

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR  
CATHERINE GOSSELIN

EFFETS DE L'YTTRIUM ET DU ZIRCONIUM SUR LES PROPRIÉTÉS  
D'HYDROGÉNATION DE L'ALLIAGE TITANE-FER

JUIN 2019

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

# UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

## Cette thèse a été dirigée par :

Jacques Huot, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Directeur de recherche	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

## Jury d'évaluation de la thèse :

Jacques Huot, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jacques Goyette, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jean Hamelin, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Houshang Darvishi Alamdari, Ph. D.	Université Laval
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Thèse soutenue le 10 juin 2019

## Résumé

La présente thèse porte sur l'étude du mécanisme d'activation de l'alliage titane-fer pour le stockage d'hydrogène. Cette thèse a été effectuée, sous la supervision du Professeur Jacques Huot, dans les laboratoires de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, à l'Université du Québec à Trois-Rivières. L'objectif de cette thèse était d'améliorer les capacités d'activation de l'alliage titane-fer en trois étapes. Tous les alliages synthétisés et étudiés dans cette thèse ont été synthétisés par fusion simple au four à arc. La première partie de cette thèse présente l'effet de l'ajout de grandes quantités de zirconium sur la première hydrogénation, la structure cristalline ainsi que sur la microstructure. Dans un contexte d'industrialisation de l'alliage, l'activation est l'étape primordiale afin de permettre le stockage d'hydrogène. Il nous semblait opportun d'augmenter la quantité de zirconium afin de pouvoir étudier l'effet des phases secondaires. Les nouveaux alliages formés ont été soumis à l'étude de la capacité d'absorption d'hydrogène. Nous avons également investigué la structure cristalline de ces nouveaux alliages. Finalement, la microstructure des alliages a été étudiée. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'ajout d'une certaine quantité d'yttrium. À la suite de cette modification, nous avons investigué les capacités de sorption d'hydrogène. Nous avons observé l'effet de l'ajout de l'yttrium sur les capacités d'activation de l'alliage. Nous avons également observé les changements que l'ajout de l'yttrium occasionne à la microstructure de l'alliage ainsi qu'à sa structure cristalline. L'influence des additifs (la quantité utilisée) a été mise en évidence dans cette étude. Finalement, nous avons fait des substitutions de l'yttrium sur le titane et le fer encore en considérant les capacités d'activation de l'alliage titane-fer, la microstructure et la structure cristalline. L'alliage de titane-fer a été synthétisé par fusion au four à arc et les substitutions suivantes ont été apportées au matériau : substitution sur le fer, substitution sur le titane et substitution sur les deux éléments à la fois. Les résultats de l'activation montrent que la substitution est davantage efficace lorsque celle-ci est effectuée sur le fer que sur le titane. Cette étude se veut une continuité des travaux effectués dans nos laboratoires quant à la substitution de zirconium sur l'alliage titane-fer. Ce chapitre permettra donc de voir la microstructure des nouveaux composés, grâce à la microscopie électronique, de comprendre le comportement de certains de nos alliages par les diagrammes de pressions et composition à température fixe et d'analyser la structure atomique de ces composés avec les diffractions de rayons X. Les propriétés d'absorption et de désorption d'hydrogène ont également été

étudiées. De plus, l'influence de la méthode de dopage sur les propriétés structurales et cristallographiques du matériau composite obtenu a été examinée.

Le chapitre six circonscrit cette thèse en exposant les conclusions de l'étude et en mettant en évidence les opportunités de recherches futures. Ces opportunités sont en fait une liste exhaustive des sujets qu'il n'a pas été possible d'aborder dans cette thèse et une ouverture pour les futurs étudiants pour la poursuite de ce sujet de recherche qui est, malgré plus de quarante ans d'étude, encore une mine de nouvelles découvertes à venir. Il souligne également les avancées que cette thèse a permis de faire et mets en garde les futurs chercheurs sur certains pièges à éviter quant au travail en lien avec le titane-fer.

La dernière section de la thèse comporte les trois articles présentés dans cette thèse. Pour chaque article, une brève mise en contexte est exposée, puis l'article est inséré dans la thèse selon sa mise en page de parution dans les différents journaux. Ces articles ont été publiés dans des journaux avec comité de révision. Le premier article a été publié dans la revue : *Journal of Physics D: Applied Physics* sous le titre *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage*. Le deuxième article a pour titre : *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage doped with Yttrium* et a été publié dans la revue *metals*. Le troisième article a pour titre : *Microstructure and first hydrogenation properties of  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  and  $TiFeY_{0.05}$  alloys* et a été soumis pour publication à la revue : *Journal of materials research*.

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Jacques Huot, sans qui ce travail n'aurait pas pu être possible. Merci pour ton soutien indéfectible, ta compréhension et ta patience.

Je tiens également à remercier les collègues : Raphaël et Marie, sans qui ce travail ne serait pas le même. Merci pour la grimpe, mais merci surtout pour les petits à côté, tels que plage, ananas, huîtres, patate, balançoire, pêche et manteaux... ceux-ci me font craindre la suite.

Merci aux collègues du CUTRIC-CRITUC, qui m'ont permis de voir un autre côté à la carrière scientifique et qui me permettent de me développer autrement. Un merci spécial à Josipa, Kristy et Anaïssia pour leur soutien.

Merci à mes enfants qui apporte un brin de réalisme dans mes travaux.

Un merci spécial à Charlotte pour ses analyses de courbes d'absorption.

Et un merci tendre à mon Rupert, qui n'a de cesse de vanter sa mère scientifique.

Merci à Patrick, pour le soutien, pour les travaux dans la maison, pour son rôle de père qui lui va à merveille et pour les nombreux cafés, la science n'avancerait pas si vite sans café.

Merci à tous ceux qui sont trop nombreux pour nommer explicitement mais qui ont une place dans mon cœur, un merci tout particulier pour tous les gens qui ont partagé ou subi cette thèse.

Un merci thématique à toutes les personnes qui suivent : merci à Julie pour l'eau chaude, merci à Kate pour l'eau froide, merci à Patto et Julie pour les breuvages la plupart du temps froids, chauds et quelques fois ambré et merci à Véro pour les breuvages partagés, les breuvages colorés et les breuvages avec les enfants!

Un merci spécial aux Marchand pour le soutien toujours si gentil et les quand est-ce que tu finis, t'es rendue où, ton article est fini?

Cette thèse est écrite en mémoire de Michel, qui nous a quitté trop tôt...

## Table des matières

Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des Figures .....	viii
Liste des Tableaux .....	xi
Liste des Symboles .....	xii
SECTION 1 .....	1
Introduction.....	2
Chapitre 1- L'hydrogène, revue de littérature et contexte .....	6
1.1 Hydrogène : vecteur énergétique .....	6
1.1.1 Le stockage de l'hydrogène .....	9
1.1.2 Les hydrures métalliques interstitiels.....	12
1.1.3 Processus d'activation .....	16
1.1.4 Thermodynamique .....	19
1.2 Le composé titane-fer.....	23
Chapitre 2- Méthodes expérimentales .....	29
2.1 Synthèse des matériaux .....	29
2.2 Caractérisation des matériaux .....	35
2.2.1 Étude des capacités de sorption d'hydrogène ainsi que leur comportement thermodynamique .....	35
2.2.2 Diffraction de rayons X.....	39
2.2.3 Microscopie électronique .....	42
Chapitre 3- Étude de l'utilisation du zirconium sur les capacités d'activation du titane-fer .....	46
3.1 Introduction et contexte .....	46
3.2 Résultats et Discussions .....	48
3.2.1 Microscopie .....	48

3.2.2	Structure cristalline .....	53
3.2.3	Activation (première hydrogénation) .....	55
3.3	Conclusion .....	57
Chapitre 4- Étude de l'utilisation de l'yttrium sur les capacités d'activation du titane-fer .....		58
4.1	Introduction et contexte .....	58
4.2	Résultats et Discussions .....	59
4.2.1	Étude de la microscopie .....	59
4.2.2	Première hydrogénation (activation) .....	65
4.2.3	Désorption des composés .....	66
4.2.4	Diagramme de Pression-Composition-Isotherme .....	67
4.2.5	Structure cristalline .....	68
4.3	Conclusion .....	71
Chapitre 5- Étude de l'utilisation de l'yttrium via la substitution du fer, du titane ou des deux composés à la fois sur les capacités d'activation du titane-fer .....		72
5.1	Introduction et contexte .....	72
5.2	Résultats et Discussions .....	74
5.2.1	Microstructure .....	74
5.2.2	Première hydrogénation (activation) .....	79
5.2.3	Diagramme de Pression-Composition-Isotherme .....	80
5.2.4	Structure cristalline .....	81
5.3	Conclusion .....	83
Chapitre 6-Conclusion et perspectives.....		84
SECTION 2 .....		88
Article 1 .....		90
Article 2.....		96
Article 3.....		106
REFERENCES .....		118



## Liste des Figures

Figure 1.1 : Les différentes sources de production d'hydrogène (énergie renouvelable et énergie non-renouvelable) et utilisations de l'hydrogène à travers trois sphères : le transport, les bâtiments et l'industrie .....	7
Figure 1.2 : Le cycle de l'hydrogène (électrolyse de l'eau, stockage dans hydrure et utilisation de l'énergie grâce à une pile à combustible).....	8
Figure 1.3 : Systèmes de stockage d'hydrogène .....	9
Figure 1.4 : Tableau périodique mettant en évidence les enthalpies de formation des hydrures métalliques .....	13
Figure 1.5 : Mécanisme d'absorption d'hydrogène, réaction d'une molécule de H <sub>2</sub> avec un métal .....	17
Figure 1.6 : Représentation schématique des courbes de l'énergie potentielle nécessaire à l'hydrogène moléculaire et atomique pour la formation d'un hydrure .....	19
Figure 1.7 : Schématisation représentant les trois régions d'absorption pour un hydrure .....	20
Figure 1.8 : Isotherme de pression composition, représentant les trois régions d'absorption pour un hydrure .....	20
Figure 1.9 : Représentation schématique du diagramme des isothermes de pression composition (PCI) à différentes températures et graphique de van't Hoff associé. Les atomes en rouges représentent l'hydrogène et les atomes en gris représentent l'hydrure hôte. L'image de gauche représente la fin de la phase $\alpha$ et l'image de droite représente la phase $\beta$ .....	21
Figure 1.10 : Représentation des diagrammes de van't Hoff des principaux hydrures .....	22
Figure 1.11 : Schéma représentant une hystérèse de pression-composition-température d'un hydrure quelconque, la pression est exprimée en Ln P et la capacité en H/M .....	23
Figure 1.12 : Représentation de l'alliage titane-fer, cet alliage est de type cubique. Sur cette image les atomes de titanes sont en bleu et ceux de fer en brun.....	24
Figure 1.13 : Représentation de l'hydrure formée avec le titane-fer (TiFeH <sub>1.87</sub> ). Dans cette représentation, les atomes d'hydrogène sont représentés en rose, les atomes de titane en bleu et ceux de fer, en brun....	24
Figure 2.1 : Photographie du four à arc et soudeuse.....	30
Figure 2.2 : Photographie du creuset de cuivre, celui-ci étant utilisé pour mettre les matériaux à synthétiser .....	30
Figure 2.3 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti.....	33
Figure 2.4 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti.....	33
Figure 2.5 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe, Ti et Y .....	34
Figure 2.6 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe, Ti et Zr .....	35
Figure 2.7 : Interface du logiciel contrôlant l'appareil de titration d'hydrogène de type PCT- Pression-Composition-Température .....	37
Figure 2.8 : Appareil de titration de type cycleur et le porte-échantillon prêt à l'analyse .....	37

Figure 2.9 : Schéma illustrant un échantillon bombardé par des rayons X, sont représentés sur cette image les faisceaux incidents ( $k$ ) et réfractés ( $k'$ ) ainsi que les plans interréticulaires ( $d$ ) de l'échantillon analysé .....	40
Figure 2.10 : Diffractomètre Bruker D8 Focus de configuration Bragg-Brentano .....	40
Figure 2.11 : Schématisation de la configuration Bragg-Brentano $\theta$ - $2\theta$ .....	41
Figure 2.12 : Échantillon prêt pour l'analyse .....	41
Figure 2.13 : Différents processus d'interaction électron-matière en fonction de différentes techniques .....	43
Figure 2.14 : Coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique des éléments étudiés .....	43
Figure 2.15 : Interaction électron incident- échantillon sondé .....	45
Figure 2.16 : Porte-échantillon prêt pour l'analyse microscopique .....	45
Figure 3.1 : Micrographies rétrodiffusées (Backscattered) de l'alliage tel que synthétisé de Ti-Fe + x % Zr (x = 4 , 8 , 12 et 16).....	48
Figure 3.2 : Micrographies de rayonnement rétrodiffusé de TiFe + 4 % pds. Zr et la cartographie EDX correspondante .....	50
Figure 3.3 : Micrographies de rayonnement rétrodiffusées de TiFe + x % pds. Zr pour X = 4, 8, 12 et 16 .....	51
Figure 3.4 : Patrons de diffraction des rayons X des alliages TiFe + x % en poids Zr pour x = 4, 8, 12 et 16.....	54
Figure 3.5 : Première cinétique d'hydrogénation à température ambiante (25 °C et à une pression de 2500 kPa d'hydrogène des alliages TiFe + x % en poids de Zr pour x = 4, 8, 12 et 16 .....	55
Figure 4.1 : Micrographies rétrodiffusées (Backscattered) de l'alliage tel que synthétisé de Ti-Fe + x % Y (x=4, 6 et 8) .....	59
Figure 4.2 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + 4 % Y ainsi que l'EDX correspondant .....	61
Figure 4.3 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + 6 % Y ainsi que l'EDX correspondant .....	62
Figure 4.4 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + 8 % Y ainsi que l'EDX correspondant .....	64
Figure 4.5 : Première cinétique d'hydrogénation à température ambiante (25 °C et à une pression de 2500 kPa d'hydrogène des alliages TiFe + x% en poids de Y pour x = 4, 6 et 8 .....	65
Figure 4.6 : Première désorption des alliages de TiFe+ x %pds Y (où x=4,6 et 8) à 25°C et sous 100 kPa .....	66
Figure 4.7 : Courbes PCI pour les alliages TiFe+ x % Y (où x= 4, 6 et 8) à 25 °C et à des pressions allant de 10 à 2000 kPa .....	67
Figure 4.8 : Patrons de diffraction des rayons X des alliages TiFe + x % en poids Y pour x = 4, 6 et 8.	68

Figure 5.1 : Micrographies rétrodiffusées (Backscattered) des différentes configurations, tel que synthétisé, de Ti-Fe substitué avec l'yttrium .....	74
Figure 5.2 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ ainsi que l'EDX correspondant .....	75
Figure 5.3 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ainsi que l'EDX correspondant .....	76
Figure 5.4 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de $TiFeY_{0.05}$ ainsi que l'EDX correspondant .....	78
Figure 5.5 : Première cinétique d'hydrogénation à température ambiante (25 °C et à une pression de 2500 kPa d'hydrogène des alliages $TiFeY_{0.05}$ , $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ et $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ .....	79
Figure 5.6 : Courbes PCI pour les alliages $TiFeY_{0.05}$ , $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ et $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ à 25 °C et à des pressions allant de 10 à 2000 kPa .....	80
Figure 5.7 : Patrons de diffraction des rayons X des alliages $TiFeY_{0.05}$ , $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ et $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ .....	81

## Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Différents types d'alliages, leur capacité théorique, leurs pression et températures d'opération .....	15
Tableau 2.1 : Matériaux utilisés lors des fusions, leur pureté, leur description ainsi que le manufacturier .....	31
Tableau 2.2 : Pourcentages atomiques relatifs aux différentes compositions de FeTi+x % Zr (x=4,8,12 et 16) .....	31
Tableau 2.3 : Pourcentages atomiques relatifs aux différentes compositions de FeTi+4, 6 et 8 % Y, et FeTiY0.05, Fe0.95TiY0.05, FeTi0.95Y0.05 .....	32
Tableau 3.1 : Abondance atomique nominale et mesurée par EDX du TiFe + x wt. % Zr (x = 4, 8, 12, 16). Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.%. .....	49
Tableau 3.2 : Abondance atomique mesurée des phases grises et brillantes dans un alliage TiFe + 4 % en poids de Zr. Toutes les valeurs sont dans at. %. L'erreur sur chaque valeur est ± 1at. % .....	50
Tableau 3.3 : Abondance atomique mesurée de la phase grise dans l'alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Toutes les valeurs sont en pourcentages atomiques (% at.). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	52
Tableau 3.4 : Abondance atomique mesurée de la phase gris clair en alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Toutes les valeurs sont en pourcentages atomiques (% at.). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	52
Tableau 3.5 : Abondance atomique mesurée de la phase brillante dans un alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Toutes les valeurs sont en pourcentages atomiques (% at.). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	53
Tableau 3.6 : Paramètres de maille et taille des cristallites de la phase de TiFe dans l'alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont indiquées entre parenthèses.....	54
Tableau 4.1 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + x wt. %Y (x= 4, 6 et 8). Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	60
Tableau 4.2 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + 4 wt. % Y. Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	62
Tableau 4.3 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + 6 wt. % Y. Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	63
Tableau 4.4 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + 8 wt. % Y. Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	64
Tableau 4.5 : Abondance des phases, en% en poids, déterminée par l'affinement de Rietveld des phases présentes dans les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + x % en poids de Y (x = 4, 6 et 8). Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont entre parenthèses.....	69

Tableau 4.6 : Paramètres de maille et taille des cristallites de la phase de TiFe dans l'alliage TiFe + x % pds. Y (x = 4, 6 et 8). Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont indiquées entre parenthèses .....	70
Tableau 5.1 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> , Ti <sub>0.95</sub> FeY <sub>0.05</sub> and TiFeY <sub>0.05</sub> . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	77
Tableau 5.2 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	76
Tableau 5.3 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	77
Tableau 5.4 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFeY <sub>0.05</sub> . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est ± 1at.% .....	78
Tableau 5.5 : Abondance des phases, en% en poids, déterminée par l'affinement de Rietveld des phases présentes dans les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage tel que synthétisé de TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> , Ti <sub>0.95</sub> FeY <sub>0.05</sub> et TiFeY <sub>0.05</sub> . Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont entre parenthèses .....	82
Tableau 5.6 : Paramètres de maille et taille des cristallites de la phase de TiFe dans les alliages TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> , Ti <sub>0.95</sub> FeY <sub>0.05</sub> et TiFeY <sub>0.05</sub> . Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont indiquées entre parenthèses.....	82

### Liste des symboles

<b>Å</b>	angstrom, Unité de mesure correspondant à 10 <sup>-10</sup> m.
<b>bar</b>	bar, Unité de pression (10 <sup>5</sup> Pa)
<b>°C</b>	degré Celsius, Unité de température de l'échelle Celsius
<b>DOE</b>	<i>Department of Energy</i> , États-Unis (responsable de la politique énergétique et de la sûreté nucléaire)
<b>EVA</b>	progiciel relatif à l'analyse de patron de diffraction X- Identification de phases et analyse de phases quantitative
<b>Fe</b>	fer, élément #26, masse atomique 55.845g/mol
<b>hkl</b>	indices de Miller, désignant les plans dans un cristal
<b>J</b>	joule, Unité du SI (système international d'unités) pour quantifier l'énergie, le travail et la quantité de chaleur (unités : $J = W \cdot s = N \cdot m$ )
<b>K</b>	kelvin, Unité du SI de température $T_K = T_C + 273.15$
<b>kg</b>	kilogramme, Unité de masse (10 <sup>3</sup> g)
<b>km</b>	kilomètre, Unité de longueur (10 <sup>3</sup> m)

**kPa** kilopascal, Unité de pression ( $10^3$  Pa)

**L** litre, Unité du SI de volume ( $10^{-3}m^3$ )

**MJ/kg** pouvoir calorifique d'une matière combustible (enthalpie/masse)

**MOF** *Metal organic framework* (français : complexes organo-métalliques)

**mol** mole, Unité du SI ( $6.022 \times 10^{23}$  atomes) de quantité de matière

**MPa** mégapascal ( $10^6$ Pa)

**Pa** pascal, Unité du SI de contrainte et de pression (unités :  $N/m^2 = kg/m \cdot s^2$ )

**PCI** *Pressure-composition isotherm* (français : isotherme de pression composition)

**PDF** *Powder diffraction file* (fichier de diffraction de poudre) XRD

**u.a** Unité arbitraire (anglais : *arbitrary unit(a.u)*)

**Ti** titane élément #22, masse atomique 47.867g/mol

**TMs** *Transition Metal systems* (français : métaux de transition)

**XRD** *X-ray diffraction* (français : diffractométrie de rayons X →DRX)

**Y** yttrium, élément #39, masse atomique 88.906g/mol

**Zr** zirconium, élément #40, masse atomique 91.224g/mol

**% pds.** Pourcentage massique

## SECTION 1

## INTRODUCTION

Dans un contexte où la réduction des émissions de gaz à effet de serre est devenue une nécessité et dans une situation où notre utilisation de l'énergie doit être repensée, plusieurs alternatives existent pour répondre à nos besoins en énergie. Si l'on regarde le domaine des transports, l'utilisation des batteries est un incontournable. Cependant, elle apporte également son lot d'inconvénients et le recyclage de celles-ci est un sujet complexe. Une alternative aux batteries est l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique, via les piles à combustibles. Son utilisation n'est toutefois pas si simple et les recherches montrent que dans le domaine du transport, cette technologie doit être couplée avec l'utilisation de batteries. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique constitue une alternative de choix en ce qui a trait à l'utilisation d'énergie de remplacement aux combustibles fossiles comme source d'énergie principale. L'hydrogène, lorsque généré à partir de l'eau et l'énergie solaire (électrolyse de l'eau), nous permet d'avoir un cycle énergétique, en regard avec les émissions produites, totalement vert. Cette nouvelle façon d'utiliser l'énergie deviendra sous peu un incontournable pour arriver à réduire les émissions de gaz à effet de serre.

L'hydrogène peut être stocké de plusieurs façons et nous en ferons l'explication détaillée dans la mise en contexte de cette thèse. L'utilisation du stockage sous forme d'hydruure métallique comporte des avantages indéniables tels que : sa sécurité, son efficacité et son coût peu élevé. Cette forme de stockage est intéressante puisque sa capacité de stockage volumique est supérieure au stockage sous pression ou au stockage liquide. En dépit de leur capacité gravimétrique peu enviable, les hydrures métalliques sont toutefois considérés pour des applications où le volume et la pression de stockage sont des éléments limitatifs.

L'utilisation de l'alliage titane-fer pour le stockage de l'hydrogène constitue une solution de choix, en dépit de sa capacité de stockage faible (1,87 % poids, théorique). Il est utilisé dans des applications commerciales puisque son absorption et sa désorption peuvent se faire à température ambiante. Cet aspect thermodynamique diminue grandement les coûts d'utilisation de l'alliage, comparativement à un alliage qui doit être chauffé. Le coût énergétique de ce chauffage freine souvent la commercialisation de tels hydrures et en complexifie l'utilisation. Un exemple d'hydruure intéressant, mais énergivore est l'hydruure de magnésium. Son utilisation potentielle sera décrite plus loin dans cette thèse.



L'utilisation commerciale du fer-titane est justifiée par le coût faible des matériaux le constituant. La première hydrogénation, activation, vient augmenter considérablement le coût de production de l'alliage. Ainsi, cette étape de production de l'alliage est longue et coûteuse et pour cause, pour franchir cette étape qui permettra d'utiliser l'alliage à température pièce, on doit soumettre l'alliage à une forte pression d'hydrogène et à une grande température. Cette étape engendre une grande dépense énergétique augmentant par le fait même le coût de production de l'alliage.

Depuis longtemps, les chercheurs tentent de trouver une solution à ce problème. L'objectif de cette thèse sera donc d'éliminer cette étape d'activation, en synthétisant de nouveaux alliages prêts à l'emploi, tout en préservant un coût raisonnable et en conservant une capacité de stockage qui est similaire à la capacité théorique de l'alliage. Les recherches effectuées dans le cadre de cette thèse porteront donc sur l'ajout de dopants afin d'éliminer l'étape d'activation des composés.

Pour connaître l'effet du dopant sur l'alliage, diverses mesures de caractérisations ont été utilisées. La diffraction de rayons X nous a permis de sonder la structure cristalline de nos échantillons. La microstructure a été observée avec la microscopie électronique. Finalement, la capacité d'hydrogène et la thermodynamique de l'alliage ont été mesurées avec les appareils de titration d'hydrogène de type Sievert. Ces mesures ont permis de connaître le comportement de l'alliage et sa capacité d'absorption.

Cette thèse est divisée en deux sections. La première section est constituée de six chapitres. Le premier chapitre expose les différents concepts quant à la sorption d'hydrogène et présente une revue de littérature traitant de l'alliage titane-fer depuis les premiers travaux jusqu'à aujourd'hui. L'hydrogène est étudié depuis très longtemps et son stockage dans des hydrures métalliques est utilisé et étudié depuis plus de quatre décennies. Il est donc important de comprendre ce qui a été fait afin d'améliorer les systèmes et rendre plus accessible à l'industrie cette technique de stockage.

Le second chapitre explique les techniques de synthèse utilisées durant cette thèse ainsi que les techniques de caractérisation des matériaux mises en œuvre. À la suite des études antérieures, la technique de synthèse privilégiée est celle de la fusion simple. Celle-ci a l'avantage indéniable d'être beaucoup plus simple et plus facilement industrialisable. Cette technique de synthèse des matériaux sera explicitée en détail dans ce chapitre. Les méthodes de caractérisation seront également explicitées : les techniques utilisées pour l'activation ou encore l'absorption ainsi que l'appareil utilisé seront décrits. Afin de connaître la nature

exacte des matériaux synthétisés, nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage et à la diffraction de rayons X.

Le troisième chapitre expose les résultats présentés dans l'article : *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage*; publié dans la revue avec comité de révision : *Journal of Physics D: Applied Physics*. Cette partie de travail relate l'effet de l'ajout du zirconium dans le processus d'activation de l'alliage titane-fer. Ce travail a permis de voir l'effet de 4, 8, 12 et 16 % poids de zirconium afin de vérifier si l'activation était plus rapide et si la quantité d'hydrogène stockée changeait. Ce travail a été effectué à la suite des résultats prometteurs, lors des travaux effectués dans le cadre de nos études antérieures. Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus quant à l'activation des composés, mais également à sa caractérisation quant à sa microstructure et à sa structure cristalline.

Le quatrième chapitre expose les résultats présentés dans l'article : *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage doped with Yttrium*; publié dans la revue avec comité de révision : *metals*. Cette partie de travail relate l'effet de l'ajout de l'yttrium, une première quant à l'utilisation de ce matériel comme additif pour le stockage de l'hydrogène, dans le processus d'activation de l'alliage titane-fer. Ce travail a permis de voir l'effet de 4, 6 et 8 % poids d'yttrium afin de vérifier si l'activation était plus rapide et si la quantité d'hydrogène stockée changeait. Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus quant à l'activation des composés, mais également à sa caractérisation quant à sa microstructure et à sa structure cristalline.

Le cinquième chapitre expose les résultats présentés dans l'article : *Microstructure and first hydrogenation properties of  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  and  $TiFeY_{0.05}$  alloys* et soumis pour publication à la revue : *Journal of materials research*. Cette partie de travail relate l'effet de la substitution de l'yttrium sur le fer et le titane quant au processus d'activation de l'alliage titane-fer. Cette technique a déjà été effectuée avec le zirconium, mais c'est la première fois que l'yttrium est utilisé comme matériel de substitution pour le stockage d'hydrogène. Ce travail a permis de vérifier si l'activation était plus rapide et si la quantité d'hydrogène stockée changeait. Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus quant à l'activation des composés, mais également à sa caractérisation quant à sa microstructure et à sa structure cristalline.

Le chapitre six expose les conclusions de cette étude et donne une perspective des travaux à effectuer dans le futur. L'étude présentée ici est le fruit de trois années de travail, mais le sujet ayant été étudié depuis

plusieurs décennies, il est évident que les résultats présentés dans cette thèse ne sont que le début d'une étude plus approfondie qui devra être faite quant à l'utilisation de l'yttrium dans le stockage de l'hydrogène. De fait, certaines expériences devront être faites afin de compléter l'étude présentée dans cette thèse. Certaines diffractions, autant de type synchrotron que neutronique, seront primordiales pour comprendre le mécanisme d'hydrogénation de l'alliage. L'optimisation de l'alliage quant à la substitution de l'yttrium sur le fer, le titane ou encore les deux pourra également être effectuée pour avoir une meilleure compréhension de ces mécanismes d'absorption d'hydrogène.

Finalement, la section deux regroupe les articles publiés et soumis au cours de cette thèse. Un résumé et une mise en contexte de chacun des articles seront présentés en introduction de chaque article et les articles seront présentés selon le format original de leur publication dans les journaux respectifs.

## Chapitre 1 L'hydrogène, revue de littérature et contexte

### 1.1 Hydrogène : vecteur énergétique

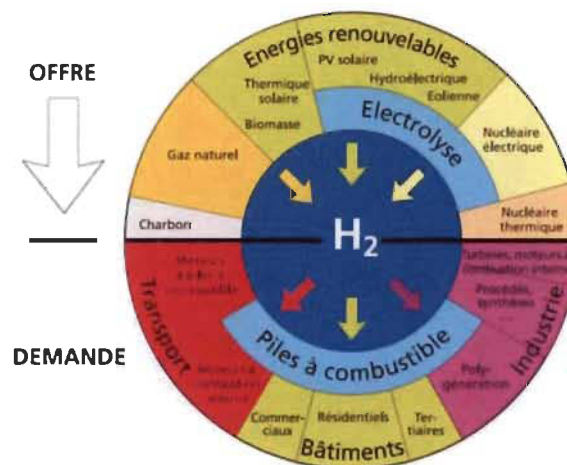
Le monde voit sans cesse une hausse rapide des besoins en énergie. En effet, la consommation d'énergie mondiale a augmenté de 105 % entre 1973 à 2016 [1]. Malheureusement, cette consommation effrénée d'énergie est responsable d'un réchauffement climatique qui bouleverse l'équilibre de la planète à une vitesse jamais observée. La corrélation entre l'utilisation de combustible fossile et les réchauffements climatiques est maintenant une évidence. Les demandes en énergies sont comblées à l'heure actuelle à environ 80 % avec la production mondiale de combustibles fossiles. Dans un contexte où les demandes en énergies ne cessent d'augmenter, l'utilisation d'énergie verte est devenue incontournable et indispensable pour la survie de la planète.

Ces énergies vertes proviennent principalement des formes suivantes : solaire, éolienne, géothermique et marémotrice. L'inconvénient de ces énergies est qu'elles sont intermittentes et leur production est souvent déphasée par rapport aux besoins réels en énergie. Ainsi, l'utilisation des énergies vertes doit être soutenue par un système de stockage d'énergie. De tels systèmes peuvent prendre la forme de stockage chimique, cinétique ou encore en utilisant un vecteur énergétique. Pour le stockage chimique, on utilisera entre autres les batteries, les biomasses telles que l'éthanol et les autres combustibles liquides ; pour le stockage cinétique, on utilisera un système de volant d'inertie (en anglais, on parle de *flywheel*); finalement, pour le stockage en utilisant un vecteur énergétique, on parlera de l'hydrogène comme choix par excellence. L'hydrogène constitue un choix viable pour pallier l'utilisation des combustibles fossiles. Il peut être produit par électrolyse de l'eau et il est une bonne source d'énergie, malgré les pertes en efficacité au cours du cycle. L'électrolyse de l'eau, lorsqu'effectuée grâce à l'hydroélectricité, peut permettre de stocker l'énergie lorsque la production dépasse la demande (exemple: lorsqu'il y a trop d'eau dans les barrages).

Le « *Department of Energy* » (DOE), département de l'énergie du gouvernement des États-Unis, s'intéresse aux politiques en matière d'énergie. Cet organisme met en place des cibles à atteindre afin que l'hydrogène soit une alternative intéressante pour l'industrie. Le programme « *Hydrogen and Fuel Cells Program* » (Hydrogène et piles à combustible) a pour mission de réduire l'utilisation du pétrole, les émissions de gaz à effet de serre et la pollution atmosphérique, et de contribuer à une infrastructure

énergétique plus diversifiée et plus efficace en permettant la commercialisation à grande échelle de ces technologies. Les principaux objectifs du programme sont de faire progresser ces technologies, grâce à des efforts de recherche, de développement et de validation, pour être compétitif par rapport aux technologies actuelles en termes de coûts et de performances et pour réduire les obstacles institutionnels et commerciaux à leur commercialisation [2]. Ces cibles sont établies par le gouvernement américain et permettent de réguler l'utilisation de l'hydrogène, pour que celle-ci demeure compétitive en regard à notre utilisation actuelle des combustibles fossiles. Cet organisme a pour but d'établir le bilan de chaque technologie afin que les habitudes des Américains ne soient pas chamboulées. C'est cette prémisse qui est à la base de la cible établie depuis plusieurs années, soit de 500 km d'autonomie pour un véhicule ayant l'hydrogène comme principale source énergétique.

La demande en hydrogène, de nos jours, est comblée à 90 % par l'utilisation du reformage du méthane et cela constitue un déplacement des émissions de gaz à effet de serre. Toutefois, il existe plusieurs façons de produire de l'hydrogène et la plupart d'entre elles sont vertes. La Figure 1.1 montre les différentes façons pour produire de l'hydrogène et les utilisations de ce vecteur énergétique.

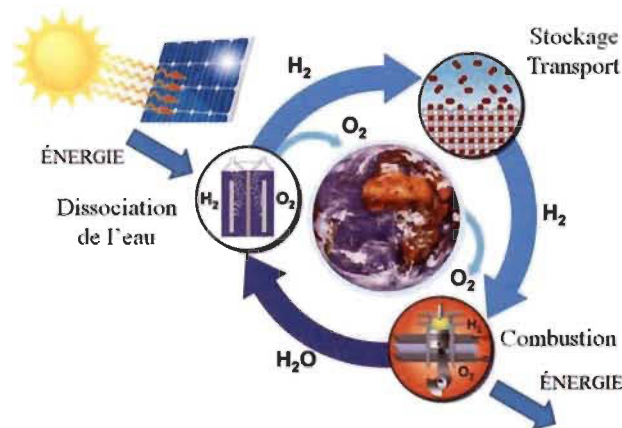


**Figure 1.1 : Les différentes sources de production d'hydrogène (énergie renouvelable et énergie non-renouvelable) et utilisations de l'hydrogène à travers trois sphères : le transport, les bâtiments et l'industrie [3].**

La Figure 1.1 nous montre qu'il est possible de produire de façon renouvelable l'hydrogène pour combler nos besoins en énergie. Ces besoins en énergie peuvent être comblés en utilisant la technologie des piles

à combustible, tant pour le secteur du transport, des bâtiments ou encore de l'industrie. Rappelons que le domaine des transports est responsable à lui seul de 26 % de nos émissions de gaz à effet de serre au Canada [4]. Cette réalité pourrait être aisément changée avec l'utilisation de l'hydrogène dans les transports lourds (camionnage et autobus/autocar).

Dans un monde idéal, l'hydrogène serait produit par électrolyse de l'eau et l'électricité nécessaire viendrait de l'énergie solaire. La Figure 1.2 montre le cycle de l'hydrogène utilisant l'énergie solaire pour faire l'électrolyse de l'eau (dissociation de l'eau). L'électrolyse est effectuée en utilisant l'énergie solaire, cette façon de faire aura une efficacité de 25 %. Une autre façon de faire l'électrolyse de l'eau serait d'utiliser l'hydroélectricité, cette façon de faire permettant d'avoir une efficacité entre 54 et 70 %. L'hydrogène ainsi produit est stocké sous forme d'hydrure et l'oxygène est relâché dans l'atmosphère. Le stockage de l'hydrogène peut avoir une efficacité variant entre 78 et 100 %, dépendamment de l'hydrure utilisé [5]. Ceci signifie que lorsque l'hydrogène doit être utilisé pour produire de l'énergie, seulement cette partie est disponible. Le pourcentage manquant reste trappé à l'intérieur de l'hydrure et contribue à la non-réversibilité du processus [6]. Lorsqu'il y aurait un besoin énergétique, l'hydrogène stocké serait utilisé en se combinant avec l'oxygène de l'atmosphère. Ceux-ci produiront de l'électricité et de l'eau grâce à une pile à combustible. Ce cycle, bien qu'imparfait, permet de produire de l'hydrogène sans avoir recours aux combustibles fossiles. Il est bien entendu que dans une situation comme le Québec, où l'hydroélectricité est une ressource non négligeable et renouvelable, il est plus efficace d'utiliser les surplus d'électricité lorsque cela est possible pour produire de l'hydrogène et stocker celui-ci jusqu'à ce que le besoin en énergie se fasse sentir.



**Figure 1.2 : Le cycle de l'hydrogène (électrolyse de l'eau, stockage dans hydrure et utilisation de l'énergie grâce à une pile à combustible) [7].**

L'hydrogène est un vecteur énergétique intéressant du point de vue de son efficacité de capacité de stockage d'énergie chimique. Bien qu'avec une faible densité (11 m<sup>3</sup>/kg, à pression atmosphérique), sa capacité de stockage d'énergie chimique par kg est de 142 MJ [8, 9]. Ainsi, l'utilisation de l'hydrogène pour une application mobile telle que le transport ne nécessitera que très peu d'hydrogène pour avoir une autonomie intéressante.

Tel que mentionné ci-haut, le volume occupé par l'hydrogène à pression atmosphérique constitue un obstacle de taille quant à sa possibilité de stockage. Pour des applications où le volume est un facteur important, l'hydrogène sous forme gazeuse n'est pas une solution optimale. Les différentes options quant au stockage de l'hydrogène seront élaborées dans la section suivante.

### 1.1.1 Le stockage de l'hydrogène

Lorsque l'utilisation de l'hydrogène nécessite un stockage en regard à son utilisation, il y a plusieurs mécanismes qui peuvent être utilisés. Nous vous présenterons dans cette section les différentes façons de stocker l'hydrogène. La Figure 1.3 permet de présenter les formes de stockage les plus utilisées à ce jour. Le DOE a mis en place des critères afin d'avoir un stockage qui serait applicable aux véhicules. Ces critères prennent en compte la rentabilité du stockage. Ainsi, on considèrera : les densités gravimétriques et volumiques et la réversibilité des charges et décharges. À ce jour, cinq techniques principales répondent de façon effective à ces critères : la compression, la liquéfaction, la physisorption, les hydrures métalliques et les hydrures complexes. Les paragraphes suivants nous permettent de décrire ces différentes techniques [10].

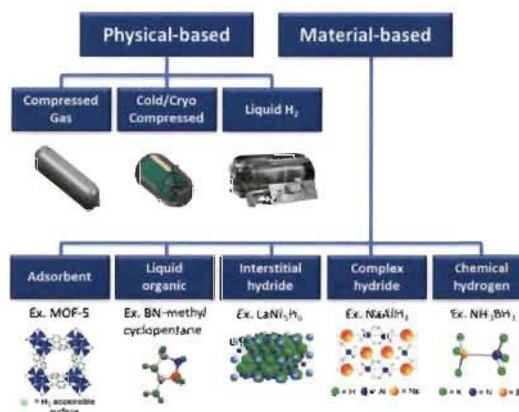


Figure 1.3 : Systèmes de stockage d'hydrogène [11].

## **Compression**

La façon la plus simple et commune de stocker l'hydrogène est sous forme gazeuse à haute pression. La compression est une forme de stockage requérant des réservoirs pouvant résister à de grandes pressions (on utilisera un facteur de sécurité de 2,5 fois la pression de travail). Pour le domaine automobile, la pression de travail est de 700 bars et pour les véhicules lourds (camion, autobus et autocar), elle est plutôt de 350 bars. Pour des considérations de sécurité, ce type de stockage doit tenir compte de l'épaisseur de la paroi du réservoir utilisé. Cette particularité augmente le poids du système mais également son coût [9]. Un avantage indéniable de ce type de stockage est que la température de travail de l'hydrogène est de 25 °C. Pour ce genre de stockage, le poids du réservoir doit être pris en compte quant à la capacité gravimétrique réelle. La capacité réelle de stockage est donc de : 5,2 à 5,5 % selon la pression d'opération du système. Si la pression d'opération est de 700 bars le réservoir doit être renforcé et la capacité gravimétrique de stockage est moindre (5,2 % poids) et elle est davantage élevée lorsque la pression est plus faible : à 350 bar la capacité gravimétrique grimpe à 5,5 % [12].

## **Liquéfaction**

L'hydrogène stocké sous forme liquide, à une température d'opération très faible (~20 K), oblige l'utilisation de contenants cryogéniques. L'abaissement de la température rend celui-ci très volatil et des techniques d'isolation sophistiquées doivent être utilisées pour conserver l'hydrogène à l'état liquide. L'hydrogène liquéfié aura une évaporation assez rapide, puisque celui-ci se retrouve en configuration parahydrogène/orthohydrogène (99,8/0,2) en proportion très loin de la proportion à l'équilibre, à température ambiante. La proportion à l'équilibre étant de 25 % parahydrogène et 75 % orthohydrogène, lors de la conversion par-ortho, la réaction génère de la chaleur et cela évapore l'hydrogène liquide jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. En général, cette évaporation est finalisée en dix jours, ce qui implique que ce genre de stockage doit être utilisé rapidement [13]. Des techniques de conversion de l'hydrogène sont possibles pour éviter ce genre de situation. Ces techniques requièrent l'utilisation de catalyseurs lors de la liquéfaction.



## Physisorption

Une autre option de stockage est la physisorption. Dans cette technique de stockage, l'hydrogène est disponible de façon réversible. Cette forme de stockage a comme particularité que l'hydrogène y est stocké sous forme moléculaire ( $H_2$ ). Ce sont les forces de Van der Waals (interactions électriques faibles entre l'adsorbant (substrat) et l'adsorbat (l'hydrogène)) qui rendent possible l'adhésion de l'hydrogène à la surface adsorbante. Dans cette technique, la géométrie de l'adsorbant devra être prise en compte, puisque celle-ci aura un impact direct sur le mécanisme d'adsorption. Les matériaux utilisés ont une capacité de stockage intéressante, soit de 6,5 % poids. La température est également un élément clé à considérer pour évaluer cette technique. Il est à noter que les températures d'opérations avoisinent la température de l'azote liquide (soit 77 K). Les principaux matériaux utilisés dans ce type de stockage sont : les charbons activés, les nanotubes de carbone et les MOF (*Metal-organic frameworks*). L'adsorption étant endothermique, il doit y avoir un apport calorifique lors de l'extraction de l'hydrogène. Cet apport calorifique peut sembler idéal puisque dans ces conditions de stockage, chauffer veut souvent dire le retour à la température pièce, ce qui demande moins d'énergie que d'autres formes de stockage [14].

## Hydrures métalliques

De nombreux métaux réagissent avec l'hydrogène pour former des hydrures et ceux-ci sont importants dans le domaine du stockage d'énergie. Selon la nature de l'interaction avec le métal, les hydrures ainsi formés seront classés sous quatre grandes catégories : covalent, ionique, complexe ou encore métallique [7, 15]. Ces différentes catégories seront explicitées dans les sections suivantes.

## Hydrures chimiques

Lorsqu'il est question d'hydrure covalent ou ionique, on pourra également les classer sous l'appellation d'hydrures chimiques. Il faut noter que dans chaque cas, l'hydrogène sera lié chimiquement avec le métal hôte; on parle alors de chimisorption. La chimisorption est définie comme un lien fort entre le métal hôte et la substance liée chimiquement. Ce lien peut être fait via un lien covalent ou un lien ionique [16]. Parmi les hydrures chimiques les plus communs, nous retrouvons l'ammoniaque ( $NH_3$ ) ou encore le méthanol

(CH<sub>3</sub>OH). Ces hydrures sont non réversibles, ce qui veut dire que leur utilisation est à usage unique et une technique de régénération doit être prise en considération pour l'utilisation de ces hydrures [17].

### **Les hydrures ioniques**

Ces hydrures sont caractérisés par un lien métal-hydrogène (M-H) de type ionique. En d'autres mots, il y aura échange d'électrons entre le métal et l'hydrogène. L'atome d'hydrogène sera lié à un métal électropositif, habituellement les éléments de la première colonne du tableau périodique (les alcalins). Les hydrures ioniques ainsi formés sont de type binaire : il y a présence de l'alcalin et de l'hydrogène seulement [2, 18]. Ces hydrures ont les caractéristiques suivantes : ils réagissent avec l'hydrogène à haute température, ils sont de types cristallins, leurs chaleurs de formation sont élevées et ils ont des points de fusion élevés [7]. L'hydrogène est libéré en faisant réagir l'hydrure avec l'eau.

### **Les hydrures covalents**

Lors de la formation de ces hydrures, il y a échange d'électron; ce mécanisme s'apparente à celui des acides faibles (l'hydrogène agissant comme un proton). Dans ce type de lien, une pléthore de molécules est présente : les polymères, les oligomères et l'hydrogène chimisorbé à la surface des matériaux. On parle de chimisorption lorsque l'hydrogène est lié chimiquement avec le métal hôte. Dans ce cas, on pourra extraire l'hydrogène en faisant réagir l'hydrure avec l'eau ou encore grâce à un traitement thermique (en chauffant l'hydrure) [9].

#### **1.1.2 Les hydrures métalliques interstitiels**

Dans le cas des hydrures métalliques interstitiels, l'hydrogène va se loger dans les sites interstitiels, ayant pour conséquence une expansion de la maille élémentaire. La quantité d'hydrogène dans la phase hydrure est définie par le nombre de sites interstitiels dans le milieu intermétallique. Deux critères seront alors applicables : la distance entre deux atomes d'hydrogène sur les sites interstitiels doit être d'au moins 2,1 Å et le rayon du plus gros atome sur un site interstitiel, touchant tous les atomes métalliques voisins, est d'au moins 0,37 Å [7]. On définit les sites interstitiels comme étant une variété de sites où les atomes occupent un site normalement inoccupé dans la structure cristalline. Dans les sites interstitiels, deux ou

plusieurs atomes peuvent partager un site de réseau, augmentant ainsi l'énergie totale du système [19]. La Figure 1.4 est une représentation graphique du tableau périodique et des différents hydrures.

Cette catégorie regroupe également les hydrures complexes de métaux légers; les métaux légers contiennent les éléments suivants : le lithium, le magnésium, le bore et l'aluminium. Ces hydrures requièrent un apport important d'énergie lors de leur formation. De fait, le système doit être chauffé lors de l'absorption (100-300 °C). Un avantage indéniable de certains de ces systèmes est que leur réversibilité est complète : la désorption d'hydrogène sera totale et il n'y aura pas d'hydrogène emprisonné dans le système. Un exemple intéressant est l'hydrure  $Mg_2FeH_6$ . Cet hydrure a une capacité volumétrique de 150 g/L, cette capacité correspond au double de la capacité de l'hydrogène sous forme liquide. Cette capacité permettant de rencontrer les cibles établies par le DOE, il est donc intéressant de noter que plusieurs recherches se font dans le domaine des hydrures complexes [9].

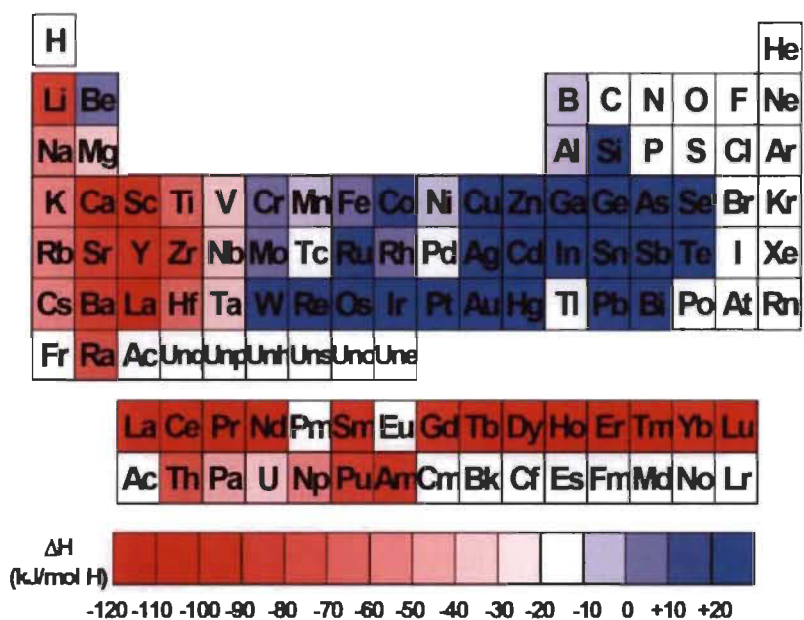


Figure 1.4 : Tableau périodique mettant en évidence les enthalpies de formation des hydrures métalliques [20]

### Les hydrures intermétalliques

Les recherches sur les hydrures intermétalliques se font depuis plusieurs années. Il a été prouvé que de combiner un hydrure fort avec un hydrure faible augmentait les capacités réversibles des systèmes. La

notation utilisée dans ce cas est la suivante : les hydrures forts sont identifiés comme étant les éléments A et les hydrures faibles comme étant les éléments B. Plusieurs compositions d'hydrures ont ainsi été étudiées, telles que les AB, AB<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>B, AB<sub>5</sub>. Le Tableau 1.2 présente les différentes compositions d'hydrures, leur capacité théorique d'absorption, la pression et température d'opération pour la mise en disponibilité de l'hydrogène (désorption). Il apparaît évident que le choix de l'hydrure sera en lien avec la capacité de celui-ci, mais également avec leurs conditions d'opérations pour rendre disponible l'hydrogène.

De façon générale, les hydrures de type AB<sub>5</sub> seront formés, pour le A, par des atomes de la famille des lanthanides (La-Lu) ou les *Mischmetal* (mélanges de terres rares). Ces métaux sont souvent privilégiés puisque moins dispendieux que les lanthanides. Pour le B, ce sera souvent le nickel ou encore des métaux de substitution tels que : cobalt, aluminium, manganèse, fer, cuivre ou encore titane. Les hydrures de types AB<sub>5</sub>, les plus utilisés, sont principalement formés à partir du nickel et du lanthane. Un des exemples les plus répandus pour ce type de système est le LaNi<sub>5</sub>. Les propriétés de ces types d'hydrures ont été publiées pour la première fois par Van Vucht et al. dans les années 1970 [21]. Les composés étudiés ont la particularité d'avoir un comportement d'activation qui est très avantageux pour l'industrie; l'activation de ceux-ci se fait sans avoir recours à des traitements thermiques et à une pression d'hydrogène relativement faible. Ces hydrures sont peu dispendieux à synthétiser, caractéristique intéressante pour l'industrie, et ils ont une très bonne réversibilité, mais avec une faible capacité gravimétrique [22].

Les hydrures du type A<sub>2</sub>B sont des hydrures utilisant les phases intermétalliques du titane, du nickel, du vanadium ou du zirconium. La stœchiométrie de ceux-ci est souvent peu définie, avec pour résultat une classification dans les hydrures intermétalliques de type AB pour plusieurs de ces hydrures. Ces hydrures ont également été développés dans les années 1970 et l'application de ce type d'hydrure était destinée au stockage mobile. L'hydrogène ainsi stocké aurait été utilisé comme carburant pour les moteurs à combustion interne à l'hydrogène [23].

**Tableau 1.1 : Différents types d'alliages, leur capacité théorique, leurs pression et températures d'opération [9, 23]**

Composition	Composés	Alliages	Pourcentage théorique (% massique)	Pression de désorption (kPa)	Température de désorption (°C)
AB <sub>5</sub>	A : La, Ce, Ti, <i>Mischmetal</i>	LaNi <sub>5</sub>	1.5	240	21
	B : Ni, Co, Mn, Al				
A <sub>2</sub> B	A : Mg, Ti	Ti <sub>2</sub> Ni	1.05	--	--
	B : Ni				
AB <sub>2</sub>	A : V, Ti	ZrMn <sub>2</sub> ,	1.8	3	80
	B : Zr, Ni (+Cr, Co, Fe, Mn)	ZrCr <sub>2</sub> ,	1.8	0.3	27
		TiV <sub>0.9</sub> Cr <sub>1.1</sub>	3.2	100	40
AB	A : Zr, Ti	TiFe,	1.87	520	30
	B : Ni, Fe, Cr, V	ZrNi,	--	--	--
		TiV	3.2 à 3.8	--	--

Une autre catégorie d'hydrure regroupe ceux de la configuration de type AB<sub>2</sub>, cette configuration étant répandue dans l'utilisation d'hydrures métalliques pour les batteries. Ce type d'hydrure aura la configuration de type Phase de Laves, cubique à face centrée ou encore hexagonale. Ces hydrures sont principalement formés à partir de titane, zirconium ou encore vanadium pour l'élément A du composé, tel que montré dans le Tableau 1.2. L'élément B du composé sera généralement un métal de transition comme, par exemple, le zirconium, le nickel, le chrome, le manganèse ou encore le fer. L'activation des composés de type AB<sub>2</sub> est ardue, puisqu'ils sont sensibles aux contaminants et aux impuretés [24].

La catégorie des hydrures AB est celle qui sera le plus intensément étudiée dans cette thèse. Cette catégorie d'hydrure regroupe le fer-titane. C'est en 1970 que leur caractère avantageux pour le stockage d'hydrogène fût pour la première fois mise de l'avant, les travaux de Reilly constituant une référence dans le domaine du fer-titane [25]. Les hydrures de type AB sont représentés principalement par le TiFe, le

ZrNi ou encore le TiV. Ces hydrures ont de bonnes propriétés thermodynamiques, une bonne capacité d'absorption d'hydrogène et un coût de production industrialisable. Ces hydrures n'ont pas connu un essor remarquable dans les dernières années, dû à un coût d'activation élevé (ils doivent être chauffés et mis sous grande pression pour être activés) et ils sont sensibles aux impuretés, c'est pourquoi la recherche doit régler ces problèmes afin de faire bénéficier à l'industrie cette méthode de stockage avantageuse [24].

### 1.1.3 Processus d'activation

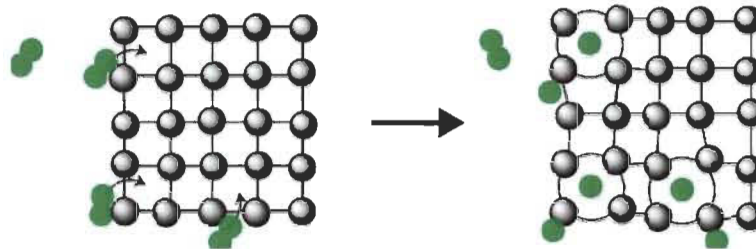
Certains hydrures métalliques doivent être activés avant d'avoir une utilisation commerciale. L'activation des hydrures métalliques se définit comme la première fois que l'hydrogène est absorbé par le matériel. Plusieurs facteurs influencent la facilité à effectuer cette première étape. Les études nous ont démontré que certains changements, même faibles, peuvent avoir un impact sur cette étape cruciale [26]. La préparation de l'échantillon est une étape déterminante quant à sa capacité d'activation. La présence de contaminant est un obstacle majeur pour certains hydrures et cette spécificité devra être prise en compte lors de leur préparation. Lors de l'hydruration, la maille élémentaire de l'alliage subit une forte augmentation causée par l'insertion de l'atome d'hydrogène. Ceci amène une décrépitation (réduction de la taille des particules) qui a pour effet d'améliorer la cinétique d'absorption pour les cycles suivants [8]. L'équation (1.1) est la représentation symbolique de l'hydruration. Cette réaction permet à l'hydrogène (H) de s'insérer dans un métal hôte (M) et ainsi former un hydrure métallique (MH), il est à noter que cette réaction est exothermique, c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur (Q).



Notons que M peut être un élément pur, une solution solide ou un composé intermétallique, celui-ci réagit avec l'hydrogène atomique ( $\frac{x}{2}H_2$ ) (il doit y avoir dissociation de la molécule d'hydrogène). La réaction est facilitée, puisque l'entropie de l'hydrure formé est plus petite que celle des composés séparés, le métal et l'hydrogène. Lorsque l'hydrogène sera libéré (la désorption), le système aura besoin d'un apport

d'énergie puisque la réaction sera endothermique. Il y a donc nécessité d'un apport calorifique pour libérer la totalité de l'hydrogène absorbé [27, 28].

La Figure 1.5, illustre les différentes étapes pour l'absorption de l'hydrogène. La première image représente la mise en contact et l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal hôte. La seconde image représente la dissociation de l'hydrogène précédant l'absorption de l'hydrogène à l'intérieur de la structure du métal et sa diffusion subséquente. Ces images représentent les étapes du mécanisme d'absorption soit : l'adsorption, la dissolution et la diffusion [29].



**Figure 1.5 : Mécanisme d'absorption d'hydrogène, réaction d'une molécule de  $H_2$  avec un métal [30].**

### **Adsorption d'hydrogène sur la surface**

Lorsque l'hydrogène est en présence d'un métal, la molécule subit une force d'attraction faible et qui résulte en un état physisorbé de la molécule d'hydrogène sur le métal. La force d'attraction est celle de Van der Waals et l'état physisorbé est défini comme étant une adsorption réversible s'exerçant entre les atomes superficiels d'un solide et un fluide (dans notre cas l'hydrogène gazeux). Cet état se caractérise également par l'absence de liens chimique entre le métal et l'hydrogène. Le système nécessitera une énergie de l'ordre de 6 kJ/mole d'hydrogène pour effectuer cette étape préalable à l'absorption [31].

## **Dissolution de l'hydrogène dans le métal sous forme H**

La dissolution de l'hydrogène à la surface du métal demandera davantage d'énergie au système que l'adsorption. Cette étape est caractérisée par une barrière énergétique de l'ordre de 20 à 150 kJ par mole d'hydrogène dissout. La réaction de liaison avec le métal est la chimisorption; elle est définie comme étant un phénomène d'absorption avec des interactions chimiques, il y aura mise en commun d'électrons entre les atomes du métal (à la surface de la réaction) et des atomes d'hydrogène [32].

## **Diffusion dans le métal**

À la suite de la dissociation de l'hydrogène à la surface du métal, celui-ci diffusera dans la matrice avec résultat final une solution solide métal-hydrogène. Cette diffusion peut se faire à travers des sites interstitiels, ceux-ci pouvant être tétraédriques ou encore octaédriques.

Pour être effectuée via les sites interstitiels, l'interaction métal-hydrogène doit répondre à deux critères :

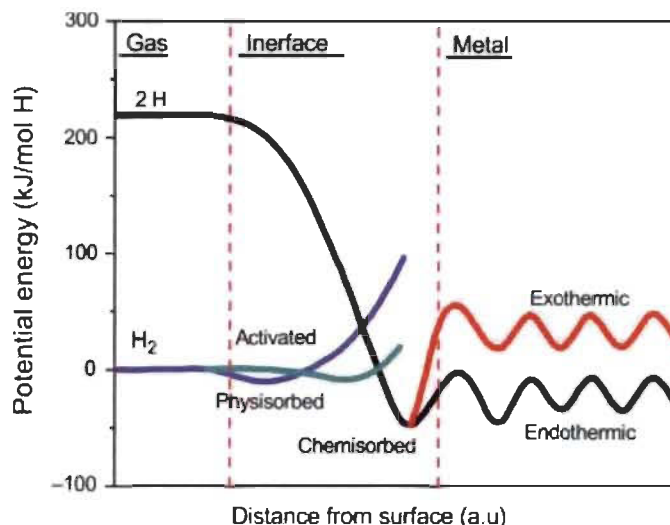
- a) la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène doit être de 2,1 Å (afin de limiter le paramètre électrostatique de répulsion) et;
- b) un paramètre géométrique (stérique) doit être respecté : le site interstitiel doit avoir un volume suffisant pour accueillir l'atome d'hydrogène, soit un rayon plus grand que 0,4 Å.

Le coefficient de diffusion  $D_H$  et la capacité de l'hydrogène de s'insérer dans les sites interstitiels varieront d'un composé à l'autre. La diffusion peut également se faire via les défauts du matériel, tel que les interfaces, les dislocations et les joints de grain ou encore via les sites vacants aussi appelés lacunes [33].

Cette étape sera tributaire de l'énergie des atomes d'hydrogène, cette énergie doit être suffisante pour franchir le seuil d'énergie potentielle afin de passer d'un site à un autre. La finalité de cette étape résultera en une expansion du réseau cristallin de l'ordre de 2 à 3 Å<sup>3</sup> par atome d'hydrogène diffusé. La diffusion obéit à la loi de Fick. Cette loi décrit la diffusion de la matière dans un milieu donné. Elle relie le flux de matière au gradient de concentration.



La Figure 1.6 schématise l'énergie que doit avoir le système pour franchir les trois étapes du mécanisme d'absorption.



**Figure 1.6 : Représentation schématique des courbes de l'énergie potentielle nécessaire à l'hydrogène moléculaire et atomique pour la formation d'un hydrure [27].**

#### 1.1.4 Thermodynamique

La Figure 1.7 est une représentation schématique du mouvement de l'hydrogène dans l'alliage. L'isotherme de pression composition est représentée schématiquement dans la Figure 1.8. Les isothermes de pression représentent la thermodynamique de l'hydrogénation. Ces représentations graphiques mettent en évidence les trois régions de l'absorption thermodynamique. Ces régions sont divisées comme suit : phase  $\alpha$ , transition de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  et la phase  $\beta$ .

La région représentant la phase  $\alpha$  est caractérisée par l'hydrogène en solution solide, en faible concentration au sein de la maille élémentaire de la phase métallique. Il y a deux phases présentes : la phase métallique  $\alpha$  et l'hydrogène gazeux. La concentration de l'hydrogène est faible ( $H/M < 0,1$ ), celui-ci est distribué de manière aléatoire et chaque atome d'hydrogène absorbé occasionnera une augmentation du volume de la maille élémentaire de 2 à 3 Å<sup>3</sup>.

À l'équilibre, dans la région  $\alpha + \beta$ , la concentration d'hydrogène augmente dans le matériau ( $H/M > 0,1$ ). Dans cette région de la courbe, les trois phases sont présentes :  $\alpha$ ,  $\beta$  (phase hydrure) et l'hydrogène gazeux. La phase  $\alpha$  est saturée en hydrogène et les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont en équilibre. Dans cette région du diagramme de phase, il y a nucléation et augmentation de la présence de la phase  $\beta$ , résultant en une diminution de la

phase  $\alpha$  jusqu'à sa disparition. Cette réaction se fait avec une pression d'hydrogène constante car le système n'a qu'un seul degré de liberté. C'est lors de cette phase qu'il y a la plus grande augmentation de la maille au sein du matériau. On parlera d'une augmentation volumique de 20 à 30 %.

Lorsque la dernière phase de l'isotherme de pression et composition est atteinte, la plus grande concentration d'hydrogène dans le matériau est atteinte car seulement la phase  $\beta$  est présente. Par la suite, l'hydrogène entre en solution solide dans la phase hydrure, ce qui amène une faible augmentation de la concentration d'hydrogène même si la pression augmente grandement [34].

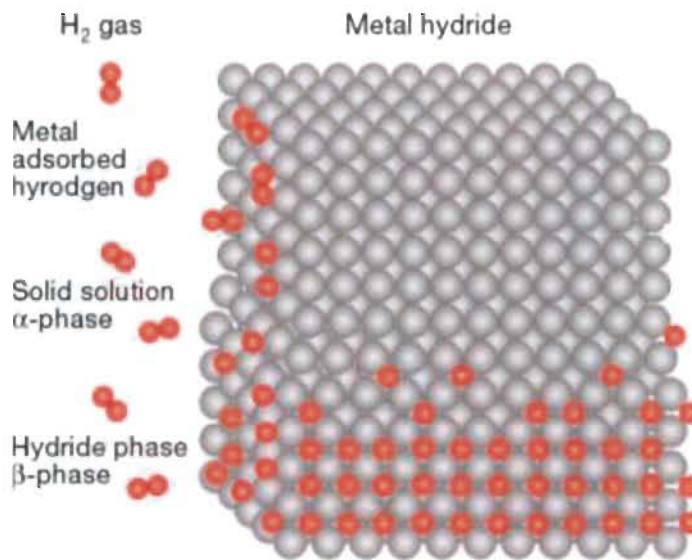


Figure 1.7 : Schématisation représentant les trois régions d'absorption pour un hydrure [30].

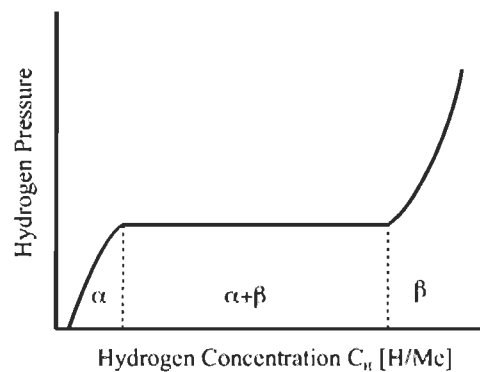
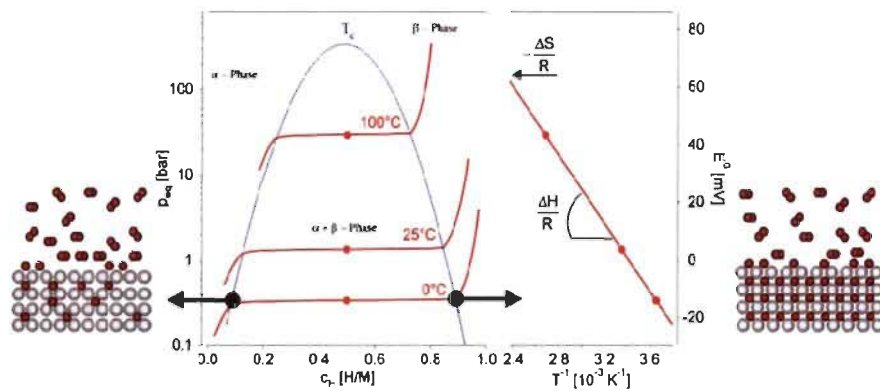


Figure 1.8 : Isotherme de pression composition, représentant les trois régions d'absorption pour un hydrure [27].

Lorsque de nouveaux matériaux sont formés, il est intéressant de connaître l'énergie de formation de l'hydrure. Pour obtenir ces énergies de liaison, des isothermes de pression composition doivent être effectuées à différentes températures. En faisant varier la température, la pression d'équilibre (phase  $\alpha + \beta$ ) varie. Le couplage de ces deux variations est donné par la relation de van't Hoff. Les deux paramètres obtenus de la relation de van't Hoff sont l'enthalpie de formation  $\Delta H$  et l'entropie de la réaction d'hydruration  $\Delta S$ . On définit l'enthalpie de formation comme étant : l'énergie interne du système et l'entropie comme étant : le degré de désorganisation du système. La Figure 1.9 représente trois isothermes de pression-composition effectuées à 0 °C, 25 °C et 100 °C. On obtiendra de ces isothermes un diagramme de van't Hoff, diagramme obtenu en mesurant la pression du système en fonction de la température. De ce diagramme, les valeurs de l'enthalpie et l'entropie pourront être calculées.



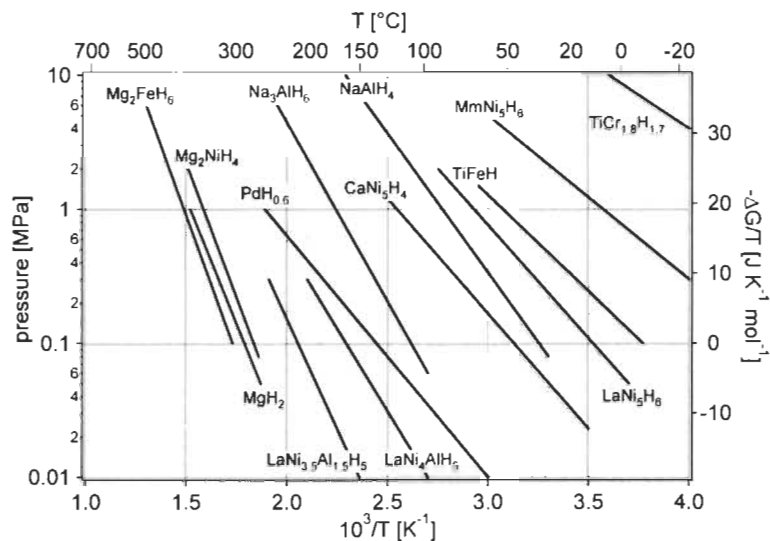
**Figure 1.9 : Représentation schématique du diagramme des isothermes de pression composition (PCI) à différentes températures et graphique de van't Hoff associé. Les atomes en rouges représentent l'hydrogène et les atomes en gris représentent l'hydrure hôte. L'image de gauche représente la fin de la phase  $\alpha$  et l'image de droite représente la phase  $\beta$  [35].**

Le diagramme de van't Hoff est construit en utilisant le logarithme naturel de la pression d'équilibre, à l'axe des y et fonction de  $1000/T$  ( $T$  étant exprimée en Kelvin), à l'axe des x. La droite ainsi obtenue permet de comparer les hydrures entre eux quant à leur stabilité thermique. L'équation (1.2) est appelée équation de van't Hoff, elle permet de calculer l'entropie  $\Delta S$  et l'enthalpie du système  $\Delta H$  [36] :

$$\ln(p) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (1.2)$$

Les termes présents dans l'équation sont définis comme suit :  $\Delta H$  est l'enthalpie de la transition de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ ,  $\Delta S$  est la variation d'entropie,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  est la température à laquelle l'expérience est réalisée et  $\ln(p)$  est le logarithme naturel de la pression d'équilibre.

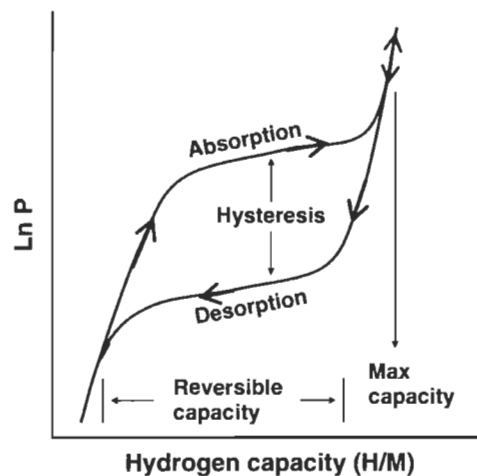
Dans la plupart des systèmes, le changement d'entropie découle d'une perte de l'entropie de l'hydrogène gazeux lorsque celui-ci s'insère dans la maille du métal hôte. Généralement, ce terme est tributaire de l'entropie de l'hydrogène gazeux et dépend faiblement de la nature du métal hôte, on le considère donc comme constant. L'enthalpie est la quantité de chaleur absorbée ou libérée lors de l'hydrogénation. Le diagramme de van't Hoff est présenté à la Figure 1.10, et celui-ci permet de connaître les stabilités de différents hydrures en relation avec la température d'opération.



**Figure 1.10 : Représentation des diagrammes de van't Hoff des principaux hydrures [9].**

Une caractéristique que les isothermes de pression composition permet de comprendre est indiqué par la pente ou l'absence de pente du plateau d'absorption. La présence de pente au niveau du plateau d'absorption indique une composition hétérogène de l'environnement des sites d'insertions de l'hydrogène. En effet, un environnement composé de différents atomes métalliques aura une stabilité différente. Ceci amène alors l'apparition de différentes pressions de plateau correspondant à différentes

stabilités des sites d'insertions et de là, un plateau en pente. La Figure 1.11 représente schématiquement une courbe typique d'absorption/désorption. La réversibilité des hydrures est caractérisée par la largeur du plateau. La capacité de stockage est définie comme étant la quantité totale d'hydrogène qui peut être absorbé par l'échantillon, cette quantité est exprimée en pourcentage poids (% poids.) ou en H/M. Ce pourcentage est calculé en fonction du poids total de l'échantillon c'est-à-dire la masse relative de l'hydrogène absorbé par rapport à la masse totale (masse de l'échantillon et masse de l'hydrogène combinées). Lorsqu'on exprime la capacité en termes de ratio atomique (H/M), on tient compte du total d'atomes d'hydrogène absorbés en fonction de la quantité totale d'atomes métalliques. Cette méthode de calcul de la capacité des hydrures a été la principale méthode au début des recherches sur les hydrures. De nos jours, les articles scientifiques font état du pourcentage poids, cette façon de procéder permettant de comparer les différents types d'alliages, mais permettant également de voir si l'on peut atteindre les exigences du DOE.



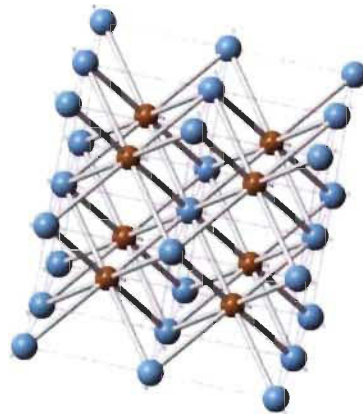
**Figure 1.11 : Schéma représentant une hystérèse de pression-composition-température d'un hydrure quelconque, la pression est exprimée en  $\ln P$  et la capacité en H/M [37].**

## 1.2 Le composé titane-fer

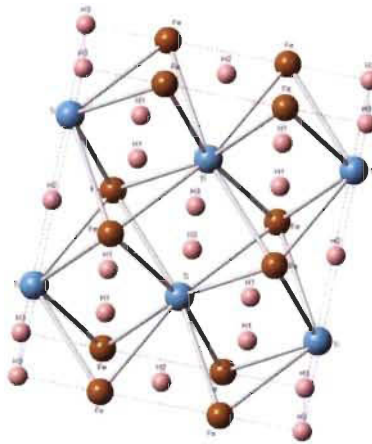
L'objectif de cette thèse est d'améliorer les capacités d'activation de l'alliage titane-fer. Il est donc primordial de faire l'historique de l'origine des recherches sur ce composé. Cette section constitue la revue

de littérature la plus complète à ce jour sur le titane-fer. Le lecteur pourra mieux comprendre les motivations qui nous ont permis de faire les choix de dopants à la fin de cette section.

La capacité théorique de l'alliage titane-fer a été établie comme étant de 1,87 % poids, cette valeur ayant été déterminée en 1980 par Töpler et al.[38]. L'absorption de l'hydrogène se fera dans les sites interstitiels de la structure cubique que forme l'alliage titane-fer tel qu'illustré à la Figure 1.12. Les atomes d'hydrogène iront se loger sur les faces de la structure cubique tel qu'indiqué à la Figure 1.13.



**Figure 1.12 : Représentation de l'alliage titane-fer, cet alliage est de type cubique. Sur cette image les atomes de titanes sont en bleu et ceux de fer en brun.**



**Figure 1.13 : Représentation de l'hydrure formée avec le titane-fer ( $\text{TiFeH}_{1.87}$ ). Dans cette représentation, les atomes d'hydrogène sont représentés en rose, les atomes de titane en bleu et ceux de fer, en brun.**

L'étude des hydrures de types AB a cours depuis plusieurs années. Ainsi, en 1958, Libowitz démontra une réversibilité intéressante avec le composé de type zirconium-nickel (ZrNi). Le composé titane-fer est également étudié depuis plusieurs années. C'est en 1973 que Reilly et Wiswall publièrent pour la première fois leurs travaux sur cet alliage [24]. Reilly et Wiswall démontrèrent aussi le potentiel industriel de l'alliage [39, 40].

Le principal avantage de l'alliage titane-fer réside dans le fait que les éléments qui le composent sont relativement peu coûteux. Dans une optique d'industrialisation de l'alliage et de son utilisation à grande échelle, cela constitue un avantage indéniable. D'un autre côté, la préparation de l'alliage pour un usage commercial est souvent longue. Lors de la préparation, l'alliage doit subir une première hydrogénation, appelée activation. Pour y arriver avec un alliage pur de titane-fer, on doit placer le composé à activer sous une forte pression et une grande température. Cette technique n'est pas pratique et les chercheurs tentent de trouver depuis plusieurs années un moyen d'éviter cette étape. On utilise aussi un traitement thermique avec cet alliage, car la couche d'oxyde qui se forme à la surface doit être brisée avant que celui-ci puisse accueillir l'hydrogène [41-43].

Les articles qui suivent feront un tour d'horizon sur ce qui a été fait jusqu'à maintenant pour y arriver. Pour éliminer l'étape d'activation, les propriétés thermodynamiques de l'alliage peuvent être modifiées. La modification de la composition de l'alliage permet d'atteindre ce but. Plusieurs auteurs ont effectué des expériences en ce sens. Plusieurs alliages de type  $Fe_xTi_yM_{2-x-y}$ , avec M comme étant un métal de transition, ont été synthétisés et caractérisés. Une conséquence directe de ce genre de substitution est que la capacité réversible sera diminuée [44-46].

Plusieurs travaux ont été effectués dans les années 1990 pour améliorer les propriétés de sorption d'hydrogène du titane-fer. Schulz et al. ont présenté dans leurs travaux qu'un changement apporté à la nanocristallinité pouvait affecter les caractéristiques liées à l'absorption de l'alliage [47]. Un problème majeur du titane-fer est sa faible résistance aux contaminants. Lorsque celui-ci est en présence d'oxygène, sa surface s'oxyde créant ainsi une barrière à l'hydrogène. Plusieurs scientifiques se sont penchés sur la question et une solution fut d'utiliser le palladium en solution solide [48, 49]. Cette méthode est intéressante quant aux résultats prometteurs ainsi obtenus. Cependant, elle ne peut être considérée pour faciliter d'activation de l'alliage dans des applications industrielles en raison de son coût dispendieux.

Une avenue intéressante pour les alliages de type titane-fer a été explorée dans le cadre d'un projet de la compagnie Bic qui a été breveté en 2010. Le but de ce projet était de remplacer les piles utilisées dans les appareils mobiles par une pile à combustible et différents hydrures pour le chargement en hydrogène [50]. Cette nouvelle façon de travailler avec les hydrures se voulait une façon efficace d'utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique avec un aspect plus que présent dans nos vies, soit tous les appareils technologiques mobiles utilisés.

Plus d'un effort a été fait par les chercheurs pour éliminer l'étape d'activation dans le processus d'hydruration du titane-fer. Cette thèse porte donc sur la recherche d'un composé capable de diminuer les coûts liés à l'activation du titane-fer. Nous voulions travailler à température ambiante afin de réduire les coûts de chauffage lors de l'activation de l'hydrure. Nous voulions également travailler à une pression minimale dans une optique de réduction des coûts du contenant de l'hydrure. Plus d'une recherche a attiré notre attention, nous vous montrons donc les plus pertinentes dans cette section.

Nagai et al. ont synthétisé leurs alliages par fusion et réduisaient leurs matériaux par broyage mécanique. L'originalité de leur approche est qu'ils utilisaient le zirconium (Zr) pour le substituer sur le fer ou le titane, selon les configurations choisies. Ils ont fait également des expériences en substituant sur le fer et le titane en même temps. Cette technique de substitution a amélioré les capacités d'activation du système sans avoir recours au traitement thermique. Les échantillons avaient un temps d'incubation entre 10 secondes et 2 heures selon la configuration de ceux-ci [51]. Les quantités de zirconium utilisées étaient importantes : 10-40 % massique. Cette étude est donc très intéressante du point de vue des résultats, mais dans notre étude, il était impératif de remplacer le coût de l'activation par une méthode moins coûteuse. Le prix du zirconium sur le marché est de 150 US\$/kg, il faut donc en utiliser de petites quantités pour avoir un avantage économique.

L'utilisation du nickel avec cet alliage a également été faite par Bououdina et al. Cet article relatait une préparation de l'alliage titane-fer par induction. L'alliage était ensuite broyé avec un ajout de 5 % massique de nickel. Leur étude a porté sur les différents temps de broyage utilisés en relation au temps d'incubation. Le résultat le plus prometteur montre l'élimination du temps d'incubation après un broyage de 22 heures. De plus, certaines expériences ont été réalisées en exposant les échantillons à l'oxygène et il est intéressant de noter que ceux-ci étaient activables [52]. Cette étude est intéressante puisqu'elle démontre que le broyage peut permettre de réduire le temps d'incubation, même si les échantillons ont eu



un contact avec l'oxygène. Cependant, il est difficile de justifier le coût énergétique de 22 heures de broyage.

Une étude intéressante est celle de Davids et Lototsky. Ceux-ci ont quantifié l'effet de l'oxygène, contaminant majeur inévitable réduisant les capacités d'activation de l'alliage. Cette quantification a été faite en utilisant une technique de fusion ingénieuse : l'alliage était synthétisé par fusion sous atmosphère d'argon, par la suite, ils introduisaient l'oxygène en remplaçant une fraction du titane par du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Les échantillons subissaient un traitement thermique pré-activation, les échantillons étaient soumis à 400 °C sous vide pour une heure. Par la suite, une pression de 3000 kPa à température pièce (20 °C) permettait l'activation du système. Leurs résultats étaient prometteurs, 0,1 % massique d'oxygène ajouté au système permettait d'atteindre la moitié de la capacité théorique sans avoir une période d'incubation [53]. Cette étude est intéressante pour une suite potentielle à cette thèse, il est pertinent d'étudier le comportement des nouveaux alliages lorsque ceux-ci seront exposés à l'air. Cette thèse ne pourra cependant pas toucher cette facette de la recherche, puisque le but premier est de développer de nouveaux composés pour l'activation du fer-titane.

Dans les travaux de développement de nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène, la substitution de 50 % du fer avec du nickel permet d'avoir une cinétique plus rapide, mais avec une capacité d'absorption limitée à 1,26 % massique [54]. Cette avenue de la substitution constitue une idée à explorer, celle-ci ayant été prometteuse dans les études énumérées ci-après.

Dans un article publié récemment, Lv et al. ont démontré une amélioration de l'activation en substituant le zirconium sur le fer, le titane ou sur les deux à la fois. Cette étude démontre que la configuration idéale pour une activation rapide est celle où le zirconium est substitué au titane, tel que démontré par la composition suivante :  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeZr}_{0.05}$ . Le composé ayant la plus grande capacité d'absorption est le  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$  avec une absorption totale de 1,4 % massique. Cette étude met en évidence qu'une faible variation des composés utilisés a un grand impact sur la microstructure et sur le comportement d'absorption d'hydrogène [55].

Une substitution sur le titane par de l'étain à raison de 2 à 5 % atomique aura un effet sur le plateau d'absorption (il augmentera celui-ci). La capacité d'absorption de ces composés sera diminuée [56]. Il est donc possible d'effectuer des substitutions à faible quantité et avoir un impact sur les caractéristiques thermodynamiques de l'alliage. L'utilisation de l'yttrium a également été étudiée par Ershova et al. Ils

ont démontré que l' $\text{YH}_3$ , lorsque broyé, peut libérer l'hydrogène ainsi stocké avec un apport thermique considérable. On doit cependant chauffer ces hydrures jusqu'à 300 °C pour avoir une désorption complète [57]. Cette caractéristique de l'yttrium est intéressante en termes de capacité (10,5 % poids en hydrogène), mais compte tenu de l'apport énergétique important à fournir aux composés, il est difficile de considérer un usage industriel de l'hydrure d'yttrium.

Revel et al. ont formé le composé ternaire  $\text{YFe}_{8,6}\text{Ti}_{1,1}$  et l'hydrure correspondant  $\text{YFe}_{8,6}\text{Ti}_{1,1}\text{H}_{1,2}$ . L'objectif de leur recherche était de créer un hydrure ferromagnétique et ce composé avait les propriétés désirées à 80 K [58]. Cette étude est intéressante puisqu'elle démontre que les composés contenant du fer, du titane et de l'yttrium ont des capacités d'hydrogénations intéressantes. Cette étude est pertinente puisqu'elle démontre clairement que ce système a une capacité intéressante pour le stockage d'hydrogène.

Sachant que l'yttrium est un candidat probable pour l'absorption de l'hydrogène, il est donc intéressant d'investiguer son usage en tant que dopant ou encore en substitution pour améliorer le comportement d'activation de l'alliage fer-titane. La première partie de résultats présentés dans cette thèse porte sur l'utilisation du zirconium pour augmenter les capacités d'activation du fer-titane.

## Chapitre 2 Méthodes expérimentales

### 2.1 Synthèse des matériaux

Les matériaux synthétisés pour cette thèse ont été produits grâce à un four à arc électrique. La Figure 2.1 représente le montage utilisé pour ces synthèses. Cet appareil est constitué d'une chambre de fusion, d'un système de refroidissement en continu et d'une soudeuse qui permet de faire l'arc électrique servant à la fusion. Ce type d'appareil a été choisi puisqu'il se rapproche d'un procédé industrialisable. De plus, cette méthode de synthèse des matériaux a démontré sa reproductibilité à plusieurs reprises. Le four à arc est un appareil qui fonctionne sous atmosphère inerte. Dans le cadre de cette thèse, toutes les synthèses ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

Lors de la fusion dans un four à arc, deux méthodes peuvent être utilisées. Il y a la fusion simple et la co-fusion. Lors de la fusion simple, tous les éléments sont fusionnés en même temps. Lors de la co-fusion, les éléments principaux sont synthétisés dans un premier temps et une seconde étape de fusion est nécessaire pour ajouter le dopant. Pour cette thèse, la méthode de synthèse utilisée a été la fusion simple, et ce, pour deux raisons ; 1- la fusion simple est le procédé en laboratoire qui se rapproche davantage d'un procédé industriel et 2- nos études précédentes nous ont permis de constater que les matériaux synthétisés par co-fusion avaient un temps d'incubation plus court, mais que la capacité d'absorption demeurait sensiblement la même que celle des matériaux synthétisés par fusion simple [59].

Les éléments utilisés pour la synthèse sont mis dans un creuset de cuivre et celui-ci est refroidi continuellement par circulation d'eau. La Figure 2.2 représente les éléments prêts à être synthétisés. Les éléments sont fusionnés grâce à l'énergie thermique émise par l'arc électrique entre l'électrode de tungstène (cathode) et le creuset (agissant à titre d'anode). L'appareil utilisé pour les fusions est une soudeuse de marque Miller (*Dynasty 300s*), le refroidissement étant suppléé par un COOLMATE 3. Comme les composés utilisés dans cette thèse ont des points de fusion élevés (1522 °C pour l'yttrium, 1538 °C pour le fer, 1668 °C pour le titane et 1855 °C pour le zirconium), nous devons appliquer un courant de 40 ampères et une tension de 28 volts afin d'avoir une fusion uniforme pour des pastilles ayant une masse de 3 grammes. Afin d'assurer l'homogénéité des alliages formés, la pastille était fusionnée trois fois et elle était retournée à chaque fusion. Lorsque la fusion était complétée, le refroidissement du creuset de cuivre faisait office de trempe. Cette trempe a eu un impact sur la microstructure des échantillons, sur la taille des cristallites et les microdéformations, tel que présenté dans la section résultats de cette thèse.



**Figure 2.1 : Photographie du four à arc et soudeuse**



**Figure 2.2 : Photographie du creuset de cuivre, avec les composés prêts à synthétiser**

Tel que mentionné précédemment, les matériaux utilisés pour cette étude sont le zirconium, l'yttrium, le fer et le titane. Les fournisseurs ainsi que la pureté des différents éléments utilisés dans cette étude sont présentés au Tableau 2.1. Cette étude constituant une première étape dans la synthèse de ces matériaux, nous avons utilisé des matériaux ayant une très grande pureté. Il s'avère primordial, dans un processus d'industrialisation, de travailler avec des matériaux de type industriel et d'étudier leurs propriétés de sorption d'hydrogène. Cette étape subséquente devra être effectuée dans des travaux ultérieurs. Il est à noter que certains travaux utilisant le fer-titane de grade industriel ont déjà fait l'objet d'article et l'utilisation de fer et de titane de grade industriel ne change pas de façon significative les propriétés de sorptions d'hydrogène des matériaux synthétisés [60].

**Tableau 2.1 : Matériaux utilisés lors des fusions, leur pureté, leur description ainsi que le fabricant**

Élément	Pureté	Description	Manufacturier
Ti	99,95 %	Éponges	Alfa Aesar <sup>®</sup>
Fe	99,99 %	Pièces	Alfa Aesar <sup>®</sup>
Zr	99,5 %	Éponges	Alfa Aesar <sup>®</sup>
Y	99,9 %	Morceaux	Hefa Rare earth Canada Co Ltd

Afin de prédire avec justesse la composition des alliages synthétisés, il est primordial de considérer les diagrammes de phase de ceux-ci. Compte tenu du caractère particulier de l'yttrium, les diagrammes de phases présentés ci-après se voudront une étude exhaustive de toutes les compositions étudiées dans cette thèse : fer-titane-zirconium et fer-titane-yttrium.

Dans le cas du zirconium les compositions étudiées furent les suivantes : FeTi + x % Zr, avec des valeurs de 4, 8, 12 et 16 % poids de zirconium. Le Tableau 2.2 donne les différentes compositions en % atomiques. Les valeurs ainsi calculées permettent de se situer dans les différents diagrammes de phase présentés ci-après.

**Tableau 2.2 : Pourcentages atomiques relatifs aux différentes compositions de FeTi+x %Zr (x=4,8,12 et 16)**

Pourcentage atomique→	Fe	Ti	Zr
Composition↓			
FeTi+4 %Zr	48.85	48.85	2.3
FeTi+8 %Zr	47.65	47.65	4.7
FeTi+12 %Zr	46.4	46.4	7.2
FeTi+16 %Zr	45.1	45.1	9.8

Pour ce qui est de l'yttrium, les compositions étudiées étaient les suivantes : FeTi+4, 6 et 8 % Y, et TiFeY<sub>0.05</sub>, TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>, Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub>. Le Tableau 2.3 indique les pourcentages atomiques relatifs aux compositions étudiées. Ces valeurs permettront de se situer dans les diagrammes de phases subséquents.

**Tableau 2.3 : Pourcentages atomiques relatifs aux différentes compositions de FeTi+4,6 et 8 % Y, et TiFeY<sub>0.05</sub>, TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>, Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub>**

Pourcentage atomique→	Fe	Ti	Y
Composition↓			
FeTi+4 %Y	48.8	48.8	2.4
FeTi+6 %Y	48.2	48.2	3.6
FeTi+8 %Y	47.6	47.6	4.8
FeTiY <sub>0.05</sub>	48.8	48.8	2.4
Fe <sub>0.95</sub> TiY <sub>0.05</sub>	47.5	50.0	2.5
FeTi <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub>	50.0	47.5	2.5

Sur le diagramme de phase présenté à la Figure 2.3, il est évident que le composé formé lors de la fusion comporte une réaction péritectique à 1318 °C et cette réaction mènera à l'alliage titane-fer. Cet alliage pouvant être difficile à obtenir, il peut y avoir une présence de Fe<sub>2</sub>Ti (en quantité faible) dans les alliages synthétisés. Nous n'avons cependant pas observé cette déclinaison de l'alliage dans nos mesures de caractérisation des matériaux synthétisés. L'absence de la phase Fe<sub>2</sub>Ti dans nos matériaux peut être occasionnée par les dopants (zirconium et yttrium) utilisés. Certaines études ont démontré que le diagramme de phase du titane-fer ne contient pas de réaction péritectique, ce qui pourrait également expliquer que nous n'avons pas observé cette phase lors de nos caractérisations des alliages [61]. La Figure 2.4 expose un diagramme de phase différent pour l'alliage titane-fer. Ce diagramme de phase, présenté à la Figure 2.4 est en accord avec les résultats obtenus dans cette thèse, car le ratio Ti/Fe utilisé dans nos expériences n'est pas toujours tout à fait 1.

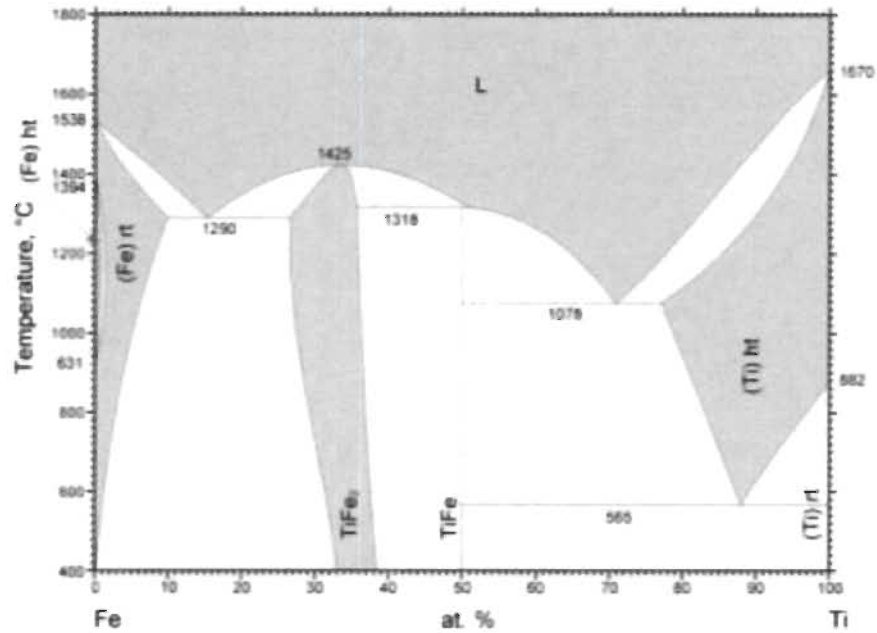


Figure 2.3 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti [62]

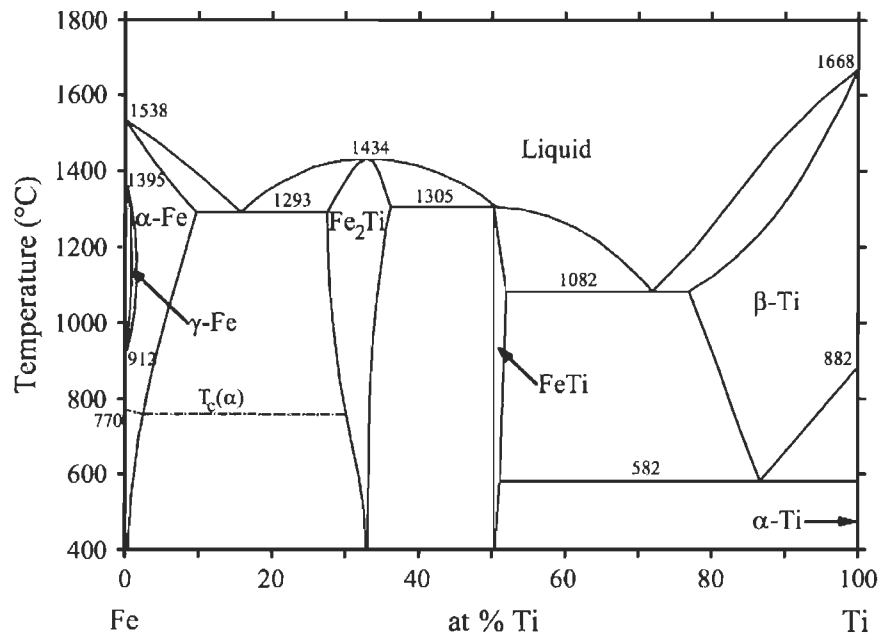
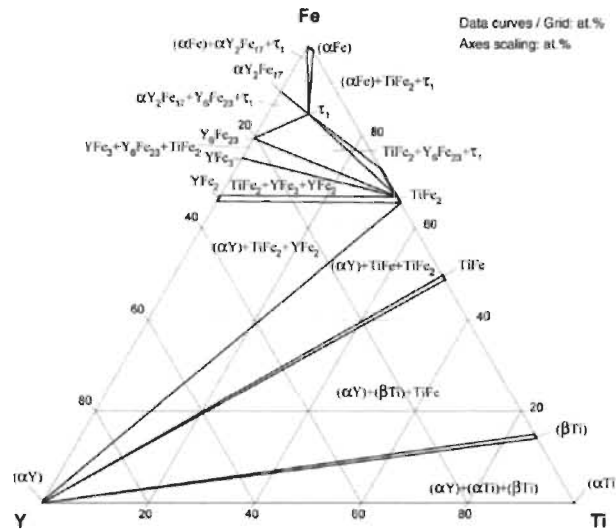


Figure 2.4 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti [61].

L'utilisation de l'yttrium dans les matériaux synthétisés nous permet de nous pencher sur le diagramme de phase triple du fer, titane et yttrium. Ce diagramme est présenté à la Figure 2.5. Dans ce diagramme,

l'immiscibilité de l'yttrium avec le fer-titane lors d'une composition de fer et de titane en quantité égale est soulignée. Ainsi, les composés formés auront des compositions fer-titane avec des contributions de : TiFe et une faible quantité d'alpha-yttrium ( $\alpha Y$ ).



**Figure 2.5 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe, Ti et Y [63].**

Puisque nous avons également utilisé la combinaison titane-fer-zirconium, nous avons étudié le diagramme de phase de ces trois composés pour prédire et comprendre les alliages que nous avons synthétisés. La Figure 2.6 démontre l'interaction entre les trois composés. Une fois de plus, le zirconium est immiscible avec le titane et le composé formé avec le fer est le  $Zr_2Fe$ . Dans les alliages ainsi formés, il pourrait y avoir présence TiFe, de  $Zr_2Fe$  et de  $\beta Ti$  [63]. Ainsi, les composés formés ayant une microstructure variée, il pourra y avoir présence des différentes phases au sein de l'alliage formé.



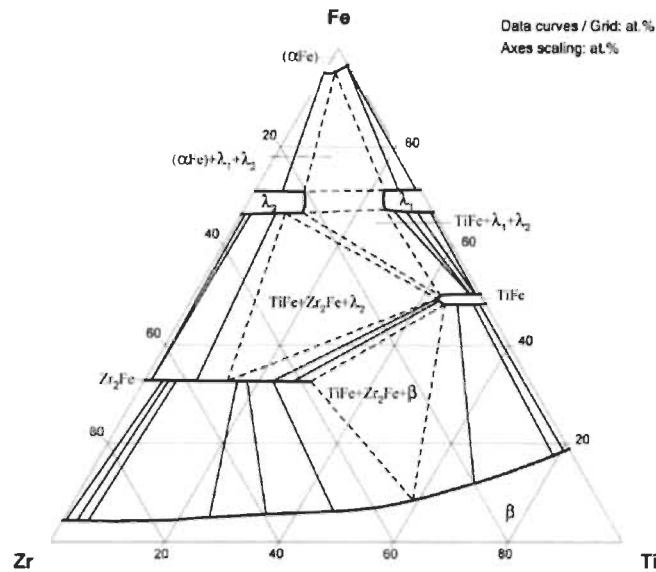


Figure 2.6 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe, Ti et Zr [63].

## 2.2 Caractérisation des matériaux

Cette thèse a pour but de déterminer les compositions optimales pour l'utilisation de l'yttrium et du zirconium comme dopant pour l'activation du fer-titane et l'utilisation des alliages ainsi formés pour le stockage de l'hydrogène. Nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation sur nos alliages. La section suivante élaborera les différentes méthodes de caractérisation et une explication des fondements théoriques sera présentée. Il sera donc question dans cette section de microscopie électronique, diffraction de rayons X, de sorption d'hydrogène, tant d'un point de vue de la capacité que pour le comportement thermodynamique de ceux-ci.

### 2.2.1 Étude des capacités de sorption d'hydrogène ainsi que leur comportement thermodynamique

L'objectif de cette thèse est de synthétiser de nouveaux composés et d'observer leur comportement lorsque soumis à des conditions optimales d'absorption d'hydrogène. Pour cette thèse, les mesures effectuées étaient tant au niveau de la capacité d'absorption que de la réponse thermodynamique.

Pour mieux comprendre les différentes caractéristiques étudiées, il est impératif de définir la différence entre la cinétique d'absorption et la capacité d'absorption. La capacité d'absorption constitue une mesure prise à l'équilibre thermodynamique et ce, peu importe le temps requis pour atteindre cet équilibre. Le système sera mis sous une pression déterminée jusqu'à l'atteinte d'une pression d'équilibre. Il y aura augmentation de la pression jusqu'à ce que l'absorption soit complète et la capacité maximale atteinte. On parlera de courbe de pression, composition isotherme (PCI). Ce type de courbe montre, pour une température donnée, la pression d'équilibre en fonction de la concentration d'hydrogène [2].

D'un autre côté, la cinétique d'absorption est la quantité d'hydrogène absorbée en fonction du temps. Au temps initial, une pression d'hydrogène supérieure à la pression d'équilibre est appliquée sur l'échantillon. Si l'échantillon absorbe l'hydrogène il y aura baisse de pression dans le volume calibré. En mesurant la pression en fonction du temps on peut facilement calculer la quantité d'hydrogène absorbée en fonction du temps [2].

Les résultats présentés dans cette thèse compteront les deux types de mesures : les études thermodynamiques ainsi que celles cinétiques. Ces mesures ont été effectuées dans les laboratoires de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) sur des appareils de titration de type Sievert, fabriqués par nos équipes. Deux types d'appareils ont été utilisés : ceux de type cycleur et les PCT (Pression-Composition-Température). Ces appareils nous ont permis de caractériser les propriétés thermodynamiques et les cinétiques des alliages étudiés.

Ces appareils sont basés sur les mesures de type volumétrique, l'interface du programme de contrôle (représentant le schéma de l'appareil de type PCT) est présentée à la Figure 2.7. L'échantillon est placé dans un porte-échantillon dont le volume aura été préalablement calibré. Dans un PCT, le côté référence et le côté échantillon sont séparés par une jauge de pression différentielle et lorsque la pression du côté échantillon augmente (l'hydrogène est relâché de l'échantillon-désorption) ou lorsque la pression du côté échantillon diminue (l'hydrogène est absorbé par l'échantillon-absorption), la jauge pourra enregistrer les faibles différences de pression et indiquer le comportement de l'alliage en temps réel [37]. L'appareil ayant un volume constant, la différence de pression correspondra à la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé [64]. La Figure 2.8 représente l'appareil de type cycleur, utilisé dans cette thèse, ce type d'appareil se distingue du PCT, par l'absence de jauge différentielle, elle permet également de faire des mesures d'absorption d'hydrogène.

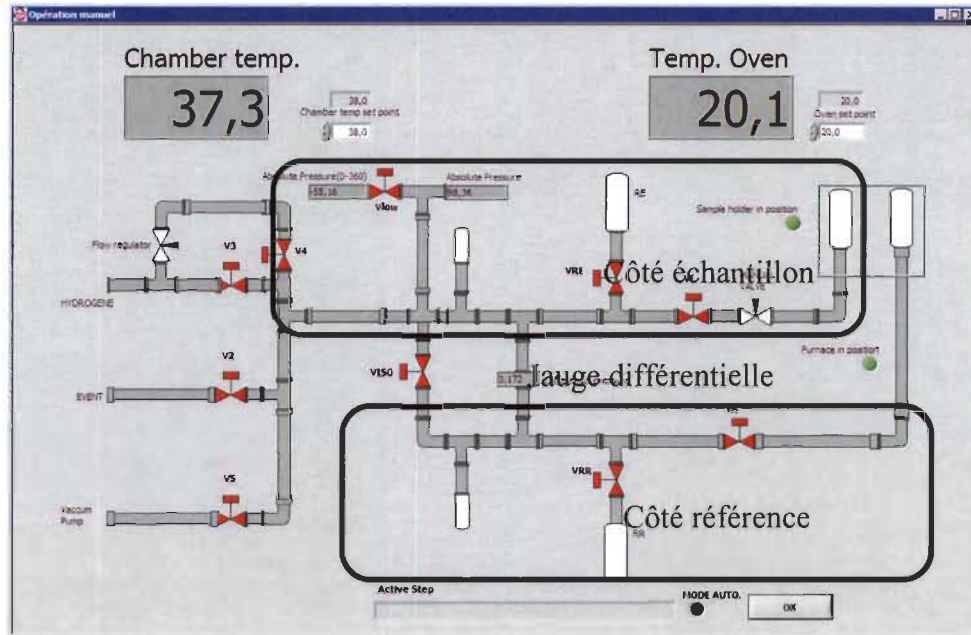


Figure 2.7 : Interface du logiciel contrôlant l'appareil de titration d'hydrogène, de type PCT-Pression-Composition-Température



Figure 2.8 : Appareil de titration de type cycleur et le porte-échantillon prêt à l'analyse

Le calcul de la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé est basé sur l'équation des gaz réels.

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right) \quad (2.1).$$

Dans cette équation, V est le volume occupé par le gaz, il sera constant tout au long de l'expérience. T est la température du système, cette température est fixe tout au long de l'expérience. R est la constante universelle des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Les deux termes de cette équation qui varient sont : P la pression du système et n la quantité de matière (l'unité de cette donnée est en mole d'hydrogène). La variation de la pression nous permettra de calculer la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé.

Le gaz utilisé et les pressions de travail nous permettent de laisser tomber les coefficients du viriel d'ordre supérieur au second degré, cette considération permettra de réécrire l'équation comme étant :

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{B}{V} \right) \quad (2.2).$$

Pour obtenir la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée, on utilisera la pression différentielle et l'on isolera la valeur de la quantité n :

$$n = \frac{\Delta PV}{RT \left( 1 + \frac{B}{V} \right)} \quad (2.3).$$

Lors des mesures avec l'appareil de titration d'hydrogène, tant cycleur que PCT, nous obtenons une quantité d'hydrogène absorbé (en pourcentage massique), cette mesure nous sera donnée par l'équation :

$$\% \text{ absorbé} = \frac{\text{masse H}}{\text{masse (échantillon+H)}} \quad (2.4).$$

La caractérisation des matériaux se fait de la manière suivante : les échantillons sont synthétisés par fusion simple sous atmosphère d'argon. Ils sont ensuite placés dans une boîte à gants et toujours sous atmosphère d'argon. Lorsque placés en boîte à gants, ceux-ci sont broyés manuellement. Pour cette étape, un mortier et un pilon sont utilisés et l'alliage est réduit en une poudre fine, pesé et placé dans le porte-échantillon (voir la Figure 2.8). Le porte-échantillon est sorti de la boîte à gants et inséré sur l'appareil. Cet échantillon est ensuite mis sous vide pendant 30 minutes.

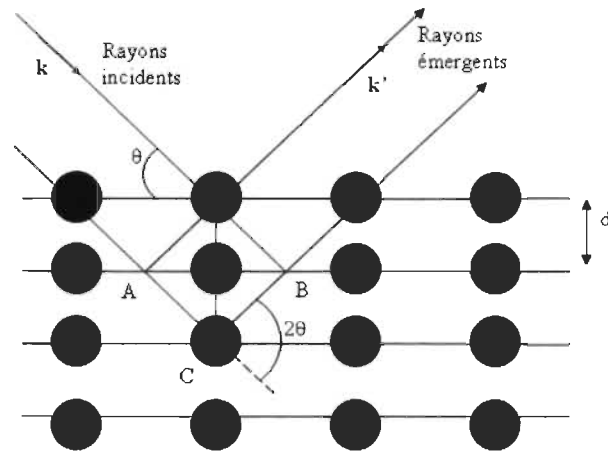
Lors de la première absorption, l'échantillon est placé sous une pression de 2500 kPa et à une température de 25 °C. Cette température est régulée en plaçant l'échantillon dans l'eau à température pièce. Lorsque la capacité maximale est atteinte, la désorption est lancée en gardant la température constante et en mettant le système à 100 kPa. Pour les courbes d'isothermes de pression-composition (PCI), la température était maintenue à 25 °C et la pression était augmentée de manière graduelle de 10 kPa à 2000 kPa. Cette partie de l'expérimentation permettait de connaître les propriétés thermodynamiques des hydrures formés ainsi que leur réversibilité.

### 2.2.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX- *X-Ray Diffraction XRD*) sur poudre est une technique permettant d'identifier la structure cristalline d'un matériau. L'identification de la structure cristalline passe par l'identification des pics de diffraction, chaque structure cristalline ayant sa propre « signature ». Cette signature et les raies de diffraction correspondantes sont obtenues grâce à l'interférence constructive entre les rayonnements électromagnétiques des rayons X réfléchis par l'échantillon étudié. Pour avoir une interférence constructive, celle-ci doit satisfaire la loi de Bragg :

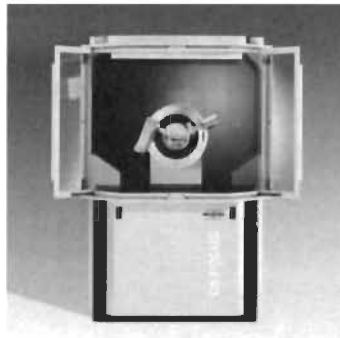
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Cette diffraction est possible parce que la longueur d'onde des rayons X utilisés est du même ordre de grandeur que la distance entre les plans atomiques du matériau étudié. On parle ici de plans interréticulaires [65]. Dans l'équation (2.5),  $d$  est la distance entre les plans atomiques du matériau étudié,  $\theta$  est l'angle entre le rayon X incident et la surface de l'échantillon,  $n$  est un nombre entier et il correspond à l'ordre de réfraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés. L'interaction entre le rayon incident et l'échantillon est illustrée par la Figure 2.9 et sera discutée plus en profondeur ci-après.



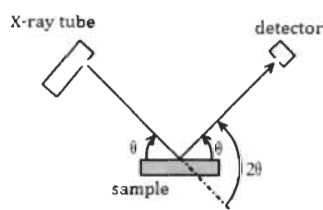
**Figure 2.9 : Schéma illustrant un échantillon bombardé par des rayons X, sont représentés sur cette image les faisceaux incidents (k) et réfractés (k') ainsi que les plans interréticulaires (d) de l'échantillon analysé**

Dans notre cas, l'appareil à notre disposition pour nos études de caractérisation était un Bruker D8 Focus, tel que présenté à la Figure 2.10, avec un tube de rayons X à anticathode de cuivre où  $\lambda_{K\alpha1} = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha2} = 1.5445 \text{ \AA}$ .



**Figure 2.10 : Diffractomètre Bruker D8 Focus de configuration Bragg-Brentano**

L'appareil de configuration Bragg-Brentano de type  $\theta$ - $2\theta$ . Dans cette configuration le faisceau incident est à un angle  $\theta$  avec l'échantillon et le détecteur est en position  $2\theta$  toujours par rapport à la direction du faisceau incident, tel qu'indiqué à la Figure 2.11.



**Figure 2.11 : Schématisation de la configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$**

Dans notre cas, le faisceau incident (tube de rayons X) est fixe tout au long de l'expérience, tandis que l'échantillon est mobile et que le détecteur l'est également. Cette caractéristique de l'appareil est illustrée à la Figure 2.11.

Les échantillons étudiés pour cette thèse ne réagissaient pas fortement avec l'oxygène et nous avons préparé nos échantillons sans avoir recours à une isolation sous argon. La Figure 2.12 présente un exemple d'échantillon prêt pour analyse de rayons X.



**Figure 2.12 : Échantillon prêt pour l'analyse**

L'analyse quantitative des patrons de diffraction est réalisée par affinement de type Rietveld à l'aide du logiciel TOPAS. Ceci permet d'évaluer les paramètres cristallins (paramètres de maille, tailles des cristallites, microdéformations) [66].

L'affinement Rietveld est une technique itérative des moindres carrés permettant de comparer un diffractogramme expérimental avec un diffractogramme théorique [67]. Le diffractogramme théorique est calculé avec les données cristallographiques fournies par l'utilisateur. L'affinement se fait en faisant varier les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions et taux d'occupation des atomes, facteurs d'agitation thermique du patron calculé afin de minimiser la différence entre le patron mesuré et celui calculé. L'équation utilisée lors de l'affinement de type Rietveld est la suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i \left[ (y_{exp})_i - (y_{calc})_i \right]^2 \quad (2.6).$$

Dans cette équation,  $\chi^2$  est la fonction à affiner,  $y$  représente l'intensité (expérimentale ou théorique),  $i$  varie entre 1 et le nombre total de points mesurés et  $\omega_i$  est le poids statistique associé à chaque intensité.

Chaque pic d'intensité est calculé avec l'équation suivante :

$$(y_{calc})_i = y_{bi} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_{hkl} J_{hkl} \cdot L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Omega_{hkl} \quad (2.7).$$

Dans cette équation,  $\Phi$  représente les différentes phases,  $S$  est le facteur d'échelle (ce facteur permet de calculer les proportions massiques des phases présentes),  $k$  correspond aux indices de Miller ( $hkl$ ),  $J_{hkl}$  correspond à la multiplicité de la réflexion  $hkl$ ,  $L_{hkl}$  est le facteur de polarisation de Lorentz,  $F_{hkl}$  est le facteur de structure qui correspond à la réflexion  $hkl$ ,  $\Omega_{hkl}$  est la fonction de profil qui répartit l'intensité intégrée de la réflexion  $hkl$  en fonction de l'angle du faisceau réfracté.

Lorsque l'affinement correspond au diffractogramme expérimental, les données suivantes peuvent en être extraites : Les paramètres cristallins, soit les valeurs de  $a, b, c$  et  $\alpha, \beta, \gamma$ , les positions atomiques  $x, y$  et  $z$ , le taux d'occupation des sites cristallographiques et le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent. Il peut également être possible de déterminer les pourcentages massiques de chaque phase, lorsque l'affinement est effectué sur un composé multiphasé.

### 2.2.3 Microscopie électronique

Pour visualiser la microstructure des éléments synthétisés, établir la distribution des éléments en présence et identifier les différentes phases présentes, la microscopie électronique à balayage (MEB) est l'outil de caractérisation tout indiqué.

Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué principalement d'un canon à électrons qui produit des électrons à haute énergie. Ces électrons sont ensuite focalisés sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Une première lentille (appelée condenseur) forme un faisceau parallèle qui "éclaire" l'échantillon. Une deuxième lentille (objectif) forme dans son plan focal une image agrandie de l'échantillon. Le contraste obtenu sera un indicateur à la fois de l'absorption des électrons, ces électrons sont liés à l'épaisseur massique du matériau. Le MEB fournira une image reconstituée de l'échantillon.



Lorsque le faisceau entre en contact avec l'échantillon, deux principaux types d'électrons seront réémis (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Ces deux types de rayons seront expliqués dans le texte qui suit et sont présentés à la Figure 2.13.

Lorsqu'il y a contact entre les électrons et l'échantillon, ceux-ci seront déviés. Lorsqu'ils sont déviés sans perte d'énergie, on est en présence d'une diffraction élastique. Si le faisceau d'électrons incidents est dévié de sa trajectoire et qu'il y a perte d'énergie, on parlera de diffraction inélastique [68]. Les électrons secondaires proviennent de la surface de l'échantillon tandis que les électrons rétrodiffusés sont générés en profondeur de l'échantillon.

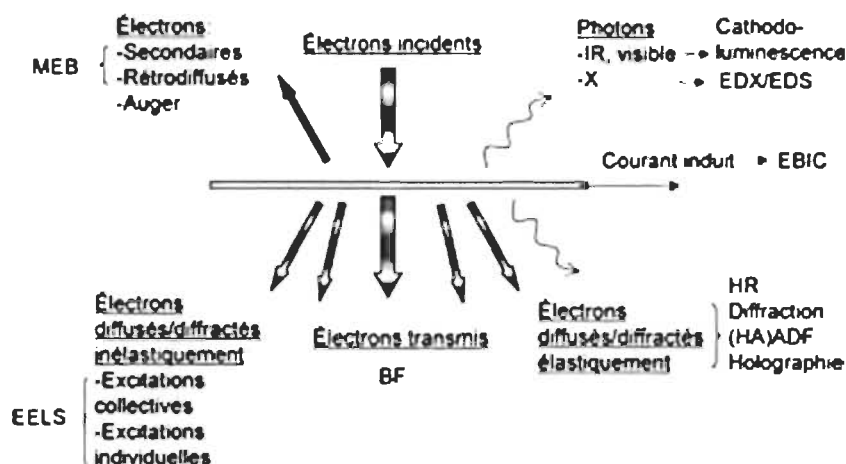
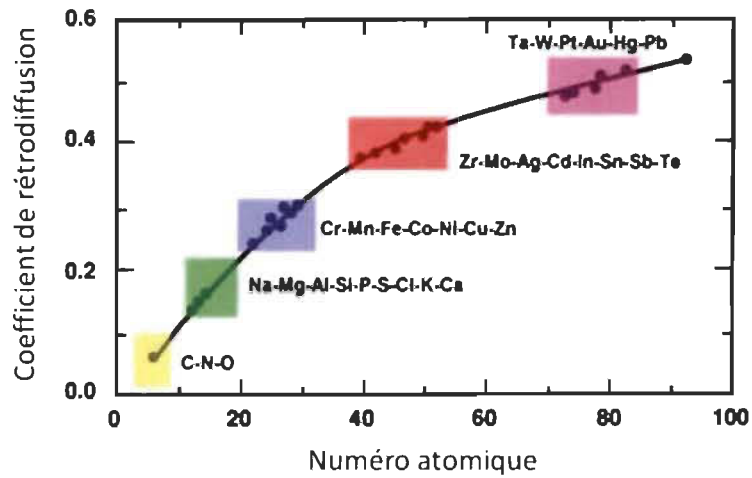


Figure 2.13 : Différents processus d'interaction électron-matière en fonction de différentes techniques [69]

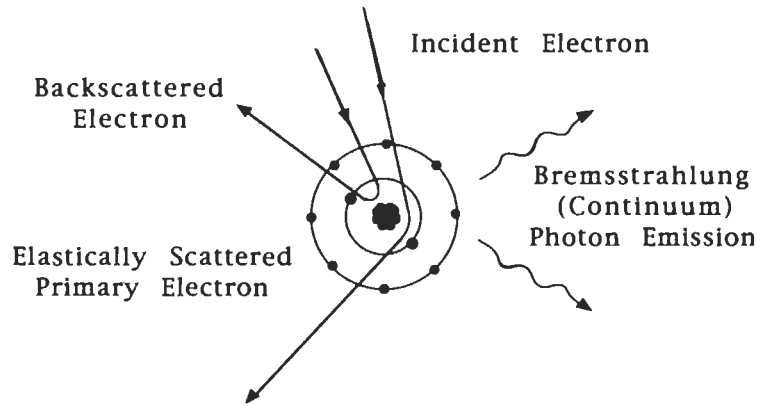
L'analyse faite à partir des électrons secondaires permet de mettre en évidence les différentes topologies des échantillons étudiés. L'analyse des électrons rétrodiffusés permet de distinguer la distribution des éléments légers et lourds. Cette analyse est corrélée avec le numéro atomique des éléments étudiés. Les éléments ayant des numéros atomiques différents seront facilement identifiables. Cette distinction des différents éléments est mise en évidence à la Figure 2.14. En se reportant sur ce graphique du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique, on réalise aisément que la distinction entre le fer et le zirconium se fera facilement, puisque ceux-ci appartiennent à deux catégories distinctes.



**Figure 2.14 : Coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique des éléments étudiés**

Les électrons de type secondaires seront produits lors des interactions inélastiques, ce type d'interaction est présenté à la Figure 2.15. Les électrons secondaires seront produits par l'ensemble de la surface, là où il y aura une interaction échantillon-faisceau. La longueur effective du faisceau d'électrons secondaires à la surface étant faible, seuls les électrons secondaires produits près de la surface seront captés. Les électrons secondaires formeront une image de qualité qui nous en apprendra davantage sur la morphologie des échantillons étudiés [68].

Les électrons rétrodiffusés étant produits par une interaction élastique, ceux-ci pénètrent davantage l'échantillon sondé que les électrons secondaires. Le nuage électronique de l'échantillon sondé aura une influence sur la profondeur d'interaction des électrons rétrodiffusés. La présence des différentes espèces atomique dans chaque phase est identifiée grâce aux électrons rétrodiffusés.



**Figure 2.15 : Interaction électron incident- échantillon sondé [70]**

L'EDS ou EDX (*Energy Dispersive Spectrometry* ou *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) est utilisé pour identifier les éléments présents dans les échantillons synthétisés. Cette technique de caractérisation compare le spectre d'énergie des rayons X émis par l'échantillon étudié à une bibliothèque de données. Plus le rapport signal sur bruit obtenu sera grand, meilleure sera la résolution de l'analyse. Avec cette analyse, il est possible de déterminer la composition chimique des phases présentes tant au niveau qualitatif que quantitatif.

La microscopie électronique présentée dans cette étude a été réalisée grâce à la collaboration du centre de recherche sur les matériaux lignocellulosique (CRML) à l'Université du Québec à Trois-Rivières sur le « JEOL JSM-5500 ». Nous avons analysé les échantillons avec cet appareil de sorte à avoir la composition chimique en général et également celle de certains points, obtenant ainsi les différentes régions (matrice et phase secondaire) des échantillons. Les grossissements utilisés variaient de 250 X à 5000 X. Préalablement à la caractérisation des échantillons, ceux-ci ont été encapsulés dans une résine époxy et polis afin d'éliminer les aspérités, ceux-ci pouvant influencer les résultats obtenus. Compte tenu de la nature de nos échantillons, aucun traitement sur la surface n'a été nécessaire pour analyser nos échantillons. La Figure 2.16 montre un échantillon prêt pour l'analyse microscopique.



**Figure 2.16 : Porte-échantillon prêt pour l'analyse microscopique**

## Chapitre 3 Étude de l'utilisation du zirconium sur les capacités d'activation du titane-fer

### 3.1 Introduction et contexte

L'article présenté dans cette partie de la thèse porte sur l'ajout de zirconium à l'alliage fer-titane pour le stockage d'hydrogène. Cette étude sur le zirconium nous a permis de comprendre davantage les mécanismes d'activation de l'alliage fer-titane. Cette partie de la thèse fera le point sur l'utilisation de différentes quantités de zirconium dans le but d'étudier le mécanisme d'absorption du TiFe avec des additifs de zirconium. Dans les sections qui suivent, nous présenterons les principaux résultats pour des quantités de 4, 8, 12 et 16 % poids de zirconium. Ces résultats incluent les courbes d'activations, les résultats d'analyse par microscopie et les analyses de diffractions X. Cette partie de la thèse permettra d'apporter des réponses quant aux différentes compositions des alliages synthétisés et des capacités de celles-ci. Les effets de l'ajout de ces composés sur l'alliage TiFe ont été mesurés quant au temps d'incubation de l'activation et de la capacité de stockage atteinte. La microstructure de l'alliage permet de donner des explications quant au mécanisme responsable de l'activation.

Les hydrures métalliques constituent une classe de matériaux pouvant stocker l'hydrogène de façon réversible et compacte. Depuis plus de 40 ans, de nombreux types d'hydrures métalliques ont été étudiés, mais les applications à grande échelle de ces types d'alliages sont limitées. Ceci est dû à un certain nombre de facteurs tels que : la température de fonctionnement trop élevée, la faible capacité gravimétrique, une cinétique lente ainsi que le coût total élevé de production. L'un des premiers hydrures métalliques considérés pour des applications pratiques fut le titane-fer [15]. Cet alliage pourrait stocker de l'hydrogène près de la température ambiante (RT) et sous un environnement de pression modérée [13]. Cependant, un problème qui augmente le coût de cet hydrure est sa première hydrogénation, aussi appelée activation, qui est habituellement difficile à réaliser sous des conditions d'opération normales. Typiquement, l'activation du titane-fer doit être effectuée à haute température et sous haute pression d'hydrogène pendant une longue période de temps [53]. Pour une production à grande échelle, l'activation doit idéalement être réalisée à température ambiante et sous faible pression d'hydrogène.

Les études antérieures, faites dans notre laboratoire, ont démontré qu'une façon d'améliorer les propriétés d'activation du fer-titane est d'ajouter un additif contenant du zirconium. Les récentes publications illustrent qu'à partir de 4% poids de  $Zr_7Ni_{10}$  et de zirconium, il y a amélioration des capacités d'activation du titane-fer [40, 67, 68]. Il a été trouvé que le zirconium est le principal élément responsable de l'activation rapide et que la microstructure consistait en une matrice de TiFe avec une petite quantité de zirconium en solution solide avec une phase secondaire riche en zirconium. Il a également été trouvé que la quantité minimale de zirconium requise pour obtenir une activation rapide était de 4 % en poids. En fait, l'activation était possible sur un matériau synthétisé par fusion unique, à la température ambiante et sous une pression d'hydrogène relativement basse, soit de 25 à 40 bars.

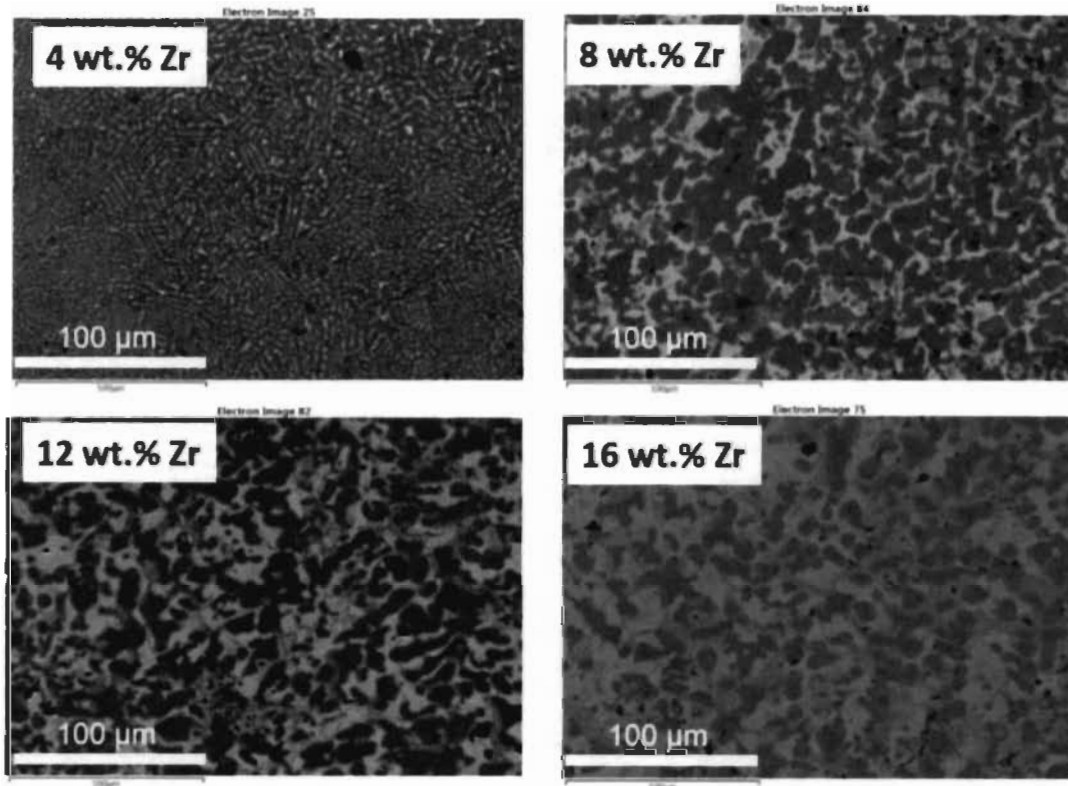
Dans la présente étude, afin de bien comprendre le mécanisme responsable de l'activation rapide du titane-fer dopé au zirconium, nous avons étudié des alliages de composition  $TiFe + x$  poids % Zr où  $x = 4, 8, 12$  et 16. Ici, les divergences entre la présente enquête et celle de Nagai et al. [33] doivent être soulignées. La principale différence est que Nagai et al. ont étudié les alliages  $TiFe_{1-y}Zr_y$  ( $y = 0,1, 0,2, \text{ et } 0,3$ ) où le fer était substitué par le zirconium. Pour notre étude, le zirconium est ajouté à l'alliage de titane-fer. Il a également été montré récemment que l'ajout de zirconium, ou son remplacement par le fer ou le titane, amène des propriétés de microstructure et de stockage de l'hydrogène totalement différentes [69].

Notre objectif étant de comprendre le mécanisme d'activation résultant de l'ajout du zirconium, nous avons donc augmenté la quantité de zirconium pour voir davantage l'effet de celui-ci. Nous présenterons dans les sections suivantes les résultats obtenus quant à l'ajout de zirconium à l'alliage de titane-fer. Ces premiers travaux ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Physics D : Applied Physics* et ont été faits en collaboration avec l'Université Fédérale de Rio de Janeiro. Cette publication met en évidence le fait que l'ajout de zirconium aide à l'activation de l'alliage titane-fer. Une étude de la microscopie et de sa structure cristalline est également faite dans cet article [71].

## 3.2 Résultats et discussion

### 3.2.1 Microscopie

Afin d'obtenir un meilleur contraste, la microscopie électronique a été effectuée en utilisant la rétrodiffusion (*backscattering*). La Figure 3.1 montre les 4 compositions à faible grossissement.



**Figure 3.1 : Micrographies rétrodiffusées (Backscattered) de l'alliage tel que synthétisé de Ti-Fe + x % Zr (x = 4 , 8 , 12 et 16)**

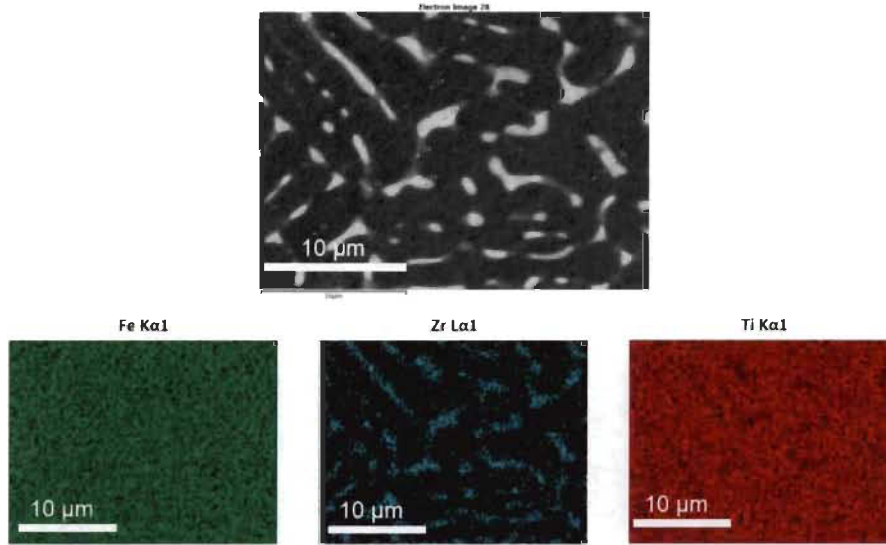
En regardant les micrographes, il est clair que la quantité de zirconium influence la microstructure des échantillons. Pour le 4 % poids de zirconium, l'échantillon est composé d'une matrice principale avec une phase claire distribuée uniformément. On dénote également des précipités noirs. L'échantillon ayant 8 % poids de zirconium contient une plus grande proportion de phases claires et les précipités noirs sont quasi inexistantes. Pour l'échantillon avec 12 % de zirconium, les phases claires et la matrice sont égales. Finalement, l'échantillon avec 16 % de zirconium a davantage de phases claires que de phases foncées et les précipités noirs sont plus petits. Les compositions nominales et les compositions mesurées par EDX sont présentées dans le Tableau 3.1.

**Tableau 3.1 : Abondance atomique nominale et mesurée par EDX du TiFe + x wt. %Zr (x= 4, 8, 12, 16). Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Échantillon		Ti	Fe	Zr
x=4	Nominale	48.85	48.85	2.3
	Mesurée	49	48	3
x=8	Nominale	47.65	47.65	4.7
	Mesurée	49	46	5
x=12	Nominale	46.4	46.4	7.2
	Mesurée	50	42	8
x=16	Nominale	45.1	45.1	9.8
	Mesurée	50	40	10

Nous voyons que pour toutes les compositions, les abondances mesurées et nominales de Zr concordent. Cependant, les abondances relatives de fer et de titane ne correspondent pas aussi bien aux compositions nominales. Comme on le verra ci-dessous, la phase grise est composée de TiFe, la phase brillante est riche en zirconium et les précipités noirs sont presque exclusivement du titane. L'explication la plus probable des écarts entre les valeurs nominales et mesurées dans le cas de Ti et Fe est la distribution aléatoire des précipités de Ti qui pourrait biaiser l'abondance mesurée des éléments présents sur les micrographes.

Afin d'avoir une meilleure compréhension des distributions des éléments, une cartographie chimique en utilisant la technique d'EDX a été réalisée à un grossissement plus élevé. La Figure 3.2 montre la cartographie des éléments de l'alliage TiFe + 4 % pds. Zr.



**Figure 3.2 : Micrographies de rayonnement rétrodiffusé de TiFe + 4 % pds. Zr et la cartographie EDX correspondante.**

Il ressort de la Figure 3.2 que le fer est uniformément réparti et que le zirconium est concentré principalement dans la phase brillante. Une inspection étroite montre que le titane est légèrement moins abondant dans la phase riche en zirconium que dans la phase grise. La composition chimique quantitative de chaque phase a été évaluée en effectuant l'EDX sur des points spécifiques. Le Tableau 3.2 montre les résultats pour TiFe + 4 % pds. Zr.

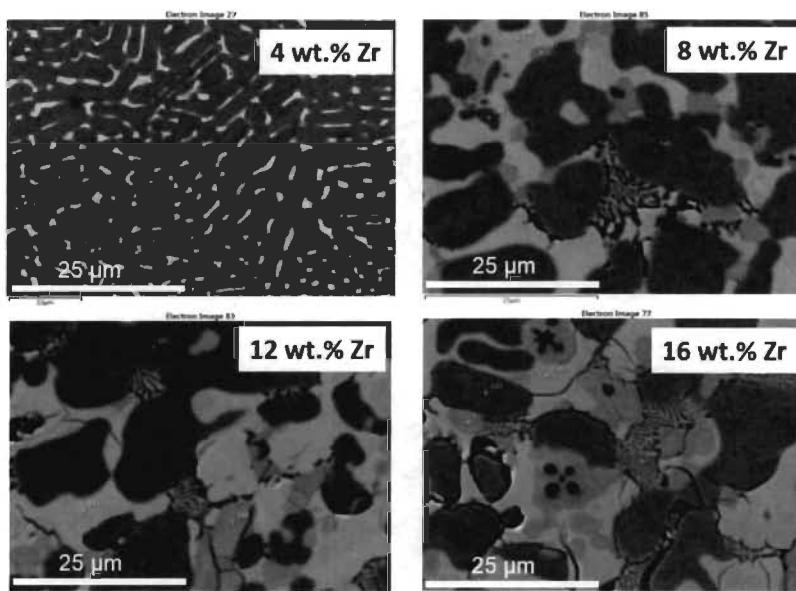
**Tableau 3.2 Abondance atomique mesurée des phases grises et brillantes dans un alliage TiFe + 4 % en poids de Zr. Toutes les valeurs sont dans at. %. L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Phase	Ti	Fe	Zr
Phase grise	50	49	1
Phase brillante	40	48	12
Phase gris clair	50	39	11



D'après le Tableau 3.2, il est clair que la phase grise est principalement composée de TiFe avec une petite quantité de fer remplacée par du zirconium. La phase brillante contient également du fer et du titane, mais la concentration de zirconium est beaucoup plus élevée. En fait, il semble que le zirconium se substitue principalement au titane. Dans l'image rétrodiffusée de la Figure 3.2, il y a quelques zones en gris clair. Une analyse chimique a également été effectuée sur ces zones, et nous avons trouvé une concentration de zirconium à peu près identique à celle de la phase brillante, mais des concentrations de titane et de fer opposées à celles de la phase brillante. L'abondance relative trouvée dans les phases grises et brillantes de la présente étude est en accord avec celles précédemment rapportées [72].

Les micrographies de rayonnement rétrodiffusées de tous les échantillons prises au même grossissement sont présentées à la Figure 3.3. On voit que pour chaque composition, la microstructure est composée de quatre phases : une phase grise, une phase gris clair, une phase brillante et une phase noire. La composition de chacune de ces phases a été évaluée pour chaque composition.



**Figure 3.3 : Micrographies de rayonnement rétrodiffusées de TiFe + x % pds. Zr pour x = 4, 8, 12 et 16.**

Le Tableau 3.3 présente la composition atomique de la phase grise pour tous les alliages. Il est clair que la phase grise a la stœchiométrie du TiFe dans laquelle seule une petite quantité de zirconium peut être dissoute en solution solide. Cette composition reste constante, même avec un ajout croissant de zirconium. Cela signifie que lorsque la proportion de zirconium ajouté augmente, d'autres phases riches en zirconium se forment.

**Tableau 3.3 : Abondance atomique mesurée de la phase grise dans l'alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Toutes les valeurs sont en pourcentages atomiques (% at.). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Composition	Ti	Fe	Zr
4 wt.% Zr	50	49	1
8 wt.% Zr	51	48	1
12 wt.% Zr	51	48	1
16 wt.% Zr	51	48	1

La composition de la phase en gris clair se retrouve dans le Tableau 3.4. On voit que la phase gris clair a une teneur élevée en zirconium, mais que l'élément principal est le titane. On remarque que la proportion de titane ne change pas lorsque l'ajout de zirconium augmente et que le zirconium se substitue au fer dans cette phase. La stœchiométrie de cette phase s'apparente à du  $Ti_3Fe_2Zr$ .

**Tableau 3.4 : Abondance atomique mesurée de la phase gris clair en alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Toutes les valeurs sont en pourcentages atomiques (% at.). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Composition	Ti	Fe	Zr
4 wt.% Zr	50	39	11
8 wt.% Zr	50	35	15
12 wt.% Zr	50	34	16
16 wt.% Zr	51	34	15

La composition de la phase brillante est présentée dans le Tableau 3.5. Pour cette phase, contrairement aux phases grises et gris clair, la proportion de zirconium augmente avec l'augmentation de la valeur x. En parallèle, la proportion de titane augmente et celle de fer diminue. Ici aussi, le zirconium semble se substituer au fer de façon préférentielle.

**Tableau 3.5 : Abondance atomique mesurée de la phase brillante dans un alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Toutes les valeurs sont en pourcentages atomiques (% at.). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at. %**

Composition	Ti	Fe	Zr
4 wt.% Zr	40	47	13
8 wt.% Zr	39	46	15
12 wt.% Zr	41	41	18
16 wt.% Zr	44	36	20

### 3.2.2 Structure cristalline

Les patrons de diffraction des rayons X des alliages étudiés sont présentés à la Figure 3.4. Pour tous les alliages, la phase principale est TiFe. Pour  $x = 4$ , les petits pics sont à peine visibles. Ils viennent très probablement des phases secondaires. Les pics de phase secondaire sont plus visibles pour l'alliage contenant 8% poids de zirconium. Les calculs Thermo-Calc ont montré qu'en plus de la phase TiFe, il y avait présence d'une phase hcp (*hexagonal close packed*). La structure cristalline de  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  est hcp ainsi qu'une phase ternaire  $\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$  telle que déterminée par Surowiec et al. [73]. Par conséquent, nous avons inclus une phase hcp (groupe d'espace P63/mmc, type de structure  $\text{MgZn}_2$ ) dans le raffinement Rietveld. L'ajustement n'est pas parfait et certains pics ne sont pas indexés. De même, les patrons des alliages contenant 12 et 16 % poids de zirconium ont des pics qui pourraient être indexés à une phase hcp, mais l'ajustement est incomplet et les pics non indexés sont toujours présents. En raison de la faible intensité de ces pics, il était impossible de déterminer la structure cristalline des phases secondaires.

D'autres méthodes telles que la diffraction des neutrons peuvent nous éclairer quant à la structure cristalline de ces alliages. Le paramètre de maille de la phase de TiFe et les tailles de cristallites, telles que déterminées à partir de l'élargissement du pic, sont indiqués dans le Tableau 3.6.

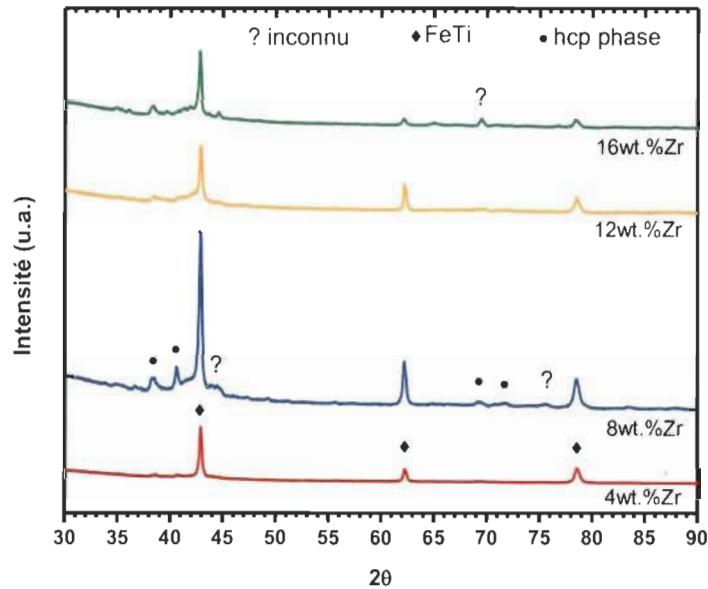


Figure 3.4 : Patrons de diffraction des rayons X des alliages TiFe + x % en poids Zr pour x = 4, 8, 12 et 16.

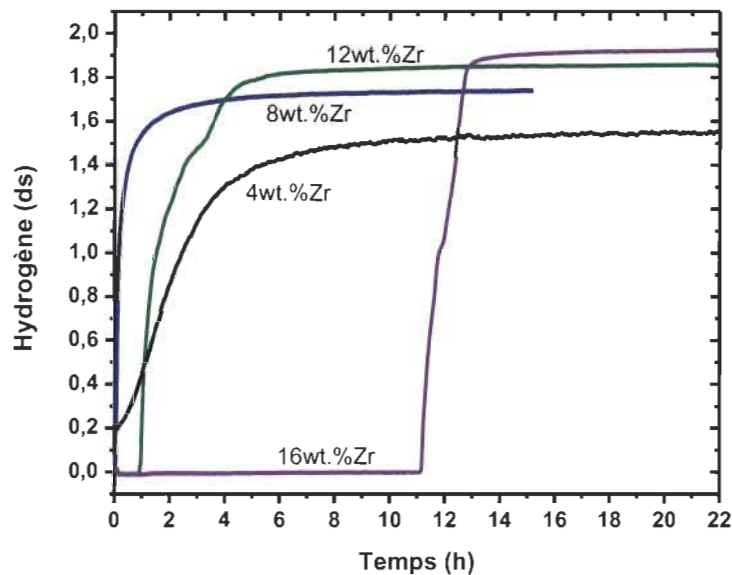
Tableau 3.6 : Paramètres de maille et taille des cristallites de la phase de TiFe dans l'alliage TiFe + x % pds. Zr (x = 4, 8, 12 et 16). Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont indiquées entre parenthèses

Composition	Paramètres de maille $a$ (Å)	Taille des cristallites (nm)
4 wt. % Zr	2.9826(2)	27.1(3)
8 wt. % Zr	2.9802(3)	24.1(4)
12 wt. % Zr	2.9836(3)	24.3(4)
16 wt. % Zr	2.9813(3)	24.3(6)

L'inspection du Tableau 3.6 indique que le paramètre de maille et la taille des cristallites ne changent pas avec l'augmentation de zirconium. Ceci est en accord avec la composition atomique constante que nous avons constatée avec notre étude microscopique de l'alliage présentée dans le Tableau 3.3.

### 3.2.3 Activation (première hydrogénation)

La première cinétique d'hydrogénation de tous les alliages est présentée à la Figure 3.5. Comme indiqué dans des travaux antérieurs, l'hydrogénation de TiFe pur est essentiellement impossible à réaliser sans traitement d'activation préalable [74-76]. Par conséquent, pour cette partie de la thèse, nous n'avons étudié que l'alliage TiFe avec addition de zirconium.



**Figure 3.5 : Première cinétique d'hydrogénation à température ambiante (25 °C et à une pression de 2500 kPa d'hydrogène des alliages TiFe + x % en poids de Zr pour x = 4, 8, 12 et 16.**

La Figure 3.5 montre que l'augmentation de zirconium de 4 à 8 % en poids a eu pour effet d'augmenter considérablement la cinétique de réaction et également d'augmenter la capacité d'hydrogène. Une augmentation supplémentaire de 8 à 12 % en poids a augmenté la capacité d'hydrogène avec l'apparition

d'un court temps d'incubation. On observe également un changement de cinétique à environ 1,5 % en poids de capacité d'hydrogène, ce qui peut indiquer l'absorption d'une seconde phase. Avec un dopage de 16 % en poids de Zr, la capacité d'hydrogène est égale à la capacité théorique de TiFe (1,9 % en poids), mais le temps d'incubation est très long (plus de 11 heures). Il y a également un léger changement de taux à environ 1 % en poids de la capacité. Encore une fois, ceci peut indiquer que la phase principale TiFe et les phases secondaires riches en zirconium n'ont pas la même cinétique d'hydrogénation intrinsèque.

Pour expliquer le comportement de la Figure 3.5, nous devons considérer les résultats présentés dans les Tableaux 3.3, 3.4 et 3.5. À partir de ces tableaux, nous voyons que la composition atomique de la matrice TiFe ainsi que la phase gris clair est essentiellement constante, alors que la composition de la phase brillante a beaucoup changé. D'après la Figure 3.1, nous savons également que la proportion de phases gris clair et brillante augmente avec la proportion croissante de zirconium. Par conséquent, il semble que la phase secondaire (qui comprend les phases gris clair et brillantes) facilite la première hydrogénation lorsque celles-ci sont en proportion relativement faibles. Lorsqu'elles sont en trop grande proportion, il y a alors apparition d'un temps d'incubation. Plus précisément, la composition de la phase gris clair ne change pas, mais celle de la phase brillante varie, il se pourrait que la phase responsable du temps d'incubation soit la phase brillante.

Une explication possible des comportements montrés à la Figure 3.5 pourrait être la suivante. Pour  $x = 4$  et 8, la quantité de phases secondaires est relativement faible. La petite échelle des phases secondaires signifie que, lors de l'hydrogénation, l'hydrogène pourrait facilement diffuser à travers les phases secondaires et entrer dans la phase TiFe. Une preuve de l'hydrogénation rapide de la phase secondaire est l'absorption rapide jusqu'à 0,2 % en poids d'hydrogène pour l'alliage contenant 4% poids de zirconium. Pour l'alliage contenant 8 % poids de zirconium, la proportion de phases secondaires est plus élevée, mais la taille de celle-ci est encore relativement faible (quelques microns). Ainsi, les phases secondaires agissent toujours comme une passerelle pour que l'hydrogène atteigne la phase TiFe. Pour l'alliage contenant 12 % poids de zirconium, les îlots des phases secondaires sont beaucoup plus grands. En outre, la composition chimique de la phase brillante est différente de celle de  $x = 4$  et 8. Cela peut être la cause d'un faible temps d'incubation. Cependant, la cinétique intrinsèque (taux d'absorption après incubation) est aussi rapide que pour l'échantillon contenant 8 % poids de zirconium. Il y a également apparition d'un changement de pente dans la courbe à une teneur en hydrogène de 1,5 % en poids. À  $x = 16$ , il y a un long

temps d'incubation qui peut être dû à la grande quantité de phases secondaires de dimension supérieure à 20 microns. Après l'incubation, l'absorption est très rapide, mais le changement de pente apparaît alors à d'environ 1 % en poids.

### 3.3 Conclusion

Le but de cette partie de la thèse était d'améliorer la première hydrogénation du TiFe + x % en poids Zr (x=4, 8, 12 et 16) et de comprendre le mécanisme d'activation. Nos résultats de microscopie nous ont montré que la composition atomique de la matrice TiFe ainsi que la phase gris clair est essentiellement constante lorsqu'on augmente la quantité de zirconium. Alors qu'avec l'augmentation de zirconium, la composition de la phase brillante change. De plus, la proportion de phases gris clair et brillante augmente avec la proportion croissante de zirconium. Par conséquent, il semble que la phase secondaire (qui comprend les phases gris clair et brillante) facilite la première hydrogénation lorsque celles-ci sont en proportion relativement faibles. Lorsqu'elles sont en trop grande proportion, il y a alors apparition d'un temps d'incubation. L'augmentation de la quantité de zirconium présente augmentera la cinétique et la capacité d'absorption d'hydrogène.

En raison de la forte capacité en hydrogène, il est clair que toutes les phases présentes dans ces alliages (TiFe, gris clair et brillante) absorbent l'hydrogène. Afin d'obtenir une preuve expérimentale du mécanisme possible proposé ci-dessus, nous poursuivons maintenant une expérience de neutron *in situ* afin de confirmer quelle phase absorbe l'hydrogène en premier.

## Chapitre 4 Étude de l'utilisation de l'yttrium sur les capacités d'activation du titane-fer

### 4.1 Introduction et contexte

L'objectif de cette partie de la thèse est d'étudier la valeur de l'utilisation de l'yttrium quant à l'amélioration des capacités d'activation de l'alliage fer-titane. Une façon d'améliorer l'activation consiste à remplacer Ti ou Fe par des métaux de transition tels que Mn, Cr, Ni et Zr [33, 55, 77, 78]. Par exemple, Nagai et al. ont substitué le fer et/ou le titane par du zirconium et ont constaté que la substitution partielle améliorait les performances des alliages pour la première hydrogénation [33]. Cependant, dans cette étude, la quantité de Zr était relativement importante (jusqu'à 15 % atomique). Il a également été trouvé par Nishimiya et al. que la substitution du zirconium sur le site titane de l'alliage titane-fer abaisse le plateau d'hydrogénation et en réduit la largeur [79].

Il a été montré que l'augmentation de la quantité de zirconium peut également augmenter la capacité en hydrogène de l'alliage [71]. Récemment, Jain et al. ont montré que l'ajout de 4 % en poids de zirconium au titane-fer réduisait considérablement le temps d'incubation de la première hydrogénation sans modifier la réversibilité de l'alliage [74]. Dans une étude suivante, nous avons démontré qu'augmenter la quantité de zirconium pouvait également augmenter la capacité en hydrogène de l'alliage [59].

Des déformations mécaniques telles que le broyage à billes et la torsion sous haute pression pourraient également être utilisées pour améliorer le comportement d'hydrogénation du titane-fer. Zadorozhnyy et al. ont rapporté un comportement cyclique bien meilleur pour un alliage TiFe nanocristallin synthétisé par alliage mécanique et compacté [80]. Edalati et al. ont pu activer le titane-fer après une torsion à haute pression (HPT- *high pressure torsion*), le HPT était sous une pression de 6 GPa et tous les échantillons ont été testés sous 2 MPa d'hydrogène et à la température ambiante pour l'activation. Ils ont également été en mesure de diminuer la pression à 0,7 MPa pour le cycle suivant l'activation et la quantité absorbée ou désorbée par le matériau n'a pas diminué avec le cyclage (1,7% en poids)[42].

D'après des études précédentes, la quantité minimale de zirconium ajoutée pour obtenir une activation rapide était de 4 % en poids [59, 77]. Dans toutes ces études, le zirconium était présent à un niveau d'environ 1 at.% dans la phase titane-fer tandis que la phase secondaire était riche en zirconium et servait de passerelle pour l'hydrogène au cours de l'étape d'activation.



Après avoir établi que le zirconium pourrait être bénéfique pour le comportement d'activation du titane-fer, nous avons souhaité explorer l'ajout d'autres éléments. Dans cette section de la thèse, nous décrivons l'effet de l'yttrium sur les propriétés d'activation de l'alliage titane-fer. Gong et al. ont étudié les couples de diffusion ternaire Fe-Ti-Y et ont trouvé les composés  $Fe_{11}TiY$  et  $Fe_2(Ti, Y)$  formés [78]. Dans l'étude actuelle, l'hypothèse est que l'yttrium pourrait servir de passerelle pour l'hydrogène, de la même manière qu'avec l'addition de zirconium. Par conséquent, la différence entre ce travail et les travaux précédents sur l'ajout d'yttrium au titane-fer réside dans le fait qu'ici, nous voulons principalement étudier l'interaction entre la phase de titane-fer et une phase secondaire riche en yttrium. Les compositions TiFe + x% en poids d'yttrium (x = 4, 6 et 8) ont été étudiées quant à leur microstructure, leur structure cristalline et leur capacité d'activation.

## 4.2 Résultats et discussion

### 4.2.1 Étude de la microscopie

Les micrographies électroniques rétrodiffusées de FeTi + x % en poids Y, (x = 4, 6, 8) tel que synthétisés sont présentées à la Figure 4.1. Il est évident que la microstructure de chacun dépend fortement de leur teneur en yttrium. Chaque composition contient une phase grise, une phase sombre et une phase brillante. L'alliage à 4 % en poids d'yttrium présente un réseau finement distribué de phases brillantes avec quelques inclusions de phases sombres. Pour le composé avec 6 % en poids d'yttrium, la phase brillante est beaucoup moins abondante et consiste en de petits îlots isolés. La phase sombre est présente dans une abondance beaucoup plus grande. L'alliage contenant 8 % en poids d'yttrium présente une phase noire dendritique ainsi que quelques grands îlots isolés de phases brillantes.

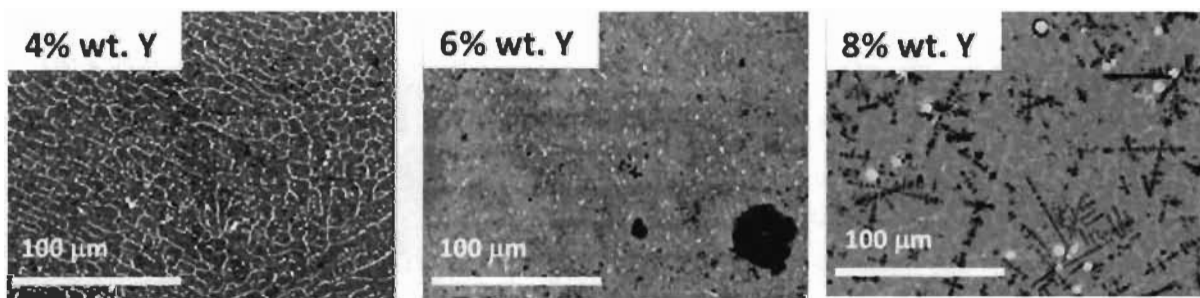


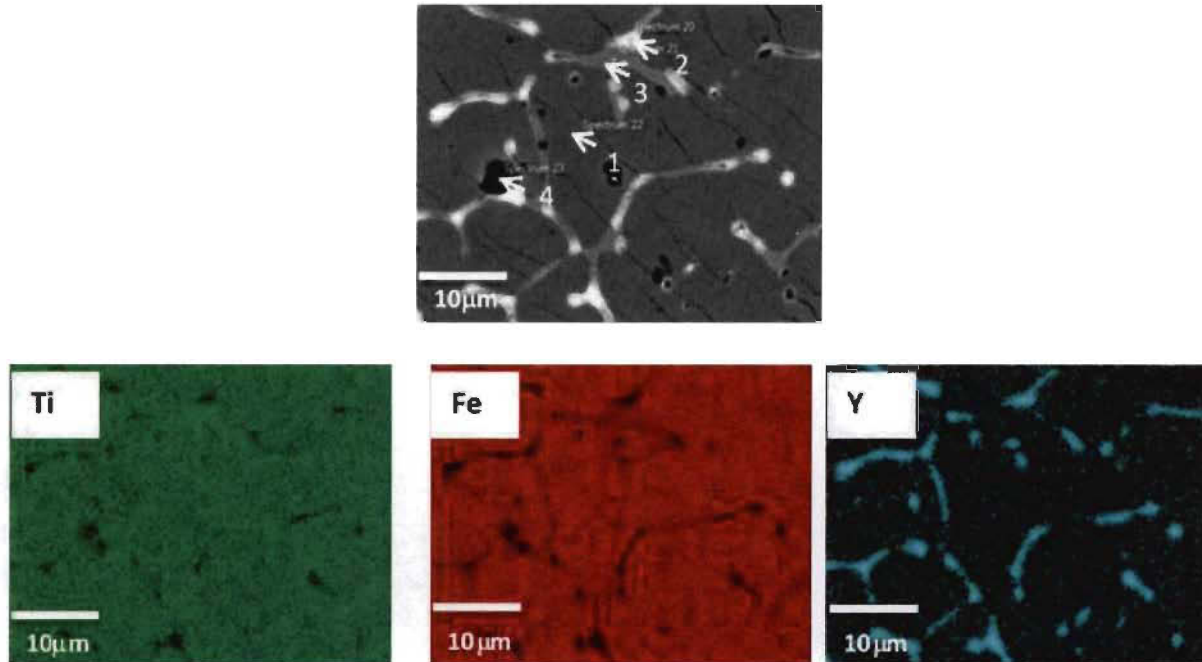
Figure 4.1 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de Ti-Fe + x % Y (x=4, 6 et 8)

La composition chimique de chaque phase a été étudiée en utilisant la technique d'EDX (*Energy-dispersive X-ray*). Dans un premier temps, l'abondance de toute la surface étudiée a été mesurée en enregistrant une première mesure d'EDX sur tout le champ de vision des micrographies. Ces micrographies ont été comparées à la valeur nominale et cette comparaison est démontrée dans le Tableau 4.1. Tel qu'indiqué dans le Tableau 4.1, les pourcentages atomiques sont proches de la composition nominale. On peut remarquer que les valeurs mesurées pour 4, 6 et 8 % en poids d'yttrium sont respectivement de 4, 3 et 3. Comme l'abondance d'yttrium est encore assez faible, il est difficile de mesurer réellement le changement d'abondance en utilisant EDX. Les valeurs sont toujours en accord avec les valeurs nominales.

**Tableau 4.1 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + x wt. %Y (x= 4, 6 et 8). Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Échantillon		Fe	Ti	Y
FeTi+4%Y	Nominale	48.8	48.8	2.4
	Mesurée	48	48	4
FeTi+6%Y	Nominale	48.2	48.2	3.6
	Mesurée	48	49	3
FeTi+8%Y	Nominale	47.6	47.6	4.8
	Mesurée	47	50	3

Afin de mieux comprendre la distribution des éléments, une cartographie chimique utilisant EDX a été réalisée avec un grossissement supérieur. La Figure 4.2 montre la cartographie de TiFe + 4 % en poids de Y.



**Figure 4.2 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + 4 % Y ainsi que l'EDX correspondant.**

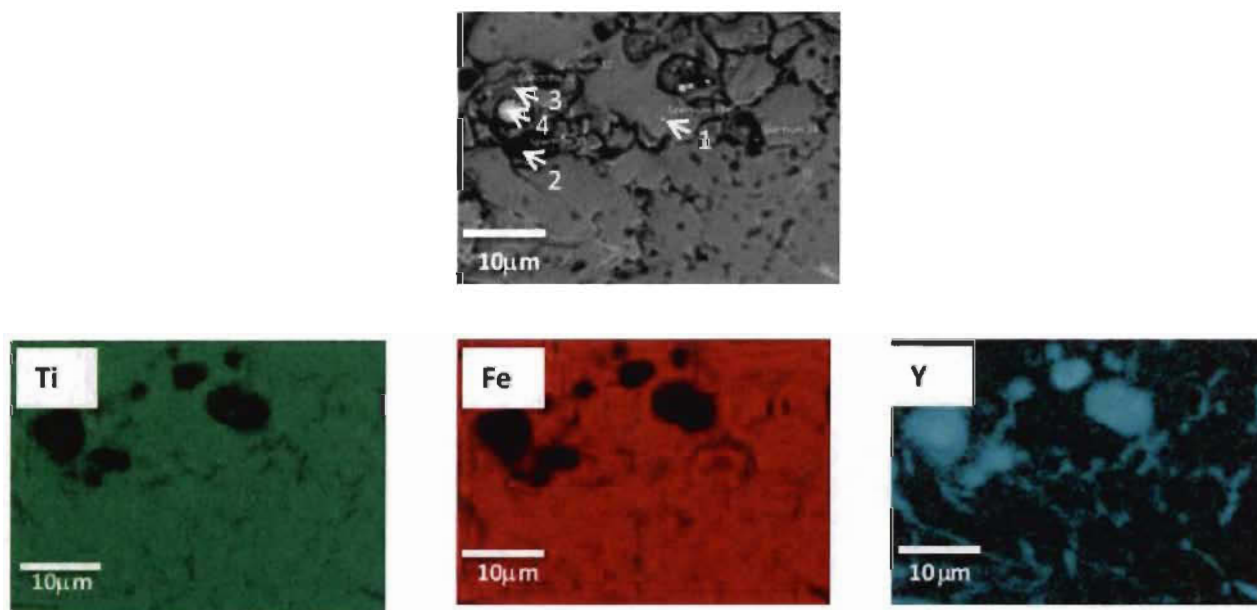
Le Tableau 4.2 montre les compositions chimiques aux points sélectionnés et indiqués sur la Figure 4.2. Il est clair que la phase grise (Zone 1) est constituée uniquement de titane-fer pur sans aucune trace d'yttrium. La phase brillante (Zone 2) représente environ 80 % d'yttrium avec environ 10 % d'atomes de fer et de titane. Les zones gris clair (Zone 3) ont une composition très proche de  $Fe_2Ti$  avec très peu d'yttrium. Enfin, la phase sombre (Zone 4) est assez proche de la stœchiométrie du TiFe, mais l'yttrium y est également présent en petite quantité.

Cette microstructure présente certaines similitudes avec l'alliage TiFe + 4 % en poids de Zr présenté dans le chapitre précédent. Les principales différences sont que, pour l'addition de zirconium, la phase TiFe contient une petite quantité de zirconium alors que pour l'addition de l'yttrium, la phase TiFe ne contient pas d'yttrium. En outre, l'abondance d'yttrium dans la phase secondaire est beaucoup plus élevée que l'abondance de zirconium dans l'alliage correspondant.

**Tableau 4.2 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + 4 wt. %Y. Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Phase grise	50	50	0
2-Phase brillante	11	10	79
3-Phase gris clair	39	61	0
4- Phase sombre	53	45	2

La cartographie des éléments faite à partir de l'alliage titane-fer + 6 % en poids d'ytrium est illustrée à la Figure 4.3 et l'analyse élémentaire en des points sélectionnés est présentée dans le Tableau 4.3.



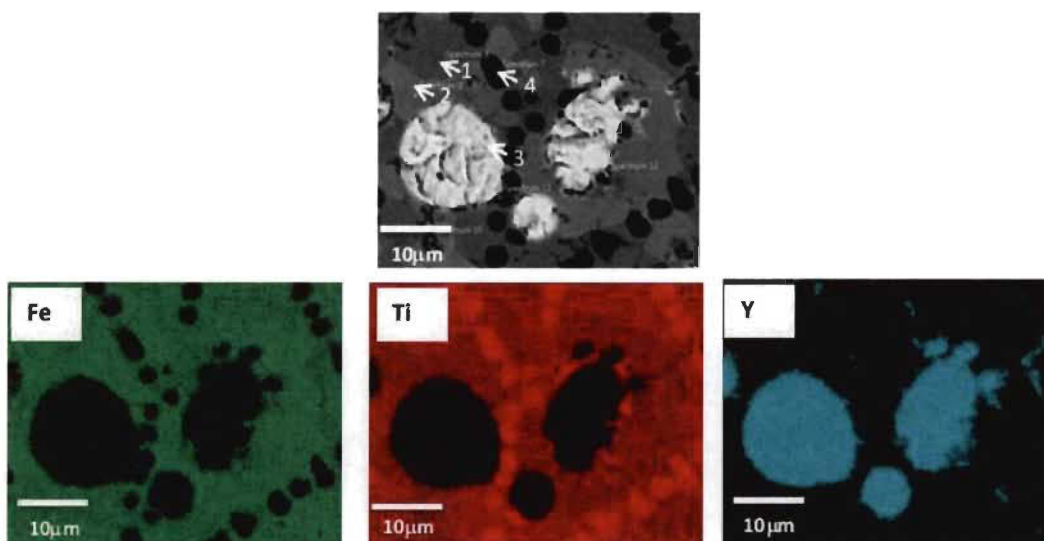
**Figure 4.3 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + 6 % Y ainsi que l'EDX correspondant.**

On peut observer que dans les zones où l'yttrium est concentré, le fer et le titane sont presque complètement absents. Comme pour les échantillons avec 4 % poids d'yttrium, la phase principale (Zone 1) est constituée essentiellement de titane-fer avec la présence d'une petite quantité d'yttrium. La phase sombre (Zone 2) semble être principalement du titane-fer avec l'yttrium qui se substitue principalement au fer. La phase brillante (Zone 3) a une proportion plus élevée d'yttrium. On dénote également une substitution plus importante sur le fer. Finalement, les précipités blancs (Zone 4) sont constitués uniquement d'yttrium.

**Tableau 4.3 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + 6 wt. %Y. Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

<b>Phase</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Y</b>
1- Phase grise	50	50	< 1
2- Phase sombre	47	42	11
3-Phase brillante	42	32	26
4-Précipité blanc	3	3	94

La cartographie des éléments faite à partir de l'alliage titane-fer + 8 % en poids d'yttrium est illustrée à la Figure 4.4 et les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés au Tableau 4.4.



**Figure 4.4 : Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + 8 % Y ainsi que l'EDX correspondant.**

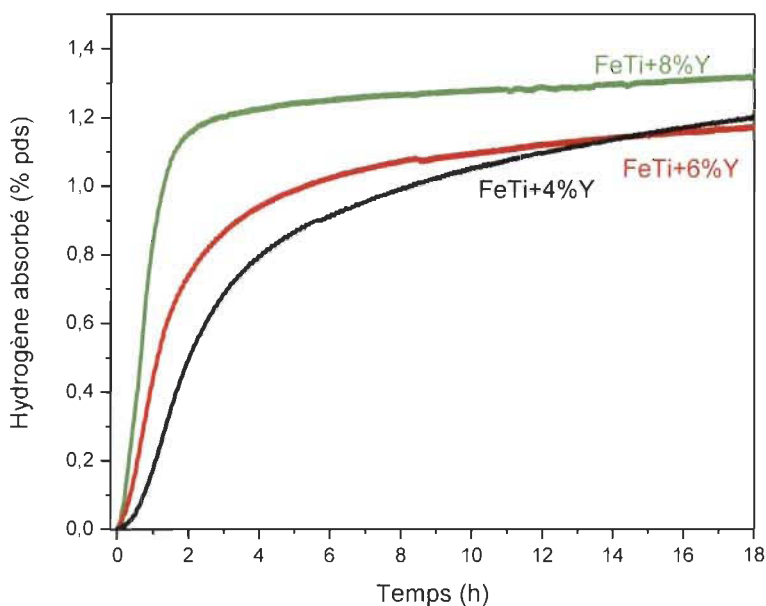
Sur la micrographie, quatre zones différentes ont été identifiées. La nature de chaque phase est semblable aux deux alliages montrés précédemment. La matrice principale (Zone 1- phase grise) est constituée principalement de titane-fer sans présence d'yttrium. La phase brillante (Zone 2) est composée de 49% de titane, 21 % de fer et 30 % d'yttrium, ce qui suggère que le fer a été substitué par l'yttrium dans ce cas. Le précipité blanc (Zone 3) est de l'yttrium pur avec des traces de titane et de fer. Le précipité noir (Zone 4) est du titane pur avec 1 % de fer.

**Tableau 4.4 : Abondance atomique nominale et mesurée du TiFe + 8 wt.%Y. Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1$ at.%**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Phase grise	50	50	0
2-Phase brillante	49	21	30
3-Précipité blanc	2	1	97
4-Précipité noir	99	1	0

#### 4.2.2 Première hydrogénation (Activation)

La courbe d'activation de tous les échantillons tels que synthétisés est illustrée à la Figure 4.5. Des travaux antérieurs ont montré que la première hydrogénation de l'alliage titane-fer pur est impossible sans traitement thermique à haute pression d'hydrogène [26, 59, 76]. Comme l'activation de l'alliage titane-fer pur à la température ambiante et sous 2500 kPa d'hydrogène s'est avérée pratiquement impossible, cette courbe n'est pas représentée ici.



**Figure 4.5 : Première cinétique d'hydrogénation à température ambiante (25 °C et à une pression de 2500 kPa d'hydrogène des alliages TiFe + x % en poids de Y pour x = 4, 6 et 8.**

La Figure 4.5 montre clairement qu'une augmentation de la concentration d'yttrium conduit à une hydrogénation plus rapide et plus complète. Compte tenu du poids de l'yttrium, les capacités maximales de l'alliage x = 4, 6 et 8 sont respectivement de 1,79 % en poids, 1,75 % en poids et 1,71 % en poids. Il est clair que les capacités mesurées sont bien inférieures aux valeurs théoriques pour tous les composés. Cependant, la teneur en yttrium plus élevée est celle qui est le plus proche de la capacité théorique. À mesure que la teneur en yttrium augmente, la cinétique d'hydrogénation augmente également. Les microstructures de ces trois alliages étant très différentes chimiquement et morphologiquement,

l'amélioration de la cinétique n'est pas due à un type de microstructure donné ni à une certaine composition des phases secondaires, mais à une synergie complexe entre la microstructure et les compositions chimiques des différentes phases d'un alliage donné.

#### 4.2.3 Désorption des composés

Afin de connaître le potentiel des nouveaux alliages formés, nous avons mis nos échantillons sous des conditions de désorption. Ces résultats sont présentés à la Figure 4,6. Les échantillons étaient soumis à une pression de 100 kPa (pression atmosphérique) à une température de 25 °C. Pour l'échantillon contenant 4 % poids d'yttrium, les résultats ont été prometteurs puisque la désorption totale fût de 1,1 % poids d'hydrogène. Toutefois, pour les échantillons contenant davantage d'yttrium, la réversibilité est peu enviable. Ainsi, l'échantillon contenant 6 % d'yttrium, la quantité d'hydrogène disponible est de 0,5 % poids d'hydrogène. Ce résultat devient 0,25 % poids lorsque la quantité d'yttrium en présence est de 8 % poids. La possible formation de  $YH_3$  lors de l'activation pourrait expliquer les faibles niveaux de désorption des échantillons contenant 6 et 8 % d'yttrium. Afin de connaître davantage les propriétés thermodynamiques, des courbes de pression-composition isotherme ont été effectuées afin de vérifier les résultats obtenus avec les courbes de désorption.

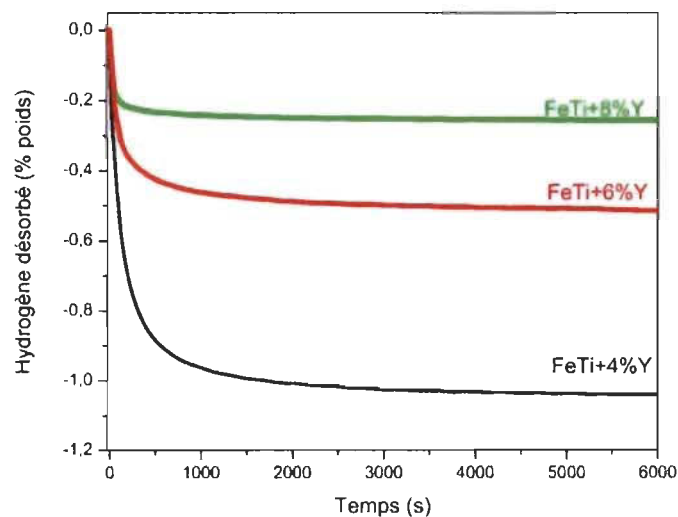


Figure 4.6 : Première désorption des alliages de TiFe+ x %pds Y (où x= 4,6 et 8) à 25 °C et sous 100 kPa.



#### 4.2.4 Diagramme de Pression-Composition-Isotherme

Après l'activation des composés et la première désorption des alliages de titane fer avec différentes concentrations d'yttrium, les isothermes de pression composition (PCI) étaient mesurées à 25 °C. La valeur de la littérature pour le plateau de dissociation d'hydrogène est de 0,41 MPa à 25 °C [79]. La Figure 4.7 montre les isothermes. On dénote un plateau de désorption (dissociation) plus faible que la valeur de la littérature. La courbe PCI pour l'alliage de titane-fer+4 %poids d'yttrium montre une capacité réversible de stockage d'hydrogène de 0,9 % pds. Cependant, pour les alliages ayant un contenu plus élevé en yttrium, la capacité réversible est peu enviable. Cette capacité réversible est de seulement 0,4 % poids. Cette faible capacité est principalement due au fait que l'yttrium se retrouve en composé hétérogène au sein de l'alliage. Les précédentes études montrent que l'yttrium doit être chauffé à 300 °C si l'on veut extraire l'hydrogène ainsi absorbé. Cette analyse nous permet de conclure que l'utilisation optimale de l'yttrium dans ce système ne doit pas excéder la valeur de 6 % poids. Au-delà de cette mesure, l'hydrogène absorbé reste sous forme d'hydrure.

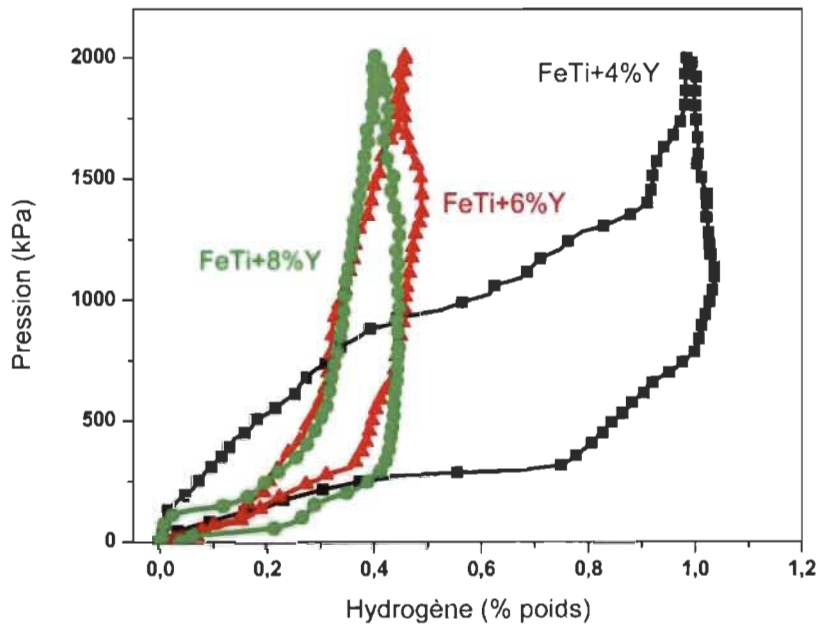
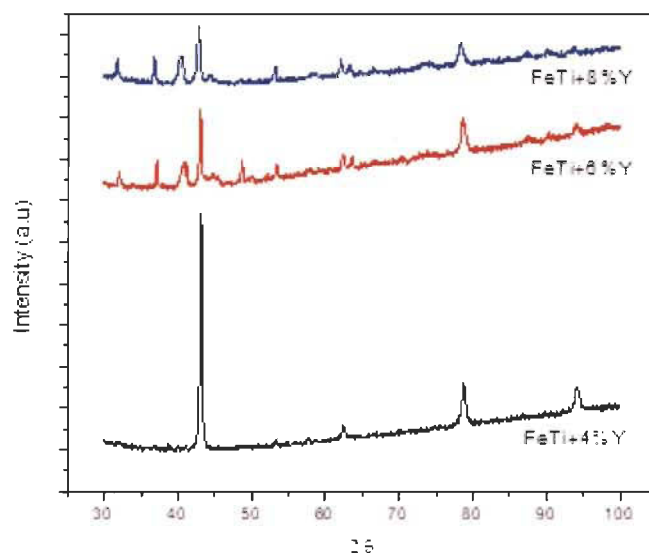


Figure 4.7 : Courbes PCI pour les alliages TiFe+ x % Y (où x= 4, 6 et 8) à 25 °C et à des pressions allant de 10 à 2000 kPa.

#### 4.2.5 Structure cristalline

Les diagrammes de diffraction des rayons X des alliages tels que synthétisés sont présentés à la Figure 4.6. Pour tous les alliages, la phase principale est le titane-fer. Les pics des phases secondaires sont visibles pour les alliages où la composition est respectivement FeTi+6 %poids Y et FeTi+8 % poids Y, mais ceux-ci sont très faibles pour la composition FeTi+4 %poids Y. Pour la structure de diffraction, les structures suivantes ont été trouvées pour  $x = 8$ : TiFe (groupe d'espace Pm-3m), Y (groupe d'espace P63 / mmc), titane à haute température (Ti-ht) (groupe d'espace Im-3m) et CC (groupe d'espace Im-3). Ces phases sont également visibles dans l'échantillon FeTi+6 % poids Y. Cependant, pour l'alliage FeTi+4 % poids Y, les abondances des phases secondaires Y et Ti-ht sont très petites et les Cci essentiellement absentes. Pour les échantillons de FeTi+6 %poids Y et FeTi+8 %poids Y, il existe des pics non indexés aux angles de  $49^\circ$ ,  $53,5^\circ$  et  $63,5^\circ$ .



**Figure 4.8 : Patrons de diffraction des rayons X des alliages TiFe + x % en poids Y pour x = 4, 6 et 8.**

L'abondance en % poids des phases FeTi, Y, Ti-ht et BCC (*Body centered cubic*-structure cubique centrée) est donnée dans le Tableau 4.5. La proportion de la phase TiFe diminue avec l'augmentation de la quantité d'yttrium présent dans l'alliage. L'abondance des phases secondaires, quant à elles, augmente lorsque la quantité d'yttrium augmente au sein de l'alliage. En étudiant plus en profondeur les micrographies et les mesures EDX présentées à la Figure 4.4 et au Tableau 4.4, nous pouvons conclure que la phase TiFe

correspond à la matrice, la phase Y est le précipité blanc, le Ti-ht est le précipité noir et la phase brillante est la structure cubique centrée (BCC).

**Tableau 4.5 : Abondance des phases, en % en poids, déterminée par l'affinement de Rietveld des phases présentes dans les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage tel que synthétisé de TiFe + x % en poids de Y (x = 4, 6 et 8). Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont entre parenthèses**

Composition	FeTi	Y	Ti-ht	BCC
FeTi+4 poids % Y	98.4(5)	0.7(2)	0.9(4)	--
FeTi+6 poids % Y	71(2)	2.3(3)	6.7(7)	20(2)
FeTi+8 poids% Y	58(2)	4.8(5)	12.8(8)	24(2)

Le paramètre de maille de la phase TiFe et les tailles des cristallites ont été déterminés à partir du raffinement de Rietveld et sont indiqués dans le Tableau 4.6. Il convient de mentionner que pour l'échantillon de FeTi+4 %poids Y, le motif à 4% en poids en Y, la microdéformation (*microstrain*) a été raffinée et une valeur de 0,100 (3) % a été trouvée. Cependant, pour les deux autres échantillons, la microdéformation était nulle. Néanmoins, la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de l'yttrium. Cette réduction de la taille des cristallites peut s'expliquer par le fait que l'abondance de la phase TiFe diminue également avec l'augmentation de l'yttrium. Comme cette phase occupe un volume plus petit, il est donc raisonnable d'imaginer que la taille des cristallites sera réduite.

**Tableau 4.6 : Paramètres de maille et taille des cristallites de la phase de TiFe dans l'alliage TiFe + x % pds. Y (x = 4, 6 et 8). Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont indiquées entre parenthèses**

<b>Composition</b>	<b>Paramètre de maille <math>a</math> (Å)</b>	<b>Taille des cristallites (nm)</b>
FeTi+4 poids % Y	2.9837(3)	36(1)
FeTi+6 poids % Y	2.9885(6)	24(1)
FeTi+8 poids% Y	2.9854(6)	17(1)

En ce qui concerne la phase BCC, les paramètres de maille pour le FeTi+6 % poids Y et pour le FeTi+8 % poids Y ont des valeurs respectives de 3.148 (1) Å et de 3.155 (1) Å. Ceci signifie une augmentation de 0,2 % du paramètre de maille lorsque la quantité d'yttrium passe de 6 à 8 % poids. Toutefois, si l'on considère que le rayon atomique du titane, du fer et de l'yttrium est respectivement de 140 pm, 140 pm et 180 pm, ainsi que la composition atomique de la phase BCC indiquée dans les Tableaux 4.3 et 4.4 (phase brillante), la variation du rayon atomique moyen est de 1 %. Une variation du rayon atomique moyen beaucoup plus grande que la variation du paramètre de maille est difficile à comprendre pour un alliage BCC. Cependant, l'affinement Rietveld de cette phase a donné des valeurs de taille de cristallites extrêmement grandes et de microdéformations assez grandes également. Ce phénomène a récemment été observé sur un système AB<sub>2</sub> [80]. Cette situation s'expliquait par le fait que la phase n'avait pas une composition homogène, mais avait plutôt une variation spatiale de la composition qui se traduisait par un changement des paramètres de maille. Cette variation des paramètres de maille dans une phase est interprétée par l'affinement Rietveld comme une microdéformation. Khajavi et al. (1999) donnent davantage de détails sur ce phénomène [81].

### 4.3 Conclusion

Le but de cette partie de la thèse était d'améliorer la première hydrogénation de l'alliage titane-fer + x % en poids d'yttrium (x = 4, 6 et 8). Dans cette partie, nous avons rapporté la première cinétique d'hydrogénation de TiFe + x % poids Y avec x = 4, 6 et 8. Nous avons trouvé, avec la microscopie, des alliages multiphasés, la matrice du TiFe contenant moins de 0,4 % at. d'yttrium et la phase secondaire contenant des phases riches en yttrium. Lorsque la quantité d'yttrium augmente, la composition de la matrice et de la phase secondaire change.

Cette partie de la thèse a présenté les résultats quant à la première hydrogénation des alliages synthétisés par fusion simple et ayant les compositions suivantes TiFe+4 %poids Y, TiFe+6 %poids Y et TiFe +8 % poids Y. Nous avons constaté que l'yttrium est essentiellement non miscible dans le TiFe et que la synthèse de ces composés a donné lieu à un système multiphasé avec des phases riches en yttrium. La microstructure et la composition chimique des phases secondaires dépendent fortement de la proportion d'yttrium. Une différence importante avec l'addition de zirconium est que l'yttrium a tendance à former un îlot d'éléments purs et à contribuer à la précipitation du Ti-ht pur. Il a été constaté que la proportion de la phase TiFe diminuait avec l'augmentation de la teneur en Y, mais cela n'avait pas d'impact majeur sur la capacité en hydrogène. Cela signifie que les autres phases absorbent l'hydrogène. L'identification des phases absorbant l'hydrogène pourrait être réalisée par des modèles de diffraction *in situ*, mais cette expérience sort du cadre de la présente recherche.

L'ajout d'yttrium a entraîné l'absence de temps d'incubation lors de la première hydrogénation et une amélioration de la cinétique d'absorption. On a également constaté que la capacité d'hydrogène absorbée augmentait avec la quantité d'yttrium présente dans les composés. Cependant, la capacité en hydrogène n'atteignait pas la valeur théorique et l'addition d'yttrium réduisait la capacité. Des études de la désorption des composés ainsi que l'étude thermodynamique de ceux-ci nous permet de constater que les échantillons contenant 6 et 8 % poids d'yttrium ont un caractère peu enviable en ce qui a trait à la réversibilité du procédé. L'échantillon contenant 4 % d'yttrium, nous permet d'avoir une bonne réversibilité. On pourrait en conclure que, même si l'addition d'yttrium facilite la première hydrogénation en éliminant le temps d'incubation, la réduction de la capacité en hydrogène est trop importante pour son application dans des procédés industriels de stockage d'hydrogène. Nos résultats de l'étude thermodynamique nous permettent de conclure que l'addition d'yttrium ne doit pas excéder 6 % poids, cette quantité d'yttrium limitant la réversibilité du système.

## Chapitre 5 Étude de l'utilisation de l'yttrium via la substitution du fer, du titane ou des deux composés à la fois sur les capacités d'activation du titane-fer

### 5.1 Introduction et contexte

Les alliages de type TiFe sont de bons candidats pour une application pratique du stockage de l'hydrogène. Cependant, l'activation (première hydrogénation) est un problème majeur à résoudre. Cette première hydrogénation doit avoir lieu à haute température et sous haute pression d'hydrogène pendant une longue période [82]. La principale préoccupation pour une utilisation industrielle de l'alliage est de réduire le coût du TiFe. Pour ce faire, nous devons trouver un additif qui surmontera l'étape d'activation, en ajoutant un élément à l'alliage. Nous pourrions ainsi être en mesure de l'activer à température ambiante et sous une pression modérée [26]. Un aspect non négligeable est de conserver la capacité à stocker l'hydrogène de façon réversible à température pièce, ce qui est nécessaire pour des applications commerciales et industrielles [83].

Dans les études précédentes, il avait été montré que l'utilisation d'un métal de transition avait un effet positif sur la capacité de stockage de l'hydrogène du TiFe. Une technique couramment utilisée consiste à utiliser des éléments de substitutions pour le Fe ou le Ti avec les métaux de transitions (TMs) suivants Mn, Cr, Ni et Zr [84-88]. Une substitution partielle sur le Fe avec des TMs améliore le procédé d'activation en réduisant le temps, la pression et le chauffage de celui-ci [51].

Une étude intéressante de Shenzong et al. montre que l'ajout d'une petite quantité de Mn améliore la cinétique d'activation de l'alliage TiFe [89]. Nous avons récemment montré que l'addition d'une petite quantité de zirconium aide à la cinétique de la première hydrogénation et, en outre, l'augmentation de la quantité de zirconium augmente également la capacité de stockage d'hydrogène de l'alliage [77]. Nagai et al. ont montré qu'une manière d'améliorer l'activation consiste à substituer au Ti ou au Fe ou aux deux à la fois avec un élément de transition tel que le Zr ou le Mn [51, 84]. Il a également été démontré par Nishimiya et al. que la substitution du zirconium sur le titane de l'alliage TiFe abaisse le plateau d'hydrogénation et réduit la capacité de stockage de celui-ci [90]. Récemment, Lv et al. ont eu des résultats prometteurs en substituant au fer et au titane une petite quantité de zirconium, ils montrent qu'un léger changement de configuration pourrait avoir un changement significatif sur la microstructure et sur les propriétés d'hydrogénation de l'alliage [55].

Une autre technique permettant d'améliorer la première hydrogénation des alliages de TiFe a été étudiée; Zadorozhnyy et al. ont rapporté que le TiFe intermétallique synthétisé par alliage mécanique avait une capacité en hydrogène de 1,4 pds. % à température ambiante [91]. L'étude de Emami et al. montre qu'il existe une relation étroite entre la microstructure et le comportement d'activation de l'alliage TiFe. Ils ont démontré que le broyage à billes améliore la première hydrogénation et rend l'alliage moins sensible à l'exposition à l'air [92].

Dans un travail précédent, nous avons montré que la quantité minimale de zirconium nécessaire pour améliorer la cinétique d'activation de l'alliage TiFe est de 4 % en poids [26]. Gong et al. ont étudié les couples de diffusion ternaire Fe-Ti-Y et ont découvert que les composés  $Fe_{11}TiY$  et  $Fe_2(Ti, Y)$  étaient formés [78]. La microstructure des composés ainsi formés démontre que l'yttrium était un substitut sur le fer mais parfois sur le titane, cela pose la question de l'utilisation idéale de l'yttrium [93].

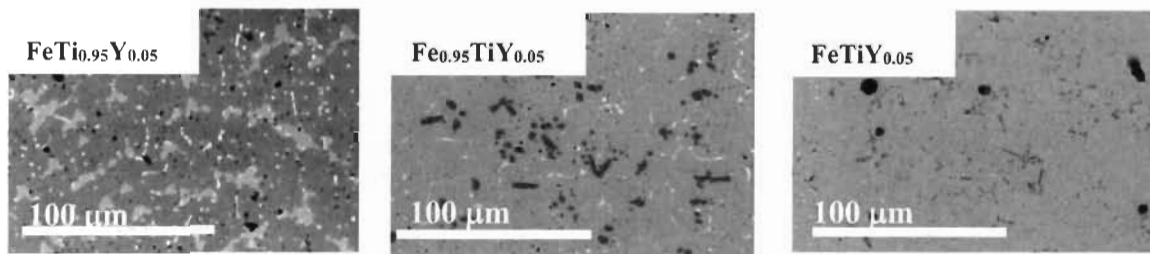
Pour résoudre le problème d'activation de façon optimale, nous avons utilisé la méthode de substitutions sur le fer, le titane ou les deux à la fois. Cette méthode consiste à remplacer partiellement Ti et/ou Fe par un métal de transition tel que Mn, Cr, Ni et Zr [55, 60-63]. Ces substitutions partielles améliorent le processus d'activation en réduisant le temps d'absorption et la pression d'hydrogène requise [33]. Cependant, les capacités de thermodynamique et de stockage d'hydrogène sont également modifiées. Une solution idéale serait d'utiliser une technique qui améliore le processus d'activation sans changer la thermodynamique et la capacité du TiFe. Pour étudier l'effet de l'yttrium sur l'alliage TiFe, nous vous présenterons les résultats des différentes compositions étudiées :  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  et  $TiFeY_{0.05}$

Cette étude fera le point sur l'utilisation de différentes compositions avec différentes configurations d'yttrium/fer et titane. Celles-ci seront utilisées afin d'étudier les nouvelles caractéristiques des alliages ainsi formés. Dans les sections qui suivent, nous présenterons les principaux résultats pour les alliages suivants :  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  et  $TiFeY_{0.05}$ . Ces résultats incluent les courbes d'activations, les résultats d'analyse par microscopie et les analyses de diffraction par rayons X. Cette partie de la thèse permettra d'apporter des réponses quant aux différentes compositions et l'alliage et des capacités de celles-ci. Les effets de l'ajout de ces composés sur l'alliage TiFe ont été mesurés quant au temps d'incubation de l'activation et de la capacité de stockage atteinte. Les effets de ces composés sur la microstructure de l'alliage permettent de donner des explications du mécanisme responsable de l'activation plus rapide.

## 5.2 Résultats et discussion

### 5.2.1 Microstructure

Les micrographies rétrodiffusées de  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$ ,  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  et  $\text{TiFeY}_{0.05}$  telles que synthétisées sont présentées à la Figure 5.1. La microstructure dépend de la composition même si les changements sont minimes d'une composition à l'autre. Chaque composition contient une phase grise qui pourrait être identifiée en tant que phase TiFe. Le  $\text{FeTi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  avait un réseau finement distribué, d'une phase brillante avec un précipité blanc et un précipité noir. Le  $\text{Fe}_{0.95}\text{TiY}_{0.05}$  a une composition avec des îlots isolés et avec la présence d'un précipité blanc. Le  $\text{FeTiY}_{0.05}$  présente un précipité noir et une phase foncée.



**Figure 5.1** Micrographies rétrodiffusées (Backscattered) des différentes compositions, telles que synthétisées, de Ti-Fe substitué avec l'yttrium.

La composition chimique de chaque phase a été étudiée en utilisant l'EDX. Tout d'abord, l'abondance de chaque élément a été mesurée et comparée à la composition nominale. Comme le montre le Tableau 5.1, le pourcentage atomique est proche de la composition nominale de chaque élément.

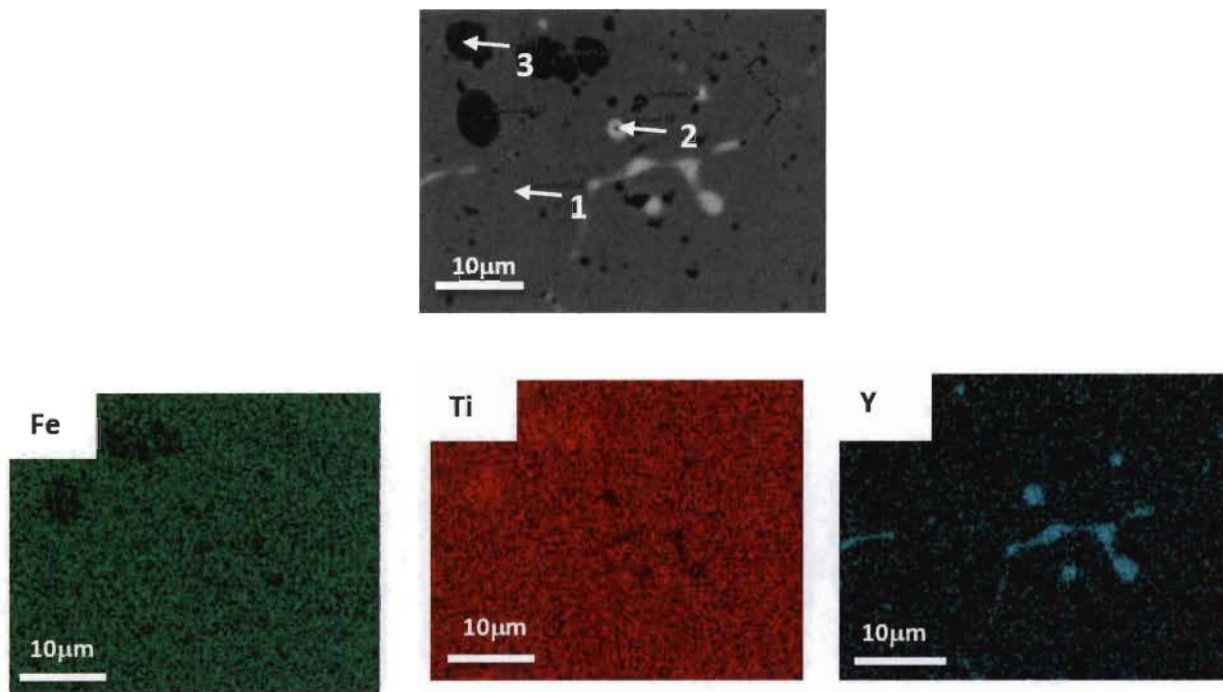
**Tableau 5.1 : Abondance atomique nominale et mesurée du  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ ,  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  et  $\text{TiFeY}_{0.05}$ . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1\text{at.}\%$**

Échantillon		Fe	Ti	Y
$\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$	Nominale	47.5	50.0	2.5
	Mesurée	47	51	2
$\text{FeTi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$	Nominale	50.0	47.5	2.5
	Mesurée	50	48	2
$\text{FeTiY}_{0.05}$	Nominale	48.8	48.8	2.4
	Mesurée	48	50	2



Un examen attentif du Tableau 5.1 nous permet de constater que l'abondance mesurée de l'yttrium est conforme à l'abondance nominale. De plus, l'abondance relative du titane et du fer est en accord avec la composition nominale, mais la quantité de titane et de fer se retrouve quelquefois légèrement en dehors de la marge d'erreur, ce qui s'explique par la présence de certains précipités blancs et noirs avec une distribution aléatoire.

Afin de mieux comprendre la distribution des éléments, une cartographie chimique utilisant la technique d'EDX a été réalisée avec un grossissement supérieur. La Figure 5.2 montre la cartographie de  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ .



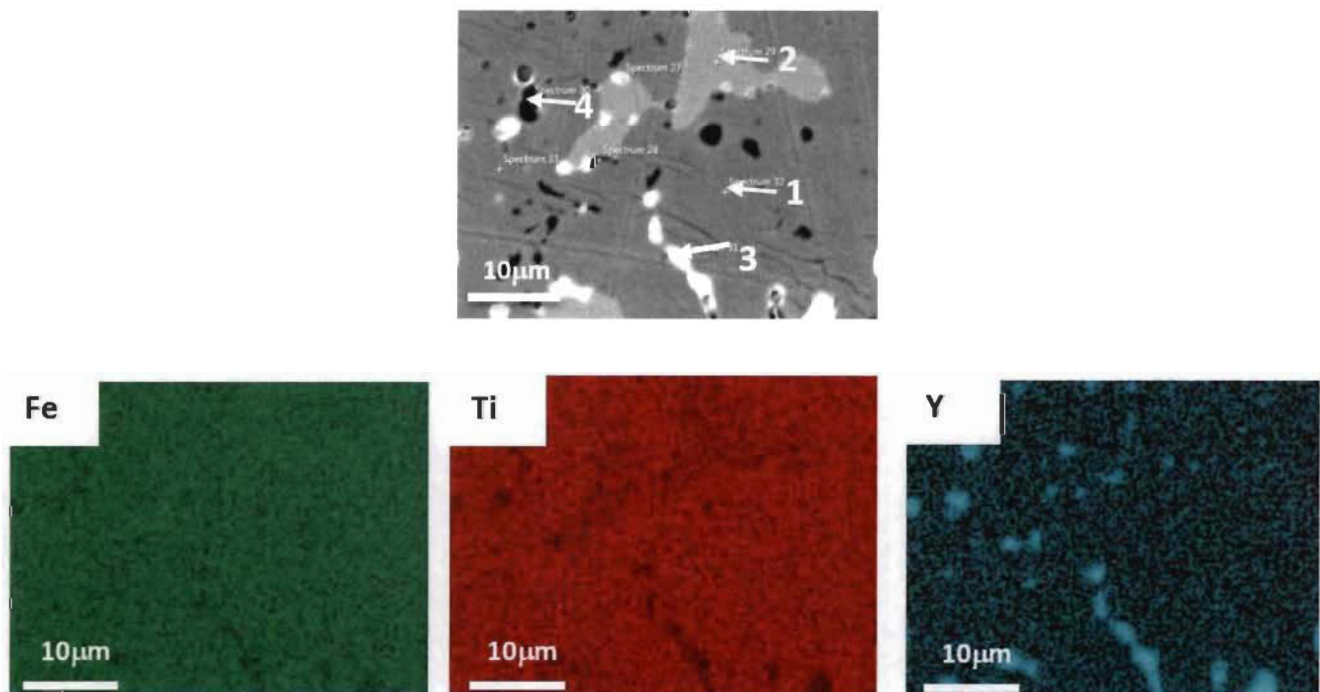
**Figure 5.2. Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  ainsi que l'EDX correspondant**

Le Tableau 5.2 présente les compositions chimiques aux points sélectionnés tel qu'indiqué à la Figure 5.2. Il est clair que la phase grise est principalement du  $\text{TiFe}$  avec une quantité infime d'yttrium. Le précipité noir est constitué principalement du titane. L'yttrium se retrouve principalement dans le précipité blanc associé avec le fer et le titane.

**Tableau 5.2 : Abondance atomique nominale et mesurée du  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1at.\%$**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Phase grise	51	48	1
2-Précipité blanc	29	23	48
3-Précipité noir	77	22	1

La cartographie des éléments de  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$  est illustrée à la Figure 5.3 et l'analyse élémentaire aux points sélectionnés est présentée au Tableau 5.3.



**Figure 5.3. Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$  ainsi que l'EDX correspondant**

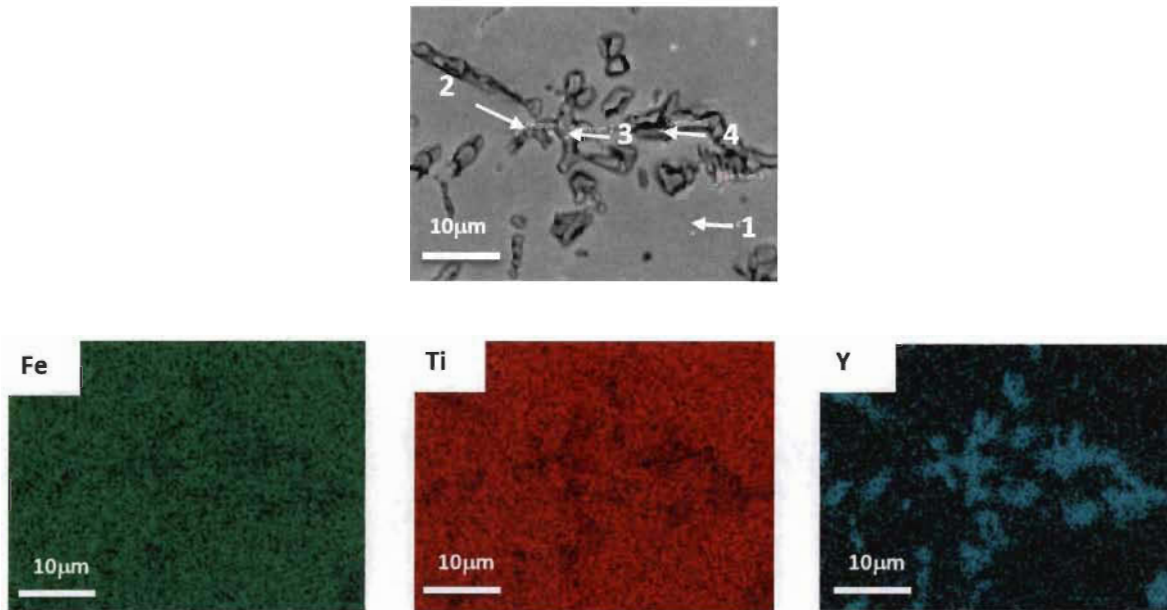
On peut observer sur la Figure 5.3 qu'il y a des zones où l'yttrium est concentré (zone 3) et où le fer et le titane sont présents à des concentrations similaires. Comme dans la composition précédente, la phase

principale (phase grise- zone 1) est du TiFe, mais ici cette phase contient une petite quantité d'yttrium. La phase blanche a également une composition chimique assez similaire à la phase blanche observée dans l'alliage  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . Cependant, les autres phases secondaires présentes ici ont une composition chimique totalement différente de celle des phases secondaires observées dans l'alliage  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . Ce qui est intéressant, c'est que les phases brillante et sombre contiennent toutes deux une petite quantité d'yttrium. Leur différence ne concerne que la proportion relative de Ti et de Fe. En fait, ces deux phases peuvent être liées à la phase TiFe, ne différant que par les proportions de Ti et de Fe. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 5.3.

**Tableau 5.3 : Abondance atomique nominale et mesurée du  $\text{Ti}_{0.95}\text{Fe Y}_{0.05}$ . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1\text{at.}\%$**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Phase grise	50	49	1
2-Phase brillante	43	56	1
3-Phase blanche	30	27	43
3- Phase sombre	57	42	1

La cartographie des éléments de  $\text{TiFeY}_{0.05}$  est illustrée à la Figure 5.4 et l'analyse élémentaire aux points sélectionnés est présentée au Tableau 5.4.



**Figure 5.3. Micrographies rétrodiffusées de l'alliage tel que synthétisé de  $\text{TiFeY}_{0.05}$  ainsi que l'EDX correspondant**

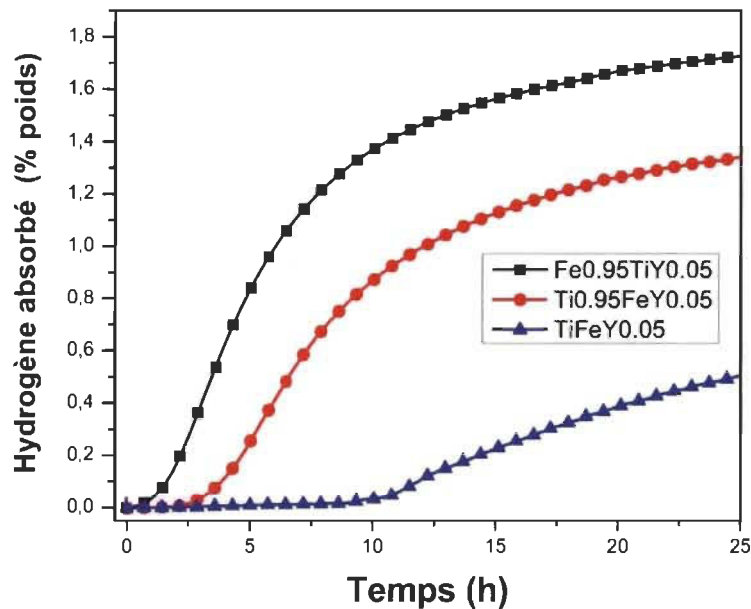
Sur la micrographie, quatre zones différentes ont été identifiées. La phase grise (zone 1) correspond à la composition nominale de l'alliage. La phase blanche est une phase riche en yttrium (zone 2) semblable aux phases blanches des autres alliages. Les deux autres phases en présence ont une quantité non négligeable d'yttrium.

**Tableau 5.4 : Abondance atomique nominale et mesurée du  $\text{TiFeY}_{0.05}$ . Toutes les valeurs sont en pourcentage atomique (at. %). L'erreur sur chaque valeur est  $\pm 1\text{at.}\%$**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Phase grise	51	48	1
2-Phase blanche	32	26	42
3-Phase brillante	37	31	32
4-Phase claire	46	43	11

### 5.2.2 Première hydrogénation (Activation)

L'activation de tous les échantillons tels que synthétisés est illustrée à la Figure 5.5. Il a été démontré que la première hydrogénation de TiFe pur est impossible sans traitement thermique et à haute pression d'hydrogène [26]. Nous ne montrons donc pas les résultats d'activation du TiFe dans cette section.



**Figure 5.5 : Première cinétique d'hydrogénation à température ambiante (25 °C et à une pression de 2500 kPa d'hydrogène des alliages TiFeY<sub>0.05</sub>, Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub> et TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>.**

La Figure 5.5 montre qu'un léger changement dans la configuration de l'alliage a un impact majeur sur l'activation des composés étudiés. Les capacités mesurées sont inférieures aux valeurs théoriques pour tous les composés. Cependant, l'alliage TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub> est plus proche de la capacité théorique, avec une capacité maximale de 1,72 % en poids après 36 heures sous pression d'hydrogène. Nous remarquons que l'alliage TiFeY<sub>0.05</sub> a une durée d'incubation de 10 heures, il atteindra sa capacité maximale de 1,54 % en poids après seulement 40 heures. Le Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub> a un temps d'incubation de 3 heures et atteint une capacité totale de 1,48 % en poids après 44 heures. Comme les microstructures de ces trois alliages sont différentes chimiquement et morphologiquement, cela signifie que l'amélioration de la cinétique n'est pas uniquement due à un type de microstructure donné ou à une certaine composition des phases secondaires,

mais à une synergie complexe entre la microstructure et les compositions chimiques des différentes phases d'un alliage donné.

### 5.2.3 Diagramme de Pression-Composition-Isotherme

Suite à l'activation des composés et à la première désorption de ceux-ci, nous avons mesuré leurs propriétés thermodynamiques à l'aide des isothermes de pression composition (PCI). Celles-ci étaient mesurées à température pièce et à des pressions variant de 10 à 2000 kPa, avec un incrément de la pression de 10 kPa à chaque étape. La valeur de la littérature pour le plateau de dissociation d'hydrogène est de 0,41 MPa à 25 °C [79]. La Figure 5.6 montre les isothermes. Le plateau de désorption pour tous les alliages étudiés est plus faible que la valeur de la littérature. La réversibilité des alliages étudiés est intéressante : on obtient 1,3 % poids pour le  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ , 1,25 % poids pour le  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  mais seulement 1 % poids pour le  $\text{TiFeY}_{0.05}$ . Les pentes présentent dans les courbes PCI du  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ , et du  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  dénotent la présence d'un composé hétérogène. Pour ce qui est de l'alliage de  $\text{TiFeY}_{0.05}$ , le plateau d'absorption et de désorption étant plat, nous pouvons conclure que l'alliage ainsi formé est homogène.

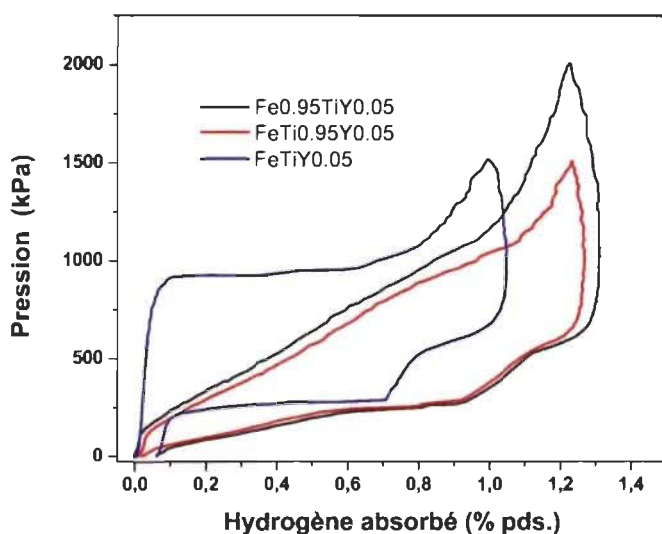
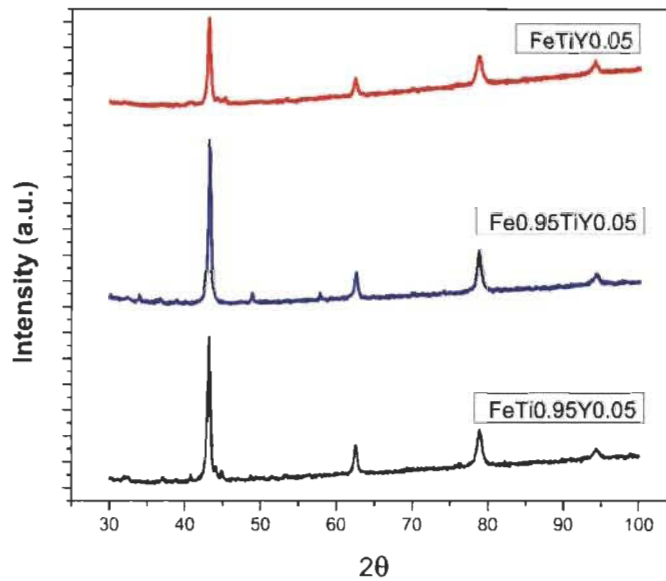


Figure 5.6 : Courbes PCI pour les alliages  $\text{TiFeY}_{0.05}$ ,  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  et  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  à 25 °C et à des pressions allant de 10 à 2000 kPa.

### 5.2.4 Structure cristalline

Les diagrammes de diffraction des rayons X des alliages tels que synthétisés sont présentés à la Figure 5.7. Pour tous les alliages, la phase principale est le titane-fer. Les pics des phases secondaires sont visibles pour tous les alliages, mais n'ont pas pu être indexés. Des études plus poussées devront être effectuées afin de définir leur structure. Pour la structure de diffraction, les structures suivantes ont été trouvées pour le composé  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ : il y a présence de Ti\_RT- titane à température pièce (groupe d'espace P63 / mmc).



**Figure 5.7 : Patrons de diffraction des rayons X des alliages  $\text{TiFeY}_{0.05}$ ,  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  et  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$**

L'abondance en % poids des phases FeTi et Ti\_RT est donnée dans le Tableau 5.5. La proportion de la phase TiFe varie seulement avec l'échantillon  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . En observant plus en profondeur les micrographies et les mesures EDX présentées à la Figure 5.4 et au Tableau 5.4, nous pouvons conclure que la phase TiFe correspond à la matrice et la phase Ti\_RT correspond à la phase sombre du composé.

**Tableau 5.5 : Abondance des phases, en % en poids, déterminée par l'affinement de Rietveld des phases présentes dans les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage tel que synthétisé de TiFeY<sub>0.05</sub>, Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub> et TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>. Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont entre parenthèses.**

Composition	FeTi	Ti-RT
TiFeY <sub>0.05</sub>	100	-
Ti <sub>0.95</sub> FeY <sub>0.05</sub>	100	-
TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub>	95.0(6)	5.0(6)

Le paramètre de maille de la phase TiFe et les tailles des cristallites ont été déterminés à partir du raffinement de Rietveld et sont indiqués dans le Tableau 5.6. Il convient de mentionner que pour l'échantillon de TiFeY<sub>0.05</sub>, la microdéformation (*microstrain*) a été raffinée et une valeur de 0,51(2) % a été trouvée. Pour l'échantillon de TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>, la microdéformation a été raffinée à une valeur de 0,33(2) %. Cependant, pour le Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub>, la microdéformation était nulle. La taille des cristallites varie peu dans chacun des échantillons, mais elle est plus importante pour le TiFeY<sub>0.05</sub>. La quantité d'yttrium étant sensiblement la même pour les trois alliages, il est difficile de tirer une conclusion entre la taille des cristallites et les présences d'une phase secondaire pour ces systèmes.

**Tableau 5.6 : Paramètres de maille et taille des cristallites de la phase de TiFe dans l'alliage TiFeY<sub>0.05</sub>, Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub> et TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>. Les incertitudes sur le dernier chiffre significatif sont indiquées entre parenthèses.**

Composition	Paramètre de maille $a$ (Å)	Taille des cristallites (nm)
TiFeY <sub>0.05</sub>	2.9826(4)	31(1)
Ti <sub>0.95</sub> FeY <sub>0.05</sub>	2.9776(3)	25.8(3)
TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub>	2.9795(3)	30.8(7)



### 5.3 Conclusion

Le but de cette partie de la thèse était d'étudier l'effet de la substitution de l'yttrium sur le fer, le titane ou en sur-stœchiométrie sur les propriétés d'activation des alliages. Ceux-ci avaient les configurations suivantes :  $\text{TiFeY}_{0.05}$ ,  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  et  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . Nous avons sondé la microscopie des alliages ainsi formés et nous avons trouvés des alliages multiphasés, la matrice étant principalement du TiFe contenant environ 1% d'yttrium et des phases secondaires contenant des phases riches en yttrium.

Nous avons déterminé que l'activation était facilitée pour les alliages de  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  et de  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ , mais que celle du composé  $\text{TiFeY}_{0.05}$  avait un temps d'incubation de 10 heures. Dans les deux premiers cas, l'ajout d'yttrium élimine le temps d'incubation, ce qui n'est pas le cas pour le troisième composé. La capacité d'hydrogène absorbé, allait de 1,48 % poids pour le  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  en 44 heures, à 1,54 % poids en 40 heures pour le  $\text{TiFeY}_{0.05}$  et à une valeur de 1,72 % en poids après 36 heures pour le  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . L'ajout d'yttrium a joué un rôle important dans le temps d'incubation pour deux des trois composés et les diagrammes de pression-composition-isotherme nous montrent que tous les composés ont une réversibilité qui se situe au-delà du 1 % poids. Le composé  $\text{TiFeY}_{0.05}$  ayant de surcroît des plateaux de sorptions sans pente, ceci met en évidence un composé homogène, contrairement aux deux autres composés qui ont une pente importante dans leur diagramme de pression-composition-isotherme, dénotant des composés hétérogènes. Nos résultats thermodynamiques de cette partie de la thèse concordent avec les résultats du Chapitre 4, la quantité d'yttrium ajouté étant sous la barre des 6 % poids. Nous avons encore une fois une réversibilité intéressante pour ces composés.

L'étude de la structure cristalline des trois composés nous a permis de constater que la phase principale en présence est le TiFe et une phase de  $\text{Ti}_{\text{RT}}$  a été indexée pour le composé de  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . Certaines phases n'ont pu être indexées et celles-ci devront être réalisées par d'autres méthodes de caractérisation, telles que la diffraction neutronique et le synchrotron.

## Chapitre 6 - Conclusions et Perspectives

La présente thèse portait sur l'étude de l'activation des alliages TiFe avec l'ajout d'additifs tels que le zirconium et l'yttrium. Le but de cette recherche était de comprendre les mécanismes d'action dans des alliages facilement industrialisable qui, avec peu de manipulation, peuvent être activés à température de la pièce et sous une pression de l'ordre de 2500 kPa.

Dans la première partie de nos travaux, nous avons étudié l'effet de l'ajout de zirconium à l'alliage titane-fer. Cette partie de la thèse nous a permis d'observer un comportement différent quant à l'activation du composé. Cette étude sur le zirconium nous a permis de comprendre davantage les mécanismes d'activation de l'alliage fer-titane. Dans cette première partie de la thèse, nous vous avons présenté les principaux résultats pour des quantités de 4, 8, 12 et 16 % poids de zirconium.

Ces résultats incluent les courbes d'activations, les résultats d'analyse par microscopie et les analyses de diffraction par rayons X. Cette partie de la thèse a permis d'apporter des réponses quant aux différentes compositions des alliages synthétisés et des capacités de celles-ci. Les effets de l'ajout de ces composés sur l'alliage TiFe ont été mesurés quant au temps d'incubation de l'activation et de la capacité de stockage atteinte. La microstructure de l'alliage permet de donner des explications quant au mécanisme responsable de l'activation. Pour ce qui est des résultats de la microscopie, nous avons remarqué que l'ajout de zirconium avait un effet sur la microstructure des composés. Ces différences marquées nous permettent de mieux comprendre nos alliages ainsi formés.

Les patrons de diffraction nous ont permis de sonder la structure cristalline de nos échantillons. Pour les patrons de titane-fer avec 12 et 16 % poids de zirconium, nous sommes en présence d'une phase principale de titane-fer avec des pics qui ont été difficiles à indexer. On suppose une phase hcp, mais en raison de la faible intensité des pics, il nous a été impossible de déterminer précisément la structure cristalline. Nous croyons qu'il serait impératif de faire des diffractions neutroniques afin de mieux comprendre les composés ainsi synthétisés.

Le but de cette partie de la thèse était d'améliorer la première hydrogénation du TiFe + x % en poids Zr (x=4,8,12 et 16). Nos résultats de microscopie nous ont montré que la composition atomique de la matrice TiFe ainsi que la phase riche en zirconium est essentiellement constante lorsqu'on augmente la quantité de zirconium. D'un autre côté, l'augmentation de zirconium change la composition de la phase riche en

titane. Ainsi, la proportion de la phase riche en zirconium et la phase riche en titane augmentent lorsque la proportion de zirconium augmente. Par conséquent, il semble que la phase secondaire (facilite la première hydrogénation lorsqu'elle est en proportion relativement faible. Une trop grande proportion de phase secondaire amène l'apparition d'un temps d'incubation. L'augmentation de la quantité de zirconium présent augmentera la cinétique et la capacité d'absorption d'hydrogène.

En raison de la forte capacité en hydrogène, il est clair que toutes les phases présentes dans ces alliages (TiFe, gris clair et brillante) absorbent l'hydrogène. Afin d'obtenir une preuve expérimentale du mécanisme possible proposé ci-dessus, nous poursuivons maintenant une expérience de neutron *in situ* afin de confirmer quelle phase absorbe l'hydrogène en premier.

Le but de la seconde partie de la thèse était d'améliorer la première hydrogénation de l'alliage titane-fer en y ajoutant des additifs d'yttrium. Les composés étudiés ont été les suivants : FeTi+ x % en poids d'yttrium (x = 4, 6 et 8). Nous avons trouvé, avec la microscopie, des alliages multiphases, la matrice du TiFe contenant moins de 0,4 % atomique d'yttrium et la phase secondaire contenant des phases riches en yttrium. Lorsque la quantité d'yttrium augmente, la composition de la matrice et de la phase secondaire change.

Nous avons constaté que l'yttrium est essentiellement non miscible dans le TiFe et que la synthèse de ces composés a donné lieu à un système multiphase avec des phases riches en yttrium. La microstructure et la composition chimique des phases secondaires dépendent fortement de la proportion d'yttrium. Une différence importante avec l'addition de zirconium est que l'yttrium a tendance à former des îlots d'éléments purs et à contribuer à la précipitation du Ti-ht pur. Il a été constaté que la proportion de la phase TiFe diminuait avec l'augmentation de la teneur en Y, mais cela n'avait pas d'impact majeur sur la capacité en hydrogène. Cela signifie que les autres phases absorbent l'hydrogène. L'identification des phases absorbant l'hydrogène pourrait être réalisée par des modèles de diffraction *in situ*, mais cette expérience sort du cadre de la présente recherche.

L'ajout d'yttrium a entraîné l'absence de temps d'incubation lors de la première hydrogénation et une amélioration de la cinétique d'absorption. On a également constaté que la capacité d'hydrogène absorbée augmentait avec la quantité d'yttrium présente dans les composés. Cependant, la capacité en hydrogène n'atteignait pas la valeur théorique. On pourrait en conclure que, même si l'addition d'yttrium facilite la

première hydrogénation en éliminant le temps d'incubation, la réduction de la capacité en hydrogène est trop importante pour son application dans des procédés industriels de stockage d'hydrogène.

Le but de la dernière partie de la thèse était d'améliorer la première hydrogénation de l'alliage titane-fer en y substituant l'yttrium sur le fer, le titane ou les deux à la fois. Nous avons étudié les composés suivants :  $\text{FeTiY}_{0.05}$ ,  $\text{Fe}_{0.95}\text{TiY}_{0.05}$  et  $\text{FeTi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié la structure microscopique des alliages formés et nous avons constaté que ceux-ci avaient des différences marquées, bien que leurs compositions soient semblables. Nous avons constaté que nos alliages étaient multiphasés. Nous avons des phases principales constituées majoritairement de fer-titane avec des phases secondaires riches en yttrium.

Cette partie de la thèse a présenté les résultats quant à la première hydrogénation des alliages. Nous avons constaté que les activations des alliages formés n'atteignaient pas la capacité théorique. De plus, le composé  $\text{TiFeY}_{0.05}$  avait un temps d'incubation non négligeable de 10 heures, avec une activation très lente. La capacité atteinte sera de 1,54 % après 40 heures sous pression d'hydrogène. L'alliage  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  est celui dont la capacité s'est rapprochée le plus de la capacité théorique, avec une capacité maximale de 1,72 % en poids après 36 heures sous pression d'hydrogène. Finalement, le  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  a un temps d'incubation de 3 heures et atteindra une capacité totale de 1,48 % en poids après 44 heures.

La capacité réversible des nouveaux composés a également pu être observée. On a obtenu une capacité réversible de : 1,3 % poids pour le  $\text{TiFe}_{0.95}\text{TiY}_{0.05}$ , 1,25 % poids pour le  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  mais seulement 1 % poids pour le  $\text{TiFeY}_{0.05}$ . Les diagrammes de pression-composition-isotherme pour le  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  et du  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  avaient des pentes lors de l'absorption et de la désorption, ce qui indique que le composé formé est de nature hétérogène. Pour ce qui est de l'alliage de  $\text{TiFeY}_{0.05}$ , le plateau d'absorption et de désorption étant plat, nous pouvons conclure que l'alliage ainsi formé est homogène.

Pour la suite des travaux sur les différents alliages de titane-fer, il y a plusieurs pistes sur lesquelles les études pourront se faire, tant au niveau des compositions étudiées, d'autres éléments à utiliser en termes d'additif pour le titane-fer, de méthode de synthèse, mais également de méthode de caractérisation.

Pour ce qui est des compositions à étudier, il serait pertinent d'augmenter la quantité d'yttrium ajoutée au titane-fer et voir si l'on observe le même comportement qu'avec le zirconium. De plus, une substitution de 10% poids d'yttrium pourrait être étudiée sur le fer, le titane ou en sur-stœchiométrie.

Pour ce qui est des méthodes de synthèse, une des avenues possibles est le broyage mécanique. Cette méthode pourrait permettre d'obtenir des composés plus homogènes. Les déformations plastiques sévères pourraient être également une avenue à envisager pour la synthèse des composés de titane-fer avec additifs.

Les perspectives à envisager pour la suite des expériences à mener devront comporter des études *in situ* d'absorption et de pression composition isotherme afin de mieux comprendre les mécanismes d'absorption, mais également les mécanismes thermodynamiques des alliages formés dans cette thèse. Ces études pourront se faire tant au niveau de la diffraction neutronique que de l'étude synchrotron des composés.

## SECTION 2

## ARTICLE 1

### **‘First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage’**

Catherine Gosselin, Dilson Santos, Jacques Huot

Journal of Physics D: Applied Physics, 50, no 37 p. 375303.

Dans cet article, nous rapportons la première cinétique d'hydrogénation (communément appelé l'activation) de TiFe + x % poids Zr avec  $x = 4, 8, 12$  et  $16$ . Suite à notre étude, nous avons trouvé que ces alliages contiennent plusieurs phases avec une matrice principale de TiFe contenant environ 1 % atomique de zirconium et deux phases secondaires, riches en zirconium mais aussi en Ti et Fe. Lorsque la quantité de zirconium augmente, la composition chimique de l'une des phases secondaires reste constante mais l'autre phase secondaire présente un changement de composition. L'échantillon avec un contenu en zirconium de 8 % poids, présentait la première cinétique d'hydrogénation la plus rapide. Il a été observé que la capacité d'hydrogène augmente avec l'augmentation avec la quantité de zirconium présent dans l'alliage. Cependant, avec une quantité de zirconium supérieure à 8 % poids, il y a eu l'apparition d'un temps d'incubation. Les phases secondaires jouent probablement un rôle de passerelle pour l'hydrogène, facilitant ainsi l'absorption de l'hydrogène dans la phase TiFe.

# First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage

Catherine Gosselin<sup>1</sup>, Dilson Santos<sup>2</sup> and Jacques Huot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada

<sup>2</sup> Program of Metallurgical and Materials Engineering—COPPE/Federal University of Rio de Janeiro, PO Box 68505, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

E-mail: [jacques.huot@uqtr.ca](mailto:jacques.huot@uqtr.ca)

Received 24 December 2015, revised 1 June 2017

Accepted for publication 4 July 2017

Published 23 August 2017



CrossMark

## Abstract

In this paper, we report the first hydrogenation kinetics of TiFe + X wt.% Zr with X = 4, 8, 12, and 16. We found that these alloys are multiphase with a TiFe matrix having about 1 at.% of zirconium in it and two secondary phases, which are rich in zirconium but also contain Ti and Fe. When X increases, the chemical composition of one of the secondary phases stays constant but the other secondary phase presents a change of composition. The sample with X = 8 presented the fastest first hydrogenation kinetics. Hydrogen capacity increases with increasing X but for X greater than 8, there was the appearance of an incubation time. The secondary phases are probably acting as a gateway for hydrogen, thus facilitating the hydrogen absorption in the TiFe phase.

Keywords: TiFe alloy, hydrogen storage, secondary phase, zirconium

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Metal hydrides are a class of materials that could reversibly store hydrogen in a compact way. For more than 40 years, many types of metal hydrides have been studied, but large-scale applications are still limited. This is due to a number of factors, such as too high a temperature of operation, a low gravimetric capacity, slow kinetics, cost, etc. One of the earliest metal hydrides considered for practical applications was TiFe [1]. This alloy could store hydrogen near-room temperature (RT) and under a mild pressure environment [2]. However, one problem that increases the cost of this hydride is its poor first hydrogenation, the so-called activation. Typically, the activation of TiFe has to be performed at high temperature and under high hydrogen pressure for a long period of time [3]. For large-scale production, the activation should ideally be performed at room temperature and under low hydrogen pressure.

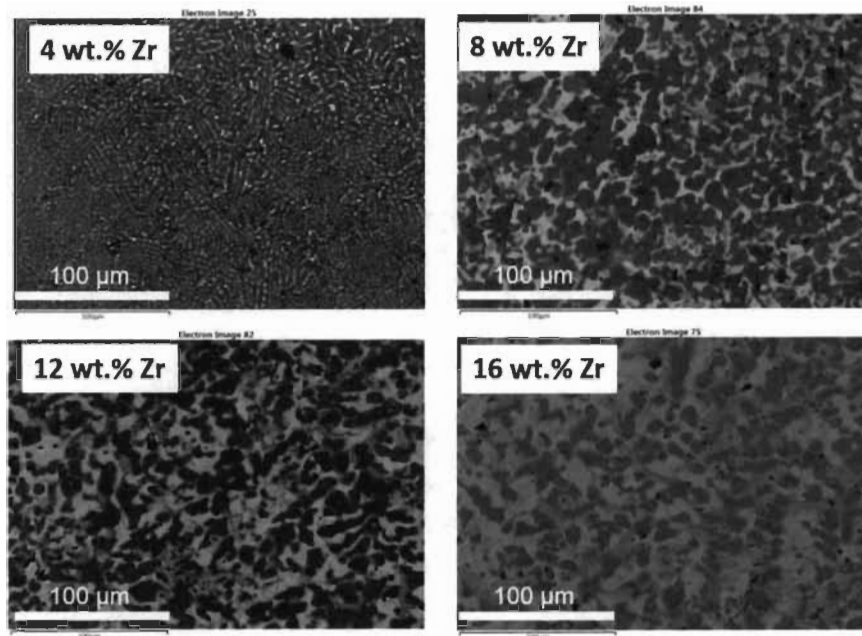
One natural way to solve the activation problem is to partially substitute Ti and/or Fe with a transition metal, such as Mn, Cr, Ni, and Zr [4–8]. These partial substitutions improve the activation process by reducing the absorption time and

the hydrogen pressure [9]. However, the thermodynamics and hydrogen storage capacities are also modified. An ideal solution would be to use a technique which improves the activation process without changing the thermodynamics and capacity of TiFe. From this perspective, various methods have been investigated: pulse current-assisted reaction [10], ball milling [3, 11], plastic deformations [12], and utilizing clusters [13].

In previous studies, we have shown that the addition of Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> and Zr greatly enhances the activation of TiFe [14–16]. It was found that zirconium is the main element responsible for the fast activation and that the microstructure consisted of a TiFe matrix with a small amount of Zr in solid solution, along with a secondary phase which was zirconium rich. It was also found that the minimum amount of zirconium required to get fast activation was 4wt.%. In fact, activation was possible on as-cast materials at room temperature and under the relatively low hydrogen pressure of 2500–4500 kPa.

In the present investigation, in order to fully understand the mechanism responsible for the fast activation in TiFe doped with Zr, we studied alloys of composition TiFe + x wt.%Zr where x = 4, 8, 12, and 16. Here, the discrepancies between the present investigation and the one by Nagai *et al* [9] should





**Figure 1.** Backscattered radiation micrographs of as-cast TiFe +  $x$  wt.% Zr.

**Table 1.** Nominal and measured bulk atomic abundance of TiFe +  $x$  wt.%Zr ( $x = 4, 8, 12, 16$ ). All values are in at.%.

Sample		Ti	Fe	Zr
$x = 4$	Nominal composition	48.85	48.85	2.3
	Measured	49.1	48.2	2.6
$x = 8$	Nominal composition	47.65	47.65	4.7
	Measured	49.2	45.8	5.0
$x = 12$	Nominal composition	46.4	46.4	7.2
	Measured	49.9	41.6	8.5
$x = 16$	Nominal composition	45.1	45.1	9.8
	Measured	50.3	39.5	10.1

be pointed out. The main difference with the present work is that Nagai *et al* [9] studied the alloys TiFe<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub> ( $y = 0.1, 0.2,$  and  $0.3$ ) that substituted iron by zirconium, while, in the present study, zirconium is added to TiFe. It was also recently shown that adding zirconium or substituting it for iron or titanium resulted in totally different microstructures and hydrogen storage properties [17].

## 2. Experimental details

Alloys were synthesized by arc melting using commercial Fe (99.9%), Ti sponge (99.9%) and Zr sponge (99.5%), which were all purchased from Alfa Aesar and used without further purification. For each synthesis, all of the raw elements were mixed in the right proportions and melted together using an arc melting apparatus working at 240 volts (V) and 60 amperes (A). For each melting, the pellet was turned over three times and remelted to ensure homogeneity. The pellet was then hand crushed using a steel mortar and pestle under Argon atmosphere or in air. X-ray powder diffractions were registered on a Bruker Advance diffractometer using copper

radiation. Rietveld refinements of the x-ray diffraction patterns were performed using Topas software [18].

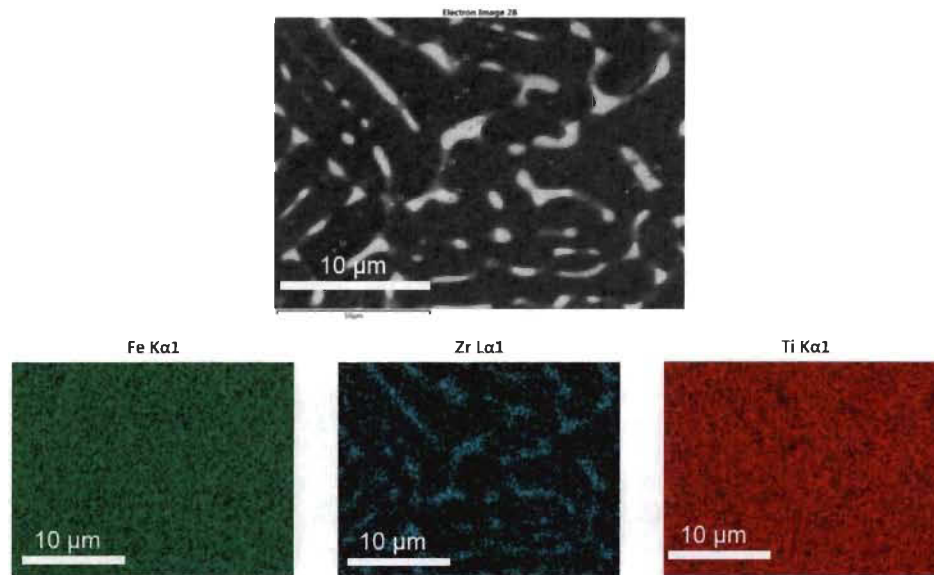
The microstructure and chemical analysis of the as-cast alloys were carried out using a JEOL JSM-5500 scanning electron microscope, equipped with an Oxford EDX (Energy Dispersive X-ray) apparatus. A homemade Sieverts-type apparatus was used to measure the hydrogen storage properties of the alloys. For hydrogenation measurements, the samples were filled in a reactor cell and kept under vacuum for 1 h at room temperature, before exposing them to hydrogen. The measurements were done at room temperature (RT) under a hydrogen pressure of 2500 kPa for absorption.

## 3. Results

### 3.1. Morphology

In order to get a better contrast, the scanning electron micrographs were registered using the backscattering radiation. Figure 1 shows the microstructure of all compositions at low magnification.

It is clear that the amount of zirconium has a strong effect on the microstructure. For 4 wt.%Zr, the alloy is made up of a main matrix (grey phase) with an evenly distributed small bright phase. There are also black precipitates. For 8 wt.% Zr, the proportion of the bright phase is higher and the black precipitate seems to be of a smaller size. The sample with 12 wt.% Zr shows an almost equal proportion of bright and grey phases. The black precipitates are also noticeable. Finally, for the highest content of zirconium (16 wt.%), there is a higher proportion of bright phases than the grey phase and the black precipitates are smaller. The composition of each alloy was verified by performing an EDX quantitative analysis on the micrograph's whole area. The results are presented in table 1.



**Figure 2.** Backscattered radiation micrographs of as-cast TiFe + 4 wt.% Zr and the corresponding EDX elemental mapping.

We see that for all compositions, the measured and nominal abundances of Zr agree. However, the relative abundances of iron and titanium do not match so well the nominal compositions. As will be shown below, the grey phase is TiFe, the bright phase is zirconium rich and the black precipitates are almost exclusively titanium. The most likely explanation for the discrepancies between the nominal values and measured ones in the case of Ti and Fe is the random distribution of the Ti precipitates, which could bias the element abundance.

To have a better understanding of the element distributions, a chemical mapping using EDX was performed at a higher magnification. Figure 2 shows the element mapping of the as-cast alloy TiFe + 4 wt.% Zr.

It is clear from figure 2 that iron is evenly distributed and that zirconium is mainly in the bright phase. Close inspection shows that titanium is slightly less abundant in the bright phase than in the grey phase. The quantitative chemical composition of each phase was evaluated by performing EDX on specific points. Table 2 shows the results for TiFe + 4 wt.% Zr.

From table 2, it is clear that the main grey phase is TiFe with a small amount of iron being substituted by zirconium. The bright phase also contains iron and titanium, but the zirconium concentration is much higher. In fact, it seems that zirconium mainly substitutes for titanium. In the backscattered image of figure 2, there are a few light grey areas. Chemical analysis was also performed on these areas and we found a zirconium concentration that was about the same as the bright phase, but the titanium and iron concentrations were opposite to those of the bright phase. The relative abundance found in the grey and bright phases of the present investigation agrees with the ones previously reported [15].

The backscattered radiation micrographs of all samples taken at the same magnification are presented in figure 3. We see that, for each composition, the microstructure is made up of four phases: a grey phase, a light grey phase, a bright phase,

**Table 2.** Measured atomic abundance of grey and bright phases in as-cast TiFe + 4 wt.%Zr alloy. All values are in at.%.

Phase	Ti	Fe	Zr
Grey phase	50.1	49.1	0.9
Bright phase	39.5	47.8	12.7
Light grey phase	50.3	39.4	10.3

and a black phase. The composition of each of these phases was evaluated for each composition.

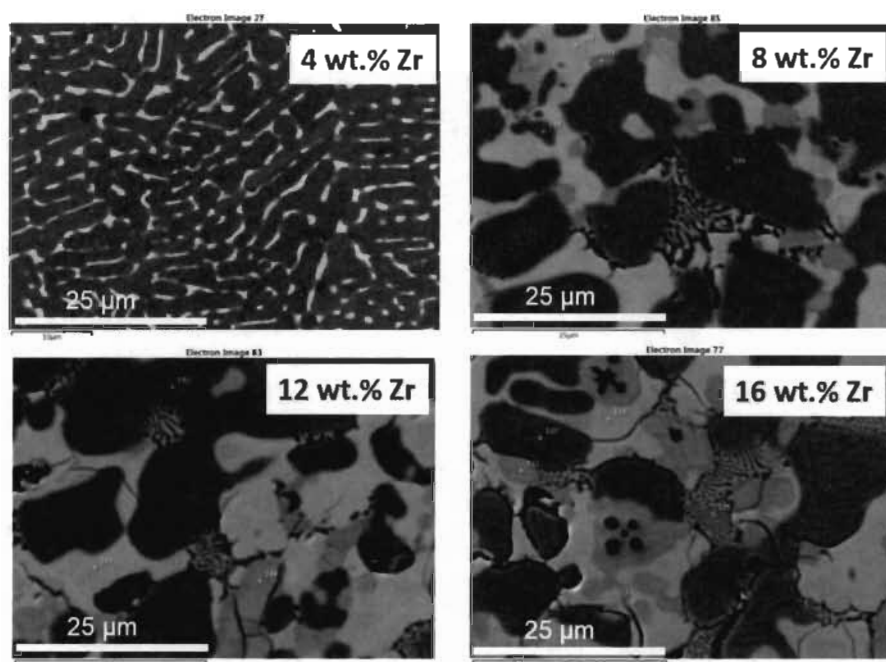
Table 3 presents the atomic composition of the grey phase for all alloys. It is clear that the grey phase has the TiFe stoichiometry in which only a small amount of Zr could be dissolved in a solid solution. This composition stays constant, even with an increasing bulk Zr content. This means that when the bulk content of Zr increases, other phases rich in Zr have to be formed.

The composition of the light grey phase is listed in table 4. We see that the light grey phase has a high zirconium content, but the main element is titanium and is constant for all compositions. In the case of Zr and Fe, the composition is almost constant when the bulk abundance of Zr is more than 8 wt.%, therefore, the stoichiometry of this phase is close to  $Ti_1Fe_2Zr$ .

The composition of the bright phase is given in table 5. For this phase, contrary to the grey and light grey phases, the proportion of zirconium increases with the increasing X value. In parallel, the proportion of titanium increases and the one for iron decreases.

### 3.2. Crystal structure

The x-ray diffraction patterns of the as-cast alloys are shown in figure 4. For all alloys, the main phase is TiFe. For  $x = 4$ , small peaks are barely visible. They are most likely coming from the secondary phases. The secondary phase peaks are more visible for the alloy  $x = 8$ . Thermo-Calc calculations



**Figure 3.** Backscattered radiation micrographs of as-cast TiFe +  $x$  wt.% Zr for  $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ .

**Table 3.** Measured atomic abundance of the grey phase in as-cast TiFe +  $x$  wt.%Zr alloy ( $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ ). All values are in at.%.

Composition	Ti	Fe	Zr
4 wt.% Zr	50.1	49.1	0.9
8 wt.% Zr	50.8	48.2	1.0
12 wt.% Zr	50.6	48.4	1.0
16 wt.% Zr	50.9	48.1	1.0

show that along the TiFe bcc phases, there was a presence of a hcp phase. The crystal structure of  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  is hcp, as well as a ternary phase  $\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$ , as determined by Surowiec *et al* [19]. Therefore, we included a hcp phase (space group  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , structure type  $\text{MgZn}_2$ ) in the Rietveld refinement. The fit is not perfect and some peaks are still unindexed.

In the same way, the patterns of  $x = 12$  and  $x = 16$  have some peaks that could be indexed to a hcp phase, but the fit is incomplete and unindexed peaks are still present. Due to the small intensities of these peaks, it was impossible to determine the crystal structure of the secondary phases. Other methods, such as neutron diffraction, may shed some light on the crystal structure of these alloys. In any case, for all alloys the TiFe phase could be fitted. The lattice parameter of the TiFe phase and crystallite sizes, as determined from peak broadening, are reported in table 6.

Inspection of table 6 indicates that the lattice parameter and crystallite size do not change with increasing  $X$ . This is in agreement with the constant atomic composition of TiFe phase reported in table 3.

### 3.3. First hydrogenation

The first hydrogenation kinetics of all the as-cast alloys are presented in figure 5. As shown in earlier works, the

**Table 4.** Measured atomic abundance of the light grey phase in as-cast TiFe +  $x$  wt.%Zr alloy ( $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ ). All values are in at.%.

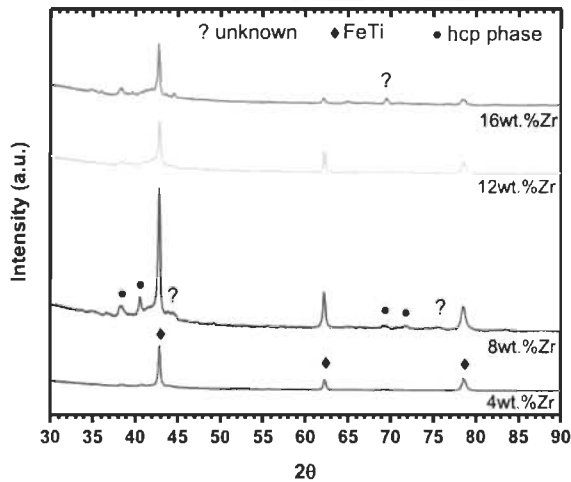
Composition	Ti	Fe	Zr
4 wt.% Zr	50.3	39.4	10.3
8 wt.% Zr	50.0	35.0	15.0
12 wt.% Zr	50.3	33.5	16.2
16 wt.% Zr	51.1	33.9	15.0

**Table 5.** Measured atomic abundance of the bright phase in as-cast TiFe +  $x$  wt.%Zr alloy ( $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ ). All values are in at.%.

Composition	Ti	Fe	Zr
4 wt.% Zr	39.5	47.8	12.7
8 wt.% Zr	38.6	46.2	15.2
12 wt.% Zr	40.6	41.4	18.0
16 wt.% Zr	43.7	36.3	19.9

hydrogenation of undoped TiFe is essentially impossible to perform without prior activation treatment [14–16]. Therefore, in this investigation we only studied doped TiFe alloy.

Figure 5 shows that increasing the doping fraction from 4 to 8 wt.% had the effect of greatly increasing the reaction kinetics and also increasing the hydrogen capacity. A further increase from 8 to 12 wt.% increased the hydrogen capacity, but there is the appearance of a short incubation time. We also see a change of kinetics at around 1.5 wt.% of hydrogen capacity, which may indicate the absorption of a second phase. With doping of 16 wt.% of Zr, the hydrogen capacity is equal to the theoretical capacity of TiFe (1.9 wt.%), but the incubation time is very long (more than 11 h). There is also a slight change of rate at around 1 wt.% of capacity. Again, this may be an indication that the main TiFe phase and the zirconium-rich secondary phases do not have the same intrinsic



**Figure 4.** X-ray diffraction patterns of as-cast alloys TiFe +  $x$  wt.% Zr for  $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ .

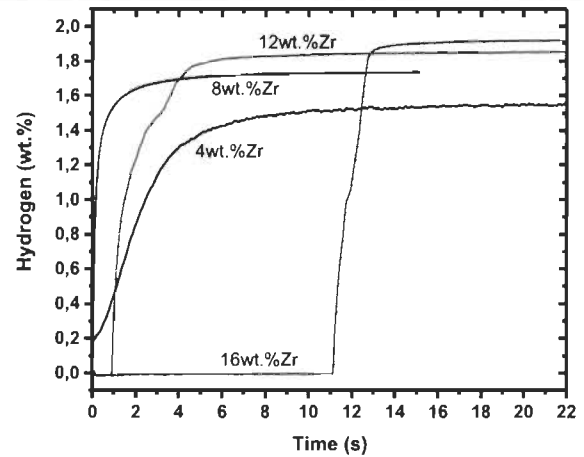
**Table 6.** Lattice parameter and crystallite size of the TiFe phase in as-cast TiFe +  $x$  wt.%Zr alloy ( $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ ). Uncertainties on the last significant digit are reported in parentheses.

Composition	Lattice parameter $a$ (Å)	Crystallite size (nm)
4 wt.% Zr	2.9826(2)	27.1(3)
8 wt.% Zr	2.9802(3)	24.1(4)
12 wt.% Zr	2.9836(3)	24.3(4)
16 wt.% Zr	2.9813(3)	24.3(6)

hydrogenation kinetics. But, as the capacity is quite close to the capacity of bare TiFe, we expect that the secondary phase hydrogen capacity is very close to the capacity of TiFe. We are now undertaking an investigation to measure the hydrogen capacity of the secondary phase and to probe the interplay between the TiFe phase and the secondary phase during hydrogenation.

In order to explain the behaviour shown in figure 5, we have to consider the results presented in tables 3–5. From these tables, we see that the atomic composition of the TiFe matrix, as well as the light grey phase, is essentially constant, while the composition of the bright phase changed greatly. From figure 1, we also know that the proportion of the light grey and bright phases increased with an increasing proportion of zirconium. Therefore, it seems that the secondary phase (light grey and bright phases) facilitates the first hydrogenation when they are in relatively small proportion, and when they are in too large a proportion, there is the appearance of an incubation time. More specifically, as the composition of the light grey phase does not change but the one of the bright phase varies, it could be that the phase responsible for the incubation time is the bright phase.

A possible explanation of the behaviours shown in figure 5 could be the following. For  $x = 4$  and  $8$ , the amount of secondary phases is relatively small. The small scale of the secondary phases means that, upon hydrogenation, the hydrogen could easily diffuse through the secondary phases and enter the TiFe phase. Proof of the rapid hydrogenation of the



**Figure 5.** First hydrogenation kinetics at room temperature and under 4500 kPa of hydrogen of as-cast alloys TiFe +  $x$  wt.% Zr for  $x = 4, 8, 12,$  and  $16$ .

secondary phase is the quick absorption up to 0.2 hydrogen wt.% shown for the  $x = 4$  alloy. For  $x = 8$ , the proportion of secondary phases is higher, but the size is still relatively small (a few microns). Thus, the secondary phases still act as a gateway for hydrogen to reach the TiFe phase. For  $x = 12$ , the island of secondary phases is much bigger. Also, the chemical composition of the bright phase is different than for  $x = 4$  and  $8$ . This may be the cause of a small incubation time. However, the intrinsic kinetic (absorption rate after incubation time) is as fast as for  $x = 8$ . There is also the appearance of a kink in the curve at hydrogen content 1.5 wt.%. At  $x = 16$ , there is a long incubation time, which may be due to the large amount of secondary phases with dimension greater than 20 microns. After incubation, the absorption is very fast, but the kink in the curve is now at around 1 wt.%.

Because of the high hydrogen capacity, it is clear that all phases present in these alloys (TiFe, light grey, and bright) absorb hydrogen. In order to get experimental proof of the possible mechanism proposed above, we are now pursuing a neutron *in situ* experiment to confirm which phase absorbs hydrogen first.

#### 4. Conclusion

In this paper, we have reported on an investigation to understand the mechanism of fast first hydrogenation in alloys of composition TiFe +  $x$  wt.% Zr ( $x = 4, 8, 12, 16$ ). We found that the as-cast alloys are made up of a TiFe phase with two zirconium-rich secondary phases. The TiFe phase could only accommodate about 1 at.% of Zr irrespective of the  $x$  value. As the  $x$  value increases, the amount of secondary phases increased. One of the two secondary phases kept the same composition for all values of  $x$ , while the chemical composition of the other changed. These secondary phases played an essential role in the enhancement of first hydrogenation kinetics and hydrogen capacity. It is clear that all these phases absorb hydrogen and that the secondary phases acted as a hydrogen gateway for the hydrogenation of the TiFe phase.

However, the exact role of each secondary phase is still unknown. *In situ* neutron diffraction experiments may give essential information on the behaviour of each phase during hydrogenation.

### Acknowledgment

Part of this investigation was supported by a NSERC Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada grant. C G thanks the FRQNT (Fonds de Recherche Nature et Technologies) for a PhD fellowship. J H thanks CAPES/CNPQ for a visiting scientist fellowship (Project number 401400/2014-0, MEC/MCTI/CAPES/CNPQ/FAPS - PVE 2014).

### References

- [1] Reilly J J and Wiswall R H 1974 Formation and properties of iron titanium hydride *Inorg. Chem.* **13** 218–22
- [2] Sandrock G 1999 A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view *J. Alloys Compd.* **293–5** 877–88
- [3] Hotta H et al 2007 Synthesis of Ti–Fe alloys by mechanical alloying *J. Alloys Compd.* **439** 221–6
- [4] Bershinsky E, Klyuch A and Ron M 1995 Hydrogen absorption and desorption kinetics of  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}$  *Int. J. Hydrog. Energy* **20** 29–33
- [5] Buschow K H J and Miedema A R 1978 Hydrogen absorption in rare earth intermetallic compounds *Hydrides for Energy Storage* ed A F A J Maeland (Oxford : Pergamon) pp 235–49
- [6] Bowman R C, Attalla A and Tadlock W E 1977 NMR-studies of structure and diffusion in metal-hydrides *Int. J. Hydrog. Energy* **1** 421–6
- [7] Lee S M and Perng T P 1994 Effect of the 2nd phase on the initiation of hydrogenation of  $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) alloys *Int. J. Hydrog. Energy* **19** 259–63
- [8] Nagai H, Kitagaki K and Shoji K 1987 Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese *J. Less-Common Met.* **134** 275–86
- [9] Nagai H, Kitagaki K and Shoji K-I 1988 Hydrogen storage characteristics of FeTi containing zirconium *Trans. Japan Inst. Met.* **29** 494–501
- [10] Sicking G and Jungblut B 1983 Surface TiHn as the catalytically active species for the hydrogen absorption by TiFe; a SX-APS investigation supplemented by AES *Surf. Sci.* **127** 255–70
- [11] Emami H et al 2015 Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling *Acta Mater.* **88** 190–5
- [12] Edalati K et al 2014 Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences *Int. J. Hydrog. Energy* **39** 15589–94
- [13] Takahashi K and Isobe S 2014 Enhancing the hydrogen storage capacity of TiFe by utilizing clusters *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 16765–70
- [14] Jain P, Gosselin C and Huot J 2015 Effect of Zr, Ni and  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy *Int. J. Hydrog. Energy* **40** 16921–7
- [15] Gosselin C and Huot J 2015 Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium *Materials* **8** 7864–2
- [16] Jain P et al 2015 Hydrogenation properties of TiFe with  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  alloy as additive *J. Alloys Compd.* **636** 375–80
- [17] Lv P and Huot J 2016 Hydrogen storage properties of  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeZr}_{0.05}$ ,  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$  and  $\text{TiFeZr}_{0.05}$  alloys *Int. J. Hydrog. Energy* **41** 22128–33
- [18] BRUKER\_AXIS, TOPAS V5 2014 General profile and structure analysis software for powder diffraction data (Karlsruhe, Germany)
- [19] Surowicz Z et al 2003 Investigations of microscopic magnetic properties of the pseudo-binary system  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Fe}_2$  *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 6403–14

## ARTICLE 2

### **'First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage doped with Yttrium'**

Catherine Gosselin, Jacques Huot

metals, 50, no 37 p. 375303.

Dans cet article, nous démontrons l'effet de l'yttrium sur les capacités d'activation de l'alliage titane-fer. Les compositions étudiées étaient TiFe + x % en poids de Y avec x = 4, 6 et 8. Cette étude a permis de connaître le caractère immiscible de l'yttrium avec l'alliage titane-fer. Le but de cette étude était d'améliorer la première hydrogénation du TiFe en ajoutant de l'yttrium. Il ressort de la microscopie électronique que tous les alliages sont multiphasés avec une matrice de phase TiFe contenant moins de 0,4 at. % d'yttrium et une phase secondaire riche en yttrium. Lorsque la quantité d'yttrium augmente, la composition chimique de la matrice et la phase secondaire changent. L'échantillon contenant 8 % d'yttrium présente la cinétique la plus rapide et la capacité en hydrogène augmente avec la quantité d'yttrium ajouté à l'alliage de titane-fer.



Article

# First Hydrogenation Enhancement in TiFe Alloys for Hydrogen Storage Doped with Yttrium

Catherine Gosselin and Jacques Huot \* 

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada; catherine.noka@gmail.com

\* Correspondence: Jacques.huot@uqtr.ca; Tel.: +01-819-376-5011 (ext. 3576)

Received: 27 December 2018; Accepted: 1 February 2019; Published: 18 February 2019



**Abstract:** The aim of this investigation was to improve the first hydrogenation of TiFe by adding yttrium. The compositions studied were TiFe + x wt.% Y with x = 4, 6, and 8. From electron microscopy it was found that all alloys were multiphase with a matrix of TiFe phase containing less than 0.4 at.% of Y and a secondary phase rich in yttrium. When x increased, the chemical compositions of the matrix changed and the secondary phase changed. The sample with 8% of yttrium had the fastest kinetics. The hydrogen capacity increased with the amount of Y.

**Keywords:** TiFe alloy; Yttrium; secondary phase; hydrogen storage

## 1. Introduction

Due to its low price, and the fact that it can store hydrogen at room temperature and under mild pressure, TiFe is a good candidate for hydrogen storage for practical applications [1,2]. Despite being extensively studied for the past 40 years, there remains some practical problems that prevent the extensive use of this alloy. One of them is the fact that the first hydrogenation, the so-called activation, is difficult. In general, activation has to be performed at high temperature and under high hydrogen pressure during a long time [3]. In order to reduce the cost and use the TiFe in a large-scale production, the activation should ideally be done at room temperature and under mild hydrogen pressure [4–7].

One way to improve activation is to substitute Ti or Fe with transition metals elements such as Mn, Cr, Ni, and Zr [8–11]. For example, Nagai et al. have substituted Fe and/or Ti with Zr and found that partial substitution improves the performance of the alloys for the first hydrogenation [9]. However, in this study, the amount of Zr was relatively large (up to 15 at.%). It was also found by Nishimiya et al. that the substitution of the zirconium on the titanium site of the TiFe structure lowered the hydrogenation plateau pressure and reduced its width [12].

Recently, Jain et al. showed that adding 4 wt.% of zirconium to TiFe considerably reduced the incubation time of the first hydrogenation without changing the reversibility of the alloy [13]. In a following study, Gosselin et al. has shown that increasing the amount of zirconium can also increase the hydrogen capacity of the alloy. Mechanical deformations, such as ball milling and high-pressure torsion, could also be used to improve the hydrogenation behavior of TiFe [14]. Edalati et al. were able to activate the TiFe after an HPT (high pressure torsion), with the HPT proceeding at 6 GPa and all samples were tested under 2 MPa of hydrogen and at room temperature for the activation. They were also able to decrease the pressure to 0.7 MPa for the other cycle and the amount absorbed or desorbed by the material did not decrease with cycling (1.7% wt.) [15,16].

From previous studies, the minimal amount of zirconium added in order to achieve a fast activation was determined to be 4 wt.% [5,6]. In all of these investigations, zirconium was present at a level of about 1 at.% in the TiFe phase while the secondary phase was rich in zirconium and acted as a gateway for hydrogen during the activation step.

Having established that zirconium could be beneficial for the activation behavior of TiFe, we wanted to explore the addition of other elements. In the present paper, we report the effect of the yttrium on the activation properties of the TiFe alloy. Gong et al. studied the Fe-Ti-Y ternary diffusion couples and found that the  $\text{Fe}_{11}\text{TiY}$  and the  $\text{Fe}_2(\text{Ti},\text{Y})$  compounds were formed [17]. In the present investigation, the hypothesis is that yttrium may act as a gateway for hydrogen in the same fashion as with the addition of zirconium. Therefore, the difference between this work and the previous works on the addition of Y to TiFe is that here we mainly want to investigate the interplay between the TiFe phase and an yttrium-rich secondary phase. The compositions TiFe + x wt.% Y (x = 4, 6, and 8) were investigated.

## 2. Materials and Methods

Yttrium (99.9% pure) was purchased from Hefa Rare Earth Canadian Co Ltd (Richmond, BC, Canada). Iron and titanium sponge, both 99.9% pure, were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA) and used without further purification. Alloys were synthesized by mixing all elements in the right proportion and cast using arc melting. To ensure the homogeneity of the sample, the pellets were turned over and remelted three times. After the final melting, the pellets were handled under argon atmosphere and hand crushed with a hardened steel mortar and pestle.

The hydrogen storage properties were measured with a homemade Sievert-type apparatus. For the hydrogenation properties, the samples were loaded under argon atmosphere in a reactor cell and kept under vacuum for one hour at room temperature (RT) before being exposed to hydrogen. First hydrogenation was performed at room temperature with an applied hydrogen pressure of 2500 kPa.

The crystal structure of the alloys was investigated using X-ray powder diffraction performed on a Bruker (Madison, WI, USA) Focus diffractometer with copper radiation with  $\text{Cu K}_\alpha$  radiation using a Ni filter. The diffraction patterns were analyzed via Rietveld refinement using Topas software Bruker, Madison, WI, USA) and the fundamental parameters line profile approach [18,19]. The microstructure and chemical analysis were carried out using a Hitachi S-3400 scanning electron microscope (Hitachi High-Technologies Canada, Toronto, ON, Canada) equipped with an Oxford EDX (Oxford Instruments NanoAnalysis, Concord, MA, USA) energy dispersive X-ray apparatus.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Microstructure

The backscattered electron micrographs of FeTi + x wt.% Y, (x = 4, 6, and 8) in an as-cast state are shown in Figure 1. It is clear that the microstructure was heavily dependent on the yttrium content. Each composition contained a grey phase, a dark phase, and a bright phase. The alloy with 4 wt.% of yttrium had a finely distributed network of a bright phase with some inclusions of a dark phase. For 6 wt.% Y, the bright phase was much less abundant and consisted of small isolated “islands.” The dark phase is present in a much larger abundance. The alloy containing 8 wt.% Y presents dendritic black phase along with a few large, isolated islands of bright phases. There is also a network of bright phases.

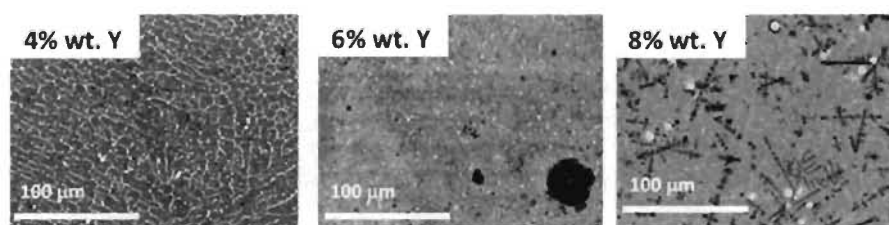


Figure 1. Backscattered micrographs of the as synthesized alloy of Ti-Fe + x wt.% Y (x = 4, 6, and 8).

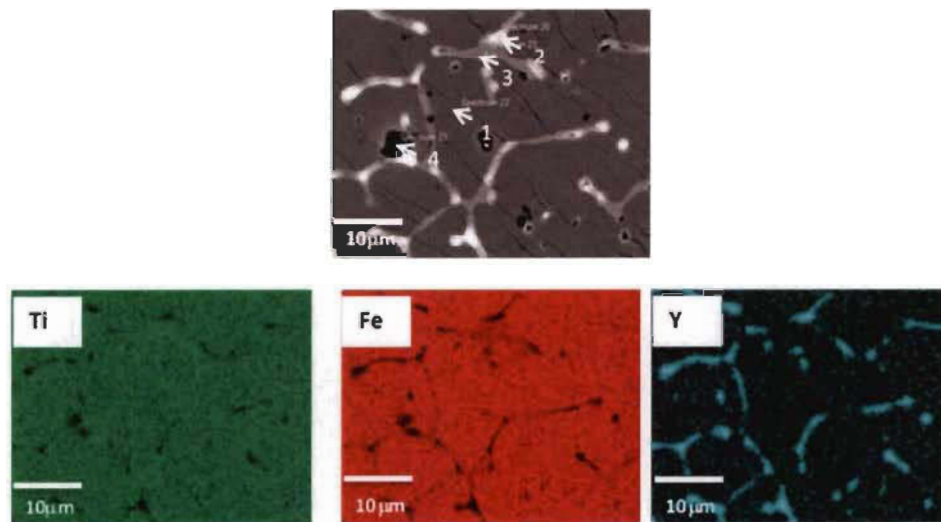


The chemical composition of each phase was investigated using EDX. First, the bulk abundance was measured by recording the EDX on the whole field of view of the electron micrographs and compared to the nominal composition. As shown in Table 1, the atomic percentages were close to the nominal compositions. It was noticed that the measured values for 4, 6, and 8 wt.% Y were 4, 3, and 3, respectively. As the abundance of Y was still quite low, it was difficult to really measure the abundance change using EDX. The values still agreed with the nominal ones.

**Table 1.** Nominal and measured bulk atomic abundance of TiFe + x wt.% Y (x = 4, 6, and 8). All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1$  at.%.

Sample		Fe	Ti	Y
FeTi + 4% Y	Nominal	49	49	2
	Measured	48	48	4
FeTi + 6% Y	Nominal	48	48	4
	Measured	48	49	3
FeTi + 8% Y	Nominal	48	48	5
	Measured	47	50	3

In order to have a better understanding of the element distributions, a chemical mapping using EDX was performed at a higher magnification. Figure 2 shows the mapping of TiFe + 4 wt.% Y.



**Figure 2.** Backscattered micrographs of TiFe + 4 wt.% Y and the corresponding EDX mapping.

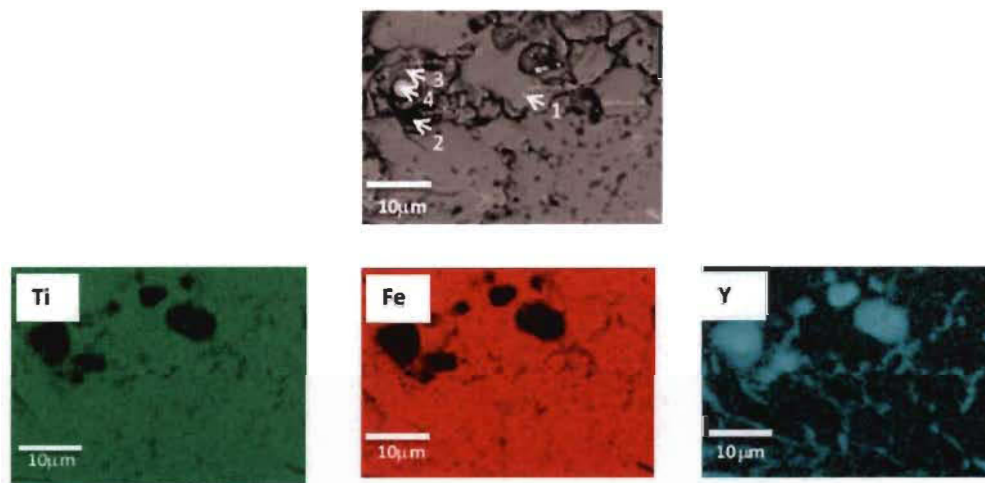
Table 2 presents the chemical compositions at the selected points indicated in Figure 2. It is clear that the grey phase (point 1) was pure TiFe without any yttrium. The bright phase (point 2) was approximately 80% yttrium with about 10 at.% each of iron and titanium. The light gray areas (point 3) have a composition very close to  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  with essentially no yttrium. Finally, the dark phase (point 4) was quite close to TiFe stoichiometry but yttrium was also present in a small amount.

This microstructure bears some similarities with the alloy TiFe + 4 wt.% Zr previously reported [5]. The main differences were that for the Zr addition, the TiFe phase contained a small amount of zirconium, while for the Y addition, the TiFe phase had no yttrium. Also, the abundance of yttrium in the secondary phase was much higher than the abundance of zirconium in the corresponding alloy.

**Table 2.** Measured atomic abundances of the various phases presents in the TiFe alloy + 4 wt.% Y. All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .

Phase	Ti	Fe	Y
1-Grey phase	50	50	0
2-Bright phase	11	10	79
3-Light grey phase	39	61	0
4-Dark phase	53	45	2

The element mapping of TiFe + 6 wt.% Y is shown in Figure 3 and the elemental analysis at selected points is presented in Table 3.



**Figure 3.** Backscattered micrographs of TiFe + 6 wt.% Y and the corresponding EDX mapping.

It can be seen that there were areas where yttrium was concentrated and where iron and titanium were absent. As in the previous case, the main phase (point 1) was TiFe, but here this phase contained a small amount of yttrium. The dark phase (point 2) seemed to be TiFe with yttrium substituting in mainly for titanium. The bright phase (point 3) had a higher proportion of yttrium while the white precipitates (point 4) were almost pure yttrium.

**Table 3.** Measured atomic abundance of the various phases presents in the TiFe alloy + 6 wt.% Y. All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .

Phase	Ti	Fe	Y
1-Grey phase	51	50	<1
2-Dark phase	47	42	10
3-Bright phase	42	32	26
4-White precipitate	3	2	94

The element mapping of the TiFe + 8 wt.% Y alloy is displayed in Figure 4 and the results of elemental analysis are presented in Table 4.

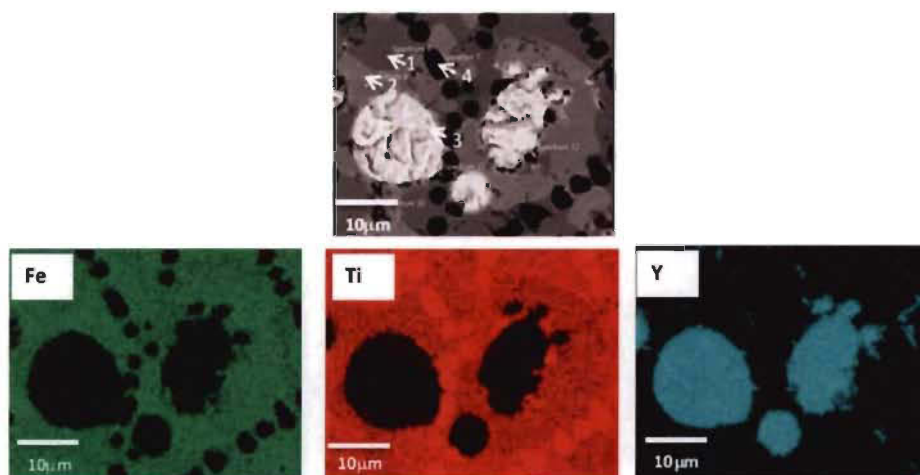


Figure 4. Backscattered micrographs of TiFe + 8 wt.% Y and the corresponding EDX mapping.

From the micrograph, four different areas were identified. The nature of each phase was the same as in the previous two systems. The main matrix (the grey phase) was TiFe with no yttrium present while the bright phase was composed of 49% titanium, 21% iron, and 30% yttrium, which suggests that yttrium had substituted in for iron in this case. The white precipitate was pure yttrium and the black precipitate was pure titanium.

Table 4. Measured atomic abundance of the various phases presents in the TiFe alloy + 8 wt.% Y. All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .

Phase	Ti	Fe	Y
1-Grey phase	50	50	0
2-Bright phase	49	21	30
3-White precipitate	2	1	97
4-Black precipitate	99	1	0

### 3.2. First Hydrogenation (Activation)

The activation curve of all the as-cast samples is shown in Figure 5. Earlier works demonstrated that the first hydrogenation of pure TiFe was impossible without a heat treatment at a high hydrogen pressure [4,5]. As the activation of pure TiFe at room temperature and under 2500 kPa of hydrogen was shown to be virtually impossible (see Reference [5]), this curve is not shown here.

Figure 5 clearly shows that an increase in yttrium content led to a faster and more complete hydrogenation. Considering the weight of yttrium, the maximum capacities of the  $x = 4$ , 6, and 8 alloys were 1.79 wt.%, 1.75 wt.%, and 1.71 wt.%, respectively. It is clear that the measured capacities were well below the theoretical ones for all compounds. However, the higher yttrium content was closer to the theoretical capacity. As the yttrium content increased, the hydrogenation kinetics also increased. As the microstructures of these three alloys were quite different chemically and morphologically, this means that the kinetics improvement was not due only to a given type of microstructure or a certain composition of the secondary phases, but instead to a complex synergy between the microstructure and the chemical compositions of the different phases of a given alloy.

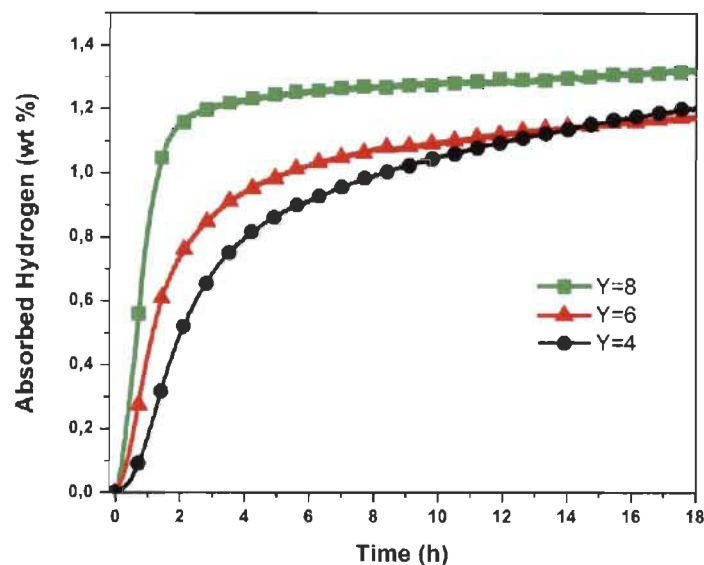


Figure 5. First kinetics hydrogenation at room temperature and at a pressure of 2500 kPa of hydrogen TiFe alloys + x wt.% Y for x = 4, 6, and 8.

### 3.3. Crystal Structure

The X-ray diffraction patterns of as cast alloys are shown in Figure 6. For all alloys, the main phase was TiFe. The secondary phases peaks were visible for the alloys  $x = 6$  and  $x = 8$ , but very small for  $x = 4$ . For  $x = 8$ , the following structures were found to be present in the diffraction pattern: TiFe (space group Pm-3m), Y (space group P63/mmc), high temperature titanium (Ti-ht) (space group Im-3m), and bcc (space group Im-3). These phases were also seen in the  $x = 6$  alloy, but for the  $x = 4$  pattern, the abundances of the Y and Ti-ht secondary phases were very small and the bcc was essentially absent. For the  $x = 6$  and  $x = 8$  patterns, there were non-indexed peaks at around  $49^\circ$ ,  $53.5^\circ$ , and  $63.5^\circ$ .

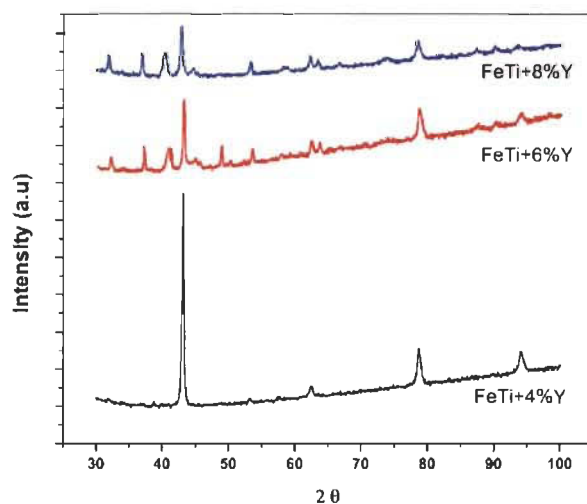


Figure 6. X-ray diffraction patterns of the as-cast TiFe + x wt.% Y alloys for x = 4, 6, and 8.

The abundance, in wt.%, of the FeTi, Y, Ti-ht, and bcc phases are given in Table 5. The proportion of the TiFe phase decreased with x, while the abundances of the secondary phases increased. By inspection

of the micrographs and the EDX measurements shown in Figure 4 and Table 4, we could conclude that the TiFe phase corresponded to the matrix, the Y phase was the white precipitate, the Ti-ht was the black precipitate, and the bright phase were the bcc.

**Table 5.** Phase abundance, in wt.%, as determined using Rietveld's refinement of the phases present in the X-ray diffraction patterns of as-cast TiFe + x wt.% Y alloys (x = 4, 6, and 8). Uncertainties on the last significant digit are in parentheses.

Composition	FeTi	Y	Ti-ht	BCC
4 wt.% Y	98.4(5)	0.7(2)	0.9(4)	-
6 wt.% Y	71(2)	2.3(3)	6.7(7)	20(2)
8 wt.% Y	58(2)	4.8(5)	12.8(8)	24(2)

The lattice parameter of TiFe phase and crystallite sizes as determined using Rietveld refinement are reported in Table 6. It should be mentioned that, for the 4 wt.%Y pattern, the microstrain was refined and a value of 0.100(3)% was found. However, for the two other patterns, the microstrain was found to be zero. Nevertheless, the crystallite size decreased with x. This reduction of crystallite size may be explained by the fact that the abundance of TiFe phase also decreased with X. As this phase occupied a smaller volume, then it is reasonable to imagine that the crystallite size will be reduced.

**Table 6.** Lattice parameter and crystallite size of the TiFe phase in as-cast TiFe + x wt.% Y alloys (x = 4, 6 and 8). Uncertainties on the last significant digit are in parentheses.

Composition	Lattice Parameter <i>a</i> (Å)	Crystallite Size (nm)
4 wt.% Y	2.9837(3)	36(1)
6 wt.% Y	2.9885(6)	24(1)
8 wt.% Y	2.9854(6)	17(1)

Regarding the bcc phase, the lattice parameters for the x = 6 and x = 8 alloys were 3.148(1) Å and 3.155(1) Å, respectively. This means an increase of 0.2% of the lattice parameter when x went from 6 to 8. However, considering the atomic radius of Ti, Fe, and Y to be 140 pm, 140 pm, and 180 pm, respectively, and the atomic composition of the bcc phase given in Tables 3 and 4 (bright phase), the change of the average atomic radius was 1%. A variation of the average atomic radius much bigger than the variation of the lattice parameter was difficult to understand for a bcc alloy. However, the Rietveld refinement of this phase gave values of crystallite sizes that were extremely big and microstrains values that were quite large. This phenomenon was recently seen for an AB<sub>2</sub> system [20]. This was explained by the fact that the phase did not have a homogeneous composition but instead had a spatial variation of composition which translated into a change of lattice parameters. This variation of lattice parameters within a phase was interpreted by the Rietveld refinement as a microstrain. More details about this phenomenon is given in the paper by Khajavi et al. [20].

#### 4. Conclusions

This paper reported the investigation of the first hydrogenation of the TiFe + x wt. % Y (x = 4, 6, and 8) alloys. We found that yttrium was essentially immiscible in TiFe and the casting resulted in a multiphase system with yttrium-rich phases. The microstructure and chemical composition of the secondary phases were heavily dependent on the yttrium proportion. An important difference with the zirconium addition is that yttrium tended to form islands of pure elements and helped in the precipitation of a high-temperature pure titanium. It was found that the proportion of the TiFe phase decreased with increasing Y content, but this had no great impact on the hydrogen capacity. This means that other phases absorbed hydrogen. The identification of the phases absorbing hydrogen could be made using in situ diffraction patterns, but this experiment was outside the scope of this investigation.



The addition of yttrium led to the absence of incubation time in the first hydrogenation and an improvement in absorption kinetics. It was also found that the hydrogen capacity observed increased as the amount of yttrium increased. However, hydrogen capacity did not reach the theoretical value and the addition of yttrium reduced the capacity. It could be concluded that, even if yttrium addition helped the first hydrogenation by eliminating the incubation time, the penalty on the reduction of hydrogen capacity was too large to make it attractive for hydrogen storage applications.

**Author Contributions:** conceptualization, J.H.; investigation, C.G.; writing—review and editing, J.H. and C.G.

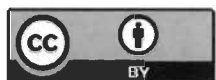
**Funding:** This research was funded by NSERC grant number RGPIN-6637. C.G. thanks the FRQNT (Fonds de Recherche Nature et Technologies) for a PhD fellowship.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

1. Reilly, J.J.; Wiswall, R.H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 218–222. [CrossRef]
2. Sandrock, G.D. The metallurgy and production of rechargeable hydrides. In *Hydrides for Energy Storage*; Andersen, A.F., Maeland, A.J., Eds.; Pergamon: Oxford, UK, 1978; pp. 353–393.
3. Hotta, H.; Abe, M.; Uchida, H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* **2007**, *439*, 221–226. [CrossRef]
4. Jain, P.; Gosselin, C.; Skryabina, N.; Fruchart, D.; Huot, J. Hydrogenation properties of TiFe with Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> alloy as additive. *J. Alloys Compd.* **2015**, *636*, 375–380. [CrossRef]
5. Gosselin, C.; Huot, J. Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium. *Materials* **2015**, *8*, 7864–7872. [CrossRef] [PubMed]
6. Gosselin, C.; Santos, D.; Huot, J. First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2017**, *50*, 375303. [CrossRef]
7. Lv, P.; Huot, J. Hydrogen storage properties of Ti<sub>0.95</sub>FeZr<sub>0.05</sub>, TiFe<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub> and TiFeZr<sub>0.05</sub> alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 22128–22133. [CrossRef]
8. Nagai, H.; Kitagaki, K.; Shoji, K. Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese. *J. Less Common Metals* **1987**, *134*, 275–286. [CrossRef]
9. Nagai, H.; Kitagaki, K.; Shoji, K.-I. Hydrogen storage characteristics of FeTi containing zirconium. *Trans. Jpn. Inst. Metals* **1988**, *29*, 494–501. [CrossRef]
10. Lee, S.M.; Perng, T.P. Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of TiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Cr, Mn) alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 259–263. [CrossRef]
11. Bershadsky, E.; Klyuch, A.; Ron, M. Hydrogen absorption and desorption kinetics of TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>H. *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, *20*, 29–33. [CrossRef]
12. Nishimiya, N.; Wada, T.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi. *J. Alloys Compd.* **2000**, *313*, 53–58. [CrossRef]
13. Jain, P.; Gosselin, C.; Huot, J. Effect of Zr, Ni and Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 16921–16927. [CrossRef]
14. Zadorozhnyy, V.; Klyamkin, S.; Zadorozhnyy, M.; Bermesheva, O.; Kaloshkin, S. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 17131–17136. [CrossRef]
15. Edalati, K.; Matsuda, J.; Iwaoka, H.; Toh, S.; Akiba, E.; Horita, Z. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4622–4627. [CrossRef]
16. Edalati, K.; Matsuda, J.; Arita, M.; Daio, T.; Akiba, E.; Horita, Z. Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 143902. [CrossRef]
17. Gong, W.-p.; Chang, T.-F.; Li, D.-J.; Liu, Y. Thermodynamic investigation of Fe-Ti-Y ternary system. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* **2009**, *19*, 199–204. [CrossRef]

18. Bruker AXS. *TOPAS V5: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*; Bruker AXS: Karlsruhe, Germany, 2014.
19. Cheary, R.W.; Coelho, A.A.; Cline, J.P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109*, 1–25. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Khajavi, S.; Rajabi, M.; Huot, J. Crystal structure of as-cast and heat-treated  $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Cr}_1$ ,  $x = 0, 0.2, 0.4$ . *J. Alloys Compd.* **2018**, *767*, 432–438. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### ARTICLE 3

#### **'Microstructure and first hydrogenation properties of $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ , $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ and $TiFeY_{0.05}$ alloys'**

Catherine Gosselin, Jacques Huot

Soumis pour publication à la revue : *Journal of materials research*

Dans cet article, nous démontrons l'effet de la substitution de l'yttrium sur le fer le titane ou les deux à la fois sur les capacités d'activation de l'alliage titane-fer. Les compositions étudiées étaient  $TiFeY_{0.05}$ ,  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$  et  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ . Le but de cette étude était d'éliminer la phase d'activation pour l'alliage titane-fer et ainsi améliorer le caractère industrialisable de ces nouveaux alliages. Cette étude nous permet de constater que les composés ainsi formés étaient multiphasés avec une phase principale constituée de titane-fer et une phase secondaire riche en yttrium. Nous avons constaté que les capacités d'activation des nouveaux composés étaient variées. Pour le  $TiFeY_{0.05}$ , un temps d'incubation de plus de 10 heures avec une capacité finale de 1,54 % poids d'hydrogène a été observé. Le  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  est plus proche de la capacité théorique, avec une capacité maximale de 1,72 % en poids après 36 heures sous pression d'hydrogène. Le  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$  présente lui-aussi un temps d'incubation non-négligeable.



Microstructure and first hydrogenation properties of  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  and  $TiFeY_{0.05}$  alloys

**Catherine Gosselin<sup>1</sup> and Jacques Huot<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières,  
3351 des Forges, Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada;  
[jacques.huot@uqtr.ca](mailto:jacques.huot@uqtr.ca)

**Abstract:** In this paper, we report the microstructure, crystal structure and hydrogen activation properties of  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  and  $TiFeY_{0.05}$  alloys. All as-cast alloys had a multiphase microstructure with a main TiFe phase and a secondary phase rich in yttrium. The microstructure with a secondary phase is responsible for the enhancement of the first hydrogenation (activation), and hydrogenation kinetics of the alloy. Previous studies have shows that it is due to a finer distribution of the yttrium rich secondary phase. It was found that a minor variation in the composition of the alloy has an important effect on the microstructure and the activation properties of these alloys.

**Keywords:** TiFe alloy, Yttrium, secondary phase, hydrogen storage properties.

## 1. Introduction

TiFe alloy is a good candidate for hydrogen storage applications. This alloy could be synthesized at low price and store hydrogen at room temperature under mild pressure [1, 2]. It has been studied for over than 40 years but there are still problems to solve to ensure a more extensive industrial utilization of this alloy. One major problem to overcome is the activation (first hydrogenation). Usually, this first hydrogenation should be performed at high temperature and under high hydrogen pressure during a long time [3]. This supplementary step increases the alloy's cost and thus makes TiFe alloy less competitive. One way to obtain a fast first hydrogenation under mild conditions is to add an element or an alloy to TiFe [4].

In previous studies, it was shown that the use of the transition metal has a positive effect on the hydrogen storage capacity of the TiFe. One interesting study of Shenzong et al. shows that the addition of a small amount of Mn improve the kinetics of the activation of the TiFe alloy [5]. We have recently demonstrated that the addition of a small amount of zirconium helps for the kinetics of the first hydrogenation and, moreover, increasing the amount of zirconium also enhance the hydrogen capacity of the alloy[6]. Nagai et al. showed that a way to improve the activation is to substitute Ti and/or Fe with a transition element such as Zr and

Mn [7, 8]. It was also demonstrated by Nishimiya et al. that the substitution of the zirconium on titanium in TiFe alloy lowered the hydrogenation plateau pressure and reduced the storage capacity of the alloy [9]. Recently, Lv et al. had promising result by substituting iron and/or titanium by a small amount of zirconium. They showed that a slight change of composition could have a significant change on the microstructure and on the hydrogenation properties of the alloy[10].

Ball milling as a way to improve the first hydrogenation of the TiFe alloys has also been studied. Zadorozhnyy et al. reported that intermetallic TiFe synthesized by mechanical alloying had a hydrogen capacity of 1.4wt. % at room temperature [11]. The study of Emami et al. shows that there is a strong relationship between microstructure and activation behaviour for TiFe alloy. They reported that ball milling improves the first hydrogenation and make the alloy less sensitive to air exposure [12].

In a previous work, we showed that the minimum amount of zirconium needed to improve the activation kinetics of the TiFe alloy is 4wt.%[13]. Gong et al. studied the Fe-Ti-Y ternary diffusion couples and found that  $\text{Fe}_{11}\text{TiY}$  and  $\text{Fe}_2(\text{Ti},\text{Y})$  compounds were formed [14]. Another investigation made previously, shown that the use of Yttrium has an effect on the hydrogen sorption of the TiFe[15]. The microstructure shows that yttrium substituted on iron but in some occasion on titanium. This raises the question of the ideal use of the yttrium, we found that 4 wt% was needed to improve the kinetics of the first hydrogenation. (metre article yttrium). To investigate further the effect of yttrium on TiFe alloy the closely related compositions  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$ ,  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  and  $\text{TiFeY}_{0.05}$  have been studied.

## 2. Methods

Iron and titanium were purchased from Alfa Aesar. Yttrium was purchased from Hefa Rare earth Canadian Co Ltd . All the compound had a purity of 99,9% and were used without further purification. The alloys studied in this paper were synthesized by arc melting where all the compounds were mixed in the right proportion before melting. The pellets synthesized were turned over and melted three times, to ensure the homogeneity of the alloys. To avoid contamination with the oxygen, samples were handled in a glovebox under argon atmosphere. Before hydrogenation tests, the samples were prepared by hand crushed with a steel mortar and a pestle.

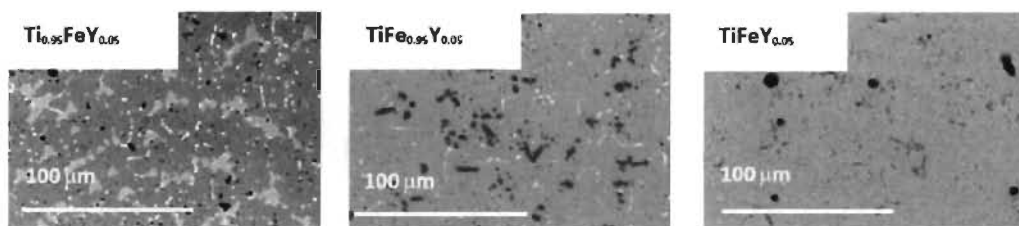
The sample characterization was done using, Sievert-type apparatus, scanning electron microscope and X-ray powder diffraction. The microstructure and chemical analysis were carried out using a Hitachi S-3400 scanning electron microscope equipped with an Oxford EDX (energy-dispersive X-ray) apparatus. The crystal structure of the new alloys was characterized with a Bruker Focus X-ray powder diffractometer using a copper radiation  $\text{Cu K}\alpha$  and a Ni filter. The diffraction patterns were analyzed by Rietveld refinement using a Topas software[16, 17]. The hydrogen storage properties were measured with a Sievert-type apparatus. The activation of the sample (first hydrogenation) was measured

at room temperature and a pressure of 2500 kPa was applied. Prior to measurement, the as-cast samples were held under vacuum for one hour.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Microstructure

The backscattered electron micrographs of  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$ ,  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  and  $TiFeY_{0.05}$  in as-cast state are shown in Figure 1. The microstructure is dependent on the yttrium substitution configuration. Each composition contains a grey phase which could be identified as TiFe phase. The  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$  had a finely distributed network of a bright phase with some white precipitate and black precipitated. The  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$  has some isolated island with some white precipitate. The  $TiFeY_{0.05}$  present black precipitate and dark phase.



**Figure 1: Backscattered micrographs of the as synthesized alloy of different compositions of Ti-Fe substituted with yttrium**

The chemical composition of each phase was investigated using EDX. First, the bulk abundance was measured and compared to the nominal composition. As shown at the Table 1, the atomic percentage is close to the nominal composition for each alloy.

**Table 1 : Nominal and measured bulk atomic abundance of  $TiFe_{0.95}Y_{0.05}$ ,  $Ti_{0.95}FeY_{0.05}$  and  $TiFeY_{0.05}$ . All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .**

Sample		Fe	Ti	Y
$TiFe_{0.95}Y_{0.05}$	Nominal	47	50	3
	Measured	47	51	2
$Ti_{0.95}FeY_{0.05}$	Nominal	50	48	2
	Measured	50	48	3
$TiFeY_{0.05}$	Nominal	49	49	2
	Measured	48	50	2

In order to have a better understanding of the element distributions, a chemical mapping using EDX was performed at a higher magnification. Figure 2 shows the mapping of  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ .

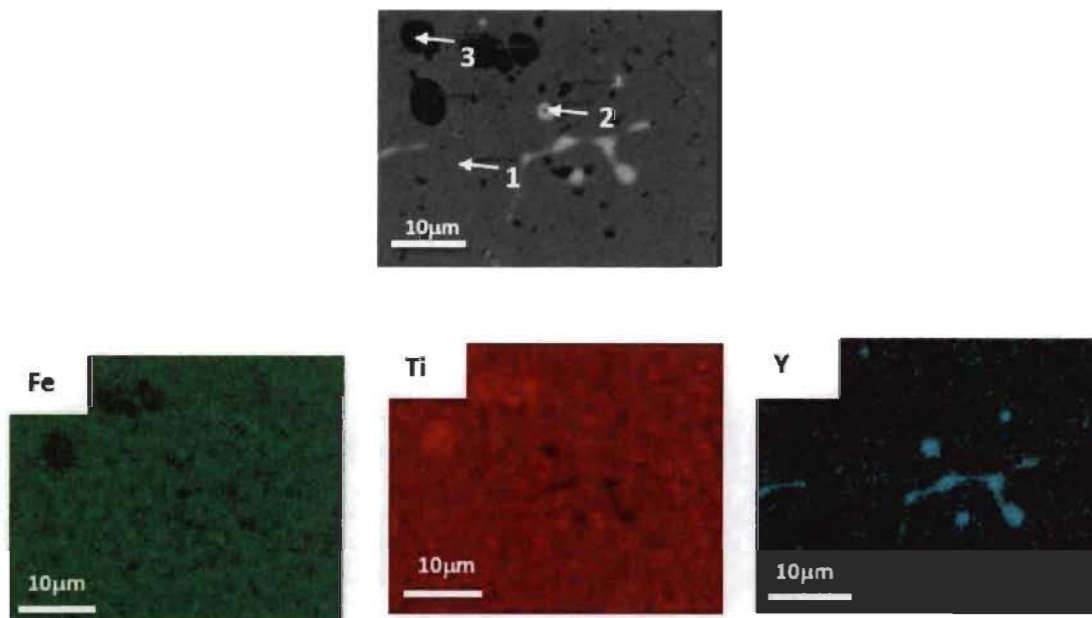


Figure 2. Backscattered micrographs of  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  and the corresponding EDX mapping.

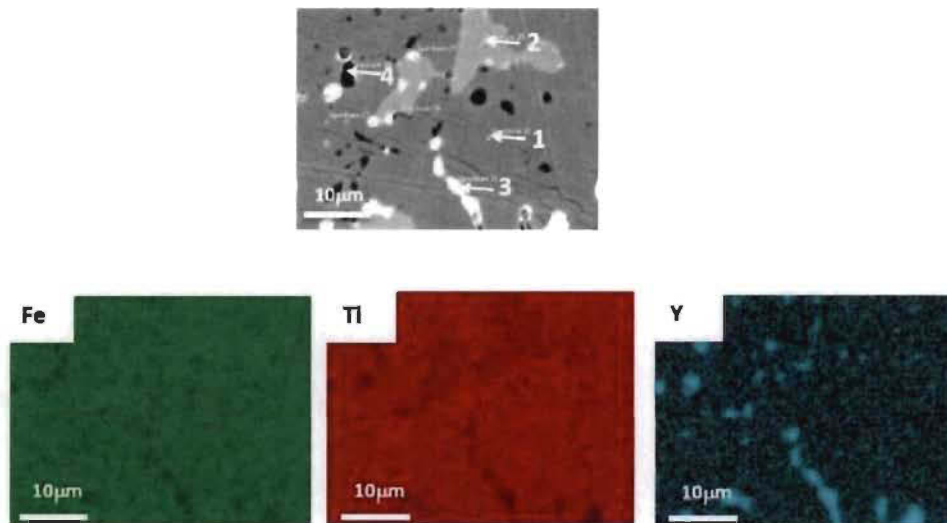
Table 2 presents the chemical compositions at the selected points indicated in Figure 2. It is clear that the grey phase is  $\text{TiFe}$  with a tiny amount of yttrium. The white precipitate is mainly yttrium with about 25 at.% each of iron and titanium. The black precipitate is mainly titanium.

Table 2. Measured atomic abundance of the various phases presents in the  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .

Phase	Ti	Fe	Y
1-Grey phase	51	48	1
2-White precipitate	29	23	48

3-Black precipitate	77	22	1
---------------------	----	----	---

The element mapping of  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  is shown in figure 3 and the elemental analysis at selected points is presented in Table 3.



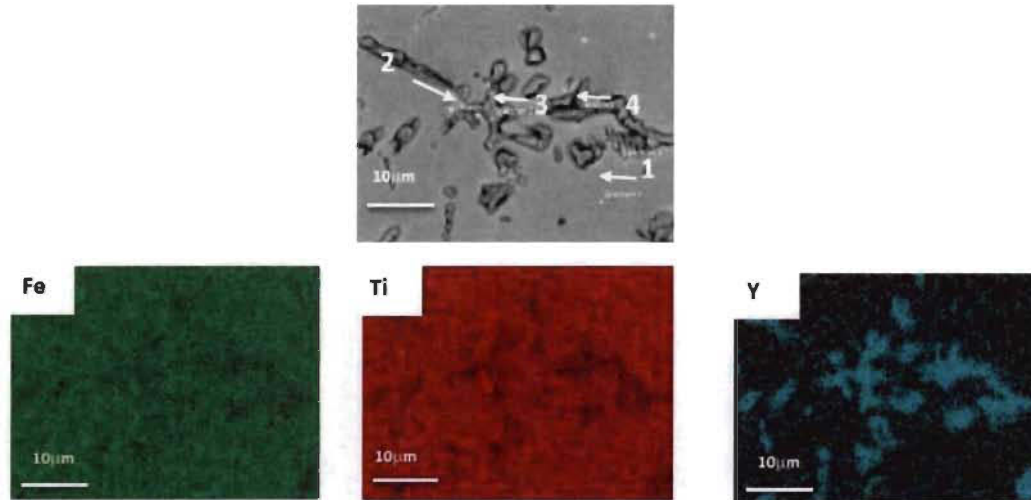
**Figure 3. Backscattered micrographs of  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  and the corresponding EDX mapping.**

It can be seen that there are areas where yttrium is concentrated (white phase, point 3) and where iron and titanium are present in the same concentration. As in the previous case, the main phase (gray phase, point 1) is TiFe containing a small amount of yttrium. The white phase also has a chemical composition quite similar to the white phase seen in the  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  alloy. However, the other secondary phases present here have a totally different chemical compositions than the secondary phases seen in the  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  alloy. What is interesting is that the bright and the dark phases both have a small amount of yttrium. Their difference is only in the relative proportion of Ti and Fe. In fact, these two phases may be related to the TiFe phase, differing only in the proportions of Ti and Fe.

**Table 3. Measured atomic abundance of the various phases presents in the  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$ . All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Grey phase	50	49	1
2-Bright phase	43	56	1
3-White phase	30	27	43
4-Dark phase	57	42	2

The element mapping of the  $\text{TiFeY}_{0.05}$  alloy is displayed in Figure 4 and results of elemental analysis are presented in Table 4.



**Figure 4. Backscattered micrographs of TiFeY<sub>0.05</sub> and the corresponding EDX mapping.**

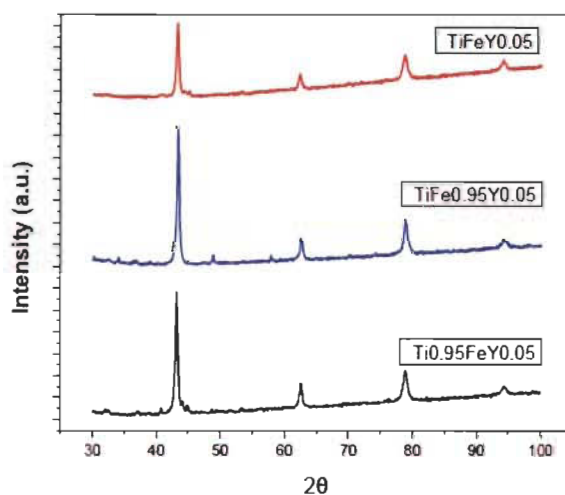
From the micrograph, four different areas have been identified. The grey phase is consistent with the nominal composition of the alloy. The white phase has the same chemical composition as the white phase in the preceding two alloys. The two other secondary phases have a fair amount of yttrium in them.

**Table 4. Measured atomic abundance of the various phases presents in the TiFeY<sub>0.05</sub>. All values are in at.%. The error on each value is  $\pm 1\%$ .**

Phase	Ti	Fe	Y
1-Grey phase	51	48	1
2-White phase	32	26	43
3-Bright phase	37	31	32
4-Light phase	46	43	11

### 3.2 Crystal structure

The X-ray diffraction patterns of the as-cast alloys are shown in Figure 5. For all alloys, the main phase is TiFe. **The peaks of the secondary phases are visible for all the alloys, but the intensities are too small to be effectively used for crystal structure determination.** Further studies will have to be done to define their structure. Only for the composition  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  that the titanium phase (space group P63 / mmc) could be identified. **This agrees** with the results reported in Table 2 where a titanium-rich phase was **identified**. From Rietveld refinements, the abundance of this phase was determined to be 5 wt. %.



**Figure 5.** X-ray diffraction patterns of as-cast alloys  $\text{TiFeY}_{0.05}$ ;  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  and  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ .

The lattice parameter of the TiFe phase and crystallite sizes were determined by Rietveld refinement and are shown in Table 5. For the alloy  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  the microstrain was found to be zero. The size of the crystallites varies little with composition.

**Table 5.** Lattice parameters and crystallites size of the TiFe phase in as-cast  $\text{TiFeY}_{0.05}$ ,  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  and  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$ . Uncertainties on the last significant digit are in parentheses.

Composition	Lattice parameter $a$ (Å)	Crystallite size (nm)	Microstrain %



TiFeY <sub>0.05</sub>	2.9826(4)	31(1)	0.51 (2)
Ti <sub>0.95</sub> FeY <sub>0.05</sub>	2.9776(3)	25.8(3)	0
TiFe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub>	2.9795(3)	30.8(7)	0.33(2)

### 3.3 First hydrogenation (Activation)

The first hydrogenation of all the as-cast samples is shown in Figure 6. The first hydrogenation of pure TiFe is not shown because it has been proved that the first hydrogenation of pure as-cast TiFe is practically impossible at room temperature and under 2500 kPa of hydrogen [4, 18, 19].

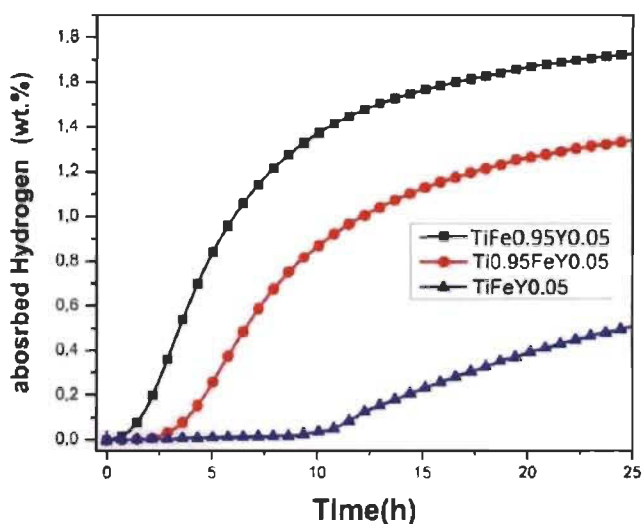


Figure 6. First hydrogenation kinetics at room temperature and at a pressure of 2500 kPa of hydrogen of as-cast TiFeY<sub>0.05</sub>; Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub> and TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>.

Figure 6 clearly shows that a slight change in the configuration of the alloy has an important impact on the first hydrogenation. The measured capacities are below the theoretical ones for all compounds. However, the TiFe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub> alloy is closer to the theoretical capacity, with a maximum capacity of 1.72 wt. % after 36 hours which is relatively close to the 1.86 wt.% theoretical capacity. The alloy Ti<sub>0.95</sub>FeY<sub>0.05</sub> shows 3 hours of incubation time and will reach its maximum capacity of 1.48 wt.% after 44 hours. The TiFeY<sub>0.05</sub> alloy has a 10 hours incubation time and reach a maximum capacity of 1.54 wt.% after 40 hours. As the microstructures of these

three alloys are quite different chemically and morphologically it means that the kinetics improvement is not due only to a given type of microstructure or a certain composition of the secondary phases but instead to a complex synergy between the microstructure and the chemical compositions of the different phases of a given alloy. However, as the fastest and highest capacity has been seen for the  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  alloy, there is a strong indication that titanium-rich precipitates may be beneficial for reduction of incubation time and improvement of capacity.

#### 4. Conclusion

In this paper we reported the effect on microstructure and first hydrogenation properties of yttrium as an addition or as substitution of iron and titanium in TiFe alloy. The alloys of closely related compositions  $\text{TiFeY}_{0.05}$ ,  $\text{Ti}_{0.95}\text{FeY}_{0.05}$  and  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}$  were investigated. It was found that the microstructure strongly depends on the chemical composition but that the main phase for all of these alloys was TiFe with only a slight amount of yttrium. The yttrium is mainly seen in the secondary phases.

The first hydrogenation measurements indicated that the presence of titanium-rich precipitates may be an important factor in the elimination of incubation time and enhancement of kinetics. However, presence of other secondary phases still gives some benefits to the hydrogenation kinetics. As all compositions had very similar nanocrystalline structure, it may be concluded that nanocrystallinity is not the only factor contributing to faster kinetics.

**Author Contributions:** conceptualization, J.H.; investigation, C.G.; writing—review and editing, J.H. and C.G.

**Funding:** “This research was funded by NSERC grant number RGPIN-6637. C G thanks the FRQNT (Fonds de Recherche Nature et Technologies) for a PhD fellowship.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

#### Acknowledgement

Part of this investigation was supported by a NSERC Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada grant. C.G. thanks the FRQNT (Fonds de Recherche Nature et Technologies) for a PhD fellowship.

#### References

1. Reilly, J.J. and R.H. Wiswall, *Formation and Properties of Iron Titanium Hydride*. Inorganic Chemistry, 1974. 13(1): p. 218-222.

2. Sandrock, G.D., *THE METALLURGY AND PRODUCTION OF RECHARGEABLE HYDRIDES*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. 353-393.
3. Hotta, H., et al., *Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**(1-2): p. 221-226.
4. Jain, P., C. Gosselin, and J. Huot, *Effect of Zr, Ni and Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(47): p. 16921-16927.
5. Shenzhong, Y., et al., *A study of the activation of FeTi and Fe<sub>0.9</sub>TiMn<sub>0.1</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, 1988. **13**(7): p. 433-437.
6. Gosselin, C., D. Santos, and J. Huot, *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(37): p. 375303.
7. Nagai, H., K. Kitagaki, and K. Shoji, *Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese*. Journal of the Less-Common Metals, 1987. **134**: p. 275-286.
8. Nagai, H., K. Kitagaki, and K.-I. Shoji, *Hydrogen Storage Characteristics of FeTi Containing Zirconium*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. **29**(6): p. 494-501.
9. Nishimiya, N., et al., *Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **313**: p. 53-58.
10. Lv, P. and J. Huot, *Hydrogen storage properties of Ti<sub>0.95</sub>FeZr<sub>0.05</sub>, TiFe<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub> and TiFeZr<sub>0.05</sub> alloys*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(47): p. 22128-22133.
11. Zadorozhnyy, V.Y., et al., *Mechanochemical Synthesis and Hydrogen Sorption Properties of Nanocrystalline TiFe*. Inorganic Materials, 2011. **47**(10): p. 1081-1086.
12. Emami, H., et al., *Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling*. Acta Materialia, 2015. **88**: p. 190-195.
13. Jain, P., C. Gosselin, and J. Huot, *Effect of Zr, Ni and Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015.
14. Pohlmann, C., et al., *Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun Mg<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> flakes and expanded natural graphite*. Journal of Alloys and Compounds. **In Press, Accepted Manuscript**.
15. Gosselin, C. and J. Huot, *First Hydrogenation Enhancement in TiFe Alloys for Hydrogen Storage Doped with Yttrium*. Metals, 2019. **9**(2): p. 242.
16. BRUKER\_AXIS, *TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*. 2008: Karlsruhe, Germany.
17. Cheary, R.W., A.A. Coelho, and J.P. Cline, *Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers*. Journal of Research of the National Institute of Standard and Technology, 2004. **109**(1): p. 1-25.
18. Gosselin, C. and J. Huot, *Hydrogenation Properties of TiFe Doped with Zirconium*. Materials, 2015. **8**(11): p. 7864-7862.
19. Jain, P., et al., *Hydrogenation properties of TiFe with Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> alloy as additive*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **636**(0): p. 375-380.

## RÉFÉRENCES

1. Schiffer, H.-W., T. Kober, and E. Panos, *World Energy Council's Global Energy Scenarios to 2060*. Zeitschrift für Energiewirtschaft, 2018. **42**(2): p. 91-102.
2. Gross, K.J., et al., *Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials*. H2 Technology Consulting, LLC, 2012.
3. Tarasov, B. and M. Lototskii, *Hydrogen energetics: Past, present, prospects*. Russian Journal of General Chemistry, 2007. **77**(4): p. 660-675.
4. Jaques, A., *Rapport d'inventaire national 1990–2005: Sources et puits de gaz aeffet de serre au Canada*. Environnement Canada, 2007.
5. Read, C., et al., *The DOE natioanl hydrogen storage project: Recent progress in on-board vehicular hydrogen storage*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 2006. **885E**: p. 125-134.
6. Conte, M., et al., *Hydrogen as future energy carrier: The ENEA point of view on technology and application prospects*. Energies, 2009. **2**(1): p. 150-179.
7. Züttel, A., A. Borgschulte, and L. Schlapbach, *Hydrogen as a future energy carrier*. 2011: John Wiley & Sons.
8. Broom, D.P., *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*. 2011: Springer. 258.
9. Züttel, A., *Materials for hydrogen storage*. Materials Today, 2003. **6**(9): p. 24-33.
10. Zhou, L., *Progress and problems in hydrogen storage methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. **9**: p. 395-408.
11. von Helmolt, R. and U. Eberle, *Fuel cell vehicles: Status 2007*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 833-843.
12. Hua, T., et al., *Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(4): p. 3037-3049.
13. Zhou, L., *Progress and problems in hydrogen storage methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. **9**(4): p. 395-408.
14. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
15. Chandra, D., *12 - Intermetallics for hydrogen storage*, in *Solid-State Hydrogen Storage*, G. Walker, Editor. 2008, Woodhead Publishing. p. 315-356.
16. Oura, K., et al., *Surface science: an introduction*. 2013: Springer Science & Business Media.
17. Broom, D.P., *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*, ed. Springer. 2011: Springer.
18. Züttel, A., et al., *Relationship between composition, volume expansion and cyclic stability of AB<sub>5</sub>-type metalhydride electrodes*.

19. Ehrhart, P., *Properties and Interactions of Atomic Defects in Metals and Alloys. Vol. 25 of Landolt-Börnstein, New Series III, Ch. 2, 88.* 1991, Springer, Berlin.
20. Łosiewicz, B., et al., *Intermetallic Compounds as Catalysts in the Reaction of Electroevolution/Absorption of Hydrogen.* Solid State Phenomena, 2015. **228**.
21. Van Vucht, J., F. Kuijpers, and H. Bruning, *REVERSIBLE ROOM-TEMPERATURE ABSORPTION OF LARGE QUANTITIES OF HYDROGEN BY INTERMETALLIC COMPOUNDS.* Philips Res. Rep. 25: 133-40 (Apr 1970). 1970.
22. Liang, G., J. Huot, and R. Schulz, *Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi<sub>5</sub>-based materials.* Journal of Alloys and Compounds, 2001. **320**: p. 133-139.
23. Kiehne, H.A., *Battery technology handbook.* Vol. 118. 2003: CRC Press.
24. Sandrock, G., *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view.* Journal of Alloys and Compounds, 1999. **293-295**: p. 877-888.
25. Reilly, J.J. and R.H. Wiswall, *Formation and Properties of Iron Titanium Hydride.* Inorganic Chemistry, 1974. **13**(1): p. 218-222.
26. Jain, P., C. Gosselin, and J. Huot, *Effect of Zr, Ni and Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy.* International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(47): p. 16921-16927.
27. Dornheim, M., *Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials.* 2011: INTECH Open Access Publisher.
28. Sakintuna, B., F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review.* International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(9): p. 1121-1140.
29. Hirscher, M., *Handbook of hydrogen storage.* 2010.
30. Schlapbach, L. and A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications.* Nature, 2001. **414**: p. 353-358.
31. Léon, A., ed. *Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications.* Green Energy and Technology. 2009, Springer. approx. 500.
32. Schlapbach, L., *Introduction,* in *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, L. Schlapbach, Editor. 1988, Springer-Verlag: Berlin. p. 1-10.
33. Oudriss, A., *Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel.* 2012, Université de La Rochelle.
34. Pall, L., *Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium: Étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d'hydrogénation).* 2012, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
35. Kuriyama, N., et al., *Electrochemical activity enhancement of LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> electrode treated with an alkaline solution containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*
36. Schlapbach, L., I. Anderson, and J.P. Burger, *Hydrogen in Metals,* in *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II*, K.H.J. Buschow, Editor. 1994, VCH: Weinheim. p. 271-331.
37. Huot, J., *Kinetics and Thermodynamics,* in *Hydrogen Technology.* 2008, Springer. p. 471-500.

38. Töpler, J., O. Bernauer, and H. Buchner, *Use of hydrides in motor vehicles*. Journal of Materials for Energy Systems, 1980. **2**(2): p. 3-10.
39. Reilly, J. and R. Wiswall Jr, *IRON TITANIUM HYDRIDE: ITS FORMATION, PROPERTIES, AND APPLICATION*. 1974.
40. Reilly, J. and R. Wiswall Jr, *Formation and properties of iron titanium hydride*. Inorganic Chemistry, 1974. **13**(1): p. 218-222.
41. Schlapbach, L. and T. Riesterer, *The activation of FeTi for hydrogen absorption*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1983. **32**(4): p. 169-182.
42. Edalati, K., et al., *High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure*. international journal of hydrogen energy, 2013. **38**(11): p. 4622-4627.
43. Schober, T. and D. Westlake, *The activation of FeTi for hydrogen storage: a different view*. Scripta Metallurgica, 1981. **15**(8): p. 913-918.
44. Lee, S.M. and T.P. Perng, *Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Ni, Co, Al) alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 1999. **291**(1-2): p. 254-261.
45. CHEN Yun, C.C.-p., Cesar Sequeira, CHEN Li-xin, WANG Qrdong, *Hydrogen storage properties of Mg-doped Ti<sub>1-2</sub>Fe alloys synthesized by mechanical alloying*. 中国有色金属学会会刊: 英文版, 2003. **13**(2): p. 249-253.
46. Miller, H.I., et al., *The hydriding and dehydriding kinetics of FeTi and Fe<sub>0.9</sub>TiMn<sub>0.1</sub>*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **231**(1-2): p. 670-674.
47. Schulz, R., et al. *Nanocrystalline Materials for Hydrogen Storage*. in *7th Canadian Hydrogen Workshop*. 1995. Quebec: Canadian Hydrogen Association.
48. Williams, M., et al., *Chemical surface modification for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of TiFe*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: p. S770-S774.
49. Zaluski, L., et al., *Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(3): p. 695-698.
50. McLean, G.F., J. Zimmermann, and D. Lam, *Methods and apparatus for refueling reversible hydrogen-storage systems*. 2013, Google Patents.
51. Nagai, H., K. Kitagaki, and K.-I. Shoji, *Hydrogen Storage Characteristics of FeTi Containing Zirconium*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. **29**(6): p. 494-501.
52. Bououdina, M., et al., *Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe*. International Journal of Hydrogen Energy, 1999. **24**(9): p. 885-890.
53. Davids, M.W. and M. Lototsky, *Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(23): p. 18155-18162.

54. Kumar, S.B. and R. Hojin, *Development of new hydrogen storage material FeTi(Ni) for improved hydrogenation characteristics*. IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 2006. **1**(1): p. 24-29.
55. Lv, P. and J. Huot, *Hydrogen storage properties of Ti<sub>0.95</sub>FeZr<sub>0.05</sub>, TiFe<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub> and TiFeZr<sub>0.05</sub> alloys*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016.
56. Kulshreshtha, S.K., et al., *Studies on hydrogen storage material FeTi: Effect of Sn substitution*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(3): p. 333-340.
57. Ershova, O., et al., *About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg-, Ti-, Y-based mechanical alloys*, in *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. 2007, Springer. p. 429-436.
58. Revel, R., et al., *Crystal structure and magnetic properties of the ternary compound YFe<sub>8</sub>. 6Ti<sub>1</sub>. 1 and its hydride*. Journal of alloys and compounds, 1993. **202**(1-2): p. 57-61.
59. Gosselin, C. and J. Huot, *Hydrogenation Properties of TiFe Doped with Zirconium*. Materials, 2015. **8**(11): p. 7864-7872.
60. Patel, A.K., P. Sharma, and J. Huot, *Effect of annealing on microstructure and hydrogenation properties of TiFe + X wt% Zr (X = 4, 8)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(12): p. 6238-6243.
61. Cacciamani, G., et al., *Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems*. Intermetallics, 2006. **14**(10–11): p. 1312-1325.
62. Ohtani, H., et al., *Thermodynamic analysis of the Fe–Ti–P ternary system by incorporating first-principles calculations into the CALPHAD approach*. Calphad, 2006. **30**(2): p. 147-158.
63. Effenberg, G., S. Ilyenko, and O. Dovbenko, *Ternary alloy systems*. Landolt Börnstein, 2008.
64. Checchetto, R., G. Trettel, and A. Miotello, *Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids*. Meas. Sci. Technol., 2004. **15**: p. 127-130.
65. Stanjek, H. and W. Häusler, *Basics of X-ray Diffraction*. Hyperfine Interactions, 2004. **154**(1-4): p. 107-119.
66. Birkholz, M., *Thin film analysis by X-ray scattering*. 2006: John Wiley & Sons.
67. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**: p. 65.
68. Flegler, S.L., J.W. Heckman, and K.L. Klomparens, *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction*. 1993: WH Freeman New York.
69. Epicier, T. 2019 [cited 2019; Available from: <https://www.neutron-sciences.org/articles/sfn/pdf/2007/01/sfn2007005.pdf>.
70. [cited 2019; Available from: <http://tpm.amc.anl.gov/lectures/zaluzec-4-xeds.ppt.pdf>.
71. Catherine, G., S. Dilson, and H. Jacques, *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(37): p. 375303.
72. Gosselin, C. and J. Huot, *Hydrogenation Properties of TiFe Doped with Zirconium*. Materials, 2015. **8**(11): p. 5423.



73. Surowiec, Z., et al., *Investigations of microscopic magnetic properties of the pseudo-binary system (Zr 1- x Ti x )Fe 2*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(37): p. 6403.
74. Edalati, K., et al., *Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(28): p. 15589-15594.
75. Takahashi, K. and S. Isobe, *Enhancing the hydrogen storage capacity of TiFe by utilizing clusters*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(31): p. 16765-16770.
76. Jain, P., C. Gosselin, and J. Huot, *Effect of Zr, Ni and Zr<inf>7</inf>Ni<inf>10</inf> alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015.
77. Gosselin, C., D. Santos, and J. Huot, *First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(37): p. 375303.
78. Gong, W.-p., et al., *Thermodynamic investigation of Fe-Ti-Y ternary system*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19**(1): p. 199-204.
79. Amano, M., Y. Sasaki, and T. Matsumoto, *PROPERTIES OF FeTi FOR HYDROGEN STORAGE*. Nippon Kinzoku Gakkai-si, 1979. **43**(9): p. 809-814.
80. Cheary, R.W., A.A. Coelho, and J.P. Cline, *Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers*. Journal of Research of the National Institute of Standard and Technology, 2004. **109**(1): p. 1-25.
81. Khajavi, S., M. Rajabi, and J. Huot, *Crystal structure of as-cast and heat-treated Ti0. 5Zr0. 5 (Mn1-xFex) Cr1, x= 0, 0.2, 0.4*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **767**: p. 432-438.
82. Hotta, H., et al., *Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**(1-2): p. 221-226.
83. Choong-Nyeon, P. and L. Jai-Young, *The activation of FeTi for hydrogenation*. Journal of the Less Common Metals, 1984. **96**(0): p. 177-182.
84. Nagai, H., K. Kitagaki, and K. Shoji, *Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese*. Journal of the Less-Common Metals, 1987. **134**: p. 275-286.
85. Thompson, P., et al., *Neutron diffraction study of gamma iron titanium deuteride*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. L61.
86. *Inside Front Cover*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. ifc1.
87. *Copyright*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. iv.
88. *FOREWORD*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. ix.
89. Shenzhong, Y., et al., *A study of the activation of FeTi and Fe0.9 TiMn0.1*. International Journal of Hydrogen Energy, 1988. **13**(7): p. 433-437.
90. Nishimiya, N., et al., *Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **313**: p. 53-58.
91. Zadorozhnyy, V.Y., et al., *Mechanochemical Synthesis and Hydrogen Sorption Properties of Nanocrystalline TiFe*. Inorganic Materials, 2011. **47**(10): p. 1081-1086.



92. Emami, H., et al., *Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling*. Acta Materialia, 2015. **88**: p. 190-195.
93. Gosselin, C. and J. Huot, *First Hydrogenation Enhancement in TiFe Alloys for Hydrogen Storage Doped with Yttrium*. Metals, 2019. **9**(2): p. 242.