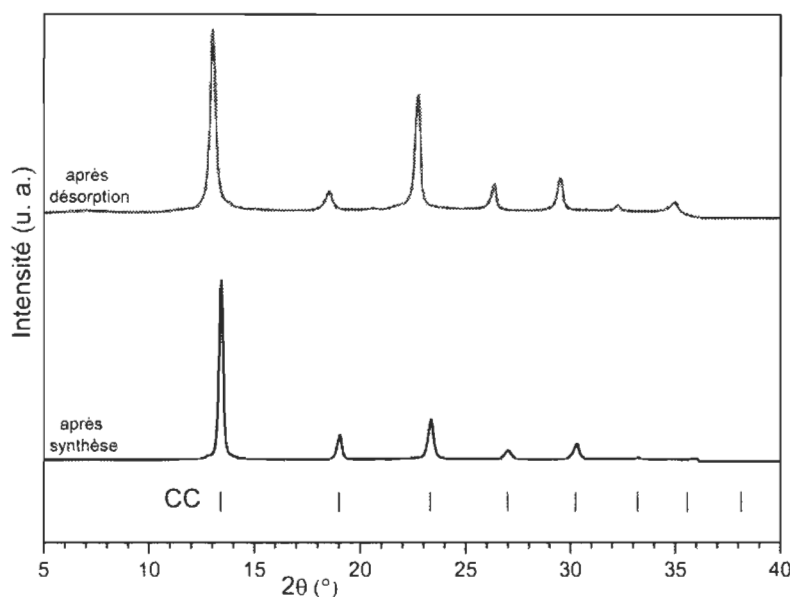


Figure 4.4 : Diffractogrammes d'analyses synchrotron de l'alliage (obtenu par fusion unique) après synthèse et après désorption

La diffraction de rayons X et l'analyse synchrotron permettent certes de déterminer les structures cristallines et les paramètres cristallographiques (après affinement de type Rietveld), mais il n'est pas possible d'utiliser ces deux techniques pour localiser l'hydrogène dans la structure atomique. La

diffraction neutronique peut être utilisée à cette fin. Un échantillon deutéré a alors été préparé et analysé par diffraction neutronique. Afin de simplifier la compréhension, seul le terme hydrogène sera utilisé par la suite et se réfère au deutérium lors de la diffraction neutronique.

Le diffractogramme neutronique et son affinement de type Rietveld sont réunis Figure 4.5. Les raies de diffraction de la phase CFC sont clairement mises en évidence. Le paramètre de maille et la taille des cristallites du composé deutéré sont similaires à ceux de l'hydrure déterminés par diffraction de rayons X (*cf.* Tableau 4.2). De plus, quelques petits pics sont visibles (indiqués par des flèches Figure 4.5), mais restent non identifiables en raison de leurs faibles intensités : il est probable que ces petites raies correspondent à la phase intergranulaire riche en Ti-Zr-Ni. Ceci porte à croire que cette phase intergranulaire est cristallisée. La raison pour laquelle elle est visible en diffraction de neutrons et non en diffraction de rayons X (par rayonnement synchrotron) est probablement imputable à la présence de deutérium dans la phase intergranulaire. Enfin, la faible intensité de ces pics peut s'expliquer par la faible proportion de la phase intergranulaire.

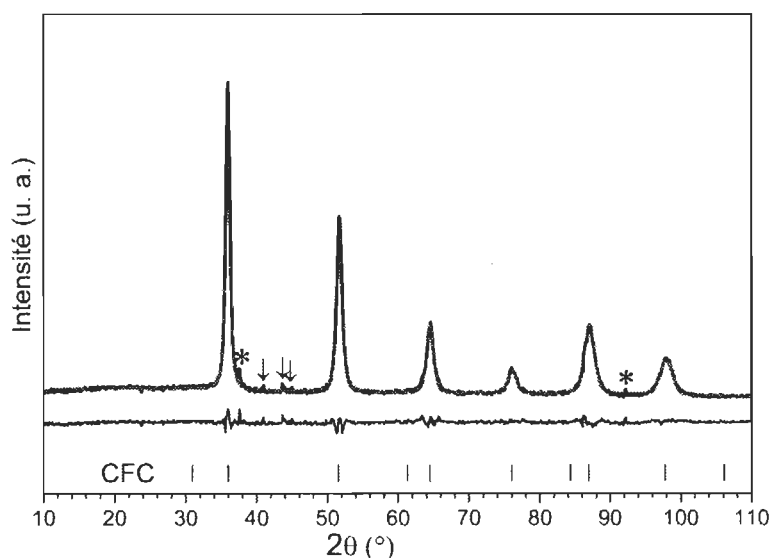


Figure 4.5 : Diffraction neutronique et affinement de type Rietveld de l'alliage deutéré (obtenu par fusion unique) ; l'étoile réfère au porte-échantillon en vanadium et les flèches réfèrent à une phase inconnue

Les taux d'occupation déterminés grâce à l'affinement de type Rietveld de la phase deutérée sont rassemblés dans le Tableau 4.3. Cet affinement révèle que les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques avec la position de Wyckoff 8c (dans la structure CFC), en accord avec la littérature [8, 51]. Le taux d'occupation de l'hydrogène est proche de 80%.

Tableau 4.3 : Sites et taux d'occupation de l'alliage deutéré (obtenu par fusion unique)

Groupe d'espace	Atomes	Taux d'occupation	Position de Wyckoff	x	y	z
F m -3 m	Ti	0.506	4a	0	0	0
	V	0.117				
	Cr	0.35				
	Zr	0.011				
	Ni	0.016				
	D	0.80	8c	1/4	1/4	1/4

Une représentation schématique de la maille CFC est montrée Figure 4.6. Les atomes de métal en solution solide dans la maille élémentaire sont observables au sommet du cube et au centre de chaque face (en bleu) ; les atomes d'hydrogène sont logés dans les sites interstitiels tétraédriques (position ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$)) (en rouge).

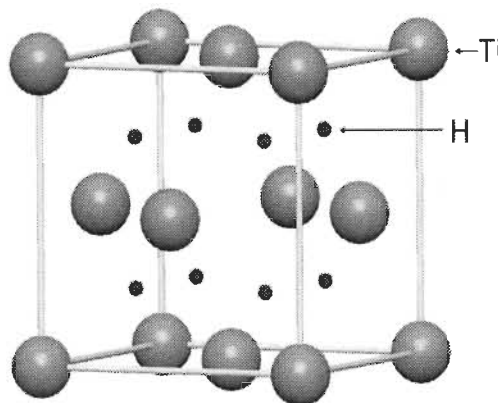


Figure 4.6 : Représentation de la maille élémentaire CFC avec (i) les atomes de Ti, V, Cr, Zr et Ni en solution solide (sphères bleues) et (ii) les atomes d'hydrogène (sphères rouges)

Un échantillon (obtenu par fusion unique) a été deutéré pour étudier la diffraction neutronique lors de sa désorption *in situ*. Les diffractogrammes correspondants sont rassemblés Figure 4.7 et les paramètres cristallins après affinement de type Rietveld sont listés dans le Tableau 4.4. L'échantillon a été hydruré à 25°C sous 500 kPa d'hydrogène, puis il a été chauffé à 200°C sous pression d'hydrogène afin de conserver le dihydrure γ . La pression d'hydrogène a été diminuée graduellement de 500 kPa à 70 kPa. Une diminution de l'intensité relative est observée lorsque la pression diminue, ainsi qu'un élargissement des raies de diffraction. Un pic de Bragg apparaît à environ $2\theta=34^\circ$ (identifié par une flèche) ; cette raie unique ne permet pas d'identifier cette phase mais il se peut qu'elle corresponde au monohydrure β . L'intensité de cette raie augmente avec la diminution de la pression, mais il est possible qu'une cinétique lente de désorption du dihydrure (à 500 kPa et 200°C) retarde l'apparition du monohydrure, qui deviendrait seulement visible à partir de 100 kPa.

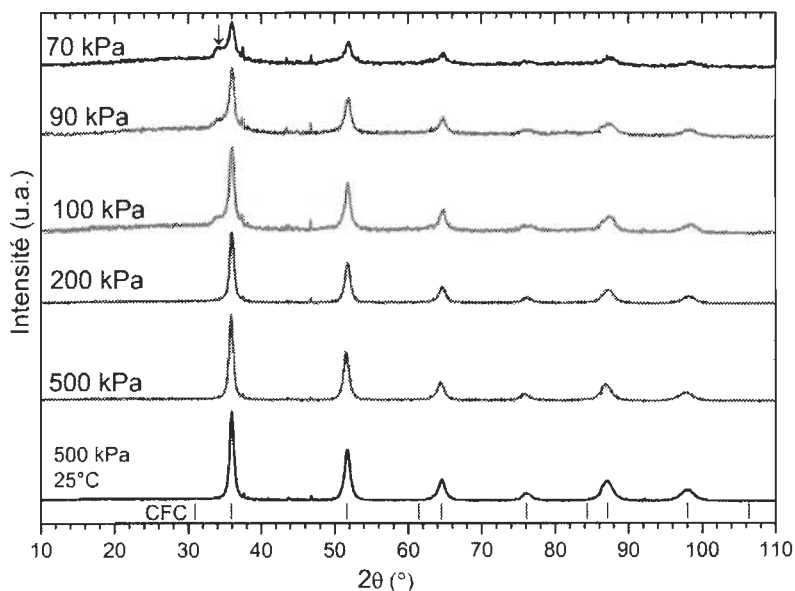


Figure 4.7 : Diffractogrammes neutroniques lors de la désorption *in situ* de l'alliage deutéré (issu de fusion unique) ; à moins d'indication contraire, ces diffractogrammes ont été mesurés à 200°C

Comme attendu, le composé totalement hydruré cristallise dans une structure CFC. Lors de la diminution de la pression, le paramètre de maille diminue – la structure cristalline CFC se vide petit à petit de son hydrogène. En

conséquence, le taux d'occupation du deutérium dans le site 8c diminue à mesure que la pression diminue. De même, la taille des cristallites diminue. Le facteur d'agitation thermique B_{eq} augmente avec la diminution de la pression, et pourrait s'expliquer ainsi : la quantité d'hydrogène diminuant avec la pression, l'hydrogène sur un site donné est entouré de plus de sites vides (et a donc plus de place pour vibrer sur son site (*i.e.* moins d'effets stériques)) et peut plus facilement migrer d'un site à l'autre. Enfin, les microdéformations peuvent être considérées constantes (aux incertitudes près).

Tableau 4.4 : Paramètres cristallins d'un échantillon deutéré (obtenu par fusion unique) lors de sa désorption in situ ; sauf indication contraire, les mesures ont été faites à 200°C

	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro- déformation (%)	Hydrogène site 8c	
				Taux occupation	B_{eq}
500 kPa à 25°C	0.4309(2)	13(1)	0.30(2)	1.0	1.9
500 kPa	0.4319(3)	11(2)	0.27(6)	0.97	2.4
200 kPa	0.431(3)	12.3(9)	0.30(2)	0.78	2.3
100 kPa	0.4297(3)	7.0(6)	0.16(9)	0.53	2.6
90 kPa	0.4296(6)	5.8(6)	0.1(2)	0.54	2.7
70 kPa	0.4289(9)	4.0(6)	-	0.47	3.0

4.2.1.2 Étude par microscopie électronique

Des clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) des électrons rétrodiffusés (appelés par la suite Micrographie en mode BSE – pour BackScattered Electrons) ont été effectués sur les échantillons bruts de synthèse. Ces micrographies en mode BSE, présentées à la Figure 4.8, mettent en évidence la nature biphasée du matériau : une matrice et une phase secondaire (zones claires, *i.e.* phase intergranulaire) sont observées (*cf.* ci-après pour les compositions atomiques). La phase intergranulaire est distribuée dans la matrice avec une largeur moyenne de 2 μm . Les zones les plus sombres correspondent à des trous, probablement créés lors de la solidification de l'alliage et de la contraction volumique qui s'en suit.

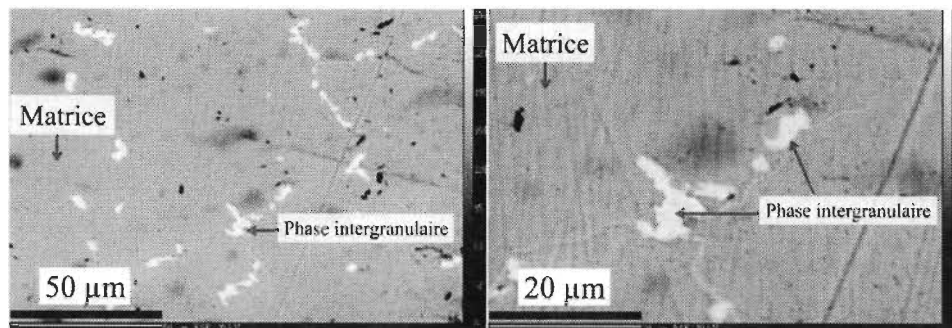


Figure 4.8 : Micrographies en mode BSE de l'alliage 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni après fusion unique

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la microstructure de l'alliage dopé, mais il n'est pas possible d'obtenir des informations sur la distribution des éléments. Ainsi, la microsonde de Castaing a permis d'établir des cartes de distribution des éléments, présentées Figure 4.9. La matrice et la phase intergranulaire peuvent être distinguées sur la micrographie en mode BSE de cette Figure 4.9.

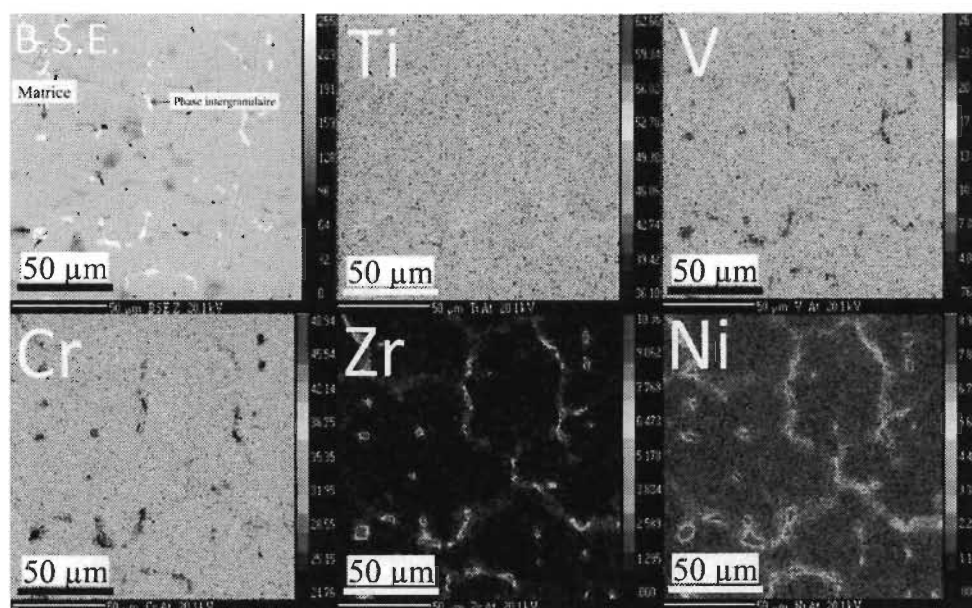


Figure 4.9 : Cartes de distribution des éléments et micrographie en mode BSE de l'alliage après fusion unique

Des analyses quantitatives, montrées Figure 4.10, ont permis de visualiser la distribution des éléments le long de deux lignes (lignes A et B sur la micrographie en mode BSE Figure 4.10) au sein du matériau biphasé. Ces

lignes d'analyses démontrent que : (i) les concentrations de Zr et de Ni sont importantes dans la phase intergranulaire et faibles dans la matrice ; (ii) la concentration de titane est presque constante dans les deux phases ; (iii) la concentration de vanadium diminue légèrement dans la phase intergranulaire, en accord avec les observations des cartes de distribution des éléments sur la Figure 4.9. D'après le Tableau 4.5, la composition de la matrice est 51.7Ti-11.8V-33.9Cr-0.9Zr-1.8Ni, ce qui est proche de la composition nominale. La composition de la phase intergranulaire est 49Ti-6.2V-24Cr-10Zr-10Ni. L'analyse quantitative a été faite dans deux zones différentes : les pourcentages atomiques obtenus sont proches dans les deux cas, confirmant ainsi une distribution homogène des éléments dans le matériau.

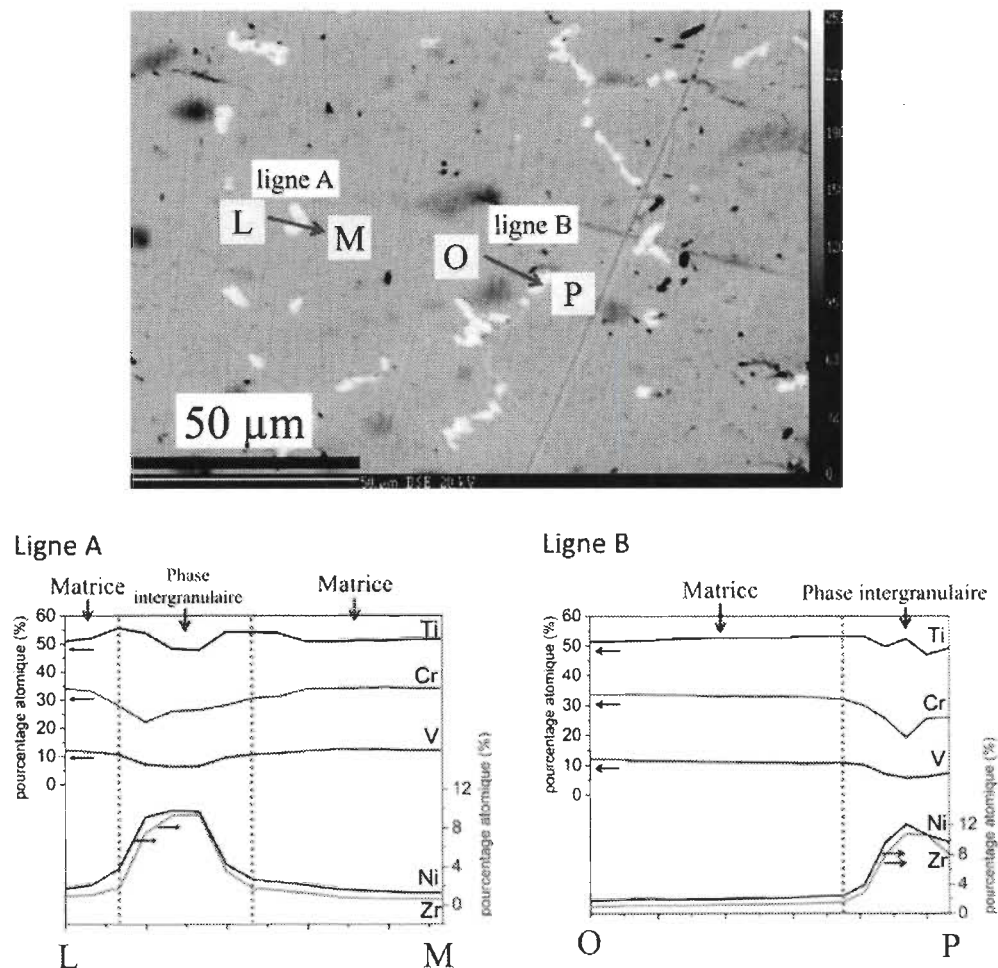


Figure 4.10 : Micrographie en mode BSE avec lignes d'analyse (A et B) (haut) et évolution des pourcentages atomiques des éléments le long des lignes A et B pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé après fusion unique (bas)

Tableau 4.5 : Compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire de l'alliage après fusion unique

	Valeurs nominales	Matrice	Phase intergranulaire
Ti	50.6	51.7(4)	49(1)
V	11.7	11.8(4)	6.2(5)
Cr	35.0	33.9(5)	24(3)
Zr	1.1	0.9(2)	10.0(9)
Ni	1.6	1.8(3)	10(1)

4.2.1.3 Stockage de l'hydrogène

La cinétique de première hydrogénation – appelée activation – de l'alliage après fusion unique est présentée Figure 4.11. Après un temps d'incubation de 500 secondes, l'activation se fait rapidement et la capacité maximale est atteinte en près de 200 secondes. Le matériau absorbe 3.4% massique d'hydrogène, ce qui est légèrement supérieur aux matériaux à base de Ti-V rapportés dans la littérature [31, 37, 47, 52]. En comparaison, la cinétique d'activation de l'alliage 52Ti-12V-36Cr non dopé, tracée sur la Figure 4.11, met en évidence que ce composé sans Zr_7Ni_{10} n'absorbe que très peu d'hydrogène (0.2% massique d'hydrogène) après le même temps. Ce résultat est en accord avec ceux de Miraglia *et al.*, qui ont mis en évidence les avantages de Zr_7Ni_{10} qui précipite comme phase intergranulaire : i) la cinétique d'activation est améliorée ; ii) les contraintes dans la maille diminuent durant le cyclage et la ségrégation de phases est limitée [52].

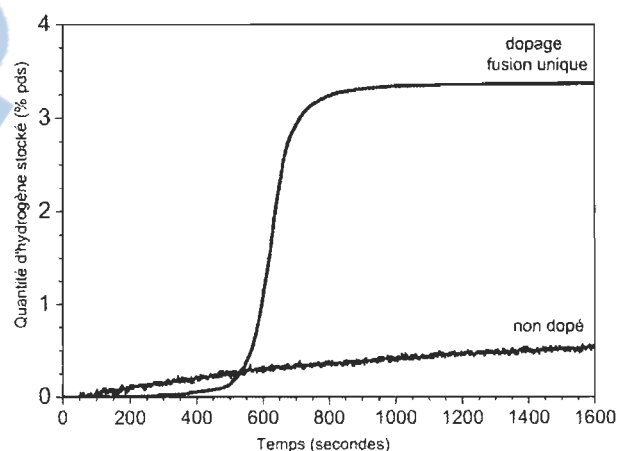


Figure 4.11 : Cinétiques d'activation de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé (obtenu par fusion unique) et non dopé, à 25°C et 2 MPa d'hydrogène

Les isothermes Pression-Composition en désorption ont été mesurées à 180°C, 200°C, 220°C et 240°C afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'alliage (obtenu par fusion unique). Ces isothermes sont rassemblées dans la Figure 4.12. Une courbe de Van't Hoff de la pression en fonction de la température a été tracée sur cette Figure 4.12, où la pression d'équilibre est déterminée au milieu de la pente de la courbe P-C-I. Sur les courbes en désorption, des pentes sont observées à la place des plateaux d'équilibre. Ceci pourrait s'expliquer par l'organisation des atomes de métal en solution solide au sein du matériau, entraînant une distribution en énergie des sites interstitiels. Les échantillons désorbent entre 1.2% et 1.5% massique d'hydrogène. Sachant que ces échantillons ont absorbé 3.4% massique d'hydrogène, il reste entre 1.9% et 2.2% massique d'hydrogène dans ces composés, ce qui correspond au monohydrure de composition 0.506Ti-0.117V-0.35Cr-0.011Zr-0.016Ni-H (où H/M = 1).

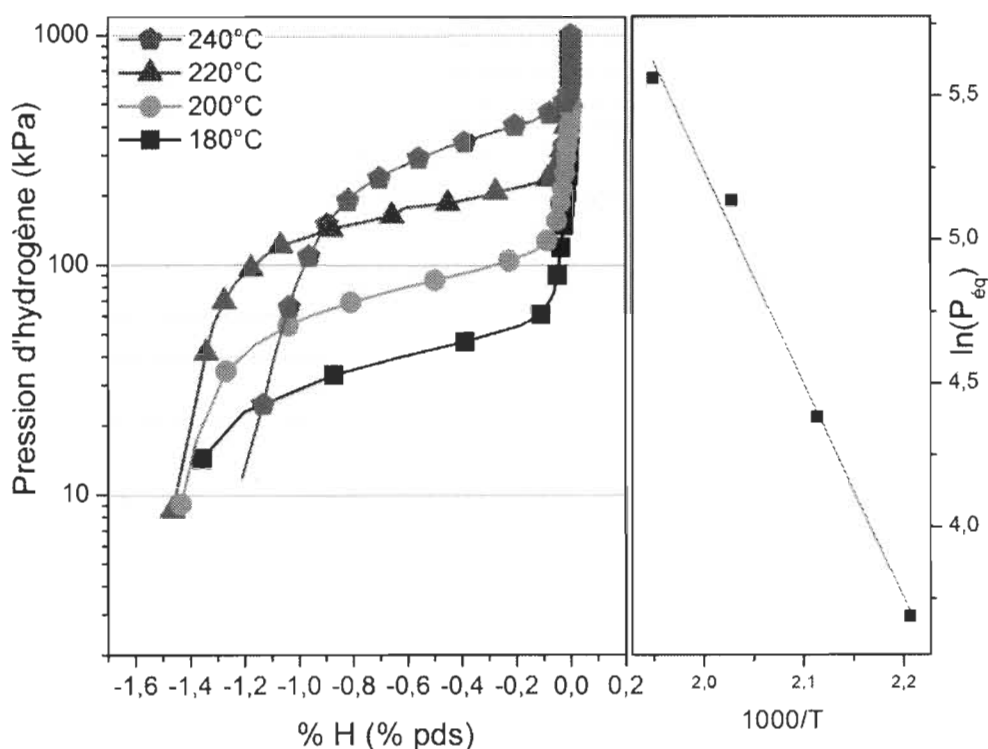


Figure 4.12 : Courbes P-C-I en désorption à 180°C, 200°C, 220°C et 240°C et tracé de $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé (obtenu fusion unique)

À partir de la courbe de Van't Hoff $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$, il a été possible de déterminer l'enthalpie de déshydrogénation du dihydruure $\Delta H = -65(3) \text{ kJ. (mol } H_2)^{-1}$ et son entropie associée $\Delta S = -173(7) \text{ J. (mol } H_2)^{-1}. K^{-1}$. La valeur élevée d'enthalpie de déshydrogénation confirme la stabilité de cet hydruure. Par ailleurs, la valeur d'entropie est importante et difficile à expliquer. En effet, il est attendu que la variation d'entropie lors de l'absorption/désorption d'hydrogène soit proche de $\Delta S = -130 \text{ J. (mol } H_2)^{-1}. K^{-1}$, considérant que cette variation entropique est majoritairement dominée par le passage du dihydrogène moléculaire à l'hydrogène dissous dans le métal (*cf.* chapitre 1, *section 1.1.5*). Sachant que les atomes de métal sont en solution solide dans la structure cristalline, il se peut que l'ordre des atomes varie beaucoup au sein de la maille élémentaire durant la désorption, et la valeur de ΔS varierait en conséquence.

Les diffractogrammes des échantillons après P-C-I en désorption (non présentés ici) mettent en évidence une cristallisation dans une unique phase Quadratique Centré (QC) (cette phase QC correspond à une structure CC allongée selon l'axe c). L'existence d'un monohydruure cristallisant dans une structure QC a été rapportée dans la littérature par Nakamura *et al.* dans leur étude de désorption des alliages Ti-V-Mn [28]. Cependant, la structure QC identifiée ici possède un rapport a/c très proche de 1. Ainsi, il est très difficile de différencier les structures QC et CC avec certitude. Les affinements de type Rietveld ont été testés pour les deux structures en question, et le résidu était moins important pour la structure QC (même si le nombre de paramètres affinés n'est pas le même pour les deux structures). En conséquence, les affinements de type Rietveld ont été faits avec l'hypothèse structurale QC. L'échantillon après désorption à 200°C possède des paramètres de maille $a = 0.3189(6) \text{ nm}$ et $c = 0.3226(9) \text{ nm}$, et une taille de cristallites de $8.1(9) \text{ nm}$. Les volumes de la maille des échantillons brut de synthèse et après P-C-I en désorption à 200°C sont respectivement $30.08 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ et $32.77 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$. Selon Westlake, une différence de volume de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ est équivalente au volume occupé par un atome d'hydrogène par atome de métal dans la maille, correspondant ainsi à $H/M = 0.5$ (*i.e.* $H = 1$ ici, et $M = 2$ dans la structure CC) [10].



Des mesures P-C-I ont été réalisées avec du deutérium en remplacement de l'hydrogène, afin d'étudier l'influence de cet isotope sur la thermodynamique de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par fusion unique. Les isothermes sont exposées Figure 4.13. L'allure des courbes et les pourcentages de deutérium désorbé sont similaires à ceux présentés Figure 4.12 avec l'hydrogène.

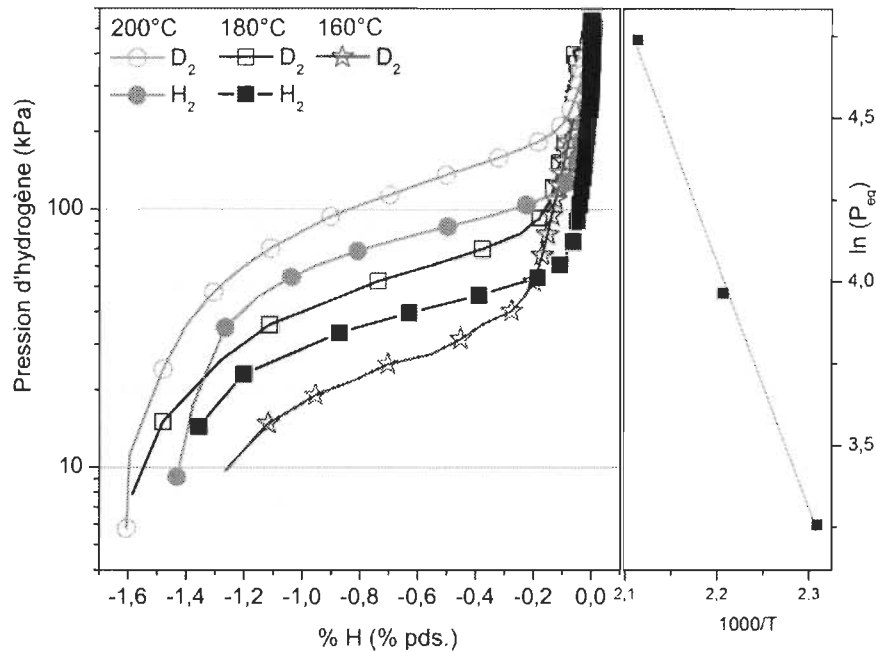


Figure 4.13 : Courbes P-C-I en désorption à 160°C, 180°C et 200°C et $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ de l'alliage (obtenu par fusion unique) deutéré ; les symboles vides réfèrent aux échantillons deutérés et les symboles pleins aux échantillons hydrogénés

Les paramètres thermodynamiques du composé deutéré ont pu être estimés :

$$\Delta H = -63(3) \text{ kJ.}(\text{mol } H_2)^{-1} \text{ et } \Delta S = -173(7) \text{ J.}(\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}.$$

L'enthalpie et l'entropie de déshydrogénation du composé deutéré sont similaires à celles de son homologue hydrogéné. Ainsi, il n'existe pas d'effet isotopique pour l'alliage après fusion unique 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni.

Les diffractogrammes après les P-C-I en désorption (nommés par la suite désorption) du composé deutéré sont présentés Figure 4.14, et les paramètres cristallins associés sont regroupés dans le Tableau 4.6.

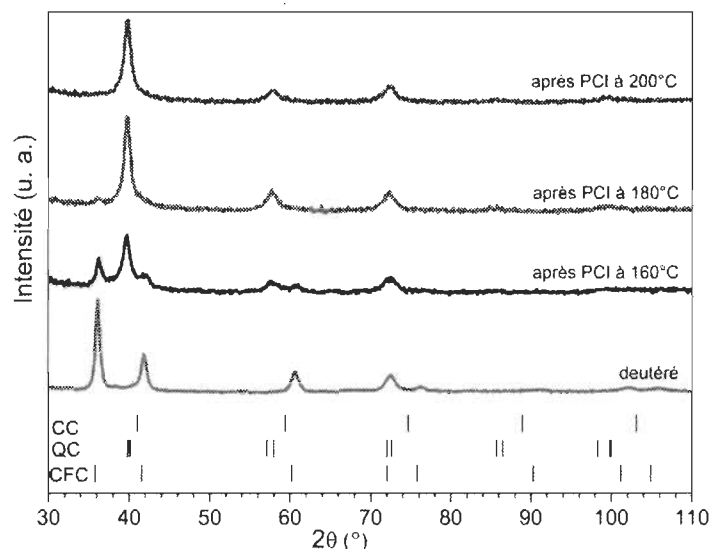


Figure 4.14 : Diffractogrammes d'échantillons deutérés de l'alliage (obtenu par fusion unique) après P-C-I en désorption en comparaison avec un échantillon deutéré

Un mélange de phases QC et CFC – respectivement 70% et 30% massique – est observé pour le diffractogramme après désorption à 160°C. La proportion de la phase CFC diminue drastiquement – 8% massique restant – avec l'augmentation de la température à 180°C, puis laisse place à une seule phase QC pour l'échantillon après désorption à 200°C. Les tailles de cristallites après P-C-I en désorption sont proches pour les échantillons hydrogénés et deutérés. La variation du volume de la maille élémentaire de l'échantillon deutéré après désorption à 200°C et du composé après synthèse est de $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$, comme observé pour l'échantillon hydrogéné.

Tableau 4.6 : Paramètres cristallins des échantillons (obtenus par fusion unique) deutérés après P-C-I en désorption de 160°C à 200°C

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation	abondance des phases (% pds)
après PCI à 160°C	QC	a = 0.318(2) c = 0.322(6)	5(1)	-	70(2)
	CFC	0.4276(6)	6(1)	-	30(2)
après PCI à 180°C	QC	a = 0.3200(6) c = 0.324(1)	6.1(6)	-	92(1)
	CFC	0.432(2)	-	0.6(6)	8(1)
après PCI à 200°C	QC	a = 0.3190(6) c = 0.323(2)	5.7(6)	-	100

4.2.2 Co-fusion de l'alliage 52Ti-12V-36Cr et 4% massique Zr₇Ni₁₀

4.2.2.1 Étude de la structure cristalline

Les diffractogrammes du composé après co-fusion, hydruré et désorbé sont regroupés Figure 4.15 et les paramètres cristallins correspondants sont dans le Tableau 4.7. Le matériau brut de synthèse cristallise dans une structure CC – à l'instar du composé à fusion unique – avec un paramètre de maille de 0.3099(1) nm et une taille de cristallites de 13.3(9) nm. La taille de cristallites du composé après co-fusion est plus petite que celle du composé après fusion unique (*i.e.* 18(2) nm, *cf.* section 4.2.1.1). De même, le paramètre de maille après co-fusion est légèrement plus petit que celui après fusion unique – respectivement 0.3099(1) nm et 0.3110(3) nm.

Lors de l'hydruration, le comportement du composé obtenu par co-fusion est similaire à celui issu de la fusion unique : la phase CC laisse place à une seule phase CFC, avec un paramètre de maille de 0.4331(3) nm. Après désorption (*cf.* Figure 4.15), le diffractogramme révèle que les paramètres cristallins de l'échantillon désorbé sont proches de ceux après synthèse, comme observé pour l'échantillon issu de la fusion unique. La taille des cristallites après désorption est plus petite que pour le composé brut de synthèse – respectivement 8.6(9) nm et 13.3(9) nm. Les microdéformations augmentent durant l'hydrogénation, et sont plus importantes après désorption qu'après

synthèse (à cause de la diminution de la taille des cristallites). Les variations des paramètres cristallographiques sont proches pour les alliages dopés selon les deux méthodes (*cf. section 4.2.1.1*).

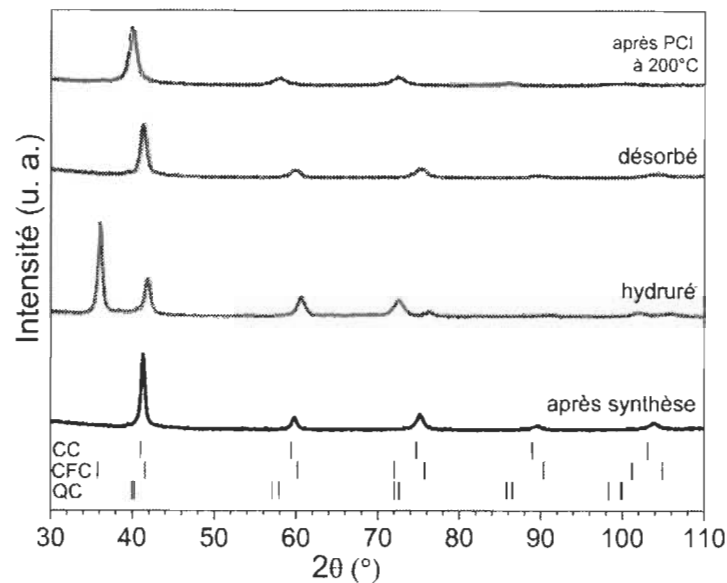


Figure 4.15 : Diffractogrammes de l'alliage 52Ti-12V-36Cr après co-fusion, hydruré, désorbé et après P-C-I à 200°C

Tableau 4.7 : Paramètres cristallins de l'alliage (issu de co-fusion) tel que synthétisé, hydruré et désorbé

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)
Après synthèse	CC	0.3099(1)	13.3(9)	0.12(3)
Hydruré	CFC	0.4331(3)	12(2)	0.24(6)
Désorbé	CC	0.3093(3)	8.6(9)	0.21(6)

La Figure 4.16 montre les diffractogrammes mesurés par rayonnement synchrotron. Seule une phase CC est observée pour le matériau après synthèse, avec un paramètre de maille proche de celui obtenu par diffraction des rayons X du laboratoire. La microscopie électronique a mis en évidence la présence d'une phase intergranulaire distribuée dans une matrice (*cf. section 4.2.2.2*). Comme précédemment, les analyses synchrotrons n'ont pas permis de mettre en évidence cette phase intergranulaire.

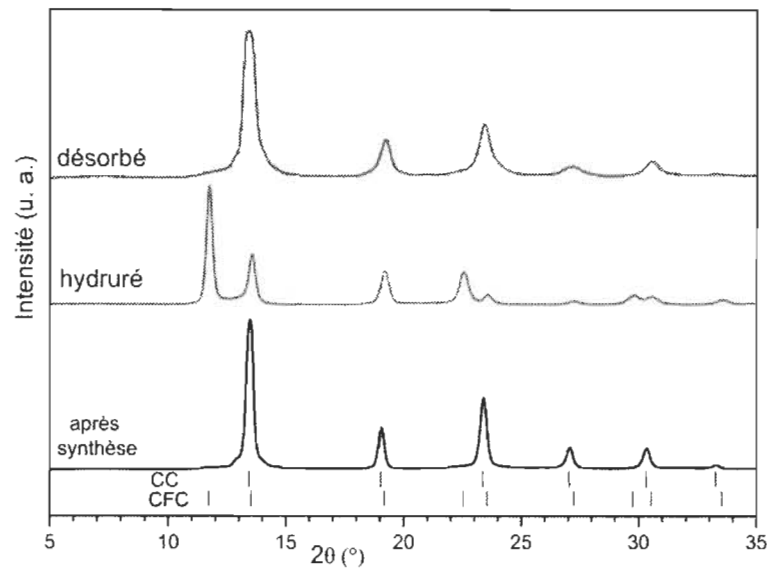


Figure 4.16 : Diffractogrammes synchrotrons de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion après synthèse, hydruré et désorbé

La diffraction neutronique a été effectuée sur un échantillon de l'alliage (obtenu par co-fusion) deutéré. Le diffractogramme et l'affinement de type Rietveld sont rassemblés dans la Figure 4.17, et les paramètres cristallographiques issus de cet affinement sont présentés dans le Tableau 4.8. L'alliage deutéré cristallise dans une seule structure cristalline CFC (comme attendu), avec un paramètre de maille similaire à celui déterminé par diffraction de rayons X pour l'échantillon hydrogéné (*i.e.* 0.4331(3) nm). Le deutérium est uniquement localisé dans les sites tétraédriques en position de Wyckoff 8c, avec un taux d'occupation proche de 90%.

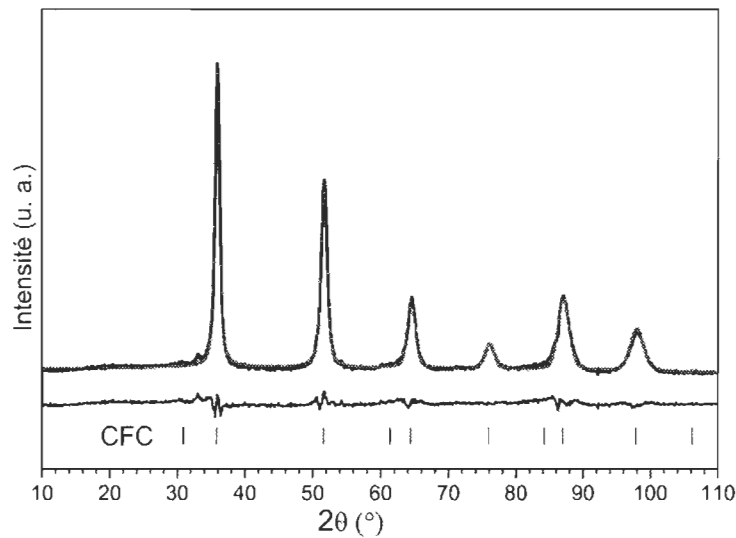


Figure 4.17 : Diffractogramme neutronique de l'alliage deutéré (obtenu par co-fusion) et son affinement de type Rietveld

Tableau 4.8 : Sites et taux d'occupation de l'alliage deutéré (obtenu par co-fusion)

Groupe d'espace	Atomes	Taux d'occupation	Position de Wyckoff	x	y	z
F m -3 m	Ti	0.52	4a	0	0	0
	V	0.12				
	Cr	0.36				
	D	0.90	8c	1/4	1/4	1/4

La diffraction neutronique a également été enregistrée pour les échantillons après synthèse et désorbé, dont les diffractogrammes correspondants sont regroupés dans la Figure 4.18. Cette dernière met en évidence que seule la phase deutérée diffracte clairement les neutrons. Le diffractogramme du composé après synthèse ne présente que quelques pics, difficiles à identifier à cause de leurs faibles intensités. Or, les raies de diffraction de la matrice auraient dû être visibles sur la Figure 4.18.

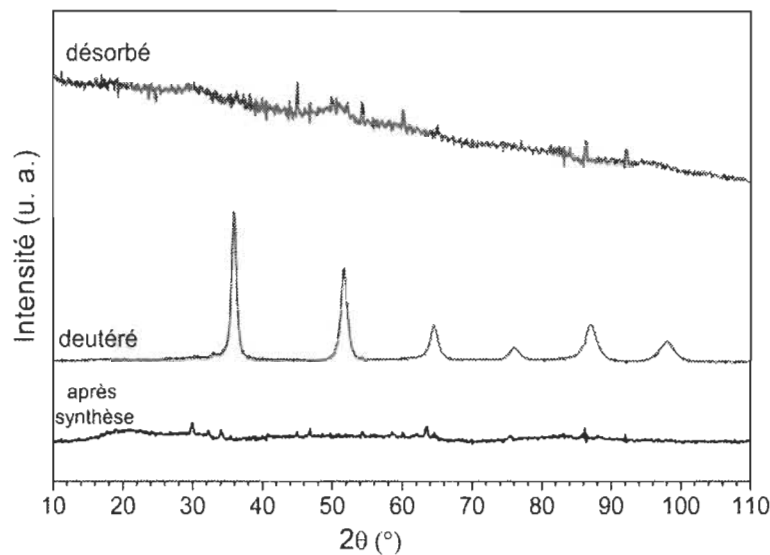


Figure 4.18 : Diffractogrammes de neutrons de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé co-fusion après synthèse, deutéré et désorbé

D'après la *section 4.2.2.2*, la composition de la matrice est 51.2Ti-11.8V-34.8Cr-0.8Zr-1.4Ni. Les longueurs de diffusion cohérente des éléments sont présentées dans le Tableau 4.9, et la valeur calculée pour la matrice est alors de -0.3389 fm. La composition de la phase intergranulaire est 50.3Ti-7.7V-30Cr-7Zr-5Ni et la longueur de diffusion de cette phase est 0.3479 fm. Les faibles valeurs des longueurs de diffusion de la matrice et de la phase intergranulaire expliquent les très faibles intensités des raies de diffraction de ces deux phases et l'impossibilité pratique de les observer en diffraction neutronique.

Tableau 4.9 : Longueurs de diffusion cohérente des éléments

	Longueur de diffusion cohérente (fm)
Ti	-3.438
V	-0.3824
Cr	3.635
Zr	7.160
Ni	10.30

4.2.2.2 Étude par microscopie électronique

La microstructure de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par Zr_7Ni_{10} (par co-fusion) est observable sur la micrographie en mode BSE de la Figure 4.19. Une phase intergranulaire apparaît au sein d'une matrice, formant un réseau d'environ 2 μm d'épaisseur (*cf.* ci-dessous pour les compositions atomiques). De plus, la phase intergranulaire semble être distribuée de manière plus homogène dans le composé après co-fusion que dans l'alliage après fusion unique (*cf.* section 4.2.1.2).

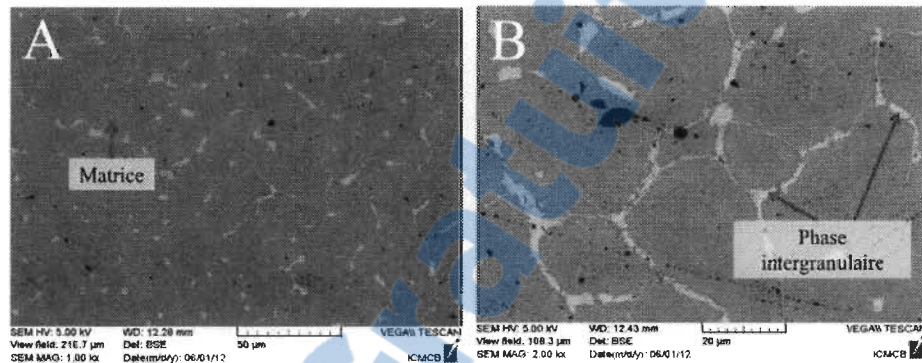


Figure 4.19 : Micrographies en mode BSE de l'alliage après co-fusion

Des cartes de distribution des éléments ont été faites par microsonde de Castaing et sont rassemblées Figure 4.20. La micrographie en mode BSE permet de visualiser la distribution de la phase intergranulaire dans la matrice. Le titane, le vanadium et le chrome sont distribués de façon homogène dans la matrice. La carte de distribution du titane semble mettre en évidence que sa distribution est similaire dans la matrice et dans la phase intergranulaire. En revanche, les quantités de vanadium et de chrome semblent diminuer de la matrice à la phase intergranulaire. Le zirconium et le nickel sont majoritairement présents dans la phase intergranulaire (et donc en très faible proportion dans la matrice). Ces observations corroborent les résultats rapportés par Miraglia *et al.* dans leur étude sur l'alliage 33Ti-30V-37Cr et 4% massique de Zr_7Ni_{10} (obtenu par co-fusion) [52].

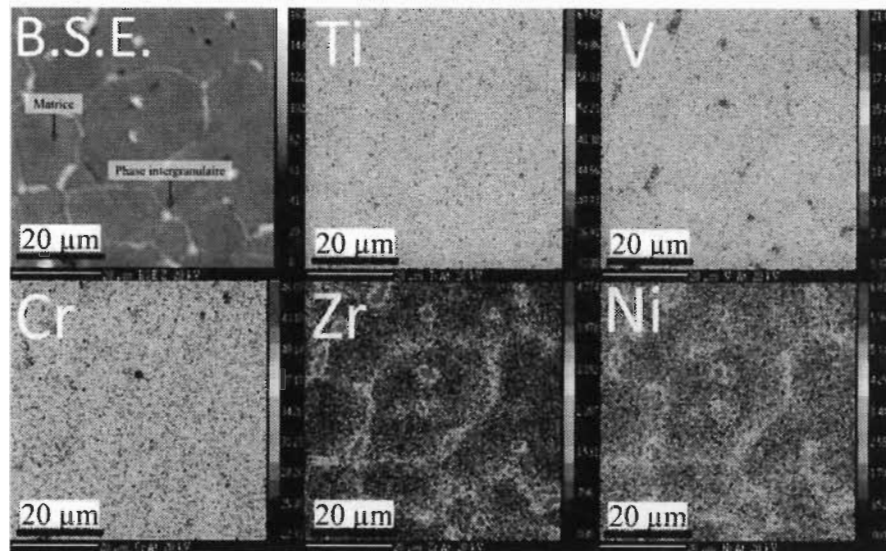


Figure 4.20 : Cartes de distribution des éléments de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion

La Figure 4.21 montre l'analyse chimique quantitative de l'alliage dopé par co-fusion. La ligne analysée est dessinée (en rouge) sur la micrographie en mode BSE et l'évolution du pourcentage atomique des éléments le long de cette ligne est présentée Figure 4.21. L'uniformité de la distribution du titane, du vanadium et du chrome dans la matrice est observable. Une légère diminution de la concentration de Ti, V et Cr dans la phase intergranulaire est remarquée, ainsi que la présence de zirconium et de nickel seulement dans la phase intergranulaire.

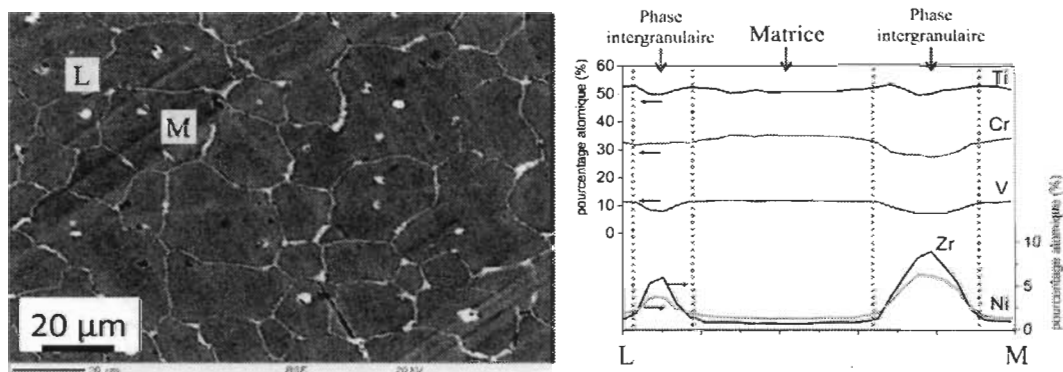


Figure 4.21 : Micrographie en mode BSE avec ligne et évolution des pourcentages atomiques des éléments le long de la ligne (en rouge sur la micrographie en mode BSE) pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion

Le Tableau 4.10 rassemble les pourcentages atomiques déterminés pour les deux phases à partir de l'analyse chimique précédente. La composition de la matrice est 51.2Ti-11.8V-34.8Cr-0.8Zr-1.4Ni et celle de la phase intergranulaire est 50.3Ti-7.7V-30Cr-7Zr-5Ni. Les valeurs mesurées pour les éléments dans la matrice sont en bonne corrélation avec les valeurs nominales. Le Tableau 4.10 met en évidence une meilleure distribution des éléments dans l'échantillon issu de la co-fusion en comparaison avec son homologue après fusion unique (*cf.* Tableau 4.5). Les compositions des matrices dans les deux échantillons dopés sont proches de la composition nominale. La phase intergranulaire du composite issu de la co-fusion est moins riche en zirconium et en nickel que l'alliage après fusion unique.

Tableau 4.10 : Compositions atomiques de l'alliage après co-fusion

	Valeurs nominales	Matrice	Phase intergranulaire
Ti	50.6	51.2(6)	50.3(7)
V	11.7	11.8(2)	7.7(5)
Cr	35.0	34.8(6)	30(2)
Zr	1.1	0.8(1)	7(2)
Ni	1.6	1.4(1)	5(1)

4.2.2.3 Stockage de l'hydrogène

La cinétique d'activation du composé 52Ti-12V-36Cr dopé par co-fusion est présentée en Figure 4.22, en comparaison avec (i) l'alliage dopé par fusion unique et (ii) l'alliage non dopé. Le matériau dopé par co-fusion absorbe une quantité maximale de 3.2% massique d'hydrogène en seulement 200 secondes dès son exposition à l'hydrogène, alors que le composé à fusion unique présente un temps d'incubation de 500 secondes. Les capacités maximales d'hydrogène absorbé et les cinétiques d'absorption sont proches pour les deux méthodes de dopage.

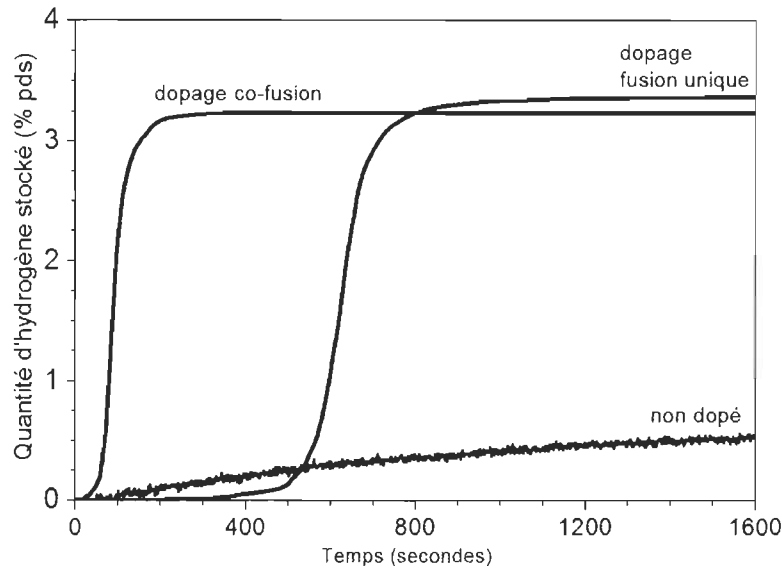


Figure 4.22 : Cinétique d'activation de l'alliage obtenu par fusion unique à 25°C et 2 MPa d'hydrogène, en comparaison avec celles (i) de l'alliage obtenu par co-fusion et (ii) d'un alliage 52Ti-12V-36Cr non dopé

La Figure 4.23 rassemble les isothermes de désorption enregistrées à 160°C, 180°C, 200°C, 220°C de l'échantillon issu de la co-fusion. La présence de pentes au lieu de plateaux d'équilibre est observée (comme pour l'alliage après fusion unique). Lors des désorptions, les échantillons libèrent près de 1% massique d'hydrogène. Une courbe de Van't Hoff est présentée dans la Figure 4.23 où la pression d'équilibre est déterminée au milieu des 'plateaux' des courbes P-C-I. L'enthalpie de déshydrogénation de l'hydruire et son entropie ont été estimées respectivement à $\Delta H = -61(1) \text{ kJ. (mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -169(2) \text{ J. (mol } H_2)^{-1}. K^{-1}$. La valeur élevée de l'enthalpie confirme l'importante stabilité de l'hydruire. Les paramètres thermodynamiques déterminés ici sont proches de ceux de l'alliage issu de la fusion unique ($\Delta H = -65(3) \text{ kJ. (mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -173(7) \text{ J. (mol } H_2)^{-1}. K^{-1}$). Ainsi, la méthode de dopage n'a pas d'impact sur la stabilité thermodynamique de l'alliage ternaire 52Ti-12V-36Cr dopé par Zr_7Ni_{10} .

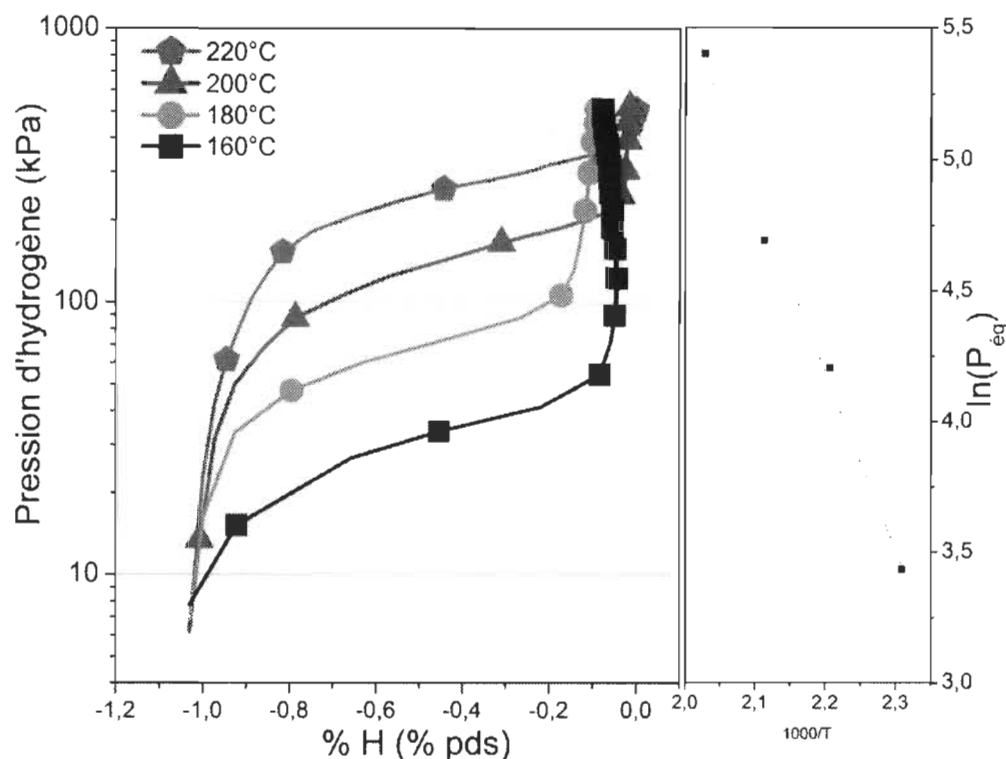


Figure 4.23 : Courbes P-C-I en désorption à 160°C, 180°C, 200°C et 220°C et $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ pour l'alliage obtenu par co-fusion

L'analyse du diffractogramme de rayons X de l'échantillon après l'isotherme Pression-Composition à 200°C (non présentée ici) montre que ce matériau cristallise dans une structure Quadratique Centré. Les paramètres cristallins (de cet échantillon) issus de l'affinement de type Rietveld sont rassemblés dans le Tableau 4.11. Les paramètres de maille du matériau après P-C-I en désorption à 200°C sont plus grands que ceux du composé issu de la co-fusion, à cause d'hydrogène résiduel dans la structure cristalline. D'après le Tableau 4.11, les paramètres de maille et les tailles de cristallites des échantillons après P-C-I en désorption à 200°C sont proches pour les deux méthodes de dopage.

Tableau 4.11 : Paramètres cristallins de (i) l'alliage après co-fusion tel que synthétisé et désorbé et (ii) des alliages après P-C-I à 200°C obtenus avec les deux méthodes de synthèse

Méthode dopage	Échantillon	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)
Co-fusion	Après synthèse	CC	0.3099(1)	13.3(9)	0.12(3)
	Désorbé	CC	0.3093(3)	8.6(9)	0.21(6)
	Après PCI à 200°C	QC	a = 0.3182(3) c = 0.3219(6)	6.5(6)	-
Fusion unique	Après PCI à 200°C	QC	a = 0.3189(6)	8.1(9)	0.26(9)
			c = 0.3226(9)		

4.3 Conclusion

La structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé ont été étudiées. Ce dernier a été préparé selon deux méthodes : fusion unique et co-fusion. Les paramètres de maille des matériaux après synthèse sont proches pour les deux voies de dopage.

L'étude par microscopie électronique révèle une microstructure identique pour les deux méthodes de dopage : une phase intergranulaire est distribuée dans une matrice. Il s'avère que les éléments Ti, V et Cr sont distribués de façon homogène dans la matrice, alors que les éléments Zr et Ni sont principalement présents dans la phase intergranulaire.

L'investigation des cinétiques de sorption d'hydrogène met en évidence une activation rapide pour les deux échantillons, favorisée par la présence de la phase intergranulaire dans ces composés. La capacité maximale de l'alliage obtenu par la fusion unique est légèrement supérieure à celle de son homologue après co-fusion – respectivement 3.4% et 3.2% massique d'H₂. Les P-C-I en désorption ont permis de déterminer des grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS proches pour les deux alliages dopés. Ainsi, la méthode de dopage n'a pas d'influence sur la thermodynamique d'absorption/désorption d'hydrogène.

Les deux voies de dopage conduisent certes à des matériaux biphasés dans les deux cas, mais la distribution de la phase intergranulaire n'est pas identique. Il se peut que cette différence de microstructure puisse expliquer les cinétiques d'absorption d'hydrogène différentes. De plus, la microstructure est fortement dépendante de la technique de synthèse (four à arc électrique) et de ses paramètres : température maximale atteinte lors de la fusion, durée de maintien à cette température, vitesse de refroidissement, etc. Ces paramètres varient d'une synthèse à l'autre, et peuvent faire varier la microstructure de l'alliage obtenu. Des études complémentaires sur l'influence de ces paramètres sur la microstructure pourraient être envisagées.

5 Synthèse, caractérisation et stockage de l'hydrogène de l'alliage cubique centré 42Ti-21V-37Cr dopé par Zr₇Ni₁₀

5.1 Introduction et Contexte de l'étude

Afin d'envisager l'utilisation des hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène dans des applications mobiles, l'enthalpie de formation (ΔH) de ces hydrures doit être de l'ordre de $-30 \text{ kJ. (mol H}_2\text{)}^{-1}$ (cf. section 1.1.2.3). Dans l'étude des composés ternaires Ti-V-Cr dopés par co-fusion avec le composé Zr₇Ni₁₀, Miraglia *et al.* ont mentionné la composition 33Ti-30V-37Cr [52]. Ils ont déterminé les grandeurs thermodynamiques de cet hydrure comme étant égales à $\Delta H = -27 \text{ kJ. (mol H}_2\text{)}^{-1}$ et $\Delta S = -84 \text{ J. (mol H}_2\text{)}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

D'autre part, l'investigation du composé ternaire 52Ti-12V-36Cr a mis en évidence que son hydrure est trop stable ($\Delta H = -61(1) \text{ kJ. (mol H}_2\text{)}^{-1}$) pour désorber dans les conditions normales de température et de pression (cf. chapitre 4 et référence [74]). Aussi, une modification des pourcentages atomiques des éléments permettrait de faire varier les grandeurs thermodynamiques d'un alliage. En conséquence, une composition où les pourcentages atomiques en titane et en vanadium sont situés entre les compositions 52Ti-12V-36Cr et 33Ti-30V-37Cr a été étudiée, en conservant une quantité atomique en chrome constante. La composition 42Ti-21V-37Cr a été choisie – *i.e.* composition moyenne. Cette dernière a été dopée par le composé Zr₇Ni₁₀, comme l'avait été son homologue 52Ti-21V-37Cr. Ce dopage a également été obtenu par fusion unique et par co-fusion – procédés illustrés dans la Figure 5.1 –, et a conduit dans les deux cas à la composition 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni.

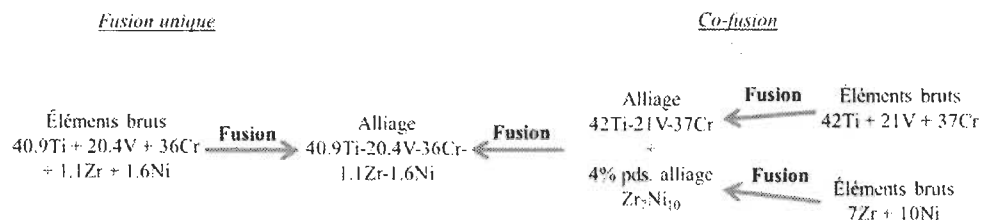


Figure 5.1 : Les deux modes de dopage utilisés : fusion unique et co-fusion

Les paramètres cristallographiques de ces alliages dopés ont été déterminés, et la microstructure a été observée par microscopie électronique. Les propriétés liées au stockage de l'hydrogène – cinétiques et thermodynamiques – ont été évaluées pour les deux méthodes de dopage. De plus, l'influence de la voie de dopage sur la microstructure ainsi que l'incidence de cette dernière sur les propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène sont discutées au cours de ce chapitre.

5.2 Résultats et Discussions

5.2.1 Alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni obtenu par fusion unique

5.2.1.1 *Étude de la structure cristalline*

Les diffractogrammes de l'alliage préparé par fusion unique après synthèse, complètement hydruré et désorbé sont présentés Figure 5.2. Les résultats extraits des affinements de type Rietveld sont rassemblés dans le Tableau 5.1. Le matériau tel que synthétisé cristallise dans une structure Cubique Centré (CC) avec un paramètre de maille de 0.30744(9) nm et une taille de cristallites de 16(2) nm. L'affinement du diffractogramme d'un alliage 42Ti-21V-37Cr non dopé (non présenté ici) conduit à un paramètre de maille de 0.30787(8) nm et une taille de cristallites de 19(1) nm. Ainsi, on constate que l'addition de $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ à l'alliage 42Ti-21V-37Cr fait légèrement diminuer le paramètre de maille, en accord avec la littérature [73]. Une telle variation de la dimension de la maille élémentaire semble indiquer qu'une certaine quantité de Zr et de Ni est en solution solide dans l'alliage Ti-V-Cr.

L'échantillon issu de la fusion unique a été exposé à 2 MPa d'hydrogène à 25°C. Le diffractogramme du composé hydruré révèle que le dihydrure γ cristallise dans une structure Cubique à Faces Centrées (CFC) – confirmant ainsi la complète hydruration de l'échantillon. Au cours de l'hydrogénation, le volume de la maille élémentaire augmente (*i.e.* $14.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour la phase CC après synthèse contre $20.2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour la phase CFC hydrurée), et la taille des cristallites diminue légèrement – cette diminution est provoquée par la décrépitation lors de l'hydruration (*cf.* chapitre 4, *section 4.2.1.1*). L'alliage après désorption cristallise à nouveau dans une structure CC avec un paramètre de maille proche de celui du matériau brut de synthèse, validant ainsi la complète désorption de l'échantillon. Par ailleurs, les contraintes (*i.e.* microdéformations) augmentent dans les échantillons hydruré et après désorption. Il se peut que l'augmentation de ces microdéformations soit due au changement de structure cristalline durant l'hydrogénation (de CC à CFC) et la désorption (de CFC à CC). Nous avons rapporté un comportement similaire pour la composition 52Ti-12V-36Cr dopé par $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ par fusion unique [74]. Enfin, la taille des cristallites diminue après désorption, principalement entraînée par la réduction du volume de la maille.

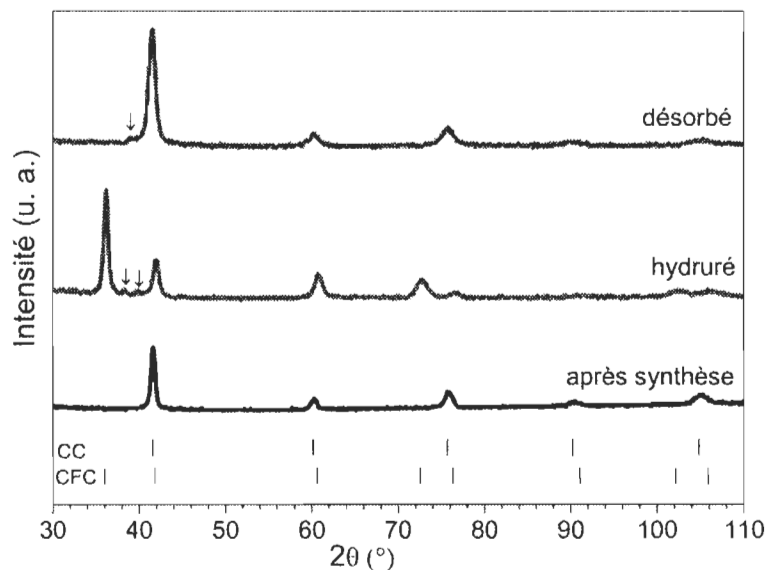


Figure 5.2 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique) après synthèse, hydruré et désorbé

De plus, des raies de diffraction de faibles intensités sont observées sur les diffractogrammes de l'hydrure et du composé après désorption (indiquées par des flèches dans la Figure 5.2). La microscopie électronique met en évidence la microstructure de cet alliage obtenu par fusion unique : deux phases intergranulaires (l'une claire et l'autre foncée) sont distribuées dans une matrice (*cf. section 5.2.1.2*). Il se peut que les raies supplémentaires observées en DRX correspondent à ces phases intergranulaires, présentes en faible quantité dans le matériau.

Tableau 5.1 : Paramètres cristallins de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni après synthèse (obtenu par fusion unique), hydruré et désorbé

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformations (%)
Après synthèse	CC	0.30744(9)	16(2)	0.14(6)
Hydruré	CFC	0.432(3)	13(2)	0.24(6)
Désorbé	CC	0.30818(6)	11(1)	0.37(3)

Le diffractogramme neutronique du composé deutéré et l'affinement de type Rietveld associé sont présentés à la Figure 5.3. Pour simplifier la lecture, le terme hydrogène est utilisé à la place de deutérium lors de la diffraction de neutrons. Le composé deutéré cristallise dans une structure CFC – correspondant au dihydrure. Les raies de diffraction sont distinctement observables sur la Figure 5.3, signifiant ainsi la complète hydruration de ce composé. Les pics de Bragg indiqués par une étoile correspondent au porte-échantillon (fait de vanadium et d'une couche de protection en cuivre). De plus, un ensemble de trois raies de diffraction de faible intensité est observée entre $2\theta=43^\circ$ et 45° (identifiées par des flèches). Il se pourrait que ces raies appartiennent aux phases intergranulaires. Malheureusement, les faibles intensités de ces pics ne permettent pas leurs identifications.

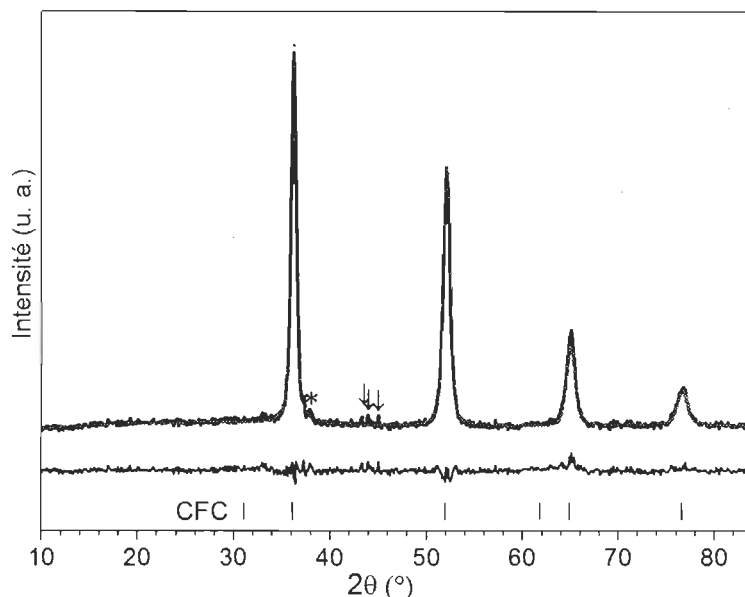


Figure 5.3 : Diffractogramme neutronique de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni deutéré (obtenu par fusion unique) ; l'étoile réfère au porte-échantillon et les flèches réfèrent à une phase inconnue

Le Tableau 5.2 présente les longueurs de diffusion cohérente des éléments présents dans le composé (obtenu par fusion unique). D'après la *section 5.2.1.2*, la composition de la phase intergranulaire claire est 46Ti-10V-26Cr-9Zr-9Ni et sa longueur de diffusion calculée est de 0.0897 fm. Une longueur de diffusion si petite ne permet pas d'observer le signal de diffraction associé (ou alors avec une très faible intensité). La composition de la phase intergranulaire foncée est quant à elle 93Ti-3V-3Cr-0.1Zr-1.7Ni, et sa longueur de diffusion est de -2.918 fm. Toutefois, la faible proportion de cette phase intergranulaire peut expliquer les faibles intensités de leurs raies de diffraction observées sur la Figure 5.3.

Tableau 5.2 : Longueurs de diffusion cohérente des éléments

	Longueur de diffusion cohérente (fm)
Ti	-3.438
V	-0.3824
Cr	3.635
Zr	7.160
Ni	10.30

A partir du diffractogramme de la Figure 5.3, les taux d'occupation et les positions de Wyckoff des atomes dans l'hydrure ont été déterminés et sont rassemblés dans le Tableau 5.3. L'hydrogène occupe près de 80% des sites tétraédriques en position de Wyckoff 8c. L'hydrogène occupe les mêmes sites que dans le composé ternaire 52Ti-12V-36Cr, en accord avec la littérature [8].

Tableau 5.3 : Taux d'occupation et positions des atomes de l'alliage deutéré (obtenu par fusion unique)

Groupe d'espace	Atomes	Taux d'occupation	Position de Wyckoff	x	y	z
Fm -3 m	Ti	0.409	4a	0	0	0
	V	0.204				
	Cr	0.36				
	Zr	0.011				
	Ni	0.016				
	D	0.80	8c	1/4	1/4	1/4

Les diffractogrammes neutroniques des échantillons deutéré, partiellement désorbé et après désorption sont rassemblés Figure 5.4. Les pics de Bragg indiqués par une étoile correspondent au porte-échantillon. De plus, les raies de faibles intensités observées sur le diffractogramme du composé deutéré (*cf.* Figure 5.3) sont également visibles sur celui de l'échantillon après désorption partielle (*cf.* Figure 5.4). Le diffractogramme après désorption ne présente quant à lui aucune raie de diffraction identifiable hormis celles du porte-échantillon. D'après la *section 5.2.1.2*, la composition de la matrice est 40Ti-21V-36.6Cr-0.6Zr-1.6Ni. Les longueurs de diffusion cohérente des éléments présentées dans le Tableau 5.2 conduisent à une valeur calculée pour la matrice de 0.0827 fm. Cette très faible longueur de diffusion cohérente de la matrice peut expliquer l'absence de raie de diffraction clairement observable sur les diffractogrammes après désorption (partielle et complète) de la Figure 5.4.

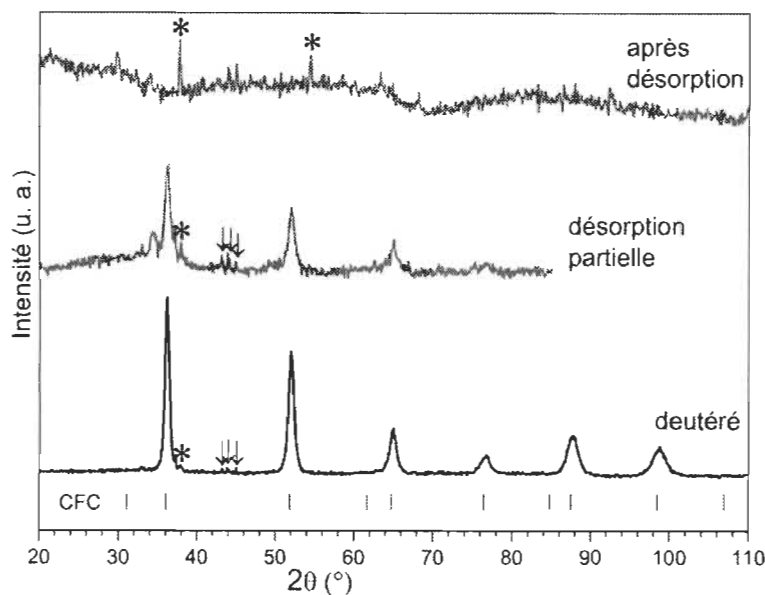


Figure 5.4 : Diffractogrammes neutroniques de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique) deutéré, partiellement désorbé et désorbé (l'étoile réfère au porte-échantillon et les flèches réfèrent à une phase inconnue)

Des diffractogrammes neutroniques ont été mesurés lors de la désorption *in situ* de l'alliage (issu de fusion unique) deutéré. Ils sont présentés Figure 5.5 et les paramètres cristallographiques extraits des affinements de type Rietveld de ces diffractogrammes sont rassemblés dans le Tableau 5.4. Un diffractogramme du matériau deutéré a été enregistré dans un premier temps à 25°C (*cf.* Figure 5.5). L'échantillon a ensuite été placé sous 500 kPa d'hydrogène et chauffé à 200°C (conditions dans lesquelles l'hydruure doit désorber), où trois diffractogrammes consécutifs ont été enregistrés – identifiés '500 kPa (1), (2) et (3)' sur la Figure 5.5. La pression d'hydrogène a ensuite été diminuée graduellement jusqu'à 200 kPa. Lorsque la pression diminue, les raies de diffraction de la phase CFC sont moins intenses et un élargissement de ces raies est explicitement observé. De plus, un pic de Bragg est remarqué à $2\theta=33^\circ$ (pic identifié par une flèche sur la Figure 5.5). Il se peut que cette raie de diffraction correspondante au monohydrure, mais sa faible intensité ne permet pas de l'affirmer. L'intensité de cette raie augmente à mesure que la pression diminue, comme observé pour le composé 52Ti-12V-36Cr (*cf.* chapitre 4, section 4.2.1.1). Toutefois, il se peut qu'une cinétique

lente de désorption du dihydruure (à 500 kPa et 200°C) ralentisse l'apparition du monohydruure, qui deviendrait seulement visible à partir de 200 kPa.

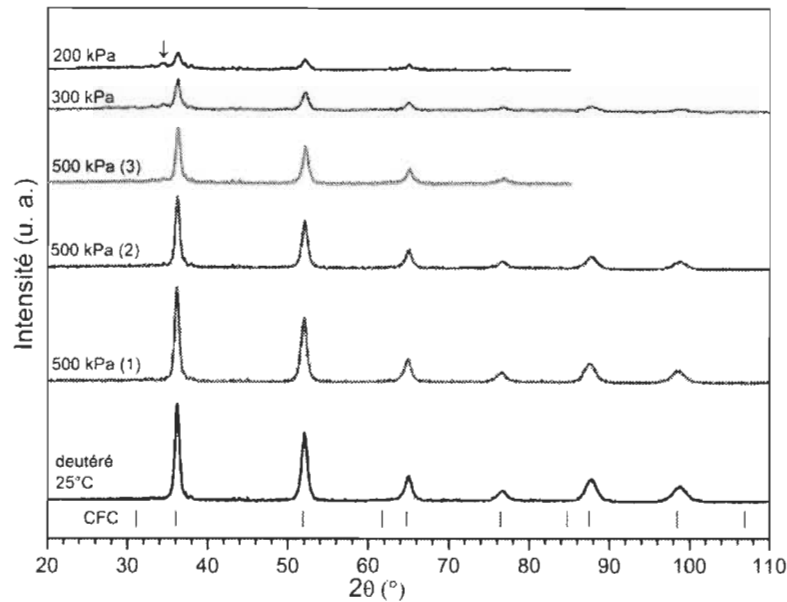


Figure 5.5 : Diffractogrammes neutroniques lors de la désorption *in situ* de l'alliage deutéré (issu de la fusion unique) ; sauf indication contraire, ces diffractogrammes ont été mesurés à 200°C

Le Tableau 5.4 met en évidence que les tailles de cristallites diminuent avec la pression, conformément à l'élargissement des pics de Bragg observé sur la Figure 5.5. Les contraintes suivent également la même tendance, et il est difficile de l'expliquer. En effet, une diminution de la taille des cristallites devrait entraîner une augmentation des contraintes. Il est possible que la température de l'étude (*i.e.* 200°C) favorise la relaxation dans contraintes dans le matériau. Parallèlement, le taux d'occupation de l'hydrogène dans le site 8c décroît, indiquant ainsi que le matériau désorbe de l'hydrogène au fur et à mesure que la pression diminue dans la cellule de mesure. Enfin, le terme d'agitation thermique B_{eq} dans le site 8c varie avec la pression, mais aucune tendance claire ne peut être établie. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la désorption *in situ* de l'alliage 52Ti-12V-36Cr deutéré en diffraction de neutrons (*cf.* chapitre 4, section 4.2.1.1).

Tableau 5.4 : Paramètres cristallographiques déterminés lors de la désorption *in situ* de l'alliage deutéré (issu de la fusion unique) ; sauf indication contraire, les mesures ont été faites à 200°C

	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)	Hydrogène site 8c	
				Taux d'occupation	B _{eq}
deuté à 25°C	0.4288(3)	16(3)	0.30(6)	1.0	1.56
500 kPa diffractogramme (1)	0.4300(1)	17(2)	0.34(2)	0.92	1.99
500 kPa diffractogramme (2)	0.4293(2)	15(2)	0.31(2)	0.84	2.38
500 kPa diffractogramme (3)	0.4289(3)	13(2)	0.28(3)	0.79	2.18
300 kPa	0.4290(3)	8(1)	0.19(9)	0.76	2.70
200 kPa	0.429(1)	6(2)	-	0.63	1.90

5.2.1.2 Étude de la microstructure

La Figure 5.6 présente les clichés de microscopie électronique à balayage des électrons rétrodiffusés (appelés par la suite micrographie en mode BSE – pour BackScattered Electrons) de l'alliage après fusion unique. La microstructure de cet alliage est composée de deux phases intergranulaires, l'une apparaissant plus claire et l'autre plus foncée. Ces deux phases sont distribuées de façon aléatoire dans une matrice (*cf.* ci-après pour les compositions atomiques). Les zones noires correspondent à des trous, probablement apparus lors de la solidification de l'alliage et de la contraction volumique qui s'en suit.

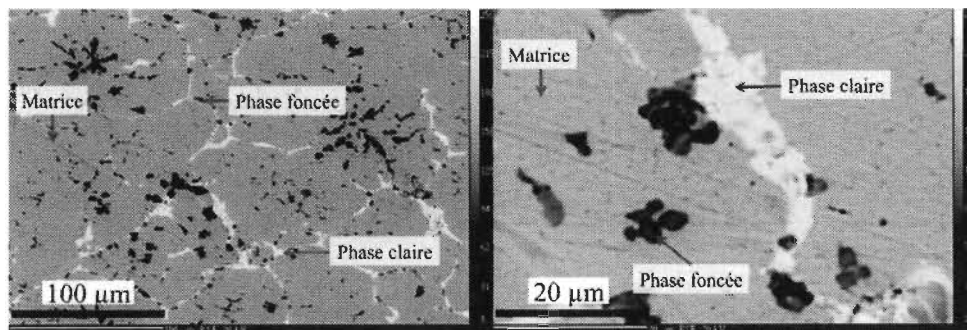


Figure 5.6 : Micrographies en mode BSE de l'alliage après fusion unique 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni ; les zones en noires sont des trous

Des cartes de distribution des éléments sont présentées Figure 5.7. La différence de composition chimique entre la matrice et la phase intergranulaire peut ainsi être quantifiée. Des lignes d'analyses chimiques ont été faites en complément, afin de visualiser la distribution des éléments au sein des différentes phases.

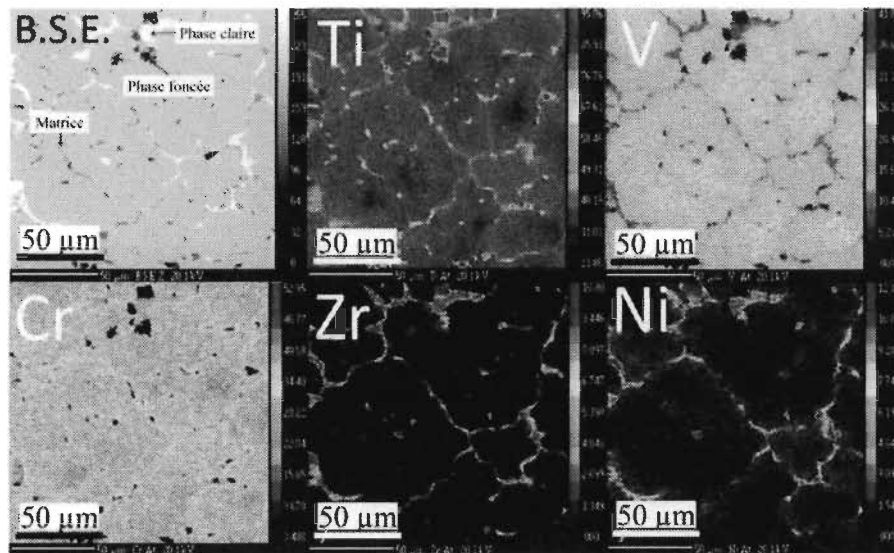


Figure 5.7 : Micrographie en mode BSE et cartes de distribution des éléments de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique)

Les analyses de ces lignes sont présentées dans la Figure 5.8 et les pourcentages atomiques déterminés à partir de ces lignes sont rassemblés dans le Tableau 5.5. Deux zones ont été sélectionnées pour les tracés de ces lignes d'analyses chimiques afin d'assurer la reproductibilité des résultats, ces derniers étant présentés Figure 5.8.

Tableau 5.5 : Pourcentages massiques mesurés lors des analyses quantitatives de l'alliage issu de la fusion unique

	Valeurs nominales	Matrice	Phase intergranulaire	Précipité de titane
Ti	40.9	40(2)	46(1)	93(6)
V	20.4	21(2)	10(2)	3(2)
Cr	36.0	36.6(6)	26(2)	3(3)
Zr	1.1	0.6(1)	9(2)	0.1(1)
Ni	1.6	1.6(3)	9(1)	1.7(8)

L'analyse chimique quantitative a révélé que la composition de la matrice est 40Ti-21V-36.6Cr-0.6Zr-1.6Ni, ce qui est similaire à la composition nominale de l'alliage (cf. Tableau 5.5). De plus, la composition de la phase intergranulaire claire est 46Ti-10V-26Cr-9Zr-9Ni quand celle de la phase foncée est 93Ti-3V-3Cr-0.1Zr-1.7Ni. Les proportions de titane dans la matrice et dans la phase intergranulaire claire sont proches. Par contre, la phase intergranulaire foncée est essentiellement composée de titane ; cette phase sera nommée par la suite *précipité de titane*. Ce résultat confirme que le titane diffuse fortement hors de la matrice. Le vanadium et le chrome ne diffusent pas dans le précipité de titane ; en fait, ces deux éléments (*i.e.* V et Cr) sont principalement localisés dans la matrice et en plus faible quantité dans la phase intergranulaire. Enfin, le zirconium et le nickel sont quant à eux très présents dans cette phase intergranulaire.

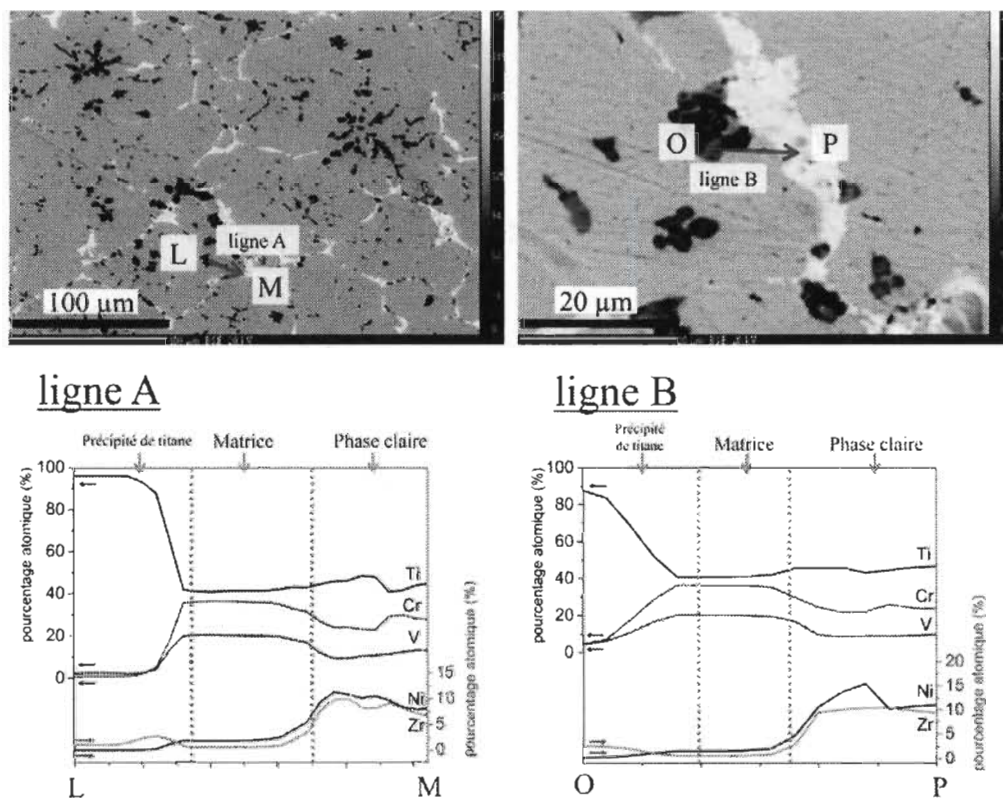


Figure 5.8 : Micrographies en mode BSE avec lignes d'analyse chimique de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (après fusion unique) ; les positions des lignes sont indiquées sur les micrographies en mode BSE

5.2.1.3 Stockage de l'hydrogène

La cinétique d'activation de l'alliage dopé (obtenu par fusion unique) sous 2 MPa d'hydrogène à 25°C est présentée Figure 5.9, ainsi que celle du composé ternaire 42Ti-21V-37Cr non dopé. L'alliage dopé par fusion unique atteint une capacité maximale de 3.3% massique d'hydrogène en moins de 150 secondes. En comparaison, le composé non dopé absorbe seulement 1.3% massique après la même durée. Il paraît évident que le dopage par Zr_7Ni_{10} améliore nettement l'étape d'activation, corroborant nos conclusions sur l'influence du dopage par Zr_7Ni_{10} dans l'alliage 52Ti-12V-36Cr [74].

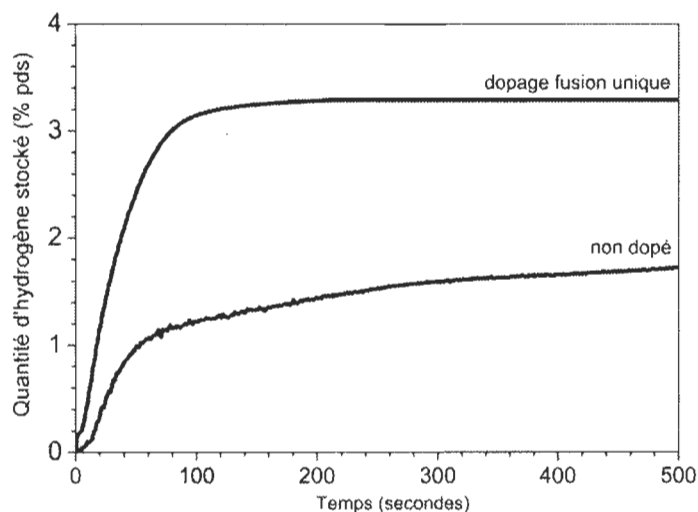


Figure 5.9 : Cinétiques d'activation des alliages 42Ti-21V-37Cr dopé (obtenu par fusion unique) et non dopé, sous 2 MPa d'hydrogène à 25°C

Une isotherme Pression-Composition a été mesurée à 25°C où une capacité maximale pour l'alliage (obtenu par fusion unique) de 3% massique a été obtenue (figure non présentée ici). Cependant, le plateau d'équilibre est à trop basse pression à 25°C – à cause de la stabilité de l'hydruire – et ne permet pas d'enregistrer la désorption complète dans nos conditions expérimentales.

Ainsi, des mesures Pression-Composition-Isotherme ont été faites à plus hautes températures afin d'évaluer les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS de la déhydrogénation du dihydruire. Comme pour le composé 52Ti-12V-36Cr, il n'a pas été possible d'enregistrer à la fois le plateau d'absorption et de désorption dans la gamme de pression étudiée (de 1 kPa à 1000 kPa) à cause de l'importante hystérèse entre ces deux plateaux. En conséquence, seules les

courbes Pression-Composition en désorption ont été enregistrées, et cela à 100°C, 120°C, 130°C et 150°C ; elles sont présentées Figure 5.10. Chaque courbe met en évidence une pente à la place du plateau d'équilibre – correspondant à l'équilibre entre le monohydrure et le dihydrure –, ce qui peut s'expliquer par l'organisation des atomes de métal en solution solide au sein du composé, entraînant une distribution en énergie des sites interstitiels.

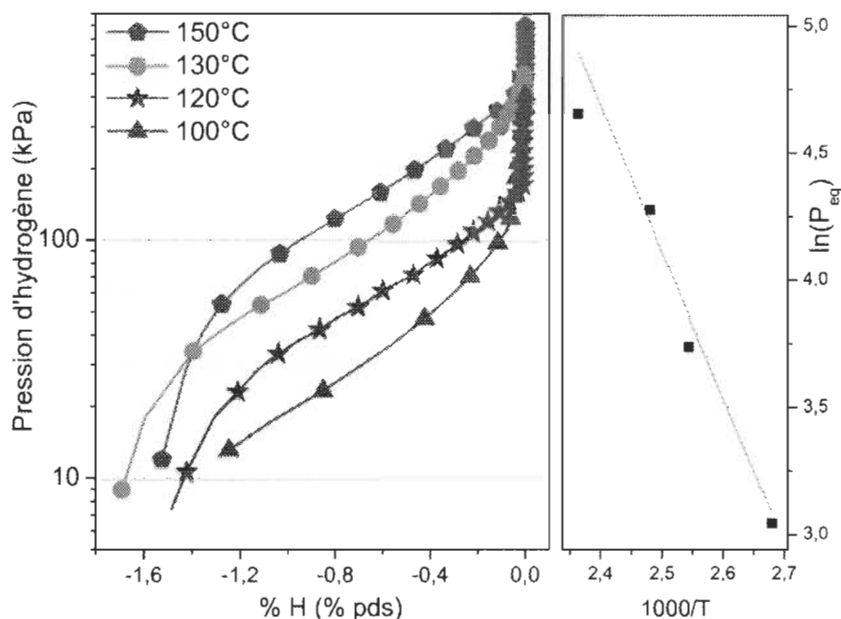


Figure 5.10 : Courbes P-C-I en désorption à 100°C, 120°C, 130°C et 150°C et $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique)

Une courbe de Van't Hoff a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques $\Delta H = -42(5) \text{ kJ.}(\text{mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -140(12) \text{ J.}(\text{mol } H_2)^{-1}.\text{K}^{-1}$. En comparaison, les grandeurs thermodynamiques de l'alliage 52Ti-12V-36Cr (issu de la fusion unique) sont $\Delta H = -65(3) \text{ kJ.}(\text{mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -173(7) \text{ J.}(\text{mol } H_2)^{-1}.\text{K}^{-1}$ [74]. Ainsi, on constate qu'une augmentation de la quantité de titane (à quantité de chrome constante) entraîne une augmentation de l'enthalpie de formation de l'hydrure – correspondant ainsi à une stabilisation de l'hydrure. D'ailleurs, l'entropie suit la même tendance que l'enthalpie (pour la déhydrogénation).

Les diffractogrammes des échantillons après les mesures P-C-I en désorption (ci-après dénommées désorption) sont présentés Figure 5.11 et les paramètres

cristallographiques issus des affinements de type Rietveld sont rassemblés dans le Tableau 5.6. L'échantillon après désorption à 100°C cristallise dans un mélange de phases Quadratique Centré (QC) et CFC. À l'inverse, les échantillons dont les désorptions ont été mesurées à 120°C ou plus cristallisent dans une structure QC seulement. Cela confirme qu'une température de 120°C est suffisante pour obtenir la désorption complète de la phase CFC. Les volumes de la maille élémentaire sont plus grands après désorption qu'après synthèse : cette augmentation du volume est due à la présence d'atomes d'hydrogène dans la maille. Cette structure cristalline QC correspondant au monohydrure β , comme proposé par Nakamura *et al.* [29]. Nous avons rapporté le même comportement pour le composé 52Ti-12V-36Cr issu de la fusion unique (*cf.* chapitre 4, section 4.2.1.3). Par ailleurs, on remarque dans le Tableau 5.6 que les tailles de cristallites et les microdéformations des phases QC sont constantes pour tous les échantillons après P-C-I en désorption.

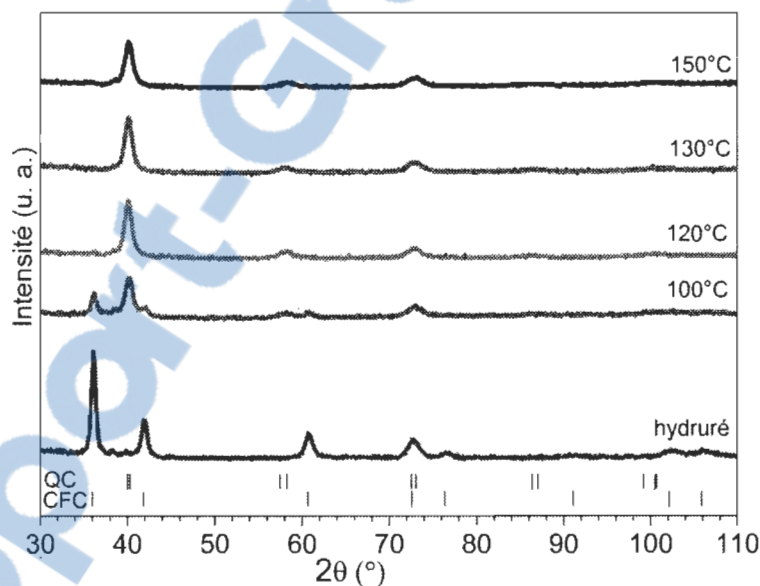


Figure 5.11 : Diffractogrammes après P-C-I en désorption de l'alliage 40.9Ti-20.40V-36Cr-1.1Zr-1.60Ni (obtenu par fusion unique), en comparaison avec le même composé hydruré

Tableau 5.6 : Paramètres cristallins d'échantillons après P-C-I en désorption de l'alliage (obtenu par fusion unique)

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)	Abondance de la phase (% pds)
Après PCI à 100°C	QC	a = 0.3165(2) c = 0.3204(5)	7.2(5)	0.30(6)	65(1)
	CFC	0.4305(1)	9.0(9)	0.17(7)	35(1)
Après PCI à 120°C	QC	a = 0.3165(2) c = 0.323(4)	8.9(5)	0.32(3)	100
Après PCI à 130°C	QC	a = 0.3161(2) c = 0.3210(3)	10.1(6)	0.38(3)	100
Après PCI à 150°C	QC	a = 0.3159(2) c = 0.3213(3)	9.2(6)	0.38(3)	100

5.2.2 Co-fusion de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr₇Ni₁₀

5.2.2.1 *Étude de la structure cristalline*

Les diffractogrammes de l'alliage 42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr₇Ni₁₀ après co-fusion, hydruré et désorbé sont présentés Figure 5.12. Les paramètres cristallographiques issus des affinements de type Rietveld de ces diffractogrammes sont rassemblés dans le Tableau 5.7. L'alliage brut de synthèse cristallise dans une structure CC – comme son homologue issu de la fusion unique – avec un paramètre de maille de 0.3072(3) nm et une taille de cristallites de 13(2) nm. Les paramètres de maille et les tailles de cristallites des composés issus de la fusion unique (*i.e.* 0.30744(9) nm et 16(2) nm) et de la co-fusion sont semblables.

L'échantillon après synthèse a été exposé à 2 MPa d'hydrogène à 25°C : l'hydruure cristallise dans une seule structure CFC – confirmant une hydruration complète –, avec un paramètre de maille de 0.4310(3) nm et une taille de cristallites de 16(2) nm. De petites raies sont observables sur le diffractogramme de l'hydruure (identifiées par des flèches Figure 5.12). D'après la *section 5.2.2.2*, une phase intergranulaire distribuée dans une matrice est observée dans l'alliage 42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr₇Ni₁₀

obtenu par co-fusion. Ces raies de faible intensité pourraient correspondre à la phase intergranulaire évoquée ci-dessus (ces raies étaient également visibles sur le diffractogramme de l'hydruire du composé issu de la fusion unique (*cf.* Figure 5.2)).

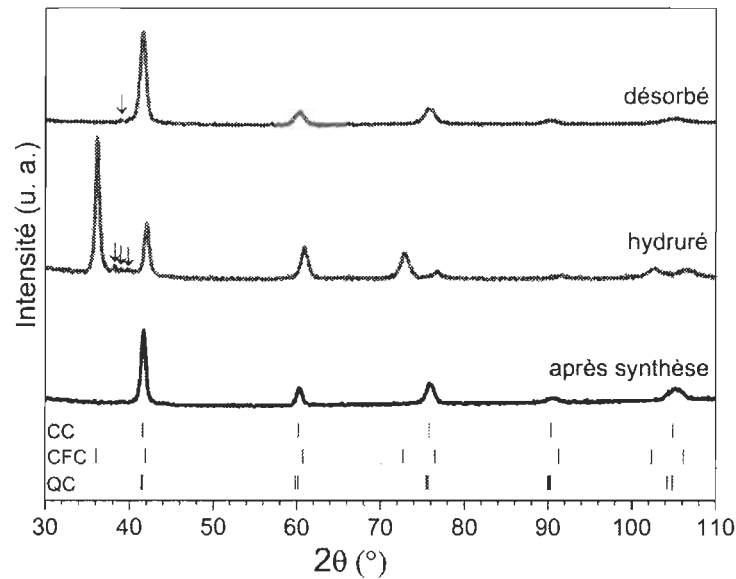


Figure 5.12 : Diffractogrammes de l'alliage co-fusion 42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr_7Ni_{10} après co-fusion, hydruré et désorbé

Tableau 5.7 : Paramètres cristallins de l'alliage 42Ti-21V-37Cr après co-fusion, hydruré et désorbé

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)
Après synthèse	CC	0.3072(3)	13(2)	0.15(6)
Hydruré	CFC	0.4310(3)	16(2)	0.27(3)
Désorbé	QC	a = 0.3073(2) c = 0.3088(6)	14(2)	0.36(3)

L'alliage après désorption ne cristallise pas dans une structure CC – comme après synthèse –, mais dans une structure Quadratique Centré (QC). Les paramètres de maille de cet échantillon sont $a = 0.3073(2)$ nm et $c = 0.3088(6)$ nm. La géométrie de la structure cristalline QC correspond à une structure Cubique Centré allongée selon l'axe c – le paramètre de maille après désorption selon l'axe a est identique à celui brut de synthèse. Il est toutefois

difficile d'expliquer cette distorsion quadratique de la structure cristalline de l'échantillon désorbé. Par ailleurs, le Tableau 5.7 met en évidence que la taille des cristallites après désorption diminue légèrement alors que les microdéformations ne cessent d'augmenter dans les échantillons après hydrogénation et après désorption. Le même comportement a été observé pour l'alliage issu de la fusion unique (*cf. section 5.2.1.1* où une explication de cette augmentation a été proposée).

Un échantillon deutéré a été préparé pour la diffraction de neutrons – le diffractogramme enregistré est présenté Figure 5.13. L'affinement de type Rietveld de l'échantillon deutéré conduit à une seule structure cristalline CFC (à l'instar des observations faites pour l'alliage obtenu par fusion unique (*cf. Figure 5.2*)).

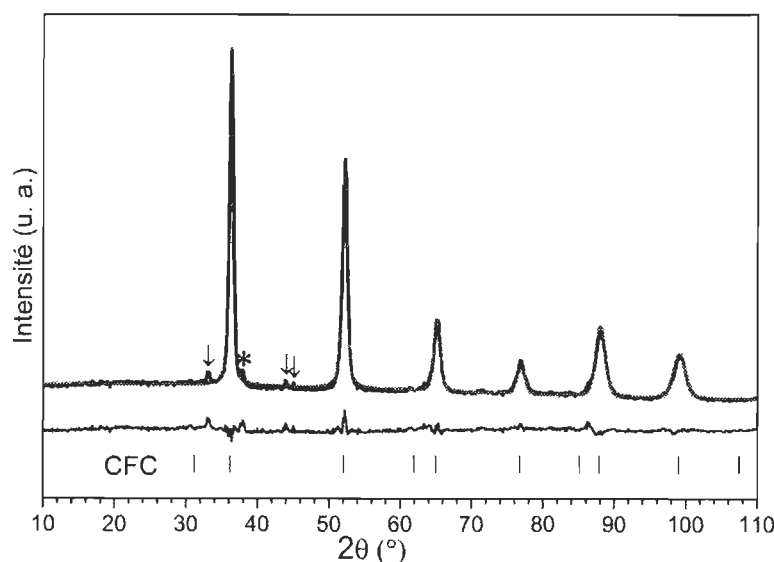


Figure 5.13 : Diffractogramme neutronique de l'alliage deutéré (obtenu après co-fusion)

Le Tableau 5.8 rassemble les paramètres cristallins déterminés à partir de cet affinement : l'hydrogène occupe tous les sites tétraédriques en position de Wyckoff 8c. De plus, des raies de diffraction de faible intensité sont observées à $2\theta=34^\circ$, 44° et 45° (identifiées par une flèche dans la Figure 5.13). Cette faible intensité ne permet pas de les identifier, mais il se peut qu'il s'agisse des raies de diffraction appartenant à la phase intergranulaire, déjà observées lors

de la diffraction de neutrons de l'alliage obtenu par fusion unique (*cf. section 5.2.1.1*).

Tableau 5.8 : Sites et taux d'occupation dans l'alliage deutéré (obtenu après co-fusion)

Groupe d'espace	Atomes	Taux d'occupation	Position de Wyckoff	x	y	z
Fm -3 m	Ti	0.42	4a	0	0	0
	V	0.21				
	Cr	0.37				
	D	1.0	8c	1/4	1/4	1/4

5.2.2.2 Étude de la microstructure

Les micrographies en mode BSE présentées Figure 5.14 mettent en évidence la microstructure de l'alliage après co-fusion. Le matériau composite est constitué de deux phases : une phase intergranulaire est distribuée dans une matrice (*cf. ci-dessous pour les compositions atomiques*). De plus, cette phase intergranulaire est distribuée de façon plus homogène dans l'alliage après co-fusion que dans celui obtenu par fusion unique (*cf. section 5.2.1.2*).

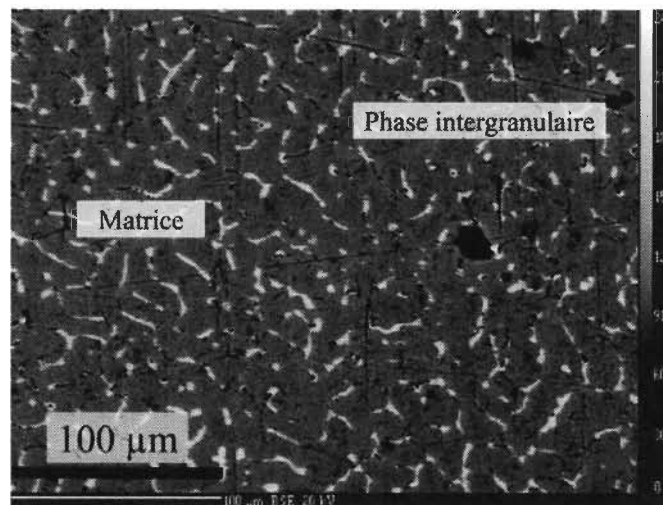


Figure 5.14 : Micrographie en mode BSE de la co-fusion de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10} ; les zones en noires sont des trous

Des cartes de distribution des éléments sont présentées Figure 5.15. Le titane, le vanadium et le chrome semblent répartis de façon homogène dans la

matrice. Comme observé pour l'alliage après fusion unique, la concentration de titane est plus élevée dans la phase intergranulaire, confirmant ainsi la diffusion préférentielle de cet élément depuis la matrice vers la phase intergranulaire. Le vanadium et le chrome sont principalement localisés dans la matrice, leurs concentrations semblent en effet plus faibles dans la phase intergranulaire que dans la matrice. D'après la Figure 5.15, le zirconium et le nickel sont essentiellement présents dans la phase intergranulaire. La distribution des éléments dans l'alliage après co-fusion est en accord avec les résultats rapportés pour son homologue issu de la fusion unique (*cf. section 5.2.1.2*).

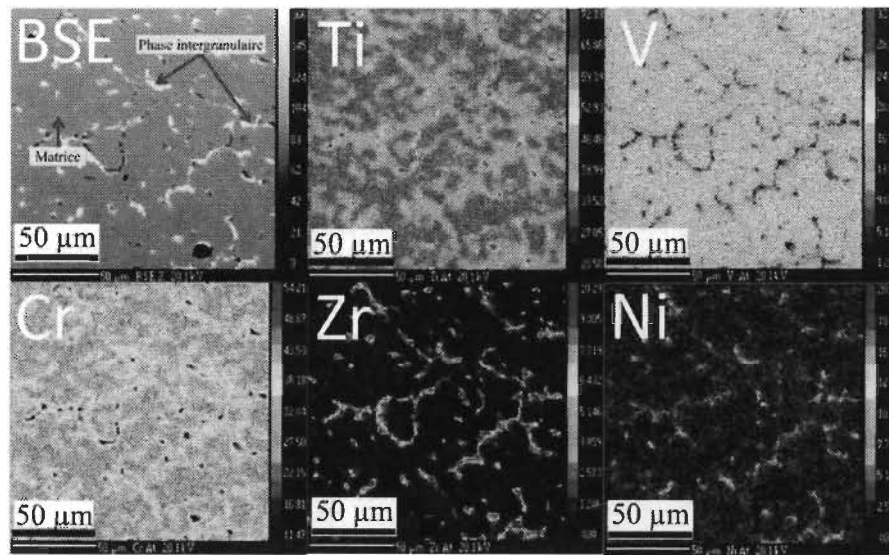


Figure 5.15 : Micrographie en mode BSE et cartes de distribution des éléments de la co-fusion de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10}

Des analyses chimiques ont été faites le long de deux lignes dans l'alliage après co-fusion et sont présentées Figure 5.16. Des moyennes des compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire ont été extraites de ces lignes et sont présentées dans le Tableau 5.9. On constate que la composition de la matrice est semblable à la composition nominale. Une observation identique avait été faite pour l'alliage issu de la fusion unique (*cf. section 5.2.1.2*).

La composition de la phase intergranulaire a été déterminée à 45.5Ti-10V-28.6Cr-8Zr-7.4Ni. À titre de comparaison, la phase intergranulaire de l'alliage

issu de la fusion unique est 46Ti-10V-26Cr-9Zr-9Ni (*cf.* Tableau 5.5). Ainsi, les deux méthodes de dopage conduisent à des compositions proches pour les matrices et les phases intergranulaires. D'autre part, le composé après co-fusion ne présente qu'une seule phase intergranulaire et aucun précipité de titane (précipité observé pour son homologue issu de la fusion unique). Les compositions atomiques extraites de la Figure 5.16 sont en accord avec les observations des cartes de distribution des éléments de la Figure 5.15.

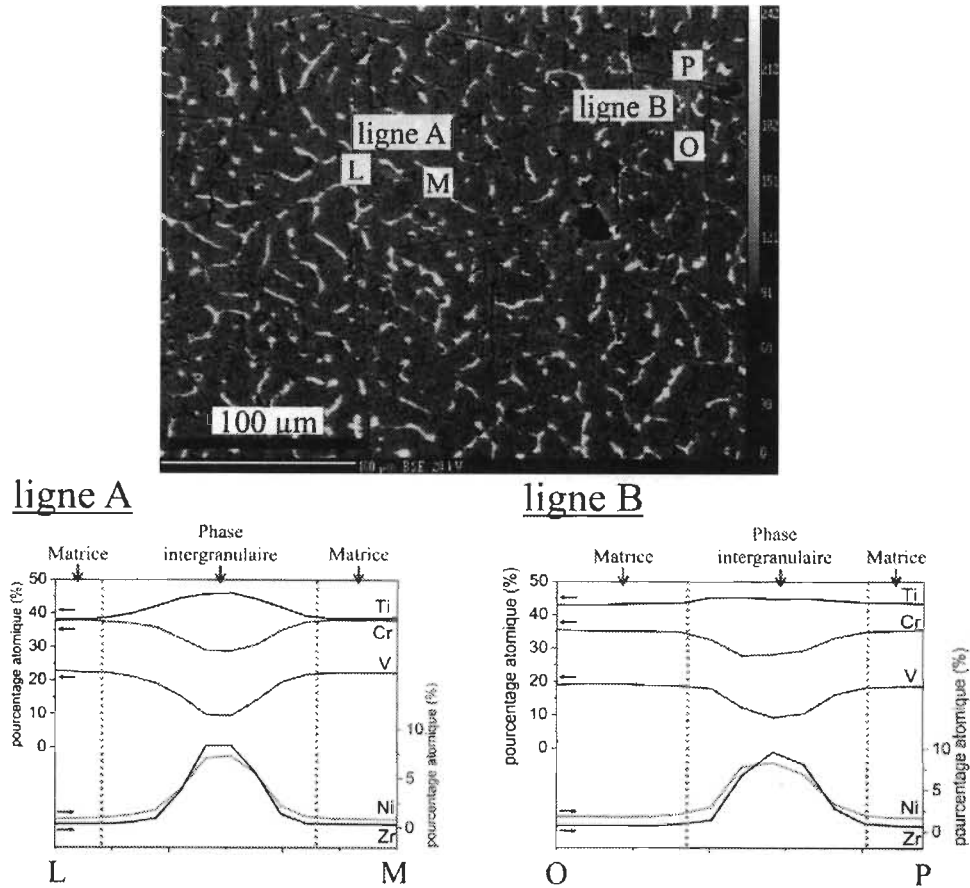


Figure 5.16 : Lignes d'analyses chimiques de l'alliage 42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr_7Ni_{10} après synthèse (obtenu par co-fusion) ; les positions des deux lignes sont indiquées sur la micrographie en mode BSE

Tableau 5.9 : Compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire de l'alliage après co-fusion

	Valeurs nominales	Matrice	Phase intergranulaire
Ti	40.9	41(3)	45.5(6)
V	20.4	21(2)	10(1)
Cr	36.0	37(2)	28.6(7)
Zr	1.1	0.5(2)	8(1)
Ni	1.6	1.3(6)	7.4(6)

5.2.2.3 Stockage de l'hydrogène

La cinétique d'activation de l'alliage issu de la co-fusion enregistrée à 25°C sous 2 MPa d'hydrogène est présentée Figure 5.17. Ce composé dopé met un peu plus longtemps que l'alliage obtenu par fusion unique à atteindre la capacité maximale absorbée. Toutefois, cette dernière est de 3.4% massique d'hydrogène, ce qui est légèrement supérieur à la quantité d'hydrogène absorbé par son homologue obtenu par fusion unique.

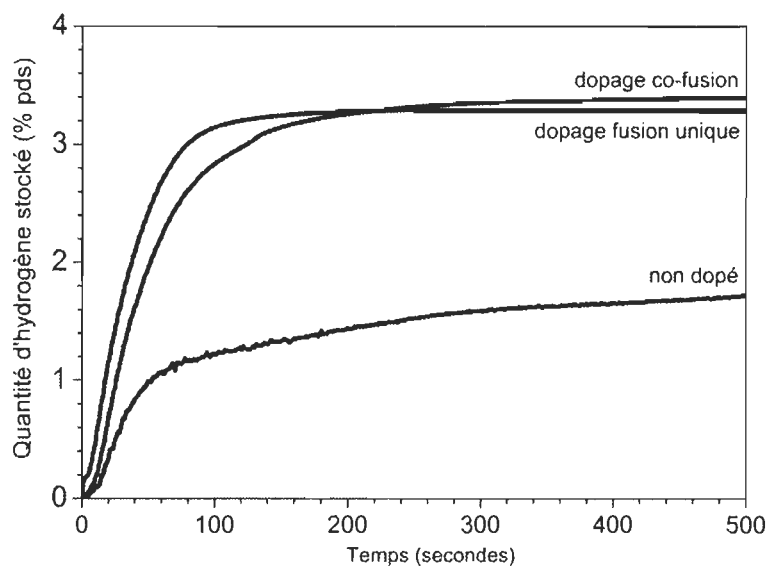


Figure 5.17 : Cinétique d'activation de l'alliage issu de la co-fusion, en comparaison avec celles (i) de l'échantillon obtenu par fusion unique et (ii) d'un alliage 42Ti-21V-37Cr non dopé, à 2 MPa d'hydrogène et 25°C

Les courbes Pression-Composition-Isotherme en désorption ont été faites à 80°C, 110°C et 140°C, et sont présentées Figure 5.18. Une pente

correspondant à l'équilibre entre le monohydrure et le dihydrure est à nouveau observée, et 0.8% massique d'hydrogène est désorbé. Seules trois températures de désorption ont pu être mesurées mais une estimation des paramètres thermodynamiques a toutefois été possible.

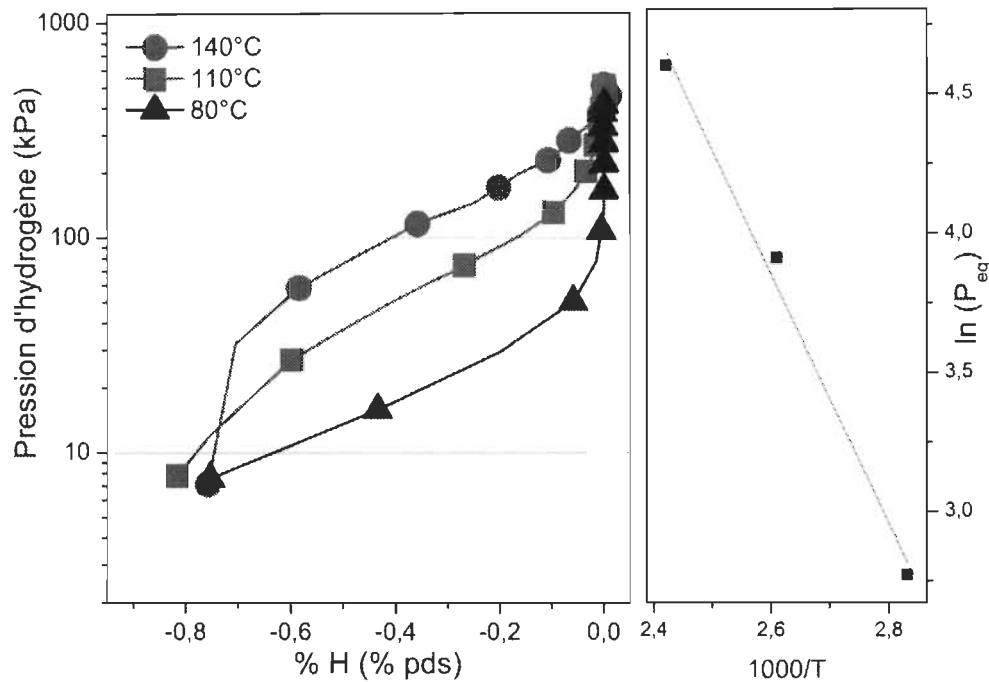


Figure 5.18 : Courbes P-C-I en désorption à 80°C, 110°C et 140°C et $\ln(P_{eq})$ vs $1000/T$ de l'alliage obtenu par co-fusion 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10}

L'enthalpie de dissociation du dihydrure γ et son entropie associée ont été déterminées à $\Delta H = -38(1) \text{ kJ.}(\text{mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -130(3) \text{ J.}(\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$. Ces valeurs sont à comparer avec les paramètres thermodynamiques obtenus pour l'alliage obtenu par fusion unique : $\Delta H = -42(5) \text{ kJ.}(\text{mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -140(12) \text{ J.}(\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$. Les enthalpies et les entropies de déshydrogénation des alliages 42Ti-21V-37Cr dopés selon les deux méthodes sont proches, en accord avec les compositions chimiques des matrices similaires dans ces alliages. Ainsi, la voie de dopage n'a pas (ou peu) d'influence sur les propriétés thermodynamiques de ces matériaux dopés. Un résultat identique a été rapporté lors de notre étude sur l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par Zr_7Ni_{10} [74]. De plus, une comparaison avec les grandeurs

thermodynamiques de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé par Zr_7Ni_{10} ($\Delta H = -61(1) \text{ kJ. (mol } H_2)^{-1}$ et $\Delta S = -169(2) \text{ J. (mol } H_2)^{-1}. K^{-1}$) met en évidence une déstabilisation de l'hydruure pour l'alliage 42Ti-21V-37Cr dopé. Les diffractogrammes des échantillons (obtenus par co-fusion) après P-C-I en désorption sont présentés Figure 5.19 et les paramètres cristallographiques extraits des affinements de type Rietveld sont rassemblés dans le Tableau 5.10. Après les désorptions à 80°C et 110°C, les échantillons cristallisent dans un mélange de phases QC et CFC. Un tel mélange indique que la désorption de la phase CFC est incomplète. Cependant, il est intéressant de remarquer que la quantité de cette phase CFC diminue avec l'augmentation de la température, pour laisser place à une seule phase QC pour l'échantillon étudié à 140°C. Un comportement identique a été présenté pour l'alliage obtenu par fusion unique (*cf. section 5.2.1.3*). De plus, les tailles des cristallites sont similaires pour les trois échantillons (*cf. Tableau 5.10*). Enfin, les faibles valeurs de microdéformations – et les importantes incertitudes associées – ne permettent pas de conclure de façon affirmative à une tendance à la baisse de ces dernières avec l'augmentation de la température.

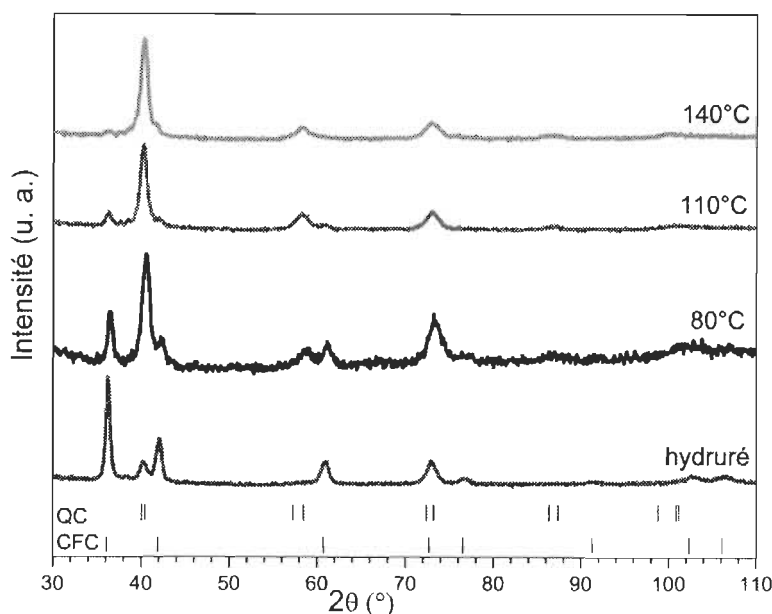


Figure 5.19 : Diffractogrammes après P-C-I en désorption de l'alliage 42Ti-21V-37Cr et 4% massique Zr_7Ni_{10} (issu de la co-fusion) en comparaison avec cet alliage hydruré

Tableau 5.10 : Paramètres cristallins après P-C-I en désorption de l'alliage issu de la co-fusion

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformation (%)	Fraction massique la phase (% pds)
Après PCI à 80°C	QC	a = 0.3152(6) c = 0.320(1)	7(2)	0.2(2)	70(1)
	CFC	a = 0.4296(6)	10(3)	0.2(1)	30(1)
Après PCI à 110°C	QC	a = 0.3159(6) c = 0.3192(6)	8(1)	0.23(9)	80(1)
	CFC	a = 0.4295(6)	6(2)	-	20(1)
Après PCI à 140°C	QC	a = 0.3163(6) c = 0.3199(9)	6.8(2)	0.1(1)	100

5.3 Conclusion

La structure cristalline, la morphologie et les propriétés de stockage de l'hydrogène de l'alliage 42Ti-21V-37Cr dopé avec 4% massique de Zr₇Ni₁₀ en utilisant deux méthodes de dopage ont été étudiées. Les paramètres cristallographiques (paramètre de maille, taille de cristallites et microdéformations) sont similaires pour les deux méthodes de dopage. De plus, les compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire sont également semblables pour les deux méthodes. Cela dit, un précipité de titane est observé dans le composé issu de la fusion unique. Ce précipité est absent du composé obtenu par co-fusion, qui présente une seule phase intergranulaire distribuée de façon homogène dans la matrice.

L'étude des cinétiques d'absorption a mis en lumière un comportement proche pour les deux méthodes de dopage : l'absorption est complète en moins de trois minutes et les capacités maximales stockées sont proches pour les deux alliages dopés. L'ajout de Zr₇Ni₁₀ augmente drastiquement la cinétique d'absorption d'hydrogène dans les deux cas.

Les paramètres thermodynamiques déterminés grâce aux P-C-I en désorption sont similaires pour les deux méthodes de dopage. De plus, cette étude a mis en évidence la stabilité moins importante de l'hydruire obtenu pour le composé

42Ti-21V-37Cr par rapport à son homologue obtenu pour l'alliage 52Ti-12V-36Cr, quelle que soit la méthode de dopage considérée. En fait, il est clair qu'une augmentation de la quantité de titane entraîne une stabilisation de l'hydruure – à proportion de chrome constante.

A la lumière des résultats présentés lors de de cette étude, il apparaît que les composés obtenus par fusion unique ou co-fusion conduisent à des matériaux analogues : les structures cristallines sont les mêmes, les compositions atomiques sont quasi identiques pour la matrice et pour la phase intergranulaire, les capacités d'absorptions d'hydrogène sont semblables avec des cinétiques proches et les paramètres thermodynamiques sont similaires. La présence d'un précipité de titane dans l'alliage issu de la fusion unique est la seule différence entre les deux voies de dopage. D'ailleurs, il se peut que ce précipité entraîne des propriétés de cyclage (absorption/désorption d'hydrogène) différentes pour les deux alliages dopés. Des tests complémentaires pourraient être envisagés pour étudier la tenue en cyclage de cette composition 42Ti-21V-37Cr dopée par Zr_7Ni_{10} .

Enfin, il faut également considérer que les paramètres reliés à la synthèse des alliages par four à arc électrique – *i.e.* temps de l'échantillon passé en phase liquide, vitesse de refroidissement, etc. – peuvent avoir une influence importante sur la microstructure et ainsi entraîner des problèmes de reproductibilité lors des expérimentations. Toutefois, les résultats présentés lors de ces travaux sont représentatifs des échantillons étudiés.

6 Conclusions et Perspectives

6.1 Conclusions

La présente thèse porte sur l'étude d'alliages Cubiques Centrés (CC) de compositions Ti-V-Cr et Ti-V-Mn pour le stockage de l'hydrogène. Les hydrures formés à partir de ces alliages CC pourraient être utilisés dans des applications mobiles. Dans ces dernières, l'hydruire doit être capable de libérer son hydrogène dans des conditions normales de température et de pression, critère respecté s'il possède une enthalpie de déshydrogénation (ΔH) de l'ordre de $-30 \text{ kJ. (mol H}_2\text{)}^{-1}$. Dans un premier temps, l'étape d'activation des composés étudiés a été améliorée, dans le cas (i) des alliages Ti-V-Mn grâce à la mise en place d'un nouveau procédé et (ii) des alliages Ti-V-Cr avec l'ajout de $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. Dans un second temps, les propriétés d'absorption d'hydrogène de ces alliages ont été caractérisées.

6.1.1 Alliages Ti-V-Mn

Un nouveau procédé d'activation des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) et son effet sur les capacités de stockage de l'hydrogène de ces compositions sont rapportés. Les matériaux après synthèse cristallisent dans une structure Cubique Centrée (CC), dont le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de x dans la série $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Lors de l'absorption complète d'hydrogène, la structure cristalline CC laisse place à un mélange de phases, l'une de structure QC (*i.e.* le monohydruire) et l'autre de structure CFC (*i.e.* le dihydruire). Après désorption, la structure cristalline est à nouveau CC. Une comparaison des paramètres de maille après synthèse et après désorption pour les différentes compositions nous incite à penser que les échantillons désorbés sont plus proches de l'équilibre thermodynamique que leurs homologues après fusion.

Les capacités de stockage de l'hydrogène sont comprises entre 1.7% et 3.4% massique (dépendant de la composition) à 100°C. La capacité maximale a été



enregistrée pour l'alliage $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$. De plus, nous avons constaté que la quantité d'hydrogène stocké augmente lorsque x diminue dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. L'importante capacité d'hydrogène stocké par les différents échantillons confirme l'efficacité du nouveau procédé d'activation proposé.

6.1.2 Alliages 52Ti-12V-36Cr et 42Ti-21V-37Cr dopés par $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$

Les structures cristallines, les morphologies et les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages 52Ti-12V-36Cr et 42Ti-21V-37Cr dopés avec 4% massique de $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ont été étudiées. Deux types de dopage ont été utilisés : par fusion unique et par co-fusion. Les deux méthodes conduisent à des microstructures similaires : une phase intergranulaire distribuée dans une matrice de structure Cubique Centrée (CC). Les phases intergranulaires des composés obtenus par co-fusion sont réparties dans la matrice de façon un peu plus homogène que celles de leurs homologues obtenus par fusion unique. Pour le composé 42Ti-21V-37Cr, un précipité de titane est présent dans l'alliage issu de la fusion unique. Pour les deux compositions de ternaires Ti-V-Cr, les deux méthodes de dopage conduisent à des alliages dont les propriétés de stockage de l'hydrogène – cinétiques d'absorption et paramètres thermodynamiques – sont voisines.

Nous avons récemment analysé à nouveau nos données expérimentales, afin d'étudier la compensation enthalpie-entropie de l'hydrure dans ces alliages Ti-V-Cr [75]. Dans un souci de simplification, seuls les résultats des alliages obtenus par fusion unique sont discutés ici, les composés synthétisés par co-fusion donnant des résultats identiques. Les données thermodynamiques des alliages ternaires Ti-V-Cr des chapitres 4 et 5, ainsi que celles issues d'une étude préliminaire de l'alliage 33Ti-30V-37Cr (non présentée ici), sont rassemblées dans le Tableau 6.1. La composition générale de l'alliage s'écrit $x\text{Ti}-y\text{V}-z\text{Cr}$ (avec $0 \leq x \leq (100 - z)$; $y = 100 - x - z$ et $z = 36$ ou 37 , selon la composition).

Tableau 6.1 : Paramètres thermodynamiques pour trois compositions d'alliages Ti-V-Cr dopés avec Zr_7Ni_{10}

Composition	ΔH (kJ/mol H_2)	ΔS (J/mol H_2 /K)
33Ti-30V-37Cr	-24(4)	-108(13)
42Ti-21V-37Cr	-38(1)	-130(3)
52Ti-12V-36Cr	-61(1)	-169(2)

La Figure 6.1 présente la variation d'enthalpie de déshydrogénation de l'hydruire (ΔH) en fonction de x dans $xTi-yV-zCr$. Une relation linéaire entre ces deux paramètres est constatée et ΔH diminue avec la quantité de titane (x) qui augmente. Ce comportement peut s'expliquer comme suit : l'enthalpie de formation de l'hydruire de titane TiH_2 ($\Delta H = -164 \text{ kJ. (mol } H_2)^{-1}$) étant plus importante (en valeur absolue) que celle du vanadium VH_2 ($\Delta H = -40.1 \text{ kJ. (mol } H_2)^{-1}$) [76], il paraît évident qu'une augmentation de la proportion de titane conduit à une stabilisation de l'hydruire – et donc à une valeur absolue de ΔH plus importante –, en accord avec la théorie de Miedema (cf. chapitre 1, section 1.1.4).

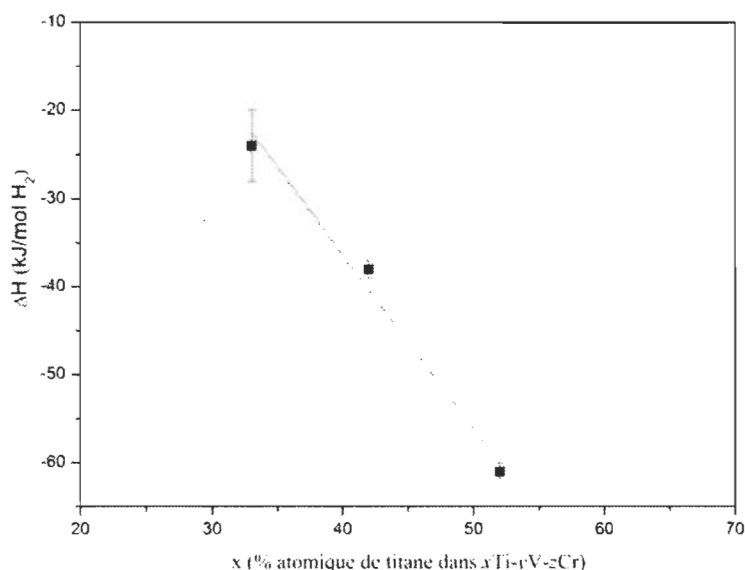


Figure 6.1 : Variation d'enthalpie (ΔH) lors de la déshydrogénation en fonction de la quantité de titane dans les composés ternaires 33Ti-30V-37Cr, 42Ti-21V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr dopés par Zr_7Ni_{10}

Enfin, la Figure 6.2 présente la variation d'entropie (ΔS) en fonction de la variation d'enthalpie (ΔH). Une variation linéaire de ΔH en fonction de ΔS est mise en évidence. Cette relation de linéarité entre l'enthalpie et l'entropie doit être confirmée par des mesures supplémentaires. Si toutefois cette relation enthalpie-entropie est confirmée, ce serait la première observation de ce phénomène pour les hydrures métalliques (à notre connaissance). À partir de la Figure 6.2, la composition pour laquelle la variation d'enthalpie de déshydrogénation ΔH serait appropriée à une utilisation mobile (ΔH de l'ordre de $-30 \text{ kJ. (mol H}_2\text{)}^{-1}$) peut être déterminée : il s'agit de l'alliage 38Ti-26V-36Cr (à proportion de chrome fixée à 36% atomique).

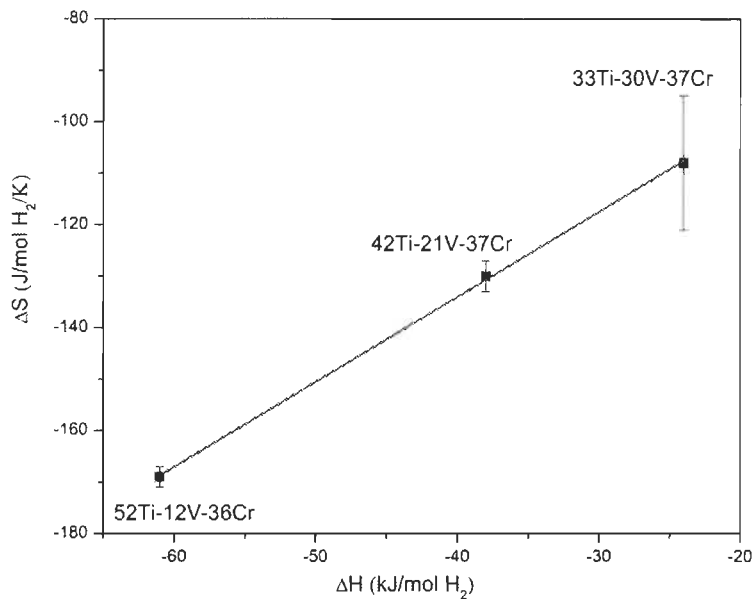


Figure 6.2 : Variation de l'entropie (ΔS) en fonction de la variation d'enthalpie (ΔH) dans les composés ternaires 33Ti-30V-37Cr, 42Ti-21V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr dopés par $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$

6.2 Perspectives

Il est possible d'obtenir une composition d'alliage Ti-V-Cr avec une variation d'enthalpie appropriée à une utilisation dans une application mobile (*cf. section 6.1*), mais le coût du matériau doit être pris en compte. En effet, la réduction du coût de production des alliages pour le stockage de l'hydrogène est un critère essentiel pour le développement de ces matériaux à l'échelle industrielle. Aussi, une substitution du vanadium par le niobium pourrait être

envisagée : sachant que le coût du niobium est environ dix fois plus faible que le vanadium, un tel remplacement serait prometteur. Cependant, le niobium étant plus lourd (que le vanadium), il faudrait évaluer l'impact de ce remplacement sur la capacité massique de stockage de l'hydrogène d'un tel alliage. Dans l'optique de la réduction du coût, une substitution du vanadium par le ferrovanadium pourrait également être imaginée, le coût du ferrovanadium étant environ dix fois plus faible que celui du vanadium.

Une possibilité pour faciliter la synthèse des composés consisterait à doper ces alliages Ti-V-Cr avec du zirconium (*i.e.* à la place de Zr_7Ni_{10}). En effet, ce procédé de dopage serait assurément plus simple que l'ajout de Zr_7Ni_{10} (ce dernier doit être obtenu par four à arc électrique avant d'être utilisé comme dopant). Une étude pourrait être conduite afin d'évaluer l'influence du remplacement de Zr_7Ni_{10} par Zr sur la microstructure et sur les paramètres thermodynamiques.

Au cours de cette thèse, les techniques d'analyses utilisées n'ont pas permis d'identifier les propriétés cristallographiques de la phase intergranulaire. Ainsi, il serait intéressant d'étudier plus précisément la nature cristallographique de la phase intergranulaire – *e.g.* grâce à la diffraction électronique par microscopie électronique en transmission.

SECTION 2 : ARTICLES

Article 1

‘Synthesis and hydrogen sorption properties of $\text{TiV}_{(2-x)}\text{Mn}_x$ BCC alloys’

T. Bibienne, M. Tousignant, J.-L. Bobet, J. Huot

Journal of Alloys and Compounds, submitted

Un nouveau procédé d’activation des alliages $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ (avec $0.2 \leq x \leq 0.9$) est rapporté. Les structures cristallines des alliages après synthèse, hydrurés et désorbés ont été étudiées. Les compositions après synthèse cristallisent dans une structure Cubique Centrée (CC), dont le paramètre de maille diminue avec l’augmentation de x dans la série $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Lors de l’absorption complète de l’hydrogène, la structure cristalline CC laisse place à un mélange de phases QC (pour le monohydrure) et CFC (pour le dihydrure). Après désorption, la structure cristalline est à nouveau CC. Les mesures Pression-Composition-Isotherme ont mis en évidence des capacités de stockage de l’hydrogène comprises entre 1.7% et 3.4% massique (dépendant de la composition) à 100°C. La capacité maximale a été enregistrée pour l’alliage $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$. De plus, la quantité d’hydrogène stocké augmente lorsque x diminue dans $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. L’importante capacité d’hydrogène stocké par les différents échantillons confirme l’efficacité du nouveau procédé d’activation proposé.

Synthesis and hydrogen sorption properties of $\text{TiV}_{(2-x)}\text{Mn}_x$ BCC alloysThomas Bibienne^a, Manuel Tousignant^a, Jean-Louis Bobet^b, Jacques Huot^{a,*}^aHydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, Québec, Canada
^bInstitut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Schweitzer, 33600 Pessac, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 September 2014

Received in revised form 7 November 2014

Accepted 8 November 2014

Available online 21 November 2014

Keywords:

Hydrogen storage

BCC alloys

Metal hydrides

ABSTRACT

We report here the effect of activation process of $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ samples ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$). Crystal structures are investigated for the as-cast, hydrogenated and desorbed states. The as-cast samples crystallise with a Body Centered Cubic (BCC) structure, and the lattice parameter decreases as x increases in the TiV_2Mn_x series. Upon hydrogenation, the BCC structure expands and turns into a Body Centered Tetragonal (BCT) structure for the monohydride phase and into a Face Centered Cubic (FCC) for the dihydride phase. Pressure–Composition–Isotherms (P–C–I) measurements were performed to study the thermodynamic of $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ alloys and their hydrogen capacities. The maximum hydrogen uptake is observed for $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ composition, which store 3.4 wt.% of hydrogen at 100 °C. The effect of a new activation process on the hydrogen storage capacities of these alloys is discussed.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ti–V based Body Centered Cubic (BCC) solid solutions have been widely investigated for the last decades because of their high gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities, and also for their suitable operational temperatures compare to conventional AB_5 hydrides [1–4]. However, the first hydrogenation – the so-called activation – of these Ti–V based materials is still problematic. Maeland and Libowitz reported an enhancement of activation kinetics for vanadium based materials with the addition of 3d elements – i.e. from Cr to Ni [5,6]. Iba and Akiba investigated Ti–V–Mn solid solutions and reported multi-phases materials, made of a mixture of a BCC phase and a Laves phase (MgZn_2 type, Space Group $\text{P6}_3/\text{mmc}$) [7]. They concluded that these multi-phases solid solutions exhibit improved hydrogen sorption properties than their single-phase counterparts. Nakamura et al. studied the hydrogenation of $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$. They reported that $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{H}_{1.1}$ mono-hydride crystallizes with a pseudo-cubic NaCl structure type at low pressure, and $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{H}_{1.2}$ di-hydride crystallizes with a CaF_2 structure type at higher pressure [8].

In a recent study, Tousignant and Huot reported that activated $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ samples absorb 1.7 wt.% of hydrogen at 100 °C, which is lower than the hydrogen capacity reported in literature for Ti–V–Mn samples [9]. In their publication, Tousignant and Huot used the following activation process: first, the sample was heated and kept under vacuum at 200 °C for 14 h. Then, hydrogen pressure of

4000 kPa was applied for 1–2 h at 200 °C. The temperature was lowered to 100 °C and the hydrogen pressure was released. Finally, a dynamic vacuum was carried on for 4 h. Thus, the activation process was considered as complete. According to Tousignant and Huot, the low hydrogen sorption capacity – i.e. 1.7 wt.% – may be due to an incomplete activation process. As activation is a key step for suitable hydrogen sorption capacities, we report here the synthesis and hydrogen sorption study for $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$) alloys using a new activation process.

2. Experimental details

Ti–V–Mn alloys were synthesized by arc melting under argon atmosphere. The starting materials were Ti (99.95% pure), V (99% pure), Mn (99% pure). After each melting, the ingots were turned over and melted again. This process was repeated at least three times to ensure homogeneity. No subsequent heat treatment was performed on these alloys. Crystal structure was investigated with X-rays powder diffraction and patterns were recorded on a Bruker D8 Focus apparatus using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Crystallite size, lattice parameters and microstrain were determined with the Rietveld refinement method using Topas software [10]. Crystal parameters evaluated by Rietveld refinement are quoted with uncertainties of three standard deviations.

Each alloy was activated with the following procedure: first, the sample was kept under vacuum at 400 °C for 14 h. Subsequently, the samples were exposed to hydrogen pressure of 4000 kPa for 1–6 h at 400 °C, depending on the absorption kinetics of the samples. Then, the hydrogen pressure was released and a dynamic vacuum was carried on for two hours. Finally, the temperature was raised up to 475 °C under dynamic vacuum for 4 h. Then, the samples were considered as fully activated. One can notice that this activation process is performed at higher temperature than the preceding investigation [9]. Pressure–Composition–Isotherm (P–C–I) curves were performed at 100 °C with a homemade Sieverts-type apparatus.

* Corresponding author.

E-mail address: jacques.huot@univ-quebec.ca (J. Huot).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jalcom.2014.11.200>

0925-8388/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

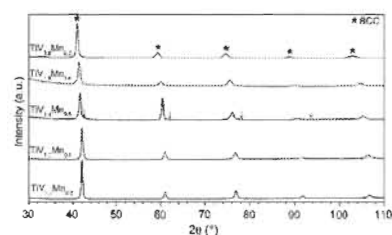


Fig. 1. XRD patterns of as-cast $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ compositions (with $0.2 \leq x \leq 0.9$); arrows refer to the minor BCC phase.

Table 1
Crystal parameters of the as-cast $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ composition (with $0.2 \leq x \leq 0.9$).

Sample	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Micro-strain (%)	Phase abundance (%)
$\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$	0.30381(6)	30(2)	0.122(4)	100
$\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$	0.30450(3)	25(2)	0.148(3)	100
$\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$	0.30653(3)	26(2)	0.171(1)	97(2)
$\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$	0.2990(9)	11(9)	–	3(2)
$\text{TiV}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}$	0.30833(9)	16(2)	0.23(2)	100
$\text{TiV}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}$	0.31158(6)	28(2)	0.279(9)	100

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

X-rays Diffraction (XRD) patterns of the as-cast $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$) are presented in Fig. 1. The crystal parameters extracted from these patterns using Rietveld refinement are listed in Table 1. The as-cast samples crystallise with a BCC structure (Im-3m), identified with a star in Fig. 2. The lattice parameter decreases with increasing x . The crystallite size is almost constant except for the $\text{TiV}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}$ composition. However, there is a clear trend that microstrain decreases with x – i.e. as manganese content increases.

One can notice small peaks on the diffraction pattern of the $\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$ sample (identified with arrows in Fig. 1). These low intensity peaks correspond to a second BCC phase of about 3 wt% abundance. The two BCC phases have close lattice parameters: 0.30653(1) nm for the main phase and 0.2990(3) nm for the minor one. The fact that two BCC phases are seen only for this composition is difficult to explain. However, as shown below, there are some evidences that in fact the as-cast alloys are not in a fully equilibrium state. Thus, the appearance of a second phase is more understandable.

Fig. 2 presents the lattice parameter as a function of x for the as-cast state in $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ series. It is clear that Vegard's law is respected in that series. Such evolution was expected as manganese has a smaller atomic radius than vanadium – respectively 0.127 nm and 0.134 nm. From the Vegard's law, the lattice parameter of TiV_2 alloy was estimated as 0.31304 nm, which is rather far (i.e. almost 0.5% deviation) from the published value of 0.31161 nm from Latroche et al. [11].

Activated $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ samples were exposed to hydrogen at room temperature. XRD patterns of hydrided $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ are presented in Fig. 3, and the refined crystal parameters are listed in Table 1. All patterns show a two phases structure, made of a BCT

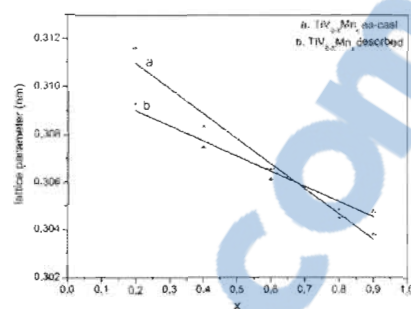


Fig. 2. Lattice parameter as a function of x in $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ for as-cast and desorbed states.

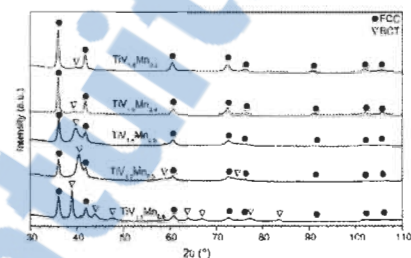


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of the fully hydrided $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ samples: circles refer to FCC phase and triangles refer to BCT phase.

phase and a FCC phase. This BCT phase (I_4/mmm) corresponds to a BCC structure elongated along the c axis, as reported by Nakamura et al. for the monohydride structure in Ti–V–Mn alloys [8]. They also reported that the fully hydride is a FCC phase [12]. Considering that XRD patterns were measured in air, we do believe that the fully hydride samples might have partially desorbed during handlings and measurements. One can notice that the FCC phase abundance tends to increase as x is decreasing in the series – i.e. as vanadium content increases – which may indicate that vanadium-rich dihydrides are more stable than manganese-rich ones in Ti–V–Mn alloys.

$\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ hydrides were desorbed and the refined crystal parameters of the samples after desorption are listed in Table 2. Except for $\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$, the samples crystallise with a BCC single phase. The $\text{TiV}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$ desorbed compound still exhibit a two-phase mixture, whose phase abundances are close to the as-cast reported ones (cf. Table 1).

The lattice parameters of the desorbed samples are plotted in (see Table 3). It is clear that Vegard's law is still respected, but the slope is different from the one observed for the as-cast samples. In fact, the lattice parameter decreases after absorption/desorption cycle for samples with limited x values in $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$, while it increases for larger x values. The slope from the desorbed samples gives a value of 0.31023 nm for the lattice parameter of TiV_2 which is much closer to the literature than the value obtained

Table 2
Crystal parameters of $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ fully hydrided samples.

Sample	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Micro-strain (%)	Phase abundance (%)
$\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$	BCT	$a = 0.2914(3); c = 0.381(6);$	17(6)	0.215(6)	54(3)
	FCC	0.4314(3)	24(12)	0.37(6)	46(3)
$\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$	BCT	$a = 0.3127(3); c = 0.3215(6);$	6.1(9)	0.3(2)	70(3)
	FCC	0.4322(6)	18.9(6)	0.10(6)	30(3)
$\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$	BCT	$a = 0.3110(3); c = 0.3340(6);$	20(2)	0.8(1)	57(3)
	FCC	0.4323(3)	19(3)	0.23(6)	43(3)
$\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$	BCT	$a = 0.3111(2); c = 0.336(2);$	3.0(6)	–	20(3)
	FCC	0.4322(9)	32(3)	0.23(1)	80(3)
$\text{TiV}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}$	BCT	$a = 0.314(2); c = 0.332(2);$	8(2)	–	8(3)
	FCC	0.4329(1)	21(2)	0.24(2)	92(3)

Table 3
Crystal parameters of $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ after desorption.

Sample	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Micro-strain (%)	Phase abundance (%)
$\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$	0.3048(2)	7.7(9)	–	100
$\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$	0.30485(3)	20(2)	0.34(2)	100
$\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$	0.3051(3)	11(1)	0.30(3)	96(1)
$\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$	0.2990(3)	16(9)	–	4(1)
$\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$	0.3075(2)	10.5(9)	0.15(3)	100
$\text{TiV}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}$	0.3093(2)	8.2(6)	0.18(6)	100

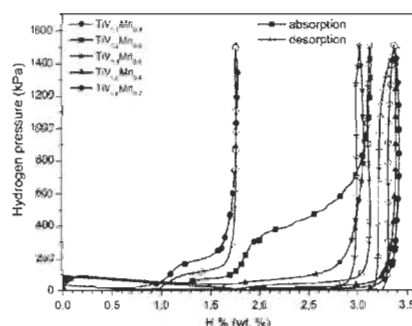


Fig. 4. Pressure-Composition isotherms at 100 °C of the activated $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$, $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ and $\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$ and $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$ and $\text{TiV}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}$.

for the as-cast samples (respectively 0.31161 nm and 0.31304 nm). Thus, the desorbed state should be considered as more stable than the as-cast one.

3.2. Hydrogen sorption properties

Pressure-Composition-Isotherms measurements were performed at 100 °C for the activated $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ and the recorded curves are presented in Fig. 4. One can notice that the maximum capacity is 3.4 wt.% for the lowest x compositions – i.e. $\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$ and $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$. These storage capacities are twice more important than the 1.7 wt.% reported by Tousignant and Huot [9]. In their publication, they mentioned that the low hydrogen sorption capac-

ity may be due to an incomplete activation process. The present results confirm that the hypothesis formulated by Tousignant and Huot of an incomplete activation was consistent.

Moreover, one can observe in Fig. 4 that the hydrogen capacity decreases as x increases in $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ series. Only $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ exhibits a low storage capacity with 1.7 wt.% of hydrogen uptake. The desorption equilibrium plateaus are very low for all compositions: their values are under 100 kPa at 100 °C, confirming the high stability of these hydrides. Besides, one can notice that the highest x compositions – $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ and $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ – present two equilibrium plateaus. A similar two-plateau behaviour was also reported by Mitrokhin et al. for the 50Ti–35Fe–15Mn composition [13]. On the contrary, it appears that the other compositions have a single plateau. This may be due to high stabilities of both monohydrides and dihydrides, the two plateaus being undistinguishable under our experimental conditions. An important hysteresis is also seen for $\text{TiV}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ and $\text{TiV}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ but no clear trend is observed.

4. Conclusion

We reported here a new activation process for $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ alloys (with $0.2 \leq x \leq 0.9$) and its effect on hydrogen uptakes in that series. The as-cast samples crystallise with a BCC structure, and their lattice parameters decrease as x increases in $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. Upon hydrogenation, the BCC phase expands and the dihydride crystallizes with a FCC structure, as expected. After desorption, we do believe that the lattice parameter of the BCC structure slightly changes because the phase reached a more stable thermodynamic equilibrium state.

P–C–I measurements pointed out that the $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ samples absorb from 1.7 wt.% to 3.4 wt.% of hydrogen (depending on the x value) at 100 °C. The maximum capacity was recorded for $\text{TiV}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}$, reaching 3.4 wt.% of hydrogen at 100 °C. Moreover, the hydrogen uptake increases as x decreases in $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$. The important hydrogen capacities of the activated samples confirm the efficiency of the new activation process.

Acknowledgements

This work was supported in part by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Natural Resources Canada.

References

- [1] B. Sakamoto, F. Lamari-Oliveron, M. Villeneuve, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 1321–1346.
- [2] E. Ahlrichs, H. Liu, Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solutions, Intermetallics 6 (1998) 459–466.

- [3] T. Kakefutsu, H. Takeda, Y. Wakisaka, K. Ohtsuki, Hydrogen absorption properties of Ti–Cr–Al (Al–V, Mo) on other transition metal (BCC) solid solution alloys, *J. Alloy Comp.* 251 (1999) 528–532.
- [4] M. Otsuka, T. Kuriyama, H. Tanaka, H. Takamura, A. Kamegawa, Ti–V–Cr (Fe) alloys with high protonic content, *J. Alloy Comp.* 350–352 (2002) 511–516.
- [5] A.J. McEvoy, C.E. Johnson, J.L. Loeck, Hydrogen formation rates of titanium-based BCC solid solution alloys, *J. Int.-Commun. Met.* 104 (1984) 303–304.
- [6] C.G. Rossini, A.J. McEvoy, Hydrogen formation by BCC solid solution alloys, *Mater. Sci. Forum* 11 (1988) 179–196.
- [7] H. Ito, S. Akiba, Hydrogen absorption and modified structure in Ti–V–Mn alloys, *J. Alloy Comp.* 253–254 (1997) 21–24.
- [8] Y. Nakamura, S. Akiba, Hydrogen properties and crystal structure of NaCl-type (mono-hydride) formed from Ti–V–Mn BCC solid solutions, *J. Alloy Comp.* 345 (2002) 175–182.
- [9] M. Tenebrun, J. Huet, Rechargeability of vanadium by ferrovanadium in Ti-based BCC alloys for hydrogen storage, *Solid State Phenom.* 170 (2010) 144–149.
- [10] A.X.S. Broker, TOPAS V4, in: *General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [11] H. Nakamura, M. Lohmeyer, J.M. Joubert, Hydrogenation properties of Ti–V–Mn alloys, *J. Alloy Comp.* 549 (2011) 172–178.
- [12] Y. Nakamura, S.L. Ohtani, T. Kuriyama, S. Akiba, Crystal structure of two hydrides formed from a Ti–V–Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction – a NaCl structure and a CaF₂ structure, *J. Alloy Comp.* 519 (2011) 284–290.
- [13] S.V. Mironov, V.N. Voshchinsky, E.S. Kuznetsov, H. Chen, Z. Yufan, Hydrogen sorption peculiarities in FeTi-type TiFeVNi alloys, *J. Alloy Comp.* 389 (2005) 185–190.

Article 2

‘Crystal structure and hydrogen storage properties of Body Centered Cubic 52Ti-12V-36Cr alloy doped with Zr_7Ni_{10} ’

T. Bibienne, J.-L. Bobet, J. Huot

Journal of Alloys and Compounds, 607, 251-257 (2014)

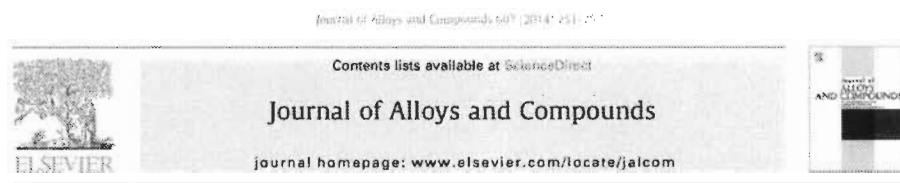
La structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène de l'alliage 52Ti-12V-36Cr dopé ont été étudiées. Ce dernier a été dopé selon deux méthodes : fusion unique et co-fusion. Les paramètres de maille des matériaux après synthèse sont proches pour les deux voies de dopage, ces deux composés cristallisent après synthèse dans une structure Cubique Centrée (CC). Durant l'hydrogénation, la structure cristalline CC laisse place à une structure Cubique à Faces Centrées (CFC). Après désorption, la structure CC est recouvrée.

L'étude par microscopie électronique révèle une microstructure identique pour les deux méthodes de dopage : une phase intergranulaire interconnectée est distribuée dans une matrice. Les éléments Ti, V et Cr sont distribués de façon homogène dans la matrice, alors que les éléments Zr et Ni sont principalement présents dans la phase intergranulaire.

L'investigation des cinétiques de sorption d'hydrogène met en évidence une activation rapide pour les deux échantillons, favorisée par la présence du dopant Zr_7Ni_{10} dans ces composés.

La capacité maximale est légèrement supérieure pour l'alliage issu de la fusion unique en comparaison avec son homologue après co-fusion – respectivement 3.4% et 3.2% massique d' H_2 . Les isothermes Pression-Composition en désorption ont permis de déterminer des grandeurs thermodynamiques ΔH et

ΔS proches pour les deux alliages dopés. Ainsi, la méthode de dopage n'a pas d'influence sur la thermodynamique d'absorption/désorption d'hydrogène de l'alliage 52Ti-12V-36Cr.



Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti-12V-36Cr alloy doped with Zr₇Ni₁₀

Thomas Bibienne^a, Jean-Louis Bohet^b, Jacques Huot^{a,*}

^aHydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, Canada
^bInstitut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Schweitzer, 33600 Pessac, France

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 18 March 2014
 Received in revised form 7 April 2014
 Accepted 8 April 2014
 Available online 18 April 2014

Keywords:
 Hydrogen storage
 Metal hydride
 BCC alloys

ABSTRACT

The crystal structure and hydrogen sorption properties of 52Ti-12V-36Cr doped with Zr₇Ni₁₀ have been investigated. Two doping methods were used: (i) melting all the components together (single melt) and (ii) melting the alloy and Zr₇Ni₁₀ separately and thereafter re-melting them together (co-melt). The XRD patterns of both single melt and co-melt samples showed that these alloys crystallize in a body centered cubic (BCC) crystal structure. Upon hydrogenation, both doped 52Ti-12V-36Cr alloys turn into Face Centered Cubic (FCC) phase.

The single melt alloy exhibits a zirconium and nickel rich phase at the grain boundaries. This phase is well-distributed into the matrix and makes a connected network. The same network microstructure was observed in the co-melt. The single melt alloy exhibits an incubation time before its first hydrogenation (activation) whereas the co-melt alloy immediately started to absorb hydrogen. For both samples, the subsequent hydrogenation kinetic is fast. The maximum hydrogen capacities of the single melt and co-melt alloy are respectively 3.4 and 3.2 wt.%, but the high stability of these hydrides prevents them to desorb at room temperature. Single melt and co-melt alloys have similar thermodynamic parameters.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal hydrides are considered to be a safe and efficient way to store and transport hydrogen. Because of their high volumetric capacities, they are promising candidates for hydrogen storage in mobile applications, where compactness is a key feature of hydrogen storage systems. Titanium containing body centered cubic (BCC) alloys have a large hydrogen capacity and have been intensively studied [1–3]. Maeland et al. reported that the addition of elements with a radius close to Vanadium (i.e. from Cu to Ni) to Ti-V alloys ensure an easy activation (i.e. first hydrogenation) [4]. Iba and Akiba pointed out that BCC solid solutions of Ti-V-Mn and Ti-V-Cr exhibit a flat plateau, fast kinetics, and absorbed a large amount of hydrogen – the maximum hydrogen capacity being about 2.2 wt.% at room temperature and atmospheric pressure [2,5]. Okada et al. reported that an increase of the chromium amount in Ti-V-Cr alloys leads to a shift of the equilibrium plateau pressure to higher values due to a decrease of the lattice parameter [6]. For BCC alloys, an activation step of heating the alloy at high temperature – from 300 to 750 °C – is usually necessary to achieve

complete hydrogenation [7–10]. In order to be attractive for industrial applications, it is desirable to reduce – and ideally remove – this activation step.

It is known that addition of a second phase very liable to absorb hydrogen often results in a significant improvement of the hydrogen sorption kinetics [2,9]. In a recent paper, Mitaglia et al. showed that the addition of 4 wt.% of Zr₇Ni₁₀ to a 33Ti-30V-37Cr BCC alloy solves the activation problem [11]. According to them, co-melting of a BCC alloy and Zr₇Ni₁₀ leads to an ease of the activation process. Moreover, they demonstrated that this composite material has a unique microstructure: a TiVCr matrix and a zirconium and nickel rich intergranular phase whose chemical composition is 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni. In order to have a better understanding of the behaviour of this intergranular phase, we decided to investigate its hydrogen sorption properties. The alloy was synthesized by arc melting in two different ways: (i) a single melt of 50.6Ti-11.7V-35Cr-1.1Zr-1.6Ni; (ii) a co-melt 52Ti-12V-36Cr and 4 wt.% Zr₇Ni₁₀, reproducing Fruchart's co-melting process [12].

2. Experimental details

Ti-V-Cr alloys and Zr₇Ni₁₀ were separately synthesized by arc melting under argon atmosphere. The starting materials were all purchased from Alfa-Aesar and had the following purities: Ti (99.95%), V (99%), Cr (99%), Zr (99.95%) and Ni (99.7%).

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011x3576.

E-mail addresses: thomas.bibienne@univ-quebec.ca, thomas.bibienne@univ-quebec.ca (T. Bibienne), jacques.huot@univ-quebec.ca (J. Huot).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.052
 0925-8382/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

The alloy of bulk composition 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni was made in two different ways: (i) single melt synthesis where the raw materials chunks were mixed and arc-melted together in one step; (ii) co-melt synthesis where 52Ti–12V–36Cr and 7Zr–10Ni were arc-melted independently and thereafter re-melted together. According to Fruchart's patent, the optimum amount of Zr/Ni₁₀ in BCC alloy has been determined to be 4 wt.% [33].

After each melting, the ingots were turned over three times and melted again in order to obtain homogeneous samples. Crystal structure, lattice parameters and crystallite size were investigated by X-ray powder diffraction on a Bruker D8 Focus apparatus with Cu K α radiation. X-ray Diffraction patterns were analyzed by Rietveld refinement using Topas software in order to determine the lattice parameter, crystallite size and strain [34]. All parameters evaluated by Rietveld refinement are quoted with uncertainties of three standard deviations. Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a Tescan Vega3-SB SEM. The element mapping distribution was analyzed by Electron Probe Micro Analysis (EPMA) coupled with wavelength dispersion spectrometry.

Pressure-composition-isotherms were measured using a homemade Sievert-type apparatus. The samples were mechanically crushed in the glove box under argon atmosphere to preserve them from oxidation and then exposed to hydrogen without prior activation treatment.

3. Results and discussions

3.1. Single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns of the single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni in as-cast, fully hydrided and dehydrided states. The crystal parameters of these different states are reported in Table 1. The single melt alloy crystallizes in a single phase BCC crystal structure (S.G. *Im-3m*), with a lattice parameter of 0.31110(3) nm and a crystallite size of 18(2) nm. Upon full hydrogenation only FCC (face-centered cubic) (S.G. *Fm-3m*) is present and, when fully dehydrided, the structure reverts to a single phase BCC with a reduction of the lattice parameter compared to the as-cast state.

Backscattered electrons (BSE) SEM micrographs of the as-cast alloy shown in Fig. 2 indicate that the alloy is made of a matrix and a secondary phase (white areas). The secondary phase agglomerates at the grain boundaries and is homogeneously distributed in the matrix with an average 2 μ m thickness.

A mapping of the elements was performed by electron probe micro analysis (EPMA) and is presented in Fig. 3. Matrix and secondary phase can be observed in the BSE SEM micrograph. Titanium is homogeneously distributed in both matrix and secondary phase. Vanadium and chromium concentrations are higher in the matrix than in the intergranular phase. Zirconium and nickel are

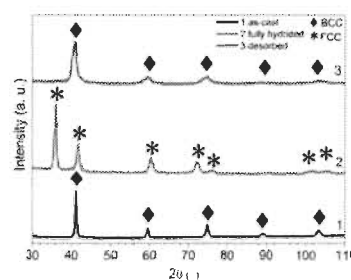


Fig. 1. XRD patterns of the single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni alloy in as-cast (1), fully hydrided (2) and desorbed (3) state.

mainly located in the intergranular phase and only a small amount diffuses in the matrix (respectively 1 at.% and 2 at.%).

A quantitative analysis is presented in Fig. 4. It shows the very low concentration of Zr and Ni elements in the matrix and confirms that titanium concentration is almost constant while chromium and vanadium concentrations slightly decrease in the intergranular phase. An over-concentration of zirconium and nickel in the intergranular phase is observed. An average of the atomic composition of the two phases was extracted from Fig. 4. The measured composition of the matrix is 51.7Ti–11.8V–33.9Cr–0.9Zr–1.8Ni, which is in good agreement with the nominal composition presented in Table 1. The composition of the intergranular phase is 49Ti–6.2V–24Cr–10Zr–10Ni. These values were measured at different locations in the sample and the atomic percentages remain constant.

The hydrogen activation kinetic of the as-cast single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni is presented in Fig. 5. First hydrogenation (activation) under 2 MPa of hydrogen at room temperature is much faster than the undoped alloy. After incubation time of about 600 s the absorption proceeds quite rapidly and full capacity is reached in less than 1000 s. The maximum capacity is close to 3.4 wt.% of hydrogen, which is slightly higher than other Ti–V based materials reported in the literature [2,6,11,14]. The material in its hydrided state has a FCC crystal structure, which

Table 1

Crystal parameters of the single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni.

	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
As-cast	BCC	0.31110(3)	18(2)	0.08(6)
Hydrided	FCC	0.4340(3)	13(1)	0.21(3)
Desorbed	BCC	0.3100(6)	62(9)	0.44(9)

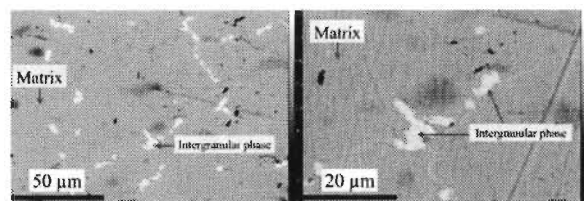


Fig. 2. Backscattered electrons (BSE) SEM micrographs of the as-cast single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni.

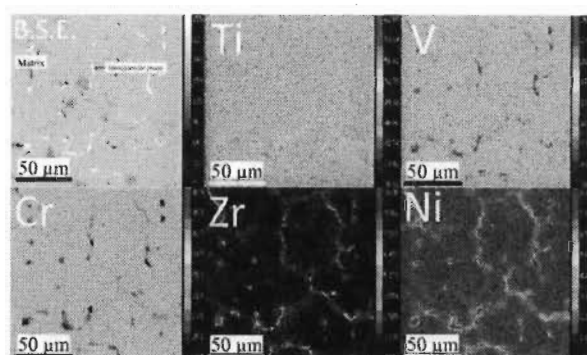


Fig. 3. BSE SEM micrograph and EPMA mapping of the as-cast single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni (atomic percentages).

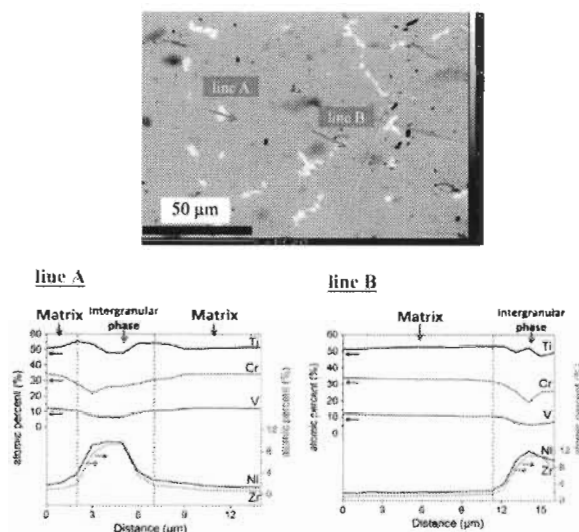


Fig. 4. Line chemical analysis of the as-cast single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni alloy; lines positions are indicated on the BSE SEM micrograph.

confirms that hydrogenation of the sample is complete. The lattice parameter of the hydrided phase is $0.4346(3)$ nm and its crystallite size is $13(1)$ nm. After desorption at 400°C under dynamic vacuum during three hours the BCC crystal structure is fully recovered with lattice parameter of $0.3100(6)$ nm and crystallite size of $6.2(9)$ nm. The lattice parameter of the desorbed sample is close to the as-cast one thus, the desorption can be considered as complete.

Because of the hydride's high stability, PCT experiments have to be done at high temperature. As the hysteresis of the absorption/desorption plateau pressure is important, it is not possible to have both plateaus on the same PCT due to the limited range of pressure

available on our apparatus. Consequently, the alloy was first hydrided at room temperature and thereafter the temperature was risen while keeping the sample under hydrogen pressure in order to keep the alloy in its fully hydrided state. Desorption isotherm was then registered by lowering the pressure in steps. Pressure-composition-isotherms were recorded at 180, 200, 220 and 240°C and are presented in Fig. 6. The reversible capacities range goes from 1.2 to 1.5 wt.% for the studied temperatures. This is due to the fact that the monohydride has a too low plateau pressure and could not be reached under our experimental conditions [11]. Thus the practical reversible capacity of this alloy is only

Table 2
Nominal and measured atomic percentages of the as-cast single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni.

	Bulk nominal values	Matrix	Intergranular phase
Ti	50.6	51.7(4)	49(1)
V	11.7	11.8(4)	6.2(5)
Cr	35.0	33.9(5)	24(3)
Zr	1.1	0.9(2)	10.0(9)
Ni	1.6	1.8(3)	10(1)

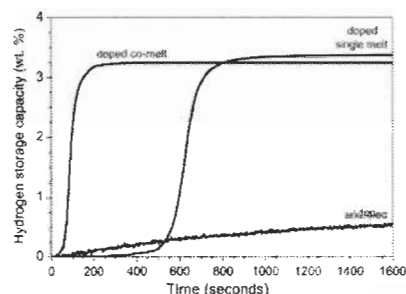


Fig. 5. Activation curves of the single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni, co-melt 52Ti–12V–36Cr + 4 wt.% Zr7Ni10 and 52Ti–12V–36Cr alloys under 20 bars of H₂ at 25 °C.

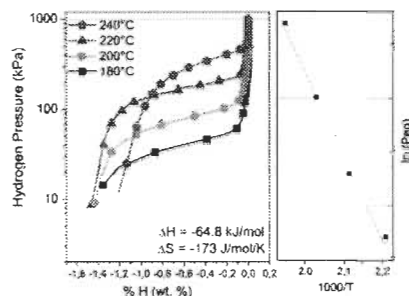


Fig. 6. Desorption PCTs at 180, 200, 220 and 240 °C and $\ln(P_{eq})-1/T$ of the single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.1Zr–1.6Ni.

due to the monohydride to dihydride reaction. The Van't Hoff plot also presented in Fig. 6 leads to the determination of the enthalpy and entropy of the dehydrogenation reaction as $\Delta H = -64.8 \text{ kJ}(\text{molH}_2)^{-1}$ and $\Delta S = -173 \text{ J}(\text{molH}_2)^{-1} \text{ K}^{-1}$. X-ray diffraction pattern (Fig. 1) revealed that the sample after desorption PCTs is made of a single BCC phase. The desorption reaction from the FCC phase to the BCC phase can be considered as complete under our experimental conditions.

3.2. Co-melt 52Ti–12V–36Cr and 4 wt.% Zr₇Ni₁₀

X-ray diffraction patterns of the as-cast, fully hydrided and dehydrided co-melt 52Ti–12V–36Cr + 4 wt.% Zr₇Ni₁₀ are shown in

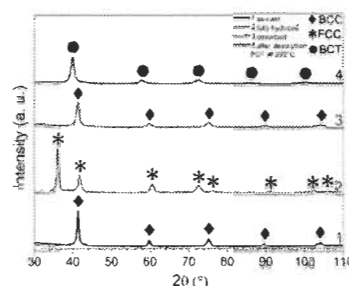


Fig. 7. XRD patterns of the co-melt 52Ti–12V–36Cr + 4 wt.% Zr₇Ni₁₀ in as-cast (1), fully hydrided (2), desorbed (3) and after desorption PCT at 200 °C (4) state.

Fig. 7 and the corresponding crystal parameters are presented in Table 3. The as-cast alloy has a BCC crystal structure with a lattice parameter of 0.3099(1) nm and a crystallite size of 13.3(9) nm. As a comparison, a 52Ti–12V–36Cr alloy with no addition of Zr₇Ni₁₀ was synthesized. The diffraction pattern (not shown) confirmed a single phase BCC crystal structure, with a lattice parameter of 0.3106(2) nm and a crystallite size of 19(2) nm.

From Tables 1 and 3 we see that the crystallite sizes of single and co-melt as-cast alloys are bigger than the crystallite sizes of their corresponding dehydrided samples. This is probably due to the fact that upon hydrogenation there is expansion due to the introduction of hydrogen in the lattice. This volume increase results in a highly strained material which will break into smaller domains. Upon dehydrogenation, the coherent FCC phase domains revert to a BCC phase with a corresponding reduction of unit cell volume which translate to a reduction of crystallite size, which is what we observed for both single and co-melt alloys.

The absence of Bragg peaks of the Zr–Ni rich intergranular phase is due to the small amount of Zr₇Ni₁₀ added (4 wt.%) and also to the fact that the intergranular phase has very small crystallite size or may even be amorphous.

The microstructure of the Zr₇Ni₁₀ doped co-melt alloy is seen on the BSE SEM micrographs in Fig. 8. The intergranular phase is homogeneously distributed into the matrix and forms a network less than 2 μm thick.

Mappings of the elements have been performed by electron probe micro analysis (EPMA) and are shown in Fig. 9. It shows that titanium, vanadium and chromium are well-distributed into the matrix and almost absent in the intergranular phase. Zirconium and nickel are only found in the intergranular phase and do not diffuse into the matrix, as reported by Miraglia et al. on their study of the co-melt 33Ti–30V–37Cr + 4 wt.% Zr₇Ni₁₀ [11].

Fig. 10 shows a chemical analysis and it confirms the uniform distribution of Ti, V and Cr in the matrix. The lower concentration of Ti, V and Cr in the intergranular phase and the presence of zirconium and nickel only in the intergranular phase are also confirmed. The chemical quantitative analysis is presented in Table 4. The intergranular atomic composition is 50.3Ti–7.7V–30Cr–7Zr–5Ni. The measured values of the matrix elements are in good agreement with the nominal ones. Comparison of Tables 2 and 4 shows that element distribution is more uniform in the co-melt sample. The matrix composition of both samples is quite similar, but the intergranular phase of the single melt is more zirconium and nickel-rich than the co-melt counterpart. The intergranular phase does not have the exact Zr₇Ni₁₀ composition due to the diffusion of elements into the matrix. Moreover, it seems that

Table 3
Crystal parameters of the co-melt 52Ti–12V–36Cr+4 wt. % Zr/Ni₁₀.

	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
As-cast	BCC	0.3099(1)	13.3(9)	0.12(3)
Hydrided	FCC	0.4311(3)	12(2)	0.24(6)
Desorbed	BCC	0.3093(3)	8.5(9)	0.21(6)
After PCT at 200 °C	BCT	$a = 0.3182(3)$ $c = 0.3219(6)$	6.5(6)	

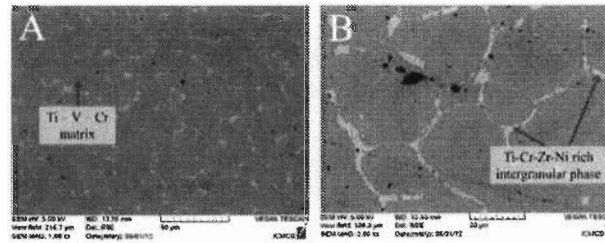


Fig. 8. BSE SEM micrographs of the as-cast co-melt 52Ti–12V–36Cr + 4 wt.% Zr/Ni₁₀.

nickel diffuses more into the matrix than zirconium thus leading to a change of composition in the intergranular phase.

The activation kinetic of the doped and non-doped 52Ti–12V–36Cr alloys are presented in Fig. 5, in comparison with the single melt alloy. The doped material reaches its maximum capacity (i.e. 3.2 wt.%) after 100 s with no incubation time, while the undoped alloy barely absorbs hydrogen. This is in full agreement with Miraglia et al. who showed that the addition of Zr/Ni₁₀ greatly enhances the activation kinetics [11].

Desorption of the hydride has been performed at 400 °C for three hours under dynamic vacuum. The diffraction pattern of the desorbed material (see Fig. 7) shows that the lattice parameter after desorption is the same as the as-cast alloy. Thus, desorption can be considered as complete at 400 °C under dynamic vacuum. Lattice parameters, crystallite sizes and strains of the desorbed sample at 200 °C, as determined from Rietveld refinement, are presented in

Table 3. It should be pointed out that even if the desorption was done at 400 °C, we do not expect important grain growth because the desorption temperature is quite far from the melting temperature of Ti–V–Cr alloys (typically around 1600 °C).

Fig. 11 shows the pressure composition desorption isotherms recorded at 160, 180, 200, 220 °C. As the temperature increases so does the equilibrium pressure. The fact that the plateaus are sloped is probably due to the solid solution of the as-cast material. As observed for the single melt and for the same reasons, the reversible capacity is much lower than the total capacity given by the kinetic measurement of Fig. 5. A Van't Hoff plot has been made using the pressure value at the middle of the plateau. The enthalpy for the hydride dissolution has been determined to be $-60.6 \text{ kJ}(\text{molH}_2)^{-1}$ and its associated entropy $-169 \text{ J}(\text{molH}_2)^{-1} \text{ K}^{-1}$. The low enthalpy value of the hydride confirms its high stability.

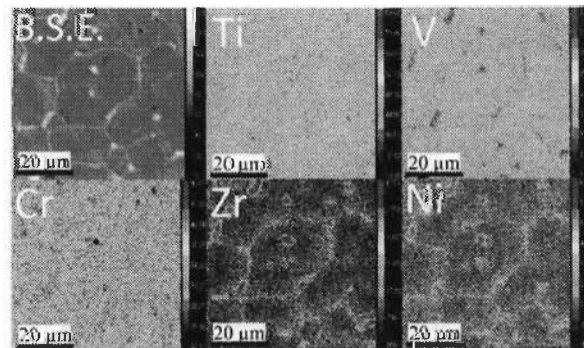


Fig. 9. BSE SEM micrograph and EPMA mapping of the as-cast co-melt 52Ti–12V–36Cr + 4 wt.% Zr/Ni₁₀ alloy (atomic percentages).

'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, in press

La structure cristalline, la morphologie et les propriétés de stockage de l'hydrogène de l'alliage 42Ti-21V-37Cr dopé avec 4% massique de Zr_7Ni_{10} en utilisant deux méthodes de dopages ont été étudiées. Les paramètres cristallographiques (paramètre de maille, taille de cristallites et microdéformations) sont similaires pour les deux voies de dopage. Les alliages après synthèse cristallisent dans une structure Cubique Centrée (CC). Lors de l'hydrogénation, une phase Cubique à Faces Centrées (*i.e.* correspondant au dihydruure) apparaît comme attendu. Après désorption, on retrouve la structure CC.

Les compositions atomiques de la matrice et de la phase intergranulaire sont semblables pour les deux méthodes de préparation. Un précipité de titane est observé dans le composé issu de la fusion unique en plus de la phase intergranulaire. Ce précipité est absent du composé obtenu par co-fusion, qui présente une seule phase intergranulaire distribuée de façon homogène dans la matrice.

Les cinétiques d'absorption d'hydrogène sont proches pour les deux méthodes de dopage – et sont plus rapides que pour l'alliage 42Ti-21V-37Cr sans Zr_7Ni_{10} : l'activation des alliages dopés est complète en moins de 3 minutes. Les paramètres thermodynamiques sont similaires pour les deux voies de dopage. Pour l'alliage dopé par fusion unique comme pour celui obtenu par co-fusion, les hydruures du composé 42Ti-21V-37Cr sont moins stables que leurs homologues du composé 52Ti-12V-36Cr.



Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr_7Ni_{10}



Thomas Bibienne^a, Volatiana Razafindramana^b, Jean-Louis Bobet^b, Jacques Huot^{a,*}

^a Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Québec, Canada

^b Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Schweitzer, 33600 Pessac, France

ARTICLE INFO

Article history

Received 16 June 2014

Received in revised form 14 August 2014

Accepted 18 August 2014

Available online 16 September 2014

Keywords

Hydrogen storage

Metal hydrides

BCC alloys

Zr_7Ni_{10}

ABSTRACT

The morphology, crystal structure, and hydrogenation properties of the alloy 42Ti–21V–37Cr doped with 4 wt.% of Zr_7Ni_{10} were investigated. Two doping schemes were used: (i) a single melt method, where all the components were melted together; (ii) a co-melt method where 42Ti–21V–37Cr alloy and Zr_7Ni_{10} were first melted separately and thereafter re-melted together. The single melt alloy was a multi-phase compound, made of two intergranular phases within a Ti-, V-, Cr-rich matrix. One intergranular phase was Ti-, Zr-, Ni-rich and the other one Ti-rich. The co-melt alloy was a two phase material; a Ti-, V-, Cr-rich matrix and an homogeneously distributed Ti-, Zr-, Ni-rich intergranular phase.

Both single melt and co-melt samples have a faster and more complete first hydrogenation (activation) than the undoped 42Ti–21V–37Cr. Activation is complete in less than 3 min for both doped alloys and their thermodynamics parameters are similar.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Use of metal hydrides for hydrogen storage has been investigated for decades. Many researches focused on Body Centered Cubic (BCC) solid solutions alloys because of their high gravimetric and volumetric capacities [1–2] and fast absorption/desorption kinetics [4–6]. Libowitz and Maeland reported the synthesis of Ti-, V-BCC solid solutions and noticed that high temperature and pressure conditions are needed for the first hydrogen absorption (the so-called activation) of these materials [7]. However, BCC solid solutions can absorb hydrogen rapidly after activation. Libowitz and Maeland also found that small addition of transition elements (i.e. from Cr to Ni) leads to easy activation [7]. Akiba et al. investigated Ti–V–X compounds (X = Fe or Mn) [8]. They reported that Ti–V–Mn alloys absorb up to 1.9 wt.% of hydrogen at room temperature and 1 bar of hydrogen [8] and Ti–V–Fe can reach a maximum of 3.9 wt.% and has a reversible hydrogen capacity of 2.4 wt.% at -20°C [8]. Two phases were found in the microstructure of the Ti–V–Mn alloys: BCC and Laves phase ($MgZn_2$ type, Space group $P6_3/mmc$). The sorption study pointed out that these two phases contribute to hydrogenation, and have the same equilibrium pressure. Iba and Akiba concluded that co-precipitation of phases could lead to enhance hydrogen sorption properties. However, this activation step remains an issue and alloys after casting still need to

be annealed at high temperature under hydrogen pressure [3,9–11]. Recently, Miraglia et al. doped a 33Ti–30V–37Cr alloy with 4 wt.% of Zr_7Ni_{10} [4,12]. The compound was made of a BCC matrix and an intergranular phase. This latter phase promoted the hydrogen diffusion in the material and made activation possible without prior treatment.

In a recent paper, we reported that the BCC alloy 52Ti–12V–36Cr doped with Zr_7Ni_{10} has a formation enthalpy close to $-60\text{ kJ (mol H}_2\text{)}^{-1}$ which is too stable for most applications [13]. We thus decided to investigate the less stable composition 42Ti–21V–37Cr. In the present study the alloy was also doped with Zr_7Ni_{10} using two methods: (i) single melt and (ii) co-melt.

2. Experimental details

The raw elements were purchased from Alfa-Aesar and had the following purities: Ti (99.95%), V (99%), Cr (99%), Zr (99.95%) and Ni (99.7%).

Zr_7Ni_{10} alloy was added to 42Ti–21V–37Cr alloy using two doping methods: (i) a single melt process, where the raw components were melted together in an arc furnace; (ii) a co-melt process, where both 42Ti–21V–37Cr and Zr_7Ni_{10} alloys were first synthesized independently using an arc furnace. Thereafter, 4 wt.% of Zr_7Ni_{10} was added to the 42–21–37Cr alloy and re-melted to obtain the doped alloy.

In casting, each sample was turned over and melted three times to ensure homogeneity. The X-ray diffraction patterns were acquired on a Bruker D8 Focus apparatus. The crystallographic parameters (lattice parameters, crystallite size and strain) were evaluated by Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns using Topas software [14]. These crystal parameters are quoted with three standard deviation.

* Corresponding author.

The microstructure was investigated with a Tescan Vega3 SEM. An Electron Probe Micro Analyser (EPMA), coupled with Wavelength Dispersive (WDS), was used for elements mappings.

Pressure-Composition-Isotherms were measured using a homemade Sievert-type apparatus. Each sample was mechanically crushed using a mortar and pestle under argon atmosphere to prevent oxidation and then exposed to hydrogen with out prior treatment. Activations were performed at room temperature under 2 MPa of H_2 . Desorptions were done at 400 °C under dynamic vacuum for 4 h.

3. Results and discussion

3.1. Single melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni

The X-ray diffraction patterns of the single melt alloy in the as-cast, fully hydrided and desorbed state are presented in Fig. 1. Results from Rietveld refinement are displayed in Table 1. The as-cast alloy crystallizes in a Body Centered Cubic crystal structure (BCC) (Space group Im-3m), with a lattice parameter of 0.30744(9) nm and crystallite size of 16(2) nm. From X-ray diffraction pattern of an undoped 42Ti–21V–37Cr (not shown), the lattice parameter

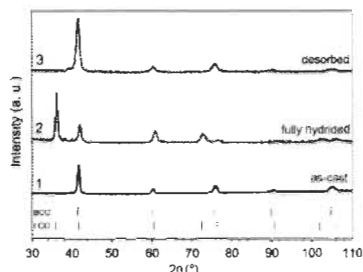


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the single melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni in the as-cast (1), fully hydrided (2) and desorbed (3) state.

Table 1
Crystal parameters of the single melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni.

	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
As-cast	BCC	0.30744(9)	16(2)	0.14(6)
Fully hydrided	FCC	0.432(3)	13(2)	0.24(6)
Desorbed	BCC	0.30818(6)	11(1)	0.37(3)

and crystallite size were determined to be respectively 0.30787(8) nm and 19(1) nm. Thus, the addition of Zr₇Ni₁₀ to 42Ti–12V–37Cr seems to have a minimal impact on the crystallite size but slightly changes the lattice parameter. This variation is an indication that the doping elements may be in solid solution in the BCC alloy.

When exposed to 2 MPa of hydrogen at room temperature, the as-cast BCC phase fully transformed into a Face Centered Cubic structure (FCC) (Space group Fm-3m) corresponding to the γ -dihydride phase [15]. Upon hydrogenation, the crystallite size slightly decreases and the microstrain increases. The desorbed alloy reverts to a BCC phase, which confirms the completeness of the desorption process.

The microstructure investigation presented in Fig. 2 shows that the single melt alloy after casting is multi-phase: a matrix and two intergranular phases – a bright one and a dark one – are observed. Both intergranular phases are randomly distributed within the matrix. The black areas are holes, probably produced during polishing.

Mappings of the elements are presented in Fig. 3. Titanium has the nominal concentration in the matrix but is highly concentrated in the intergranular phases, particularly in the dark phase (see scale on the right of micrographs). Vanadium and chromium are mainly found in the matrix with chromium a little more abundant in the bright intergranular phase than vanadium. Zirconium and nickel are mainly localized in the bright intergranular phase. Measured atomic percentages are presented in Table 2. Chemical analysis revealed that the matrix composition is 40Ti–21V–36.6Cr–0.6Zr–1.6Ni, which is close to the nominal values.

Line analyses are presented in Fig. 4. It was found that the bright intergranular phase has a composition of 46Ti–10V–26Cr–9Zr–9Ni and the dark intergranular phase has composition 93Ti–3V–3Cr–0.1Zr–1.7Ni. Thus, titanium has a strong tendency to diffuse out of the matrix. In fact, the dark intergranular phase is essentially a precipitation of titanium. In the case of vanadium and chromium, these two elements do not diffuse as much as titanium into the intergranular phases. They diffuse mainly into the Ti-, Zr-, Ni-rich bright intergranular phase. The line analyses measured in two places confirm that the composition of the matrix is constant.

Activation kinetics were recorded for the doped alloys under 2 MPa of H_2 at 25 °C and are presented in Fig. 5. The single-melt sample reaches a maximum capacity of 3.3 wt.% in less than 200 s. An undoped 42Ti–21V–37Cr was synthesized and its activation kinetic is also presented in Fig. 5. Activation of this sample is incomplete, reaching only 1.5 wt.%. It is clear that doping Ti–V–Cr alloys with Zr₇Ni₁₀ greatly enhance the activation process.

A Pressure-Composition-Isotherm (PCI) experiment at room temperature (not shown) of the single melt alloy confirmed the maximum capacity of 3 wt.% but the equilibrium plateau was at

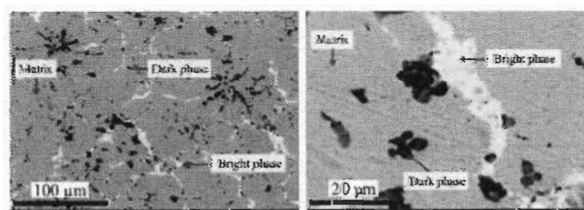


Fig. 2. Backscattered electrons (BSE) SEM micrographs of the as-cast single melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni (black areas correspond to holes).

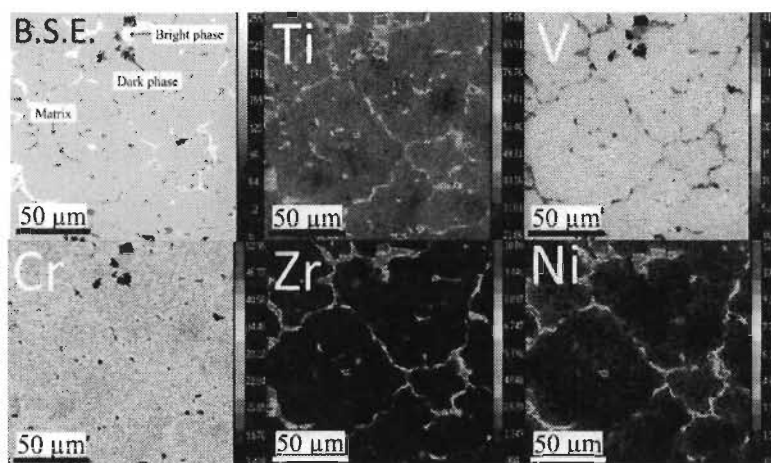


Fig. 3. BSE SEM micrograph and EPMA mappings of the as-cast single-melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni.

Table 2
Nominal and measured atomic percentages of the as-cast single melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni.

	Bulk nominal value	Matrix	Intergranular phase	
			Bright phase	Dark phase
Ti	40.9	40(2)	46(1)	93(6)
V	20.4	21(2)	10(2)	3(2)
Cr	36.0	36.6(6)	26(2)	3(2)
Zr	1.1	0.6(1)	9(2)	0.1(1)
Ni	1.6	1.6(3)	9(1)	1.7(8)

too low pressure for our experimental setup to register full desorption.

Isotherm–Pressure–Composition measurements were performed at different temperature in order to determine the enthalpy and the associated entropy of the dihydride dissolution. However, under our experimental conditions, it was impossible to measure both equilibrium plateaus in the studied pressure range (i.e. from 10 kPa to 1000 kPa) due to the important hysteresis between the absorption and the desorption plateau. Thus, we recorded only the monohydride–dihydride desorption plateau. For each measurement, the sample was first hydrogenated at room temperature under 2 MPa of H_2 and thereafter heated to the desired temperature under hydrogen pressure to prevent desorption. The Pressure–Composition curves recorded at 100, 120, 130 and 150 °C are presented in Fig. 6. All these curves present a sloping plateau, which could be explained by the variation of interstitial sites' energy in the Ti–V–Cr solid solution. The Van't Hoff plot gave an enthalpy of dehydrogenation of the γ -dihydride of -42 kJ (mol H_2) $^{-1}$ and its associated entropy of -140 J (mol H_2) $^{-1}$ K $^{-1}$. We reported the thermodynamics parameters of the doped single melt 52Ti–12V–36Cr composition as $\Delta H = -64.8$ kJ (mol H_2) $^{-1}$ and $\Delta S = -173$ J (mol H_2) $^{-1}$ K $^{-1}$ [15]. The 52Ti–12V–36Cr composition

being more Ti-rich than the 42Ti–21V–37Cr compound, the hydride of the former composition is more stable than the latter. As a consequence, the enthalpy of dehydrogenation of 52Ti–12V–36Cr alloy is bigger than the 42Ti–21V–37Cr one.

X-ray diffraction patterns of the samples after desorption PCT are presented in Fig. 7 and the refined crystallographic parameters are listed in Table 3. The BCC unit cell volume of the as-cast sample is $29.1 \cdot 10^{-3}$ nm ^{3} and after desorption PCT at 150 °C around $32 \cdot 10^{-3}$ nm ^{3} . According to Westlake, such a difference of volume corresponds to $H/M = 1$ (i.e. hydrogen amount in the β -monohydride), confirming that the transition from FCC to BCC phase is complete [16].

3.2. Co-melt 42Ti–21V–37Cr and 4 wt.% Zr $_2$ Ni $_{10}$

The diffraction patterns of the as-cast, fully hydrided and dehydrided 42Ti–21V–37Cr co-melt with 4 wt.% Zr $_2$ Ni $_{10}$ alloy are presented in Fig. 8. The refined crystal parameters are reported in Table 4. The as-cast alloy crystallizes in a BCC structure with a lattice parameter 0.3072(3) nm and crystallite size of 13(2) nm. The hydrogenation of the as-cast alloy turns the BCC phase into a FCC phase, with a lattice parameter 0.4310(3) nm and a crystallite size of 16(2). One can notice that the desorbed sample crystallizes with a Body Centered Tetragonal (BCT) (Space group I4/mmm) crystal structure, which refers to a deformed BCC [17]. The lattice parameters of the desorbed sample are $a = 0.3073(2)$ nm and $c = 0.3088(6)$ nm, which are close to the as-cast alloy's one.

SEM micrographs presented in Fig. 9 show the microstructure of the as-cast co-melt alloy. As observed for the single melt alloy, the black areas are holes. The co-melt sample is made of two phases: a matrix and a well-distributed intergranular phase (bright areas).

Mappings of elements are presented in Fig. 10. Titanium, vanadium and chromium contents are homogenous in the matrix. As for the single melt alloy, titanium concentration is high in the

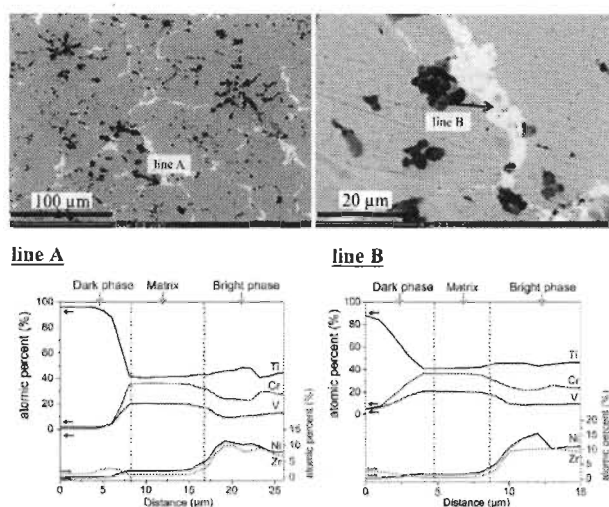


Fig. 4. Linear chemical analysis of the as-cast single melt 40.9Ti–20.4V–35Cr–1.12Zr–1.6Ni alloy; lines positions are indicated on the BSE SEM micrograph.

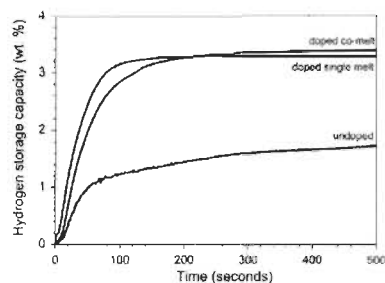


Fig. 5. Activation curves of the single melt 40.9Ti–20.4V–35Cr–1.12Zr–1.6Ni, co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr/Ni₁₀ and 42Ti–21V–37Cr alloys, under 2 MPa of H₂ at 25 °C.

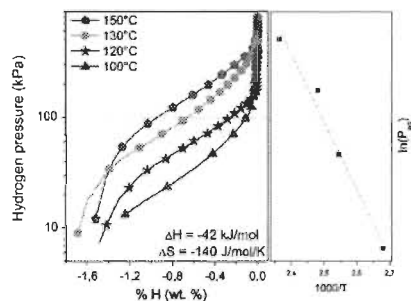


Fig. 6. Desorption PCTs at 100 °C, 120 °C, 130 °C and 150 °C and $\ln(P_{eq}) = f(1000/T)$ of the single melt 50.6Ti–11.7V–35Cr–1.12Zr–1.6Ni.

intergranular phase and confirms the preferred diffusion of this element from the matrix to the intergranular phase. Vanadium and chromium are mainly located in the matrix and their concentration content decrease in the intergranular phase. Zirconium and nickel are mainly found in the intergranular phase and weakly diffused in the matrix. The diffusion behaviour of the elements in the co-melt sample is consistent with our previous report on 52Ti–12V–36Cr doped with Zr₇Ni₁₀ [13].

Two lines analyses were performed on the as-cast alloy, as presented in Fig. 11. An average of the atomic composition of the two phases was extracted from these lines and is presented in Table 5. As for the single melt sample, the matrix of the co-melt has the

nominal bulk value for all elements while the intergranular phase is Ti-, Zr-, Ni-rich and depleted in V and Cr. The intergranular phase composition was determined as 45.5Ti–10V–28.6Cr–8Zr–7.4Ni. One can notice that the transition between the intergranular phase and the matrix is not sharp, but a smooth variation of composition is observed. This result is another proof that these various elements diffuse easily in each other.

Activation kinetic of the co-melt sample under 2 MPa of H₂ at 25 °C is presented in Fig. 5. The co-melt takes a little longer to reach full capacity than its single melt counterpart but its maximum hydrogen uptake is slightly higher (3.4 wt.% of H₂) than the single melt.

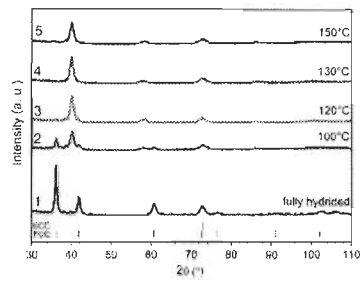


Fig. 7. X-ray diffraction patterns after desorption PCTs of the single melt 40.9Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni (from 2 to 5), in comparison with the fully hydrided (1).

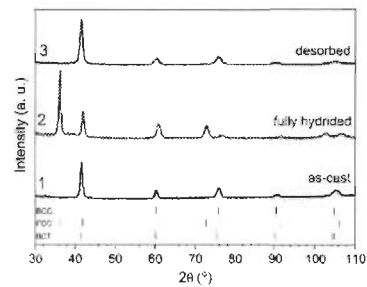


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr/Ni₁₀ in the as-cast (1), fully hydrided (2) and desorbed (3) state.

Desorption Pressure–Composition–Isotherms were performed at 80 °C, 110 °C and 140 °C and are presented in Fig. 12. A very short plateau referring to the monohydride–dihydride equilibrium is observed and only 0.8 wt.% of desorbed hydrogen. Even though the studied temperature range is small, thermodynamic parameters approximated values of the dehydrogenation step could be extracted. Enthalpy of dissociation of the γ -dihydride and its associated entropy were estimated respectively as $-38 \text{ kJ} (\text{mol H}_2)^{-1}$ and $-130 \text{ J} (\text{mol H}_2)^{-1} \text{ K}^{-1}$. In our previous paper, the thermodynamics parameters of the doped co-melt 52Ti–12V–36Cr composition were determined as $\Delta H = -60.6 \text{ kJ} (\text{mol H}_2)^{-1}$ and $\Delta S = -169 \text{ J} (\text{mol H}_2)^{-1} \text{ K}^{-1}$ [13]. As observed for the single melt counterpart, the 42Ti–21V–37Cr co-melt enthalpy of dehydrogenation is smaller than the 52Ti–12V–36Cr alloy.

X-ray diffraction patterns of the samples after desorption PCTs are presented in Fig. 13 and refined crystal parameters are in Table 6. These samples after desorption PCT at 80 °C and 110 °C crystallize with a mixture of BCT and FCC phase. Such a mixture reflects an incomplete desorption due to the high enthalpy value of the dihydride. The stability of the dihydride explains that increasing the temperature decreases the FCC phase abundance.

For the diffraction patterns after desorption PCT, two structures were tested by Rietveld refinement: BCC and BCT. For all patterns the BCC and BCT refinements gave similar fits and very close residues, making them essentially undistinguishable. As reported by Nakamura et al., the monohydride crystallizes with a BCT structure [17]. However, in the present case the a/c ratio is very close to 1. This is the reason why the BCT and BCC fits are so similar. Despite this, we reported here the BCT refinements because it is the accepted structure for the monohydride.

Table 4

Crystal parameters of the as-cast co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr/Ni₁₀.

	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
As-cast	BCC	0.3072(3)	13(2)	0.15(6)
Fully hydrided	FCC	0.4310(3)	16(2)	0.27(3)
Desorbed	BCT	$a = 0.3073(2)$ $c = 0.3088(6)$	14(2)	0.16(3)

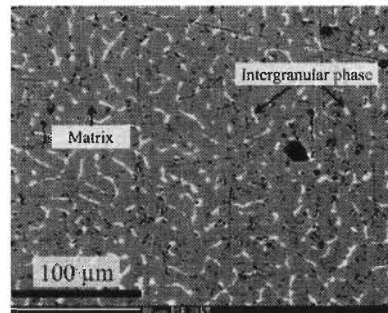


Fig. 9. BSE SEM micrograph of the as-cast co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr/Ni₁₀ (black areas correspond to holes).

Table 3

Crystal parameters of the single melt 40.0Ti–20.4V–36Cr–1.1Zr–1.6Ni alloy after desorption PCTs on a temperature range from 100 °C to 150 °C.

	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)	Phase abundance (wt.%)
After PCT at 100 °C	BCC	0.3178(2)	7(1)	0.3(1)	70
	FCC	0.4305(3)	9(2)	0.2(2)	30
After PCT at 120 °C	BCC	0.3183(1)	9(1)	0.35(9)	100
After PCT at 130 °C	BCC	0.3182(1)	8(1)	0.34(9)	100
After PCT at 150 °C	BCC	0.3175(1)	8(1)	0.30(9)	100

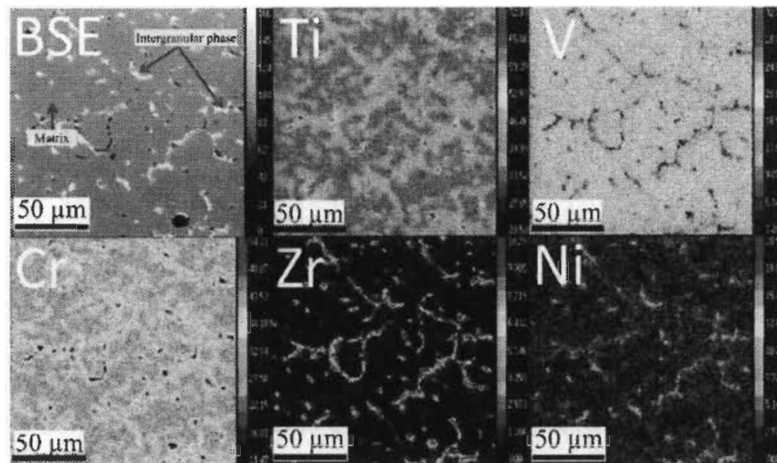


Fig. 10. BSE SEM micrograph and EPMA mappings of the as-cast co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr/Ni₀.

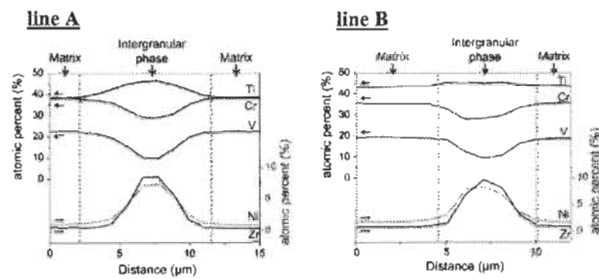
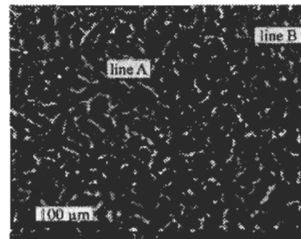


Fig. 11. Linear chemical analysis of the as-cast co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr/Ni₀ alloy; lines positions are indicated on the BSE SEM micrograph.

Table 5
Nominal and measured atomic percentages of the as-cast co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr₂Ni₁₀.

	Bulk nominal value	Matrix	Intergranular phase
Ti	40.9	41(3)	45.5(6)
V	20.4	21(2)	10(1)
Cr	36.0	37(2)	28.6(7)
Zr	1.1	0.5(2)	8(1)
Ni	1.6	1.3(6)	7.4(6)

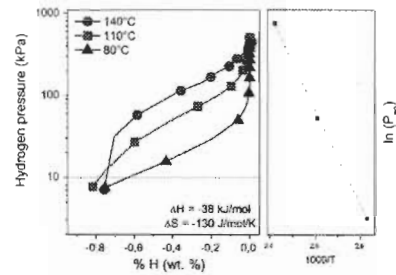


Fig. 12. Desorption PCTs at 80 °C, 110 °C and 140 °C and $\ln(P/P_0)$ of the co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr₂Ni₁₀.

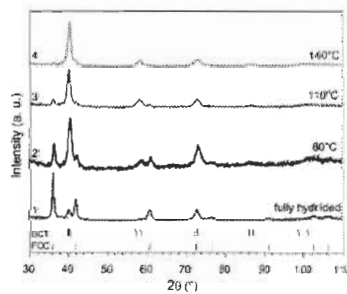


Fig. 13. X-ray diffraction patterns after desorption PCTs of the co-melt 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr₂Ni₁₀ (from 2 to 4), in comparison with the fully hydrided (1).

Table 6
Crystal parameters of the 42Ti–21V–37Cr + 4 wt.% Zr₂Ni₁₀ alloy after desorption PCT, at 80 °C, 110 °C and 140 °C.

	Crystal structure	Lattice parameter (nm)	Crystallite size (nm) (%)	Microstrain (%)	Phase abundance (wt.%)
After PCT at 80 °C	BCT	$a = 0.3152(6)$ $c = 0.326(1)$	7(2)	0.2(2)	70
	FCC	$a = 0.4298(6)$	10(3)	0.2(1)	30
After PCT at 110 °C	BCT	$a = 0.3159(6)$ $c = 0.3182(6)$	8(1)	0.23(9)	80
	FCC	$a = 0.4298(6)$	6(2)	–	20
After PCT at 140 °C	BCT	$a = 0.3163(6)$ $c = 0.3199(9)$	6.8(2)	0.10(1)	100

4. Conclusion

The morphology, crystal structure, and hydrogen sorption of the alloy 42Ti–21V–37Cr doped with 4 wt.% of Zr₂Ni₁₀ were investigated. Two synthesis methods were used: a single melt and a co-melt method. Both processes produced alloys made of intergranular phases within a BCC matrix. Two intergranular phases were observed for the single melt sample, and only one for the co-melt sample. Intergranular phases were found to be Ti–, Zr–, Ni-rich in both doped alloys.

Both single melt and co-melt samples have a faster and more complete activation than the undoped alloy – absorption is complete in less than 3 minutes for both doped alloys and their maximum hydrogen stored capacities are similar. Thermodynamic parameters of single and co-melt alloys are also similar. For both single melt and co-melt, the 42Ti–21V–37Cr doped dihydrides are less stable than their 52Ti–12V–36Cr analogues from our previous report [11].

Single melt and co-melt doped alloys were able to absorb hydrogen easily. However, the two doped methods led to different microstructures. Thus, we do believe that the synthesis method parameters, such as cooling rates and melted duration, may have a strong impact on the microstructure of the composites. Considering the presence of two intergranular phases in the single melt alloy, and especially a Ti-rich phase, we expect different cycling properties of this alloy compared to their co-melt and undoped counterparts.

Acknowledgments

This work was supported by funding from NSERC Hydrogen Canada Strategic Research Network (H2Can). We would like to thank the help of Marion Gayot (ICMCB – CNRS) for SEM investigation and Michel Lahaye (ICMCB – CNRS) for EPMA analysis.

References

- [1] T. Kakegami, H. Taketa, Y. Wakisaka, K. Ohnishi, Hydrogen sorption properties of Ti–Cr–Al (A = V, Mo) of other transition metal BCC solid solution alloys, *J. Alloys Comp.* 227 (1995) 526–532.
- [2] X.-W. Chu, C.-S. Han, C.-N. Park, E. Akiba, The hydrogen storage characteristics of Ti–Cr–V alloys, *J. Alloys Comp.* 258 (1996) 204–206.
- [3] M. Okada, T. Kakegami, T. Tamura, H. Takamizawa, A. Banerjee, Ti–V–Cr for c.c. alloy with high pressure content, *J. Alloys Comp.* 330–332 (2002) 511–516.
- [4] S. Miraglia, P. De Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, N. Skryabin, Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC Ti(1–x)–V(1–y)–Cr(1–z) + s alloys, *J. Alloys Comp.* 939 (2012) 1–6.
- [5] E. Akiba, H. Ito, Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution intermetallics (1998) 461–470.
- [6] S. Szwarcman, J.K. Stelling, J.P. Mathieu, B. Fraay, V.A. Yampy, Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich B–Cr–Co alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7624–7628.
- [7] A.L. MacLennan, G.C. Liberatori, J.F. Lynch, Hydrogen sorption rates of titanium-based BCC solid solution alloys, *J. Less-Common Metals* 104 (1984) 381–384.
- [8] K. Nagata, E. Akiba, H. Ito, Absorption-desorption characterization of the Ti–V–Fe alloy system, *J. Alloys Comp.* 241 (1995) 513–517.
- [9] M. Tsubokawa, K. Takahashi, I. Ishihara, A. Nomura, T. Sakai, Intermetallic effects of V-based solid solution alloy with Ti-based metallic structure on hydrogen storage and electrode properties, *J. Alloys Comp.* 243 (1996) 133–138.
- [10] H. Itoh, H. Asanuma, K. Inoue, T. Sakaguchi, The influence of intermetallics on hydrogen absorption properties of Ti–Cr–V alloys, *J. Alloys Comp.* 339–342 (2002) 267–291.
- [11] L. Schlapbach, Surface properties and activation, in: L. Schlapbach (Ed.), *Hydrogen as Sustainable Energy*, Springer-Verlag, Berlin, 1992, pp. 15–60.
- [12] J. Charbonnier, P. De Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabin, Pulverulent intermetallic materials for the reversible storage of hydrogen, PCT/FK/2007/000321, WO 2007/076937 A1, France, 2007.
- [13] T. Bieleme, J.-L. Robert, J. Hurd, Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 42Ti–12V–36Cr alloy doped with 2.7Ni10, *J. Alloys Comp.* 907 (2014) 251–257.
- [14] Bruker AXS, TOPAS V4, in: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Karlsruhe, Germany, 2008.

7 Références

- [1] A.B.a.L.S. Andreas Züttel, Hydrogen as a Future Energy Carrier, WILEY-VCH, 2008.
- [2] U. Bossel, B. Eliasson, G. Taylor, The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?, Cogeneration and Competitive Power Journal, 18 (2003) 29-70.
- [3] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, Journal of the Chemical Society, 20 (1867) 235-288.
- [4] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature, 414 (2001) 353-358.
- [5] B. Massicot, Étude du système Fe-Ti-V et de ses applications au stockage de l'hydrogène, in, Université Paris XII, Val de Marne, 2009.
- [6] L. Schlapbach, Introduction, in: L. Schlapbach (Ed.) Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Springer-Verlag, Berlin, 1988, pp. 1-10.
- [7] M. Hirscher, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, Wiley-VCH, 2010.
- [8] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [9] A.C. Switendick, Band Structure Calculations for Metal Hydrogen Systems, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 117 (1979) 89-112.
- [10] D.G. Westlake, Site Occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds : geometric considerations, Journal of the Less-Common Metals, 90 (1983) 251-273.
- [11] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, V.A. Yartys, Short hydrogen-hydrogen separation in $RNiInH_{1.333}$ ($R=La, Ce, Nd$), Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 67 (2003) 014101-014101 à 014111.
- [12] A.R. Miedema, The electronegativity parameter for transition metals: Heat of formation and charge transfer in alloys, Journal of the Less-Common Metals, 32 (1973) 117-136.
- [13] A.R. Miedema, R. Boom, F.R. De Boer, On the heat of formation of solid alloys, Journal of the Less-Common Metals, 41 (1975) 283-298.
- [14] P.C.P. Bouten, A.R. Miedema, On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals, Journal of the Less-common Metals, 71 (1980) 147-160.
- [15] J.F. Herbst, On extending Miedema's model to predict hydrogen content in binary and ternary hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 337 (2002) 99-107.
- [16] J.F. Herbst, On estimating the enthalpy of formation and hydrogen content of quaternary hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 368 (2004) 221-228.

- [17] M. Tsukahara, Hydrogenation Properties of Vanadium-Based Alloys with Large Hydrogen Storage Capacity, *Materials Transactions*, 52 (2011) 68-72.
- [18] T.B. Flanagan, W.A. Oates, Thermodynamics of Intermetallic Compound-Hydrogen Systems, in: L. Schlapbach (Ed.) *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, Springer Verlag, Berlin, 1988, pp. 49-85.
- [19] R. Balasubramaniam, Hysteresis in metal-hydrogen systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254 (1997) 203-206.
- [20] J.J. Reilly, H.J. Wiswall, The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium, *Inorganic Chemistry* 9(1970) 1678-1682.
- [21] H. Yukawa, M. Takagi, A. Teshima, M. Morinaga, Alloying effects on the stability of vanadium hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332 (2002) 105-109.
- [22] S. Kumar, R. Balasubramaniam, Theoretical analysis of hysteresis during hydrogen transformations in the vanadium-hydrogen system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (1995) 211-220.
- [23] H. Yukawa, D. Yamashita, S. Ito, M. Morinaga, S. Yamaguchi, Compositional dependence of hydriding properties of vanadium alloys at low hydrogen pressures, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 45-49.
- [24] A.J. Maeland, G.G. Libowitz, J.F. Lynch, Hydride formation rates of titanium-based B.C.C. solid solution alloys, *Journal of the Less-Common Metals*, 104 (1984) 361-364.
- [25] G.G. Libowitz, A.J. Maeland, Hydride formation by BCC solid solution alloys, *Material Science Forum*, 31 (1988) 176-196.
- [26] M. Lagos, G. Martinez, I.K. Schuller, Kinetics of hydrogen absorption in transition metals and subsurface bonding, *Physical Review B*, 29 (1984) 5979-5981.
- [27] S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park, E. Akiba, The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 288 (1999) 294-298.
- [28] Y. Nakamura, E. Akiba, New hydride phase with a deformed FCC structure in the Ti-V-Mn solid solution-hydrogen system, *Journal of Alloys and Compounds*, 311 (2000) 317-321.
- [29] Y. Nakamura, E. Akiba, Hydriding properties and crystal structure of NaCl-type mono-hydrides formed from Ti-V-Mn BCC solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 345 (2002) 175-182.
- [30] S. Challet, M. Latroche, F. Heurtaux, Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC (Ti_{0.355}V_{0.645})_{100-x}M_x alloys with M = Mn, Fe, Co, Ni (x = 7, 14 and 21), *Journal of Alloys and Compounds*, 439 (2007) 294-301.
- [31] S.-W. Cho, H. Enoki, T. Kabutomori, C.-N. Park, E. Akiba, Isotope effect on structural transitions of Ti_{1.0}-Mn_{0.9}-V_{1.1}-HX-(DX) and Ti_{1.0}-Cr_{1.5}-V_{1.7}-HX(DX) with hydrogenation, *Journal of Alloys and Compounds*, 319 (2001) 196-203.

- [32] S. Suwarno, J.K. Solberg, J.P. Maehlen, B. Krogh, B.T. BØRresen, E. Ochoa-Fernandez, E. Rytter, M. Williams, R. Denys, V.A. Yartys, Microstructure and hydrogen storage properties of as-cast and rapidly solidified Ti-rich Ti–V alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (2012) 1831-1838.
- [33] T. Kazumi, T. Tamura, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Effect of Absorption-Desorption Cycles on Structure and Stability of Protides in Ti–Cr–V Alloys, *Materials Transactions*, 43 (2002) 2748-2752.
- [34] T. Tamura, T. Kazumi, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti–Cr–V Protium Absorption Alloys, *Materials Transactions*, 43 (2002) 2753-2756.
- [35] T. Schober, Vanadium-, Niobium- and Tantalum-Hydrogen, in: F.A. Lewis, A. Aladjem (Eds.) *Hydrogen Metal Systems I*, Scitec Publications, Zurich, 1996, pp. 357-422.
- [36] S.-W. Cho, J.-H. Yoo, H.-K. Chang, W.-B. Kim, D.-S. Kil, J.-G. Ahn, Changes in the microstructure and hydrogen storage properties of Ti–Cr–V alloys by ball milling and heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 5545-5550.
- [37] M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura, A. Kamegawa, Ti–V–Cr b.c.c. alloys with high protium content, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332 (2002) 511-516.
- [38] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, T. Sakai, Heat-treatment effects of V-based solid solution alloy with TiNi-based network structure on hydrogen storage and electrode properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 243 (1996) 133-138.
- [39] H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti–Cr–V alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332 (2002) 287-291.
- [40] L. Schlapbach, Surface properties and Activation, in: L. Schlapbach (Ed.) *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 1992, pp. 15-95.
- [41] C.-Y. Seo, J.-H. Kim, P.S. Lee, J.-Y. Lee, Hydrogen storage properties of vanadium-based b.c.c. solid solution metal hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 348 (2003) 252-257.
- [42] S. Suwarno, J.K. Solberg, J.P. Maehlen, B. Krogh, V.A. Yartys, Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7624-7628.
- [43] T. Kuriwa, T. Tamura, T. Amemiya, T. Fuda, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, New V-based alloys with high protium absorption and desorption capacity, *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295 (1999) 433-436.
- [44] H. Iba, E. Akiba, Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254 (1997) 21-24.

- [45] M. Tousignant, J. Huot, Replacement of vanadium by ferrovanadium in Ti-based BCC alloys for hydrogen storage, *Solid State Phenomena*, 170 (2010) 144-149.
- [46] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1121-1140.
- [47] E. Akiba, H. Iba, Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution, *Intermetallics*, 6 (1998) 461-470.
- [48] T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka, K. Ohnishi, Hydrogen absorption properties of Ti-Cr-A (A = V, Mo or other transition metal) B.C.C. solid solution alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 231 (1995) 528-532.
- [49] J. Bloch, M.H. Mintz, Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review, *Journal of Alloys and Compounds*, 253–254 (1997) 529-541.
- [50] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, I. Uehara, Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV_3Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$), *Journal of Alloys and Compounds*, 226 (1995) 203-207.
- [51] S. Miraglia, D. Fruchart, N. Skryabina, M. Shelyapina, B. Ouladiaf, E.K. Hlil, P. de Rango, J. Charbonnier, Hydrogen-induced structural transformation in $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}$ studied by in situ neutron diffraction, *Journal of Alloys and Compounds*, 442 (2007) 49-54.
- [52] S. Miraglia, P. de Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, N. Skryabina, Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $\text{Ti}(1-x)\text{-V}(1-y)\text{-Cr}(1+x+y)$ alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 536 (2012) 1-6.
- [53] J. Charbonnier, P. De Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina, Pulverulent Intermetallic Materials for the Reversible Storage of Hydrogen, PCT/FR/2007/000321, WO 2007/096527 A1, 2007, France
- [54] T.P. Blach, E.M. Gray, Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts, *Journal of Alloys and Compounds*, 446–447 (2007) 692-697.
- [55] M.L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, Chem. Soc., 1973.
- [56] B.S.a.H.B. Celeste Morris, Department of Chemistry, Northern Kentucky University,
http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design_3.htm,
- [57] Bruker, http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/XRD/Flyers/LYNXEYE_XE_DOC-H88-EXS055_high_II.pdf, 2014
- [58] Bruker AXS, TOPAS V4, in: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [59] H.M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969) 65.

- [60] E.s.r. facility, <http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science/synchrotron-light>, 2014
- [61] S. soleil, <http://www.synchrotron-soleil.fr/RessourcesPedagogiques>, 2014
- [62] D.p.L.L. Brillouin, http://www-llb.cea.fr/presllb/Part_1.pdf, 2014
- [63] N. Alan Munter, <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>, 2003
- [64] LLB, http://iramis.cea.fr/llb/spectros/spectros_p.php, 2014
- [65] R. Flacau, J. Bolduc, T. Bibienne, J. Huot, H. Fritzsche, Performance of Cu-coated vanadium cans for in situ neutron powder diffraction experiments on hydrogen storage materials, *Journal of Applied Crystallography*, 45 (2012) 902-905.
- [66] CCWJ, <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>, 2012
- [67] J.H.W. SE detector scheme, http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signal_Detection.html, 2008
- [68] AzoM, <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4730>, 2014
- [69] U.o. Minnesota, http://probelab.geo.umn.edu/electron_microprobe.html, 2014
- [70] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift für Physik*, 5 (1921) 17-26.
- [71] B. Massicot, M. Latroche, J.M. Joubert, Hydrogenation properties of Fe-Ti-V bcc alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 372-379.
- [72] Y. Nakamura, K.-i. Oikawa, T. Kamiyama, E. Akiba, Crystal structure of two hydrides formed from a Ti-V-Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction -- a NaCl structure and a CaF₂ structure, *Journal of Alloys and Compounds*, 316 (2001) 284-289.
- [73] J. Charbonnier, Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène in: *Physique des Matériaux*, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 Grenoble, 2006.
- [74] T. Bibienne, J.-L. Bobet, J. Huot, Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti-12V-36Cr alloy doped with Zr₇Ni₁₀, *Journal of Alloys and Compounds*, 607 (2014) 251-257.
- [75] G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher, Compensation Phenomena in Heterogeneous Catalysis: General Principles and a Possible Explanation, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 42 (2000) 323-383.
- [76] G. Sandrock, G. Thomas, The IEA/DOE/SNL on-line hydride databases, *Appl Phys A*, 72 (2001) 153-155.