

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

INFLUENCE DE L'HYDROXYDE SUR LA DÉSORPTION DE L'HYDRURE DE
MAGNÉSIUM ET EFFET DE L'ALUMINIUM SUR LES PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE
DES ALLIAGES CUBIQUES À CORPS CENTRÉ DE COMPOSITION TI-V-CR

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
MONA MADADIAN BOZORG

Avril 2024

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Ce mémoire a été dirigé par:

Professeur Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

Research Director

Jury d'évaluation du mémoire:

Professeur Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

Research Director

Mihaela Cibian, Ph. D.

Université du Québec à Trois-Rivières

Ahmed Hourri, Ph. D.

Université du Québec à Trois-Rivières

Remerciements

Je voudrais remercier Dieu de m'avoir permis de surmonter toutes les difficultés. J'ai fait l'expérience de tes conseils jour après jour. C'est toi qui m'as permis de terminer mes études. Je continuerai à vous faire confiance pour mon avenir.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude envers mon superviseur, Jacques Huot, pour ses conseils et son soutien tout au long de mon programme de master. Son expertise et ses idées ont été d'une valeur inestimable dans l'élaboration de ma recherche et je lui suis reconnaissante pour son mentorat.

Je n'aurais pas pu entreprendre ce voyage sans ma sœur, Neda, et sans son soutien et ses encouragements indéfectibles. Elle a toujours été là pour moi, me soutenant dans toutes les conditions, et ses commentaires et encouragements ont été déterminants pour maintenir ma motivation tout au long de mon parcours de recherche.

Je tiens à remercier mes parents, Fariba et Ebrahim, pour leur soutien financier, qui ont toujours été mes piliers. Leurs contributions ont joué un rôle crucial dans la réalisation de mon parcours universitaire.

Enfin, je voudrais remercier tous mes amis, ma famille et mes collègues qui m'ont apporté leur soutien et leurs encouragements tout au long de mon parcours universitaire. Vos contributions ont été profondément appréciées, qu'elles soient grandes ou petites.

Le personnel et les services de l'IRH, du DCBP et de l'UQTR méritent également nos remerciements pour leur soutien précieux dans la réalisation de cette thèse.

Résumé

Ce mémoire de maîtrise présente deux projets interconnectés visant à faire progresser le domaine des matériaux de stockage de l'hydrogène et des techniques de mesure de l'absorption d'hydrogène. Nous avons débuté par l'exploration de l'influence des ions hydroxydes sur la cinétique de désorption de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium. Notre objectif était de comprendre en profondeur l'effet de l'hydroxyde de magnésium sur ce processus, en identifiant les mécanismes en jeu. Cette phase initiale a offert des indications précieuses sur un aspect jusqu'ici peu exploré du comportement de l'hydrure de magnésium.

Dans la suite de notre recherche, nous avons étudié la cinétique, les propriétés d'hydrogénation et les capacités d'absorption/désorption d'hydrogène des systèmes cubiques centrés (CC). Deux échantillons ont été synthétisés, l'un à partir de matériaux purs et l'autre à partir de matériaux industriels bruts, dans le but de créer des alliages CC rentables. Les résultats de l'étude indiquent que l'échantillon de qualité laboratoire présente des capacités limitées en termes d'hydrogénation et de désorption, surtout à température ambiante. En revanche, l'échantillon de qualité industrielle révèle un comportement différent, ne parvenant pas à s'activer à température ambiante. Cette différence est attribuée à la présence d'une barrière chimique, principalement composée d'atomes d'aluminium (Al), qui entrave les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène.

Dans l'ensemble, ces projets ont contribué à accroître les connaissances sur les matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques, ainsi que sur les techniques de mesure de la diffusion et le développement d'alliages CC abordables. Ils ouvrent ainsi la voie à des améliorations dans la conception et l'efficacité des systèmes de stockage d'hydrogène.

Table des Matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | 3 |
| Résumé | 4 |
| Liste des Figures..... | 7 |
| Liste des Tableaux..... | 9 |
| Introduction | 10 |
| Chapitre 1: Introduction | 11 |
| 1.1 Importance de l'hydrogène | 11 |
| 1.1.1 L'hydrogène en tant que source d'énergie propre..... | 11 |
| 1.1.2 Importance de l'hydrogène comme vecteur énergétique..... | 12 |
| 1.2 Stockage de l'hydrogène | 13 |
| 1.2.1 Défis et solutions en matière de stockage de l'hydrogène..... | 13 |
| 1.2.2 Aspects critiques du stockage de l'hydrogène: Méthodes et considérations..... | 15 |
| 1.3 Hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène | 16 |
| 1.3.1 Les hydrures métalliques comme matériaux de stockage de l'hydrogène | 16 |
| 1.3.3 Propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques..... | 19 |
| 1.3.4 Processus d'activation du stockage de l'hydrogène | 21 |
| 1.4 Amélioration du stockage: laminage à froid et broyage à billes | 22 |
| 1.4.1 Amélioration de la cinétique d'hydrogénation par laminage à froid..... | 22 |
| 1.4.2 Impact du broyage à billes sur le stockage de l'hydrogène..... | 23 |
| 1.5 Exploration des alliages de la solution solide CC | 24 |
| 1.5.1 Introduction aux alliages CC en solution solide..... | 24 |
| 1.5.2 Stockage de l'hydrogène dans une solution solide CC Ti-V-Cr | 24 |
| 1.6 Objectifs de la recherche | 25 |
| Chapitre 2: Partie Expérimentale..... | 27 |
| 2.1 Introduction | 27 |
| 2.2 Méthodes de synthèse..... | 27 |
| 2.2.1 Fusion à l'arc..... | 27 |
| 2.1 Méthodes de transformation | 29 |
| 2.3.1 Laminage à froid | 30 |
| 2.3.2 Broyage à billes | 31 |
| 2.2 Techniques de caractérisation | 33 |

| | |
|---|----|
| 2.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) | 33 |
| 2.4.2 Diffraction des rayons X | 38 |
| 2.4.3 Spectroscopie de désorption thermique (SDT)..... | 41 |
| 2.4.4 Appareil de type Sieverts..... | 44 |
| 2.5 Synthèse et caractérisation des matériaux | 47 |
| Chapitre 3: Impact de l'hydroxyde sur la cinétique de déshydrogénation de l'hydruure de magnésium (MgH ₂) | 49 |
| 3.1 Introduction | 49 |
| 3.2 Résultats et discussions | 49 |
| 3.2.1 Mesures par spectroscopie de désorption thermique (SDT)..... | 49 |
| 3.2.1.1 Calibration des expériences de SDT avec MgH ₂ | 50 |
| 3.2.2 Processus de déshydrogénation | 51 |
| 3.2.2.1 Déshydrogénation des échantillons de MgH ₂ Dans nos expériences, nous avons divisé notre étude en deux parties. Tout d'abord, nous avons utilisé un graphique pour suivre l'évolution de la température au fil du temps, car il illustre clairement la façon dont l'intensité du chauffage a changé à différents moments, ce qui facilite la compréhension de l'évolution globale de la température au cours de l'expérience, comme le montre Figure 3.3. | 52 |
| 3.3 Caractérisation structurale..... | 56 |
| 3.4 Conclusion..... | 59 |
| Chapitre 4: Analyse comparative de la microstructure et des propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages TiV _{0.5} Cr _{1.5} et Ti(AlV) _{0.5} (AlCr) _{1.5} | 61 |
| 4.1 Introduction | 61 |
| 4.1 Résultats et discussions | 61 |
| 4.2.1 Analyse de la microstructure | 61 |
| 4.2.2 Processus d'activation..... | 64 |
| 4.2.3 Caractérisation structurale..... | 66 |
| 4.2 Conclusion..... | 69 |
| Chapitre 5 : Conclusions générales | 71 |
| References | 72 |

Liste des Figures

Chapter 1

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 Cycle de l'hydrogène..... | 13 |
| Figure 1.2 Schéma de la boucle d'hystérésis isotherme pression-composition..... | 25 |

Chapter 2

| | |
|--|----|
| Figure 2.1 Équipement de fusion à l'arc..... | 29 |
| Figure 2.2 Schéma du laminage à froid..... | 31 |
| Figure 2.3 Appareil de laminage à froid modifié pour le laminage horizontal (à droite) et vertical (à gauche)..... | 31 |
| Figure 2.4 Représentation schématique du processus de broyage à billes..... | 32 |
| Figure 2.5 Broyeur à billes Spex 8000..... | 33 |
| Figure 2.6 Canon à électrons..... | 36 |
| Figure 2.7 Lentilles électromagnétiques..... | 36 |
| Figure 2.8 Détecteurs d'électrons dans le système de MEB..... | 37 |
| Figure 2.9 Tous les composants du MEB..... | 37 |
| Figure 2.10 Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 38 |
| Figure 2.11 Schéma de la diffraction de Bragg..... | 40 |
| Figure 2.12 Diffractomètre à rayons X Bruker D8 Focus..... | 41 |
| Figure 2.13 Installation de spectroscopie par désorption thermique..... | 42 |
| Figure 2.14 Porte-échantillon et flacon d'étalonnage pour la spectroscopie de désorption thermique..... | 44 |
| Figure 2.15 Schéma de l'appareil de titrage de l'hydrogène..... | 45 |

Chapter 3

| | |
|--|----|
| Figure 3.1 Illustration schématique du porte-échantillon conçu pour l'appareil SDT..... | 50 |
| Figure 3.2 Conception schématique du porte-échantillon SDT..... | 50 |
| Figure 3.3 Changements de température dans le temps pour le MgH ₂ dans différentes conditions: tel que reçu, broyé (5 minutes et 15 minutes) et laminé à froid (5 fois)..... | 52 |
| Figure 3.4 Les courbes de désorption de l'hydrogène pour différents échantillons de "MgH ₂ ", tels que les échantillons tels qu'ils ont été reçus, broyés (5 minutes et 15 minutes) et laminés à froid (5 fois), sont représentées..... | 53 |

| | |
|---|----|
| Figure 3. 5 Température en fonction du temps pendant l'expérience avec une vitesse constante d'augmentation de la température..... | 54 |
| Figure 3. 6 Courbes de désorption de l'hydrogène pour divers échantillons de MgH ₂ , y compris tels que reçu, broyé (5 minutes et 15 minutes) et laminé à froid (5 fois) La température a été augmentée à un rythme constant pour tous les échantillons..... | 55 |
| Figure 3. 7 Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à trois étapes importantes. Avant le chauffage, après l'hydrogénation étape 2, après l'hydrogénation étape 3... | 57 |

Chapter 4

| | |
|---|----|
| Figure 4.1 Micrographie électronique rétrodiffusée de l'alliage TiV _{0.5} Cr _{1.5} de qualité laboratoire (As-Cast). | 62 |
| Figure 4.2 Micrographie par électrons rétrodiffusés de l'alliage Ti(AlV) _{0.5} (AlCr) _{1.5} de qualité industrielle..... | 63 |
| Figure 4. 3 les courbes d'activation de deux compositions distinctes, Ti(AlV) _{0.5} (AlCr) _{1.5} et TiV _{0.5} Cr _{1.5} , à température ambiante sous 4 bars d'hydrogène..... | 65 |
| Figure 4. 4 Courbe de désorption de: TiV _{0.5} Cr _{1.5} à température ambiante sous 4 bars d'hydrogène | 66 |
| Figure 4. 6 Diagrammes DRX complets illustrant l'évolution structurale des alliages TiV _{0.5} Cr _{1.5} et Ti(AlV) _{0.5} (AlCr) _{1.5} dans des conditions de stockage d'hydrogène..... | 67 |

Liste des Tableaux

Chapter 3

| | |
|--|------------------------------|
| Tableau 3.2 Cartographie des températures pour les rampes de désorption d'hydrogène | 56 |
| Tableau 3. 3 Évolution de la composition de l'échantillon de MgH ₂ au cours de l'expérience. Les chiffres dans ce tableau proviennent de l'analyse des résultats avec le logiciel Topas. | Error! |
| | Bookmark not defined. |

Chapter 4

| | |
|--|----|
| Tableau 4. 1 L'analyse EDX a été réalisée sur les TiV _{0.5} Cr _{1.5} | 63 |
| Tableau 4. 2 L'analyse EDX réalisée sur l'alliage Ti(AlV) _{0.5} (AlCr) _{1.5} . L'erreur sur les données expérimentales est de 0.1 at.% | 64 |

Introduction

La demande croissante en sources d'énergie propres et durables a mis en lumière l'hydrogène comme une alternative prometteuse aux combustibles fossiles traditionnels qui sont responsables des gaz à effet de serre. Toutefois, il est plus juste de parler de l'hydrogène non pas comme d'un "carburant", mais comme d'un vecteur énergétique. Les hydrures métalliques, en raison de leur utilisation sécuritaire, de leur rentabilité et de leur grande capacité de stockage, ont montré un potentiel considérable en tant que matériaux de stockage de l'hydrogène. Parmi ces hydrures, le magnésium et ses alliages ont été largement étudiés en raison de leur abondance et de leur coût relativement faible. Toutefois, les applications pratiques sont limitées par la lenteur de la cinétique de désorption de l'hydrogène et les températures opérationnelles élevées [1].

La première partie de ce mémoire se concentre sur l'effet des ions hydroxydes sur la libération d'hydrogène de l'hydrure de magnésium. Nous examinons l'hydrure de magnésium après avoir subi divers processus, tels que le broyage à billes et le laminage à froid, à l'aide de la spectroscopie de désorption thermique (SDT).

Dans une deuxième partie de mon mémoire, nous avons étudié un alliage de type cubique à corps centré CC titane-vanadium-chrome pour le stockage de l'hydrogène. L'étude vise à découvrir les effets de l'utilisation d'un élément léger comme l'aluminium dans un alliage CC, notamment sur les propriétés et les performances des matériaux, telles que celles des alliages $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ et $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ utilisés dans cette étude.

Le présent mémoire de maîtrise se compose de quatre chapitres. Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude. Le chapitre 2 fournit une description détaillée des techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des matériaux. Le chapitre 3 présente les résultats de la déshydrogénation du MgH_2 . Enfin, le chapitre 4 explore l'adéquation d'un alliage CC pour des applications pratiques et étudie les effets de l'incorporation d'un élément léger pour améliorer ses propriétés.

Chapitre 1: Introduction

1.1 Importance de l'hydrogène

1.1.1 L'hydrogène en tant que source d'énergie propre

L'hydrogène est largement perçu comme un vecteur énergétique très prometteur, attirant une attention particulière et faisant l'objet de recherches approfondies

Son potentiel en tant que vecteur d'énergie propre a suscité un effort collectif pour développer des méthodes efficaces de production, de stockage, de transport et d'utilisation, telles que les véhicules à hydrogène, les infrastructures de stockage d'hydrogène et les applications industrielles de l'hydrogène dans les secteurs de l'énergie et de la chimie.

L'identification de méthodes de stockage de l'hydrogène sûres, fiables et rentables est un aspect crucial qui requiert une attention particulière. Un stockage efficace joue un rôle essentiel pour faciliter l'adoption généralisée de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie propre. Les recherches se concentrent sur l'identification de matériaux et de technologies appropriées capables de stocker efficacement et économiquement l'hydrogène pour diverses applications [2].

Pour permettre l'utilisation pratique du stockage de l'hydrogène dans les applications d'énergie propre, les matériaux de stockage doivent posséder une capacité de stockage élevée, présenter une cinétique favorable et s'avérer économiquement viables. Des études approfondies ont été menées pour explorer différentes options et déterminer les matériaux de stockage de l'hydrogène les plus appropriés.

L'immense potentiel de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie propre a motivé des recherches approfondies sur son développement. L'accent est mis sur la découverte de solutions de stockage de l'hydrogène efficaces et rentables, qui ouvriront la voie à sa mise en œuvre généralisée dans de nombreuses applications [3, 4].

1.1.2 Importance de l'hydrogène comme vecteur énergétique

Dans le monde d'aujourd'hui, nos besoins en énergie primaire sont principalement satisfaits par des combustibles fossiles non renouvelables, notamment le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Cette dépendance à l'égard des combustibles fossiles pose toutefois des problèmes importants. Ces ressources sont limitées, ce qui signifie qu'elles finiront par s'épuiser, et leur extraction et leur utilisation contribuent à la dégradation de l'environnement et au changement climatique en raison de l'émission de gaz à effet de serre. Compte tenu de ces problèmes et de la demande mondiale croissante d'énergie, il est urgent de passer à des sources d'énergie plus propres et plus durables [5].

L'hydrogène, souvent considéré comme le "carburant du futur", offre une solution prometteuse à ces défis énergétiques. Contrairement aux combustibles fossiles, l'hydrogène est un vecteur d'énergie propre qui n'émet pas de polluants nocifs ni de gaz à effet de serre lorsqu'il est utilisé [5]. Il s'agit d'un combustible durable qui peut être produit à partir de diverses ressources renouvelables, telles que l'eau et la biomasse. L'adaptabilité de l'hydrogène et son potentiel à remplacer les systèmes énergétiques actuels basés sur les combustibles fossiles en font un candidat essentiel pour répondre au changement climatique et aux préoccupations environnementales.

L'adoption de l'hydrogène comme vecteur énergétique ouvre la voie à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à la résolution des problèmes posés par le réchauffement de la planète. La transition vers un paradigme énergétique centrée sur l'hydrogène exige une stratégie holistique, qui passe par des perfectionnements technologiques, des méthodologies de production optimisées et des évaluations économiques astucieuses. La résilience environnementale et le pragmatisme économique de l'hydrogène en font une force irrésistible et transformatrice dans un large éventail d'applications, ce qui témoigne de sa capacité à remodeler la dynamique de l'arène énergétique mondiale [4].

L'hydrogène n'existe pas librement dans la nature ; il doit être extrait à partir de composés chimiques tels que les hydrocarbures et l'eau. Il existe plusieurs méthodes pour produire de

l'hydrogène, notamment le reformage à la vapeur du gaz naturel, la gazéification du charbon et de la biomasse, l'oxydation partielle des hydrocarbures et l'électrolyse de l'eau.

Dans le cycle idéal de l'hydrogène (de l'eau à l'eau), l'hydrogène est produit en décomposant l'eau par électrolyse à l'aide de l'énergie solaire et est stocké pour produire de l'énergie électrique. Ce système en boucle fermée illustre le potentiel de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique durable et respectueux de l'environnement [6].

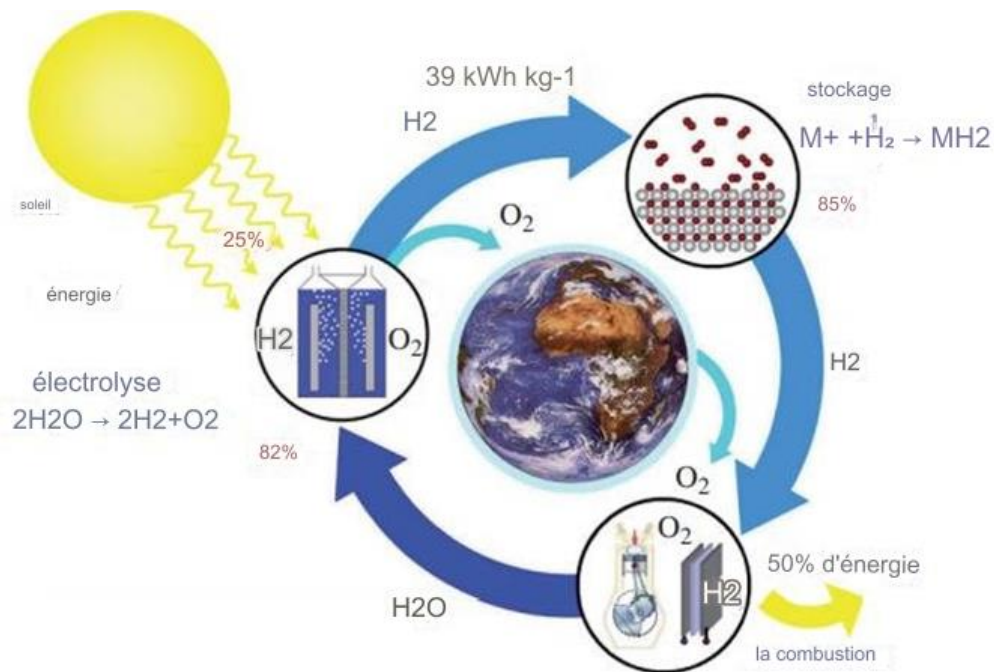


Figure 1.1 Cycle de l'hydrogène [6]

1.2 Stockage de l'hydrogène

1.2.1 Défis et solutions en matière de stockage de l'hydrogène

L'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie propre prometteur, mais son utilisation pratique dépend, entre autres, de méthodes de production, de stockage et de

distribution efficaces. L'un des principaux défis consiste à atteindre la densité de stockage nécessaire pour faire de l'hydrogène une alternative intéressante aux carburants conventionnels. L'hydrogène gazeux a une faible densité volumétrique, ce qui nécessite soit un stockage à haute pression, soit l'utilisation

de matériaux avancés pour le stockage chimique. Les matériaux avancés tels que les hydrures métalliques se sont révélés prometteurs en offrant une solution viable au défi de la densité, permettant un stockage sûr et efficace de l'hydrogène [7].

Un autre aspect essentiel du stockage de l'hydrogène consiste à obtenir une absorption et une libération rapides et réversibles de l'hydrogène. L'accent a été mis sur l'importance de la cinétique des matériaux de stockage de l'hydrogène. Une cinétique lente peut entraver la praticité des systèmes de stockage de l'hydrogène, en particulier dans les applications nécessitant un ravitaillement rapide, comme les véhicules à hydrogène. Les contributions à la compréhension de la cinétique de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques ont ouvert la voie à l'amélioration des matériaux de stockage de l'hydrogène avec des performances accrues [7].

En outre, l'expression "gestion thermique dans les systèmes de stockage de l'hydrogène" fait référence au contrôle et à l'optimisation des aspects liés à la température dans les systèmes conçus pour le stockage de l'hydrogène. Dans le contexte du stockage de l'hydrogène, certaines réactions chimiques, telles que l'absorption et la désorption de l'hydrogène par des matériaux comme les hydrures métalliques, sont associées au dégagement ou à l'absorption de chaleur. La gestion thermique consiste à traiter et à optimiser ces effets liés à la chaleur pour assurer l'efficacité et la sécurité globales des systèmes de stockage de l'hydrogène. Le contrôle et l'optimisation de ces effets thermiques sont essentiels pour la mise en œuvre pratique des technologies de stockage de l'hydrogène [8].

1.2.2 Aspects critiques du stockage de l'hydrogène: Méthodes et considérations

L'hydrogène est un vecteur énergétique polyvalent et propre, mais il pose des défis uniques en matière de stockage. Pour être utilisable dans diverses applications, un système de stockage de l'hydrogène doit répondre à des critères spécifiques :

1. Capacité de stockage élevée : Le système doit pouvoir stocker une quantité importante d'hydrogène, tant en termes de masse (densité gravimétrique) que de volume (densité volumétrique). Cela garantit qu'une quantité suffisante d'hydrogène peut être stockée pour diverses applications.
2. Performance de cyclage longue et stable: Les systèmes de stockage de l'hydrogène doivent pouvoir libérer et absorber de l'hydrogène de manière répétée sans dégradation significative des performances. Cette capacité de cyclage est essentielle pour une utilisation pratique.
3. Sécurité d'exploitation : La sécurité est une préoccupation majeure. Le système de stockage doit être conçu et exploité de manière à minimiser les risques associés à l'hydrogène, compte tenu notamment de son inflammabilité et de son potentiel de libération à haute pression [9].

Examinons maintenant deux méthodes courantes de stockage de l'hydrogène :

1) L'hydrogène gazeux comprimé

Dans cette méthode, l'hydrogène est stocké sous forme de gaz dans des réservoirs spécialement conçus pour résister à des pressions extrêmement élevées, atteignant souvent 700 bars. Bien que cette approche permette d'obtenir une densité volumétrique raisonnablement élevée (l'espace occupé par l'hydrogène stocké), avec une densité gravimétrique d'environ 40 kg/m³, elle présente des limites [10].

Cela indique une restriction du volume d'hydrogène stockable par rapport à la masse du conteneur. En outre, la manipulation de bouteilles hautement pressurisées présente des risques pour la sécurité [10].

2) Hydrogène liquide

L'hydrogène liquide est une autre méthode de stockage où l'hydrogène est refroidi et conservé à l'état liquide dans des réservoirs cryogéniques à environ -252 °C sous pression ambiante. L'hydrogène liquide présente une densité volumétrique nettement plus élevée, environ $70,8\text{ g/L}$, par rapport à son état gazeux. Cette méthode permet de stocker plus d'hydrogène dans un volume donné.

Le processus de liquéfaction de l'hydrogène nécessite une quantité substantielle d'énergie. Toutefois, le processus de maintien des très basses températures nécessaires au stockage de l'hydrogène liquide exige des réservoirs ayant des parois très robustes et isolantes [10].

Les coûts énergétiques liés à la liquéfaction et au maintien de températures aussi basses rendent cette approche moins pratique, en particulier pour les applications embarquées dans les véhicules. Le maintien des très basses températures nécessaires au stockage de l'hydrogène liquide exige des réservoirs isolants perfectionnés [10]. Les coûts énergétiques liés à la liquéfaction et au maintien de températures aussi basses rendent cette approche moins pratique, en particulier pour les applications embarquées dans les véhicules.

Le stockage de l'hydrogène est essentiel pour son utilisation comme énergie propre et nécessite un équilibre délicat entre capacité, sécurité et praticité. Des méthodes telles que le gaz comprimé et l'hydrogène liquide, chacune présentant des avantages et des inconvénients distincts, répondent à des besoins spécifiques dans diverses applications [10].

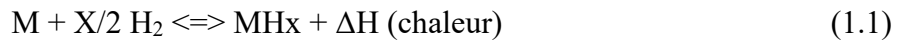
1.3 Hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène

1.3.1 Les hydrures métalliques comme matériaux de stockage de l'hydrogène

Les hydrures métalliques constituent une classe fascinante de matériaux utilisés pour le stockage et la compression de l'hydrogène. Ces composés se forment lorsque des métaux, souvent des éléments de transition ou des terres rares, se lient à des atomes d'hydrogène dans leur structure cristalline. Cette interaction donne naissance à des hydrures métalliques

capables d'absorber et de libérer efficacement de l'hydrogène gazeux dans des conditions spécifiques.

L'un des avantages remarquables des hydrures métalliques est leur capacité potentielle de stockage volumétrique élevée. Ils peuvent stocker une quantité substantielle d'hydrogène dans un volume relativement faible et à des températures et pressions modérées. Cette caractéristique en fait un choix intéressant pour diverses applications, notamment les véhicules à pile à combustible, les sources d'énergie portables et le stockage de l'énergie sur le réseau [10]. En effet, un hydrure métallique est un composé intermétallique solide formé par l'action directe de l'hydrogène gazeux sur un métal ou un composé métallique M, suivant la réaction réversible :



Il existe différents types d'hydrures métalliques, notamment les composés intermétalliques et les alliages en solution solide [11]. Les composés intermétalliques ont des compositions et des structures cristallines bien définies, ce qui les rend propices à une étude et à des applications variées. Par exemple, le LaNi₅ présente des capacités de stockage d'hydrogène volumétrique élevées et de bonnes performances en cyclage, bien que sa capacité de stockage gravimétrique soit limitée.

En revanche, les alliages en solution solide comme le TiVCr offrent une autre approche du stockage de l'hydrogène. Certains alliages CC en solution solide ont démontré des capacités d'absorption d'hydrogène relativement élevées, ce qui les rend intéressants pour une exploration plus poussée [12].

Il est essentiel de comprendre le processus d'hydrogénation et les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques pour concevoir des systèmes de stockage de l'hydrogène efficaces. Les chercheurs explorent l'utilisation des hydrures métalliques dans diverses applications, telles que le stockage stationnaire de l'énergie, l'énergie portable et les véhicules à pile à combustible. Bien qu'ils offrent de nombreux avantages, il reste des défis à relever, notamment l'amélioration de la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène, la réduction des coûts des matériaux et l'optimisation des performances

globales des systèmes de stockage et de compression de l'hydrogène à base d'hydrures métalliques [13].

1.3.2 Avantages et limites des hydrures métalliques

Les hydrures métalliques sont apparus comme des matériaux prometteurs pour le stockage de l'hydrogène, car ils sont capables d'absorber et de libérer efficacement l'hydrogène gazeux. Cette caractéristique renforce leur efficacité en termes de volume de stockage, ce qui les rend intéressants pour diverses applications. Dans certaines conditions, les hydrures métalliques fonctionnent à une température et une pression modérée, ce qui simplifie la conception et le fonctionnement des systèmes de stockage. Cependant, il est crucial de reconnaître que dans notre étude, le magnésium, requière des températures de fonctionnement plus élevées. Un avantage crucial est la réversibilité, ce qui signifie que les hydrures métalliques peuvent subir de multiples cycles d'absorption et de desorption.

D'hydrogène sans dégradation significative de leurs performances. Cette réversibilité est essentielle pour les applications pratiques qui nécessitent une utilisation répétée de l'hydrogène stocké [14]. Les hydrures métalliques présentent un avantage notable en termes de sécurité, car ils sont stables dans des conditions normales. Cependant, il est important de noter que même s'ils sont généralement stables, des variations dans leur comportement peuvent exister, et l'étendue des risques potentiels doit être prise en compte. Cette caractéristique est essentielle pour garantir la sécurité de la manipulation et du stockage de l'hydrogène, qui est inflammable et potentiellement dangereux.

Cependant, les hydrures métalliques présentent également des limites. L'une des principales limites concerne leur capacité de stockage gravimétrique relativement faible [15]. Cette limitation peut les rendre moins adaptés aux applications où les contraintes de poids sont critiques.

En outre, les hydrures métalliques présentent souvent une cinétique lente, ce qui peut avoir un impact sur la vitesse à laquelle l'hydrogène est absorbé ou extrait du système de stockage [16]. Des conditions thermodynamiques spécifiques concernant la température et la pression sont requises pour des processus d'hydrogénation et de déshydrogénation efficaces, ce qui peut limiter la flexibilité des hydrures[10].

Enfin, des considérations de coût entrent en jeu, car certains hydrures métalliques peuvent impliquer des éléments coûteux ou rares, ce qui affecte la viabilité économique globale de l'utilisation de ces matériaux pour le stockage de l'hydrogène. Il est essentiel de trouver un équilibre entre ces avantages et ces limites lorsque l'on envisage d'utiliser des hydrures métalliques pour des applications spécifiques de stockage de l'hydrogène.

1.3.3 Propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques

Les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques sont fondamentales pour leur efficacité en tant que matériaux de stockage de l'hydrogène. Ces propriétés régissent la manière dont les hydrures métalliques interagissent avec l'hydrogène gazeux dans des conditions variables de température et de pression, ce qui les rend cruciales pour la conception de systèmes de stockage de l'hydrogène efficaces et pratiques [10].

Les hydrures métalliques subissent des réactions chimiques réversibles avec l'hydrogène gazeux, connues sous le nom de réactions d'hydruration et de déshydruration. La réaction d'hydruration implique l'absorption d'hydrogène par le métal pour former l'hydrure métallique, tandis que la réaction de déshydruration libère l'hydrogène de l'hydrure métallique. Ces réactions sont fortement influencées par les conditions de température et de pression.

Les hydrures métalliques subissent des modifications de leur état physique, appelées transitions de phase, à différentes combinaisons de température et de pression. Ces transitions, visualisées sur un diagramme de phase pression-température (P-T) [20], ont un impact significatif sur la capacité du matériau à absorber et à libérer de l'hydrogène. Il est essentiel d'étudier ces diagrammes de phase pour affiner les performances des systèmes de stockage d'hydrogène à base d'hydrures métalliques. Le diagramme fournit une représentation visuelle des phases stables de l'hydrure métallique dans différentes conditions. Pour garantir les propriétés souhaitées d'absorption et de libération de l'hydrogène, les applications pratiques doivent fonctionner dans la région de stabilité.

La vitesse à laquelle les hydrures métalliques peuvent absorber et libérer l'hydrogène est un facteur critique pour les applications pratiques et dépend de divers facteurs, notamment

la température, la pression et la composition spécifique de l'hydrure métallique. Les chercheurs s'efforcent d'optimiser cette cinétique afin d'améliorer l'efficacité des systèmes de stockage de l'hydrogène [17-20].

La capacité de stockage de l'hydrogène est une propriété clé influencée par la structure cristalline d'un hydrure métallique. Cette capacité est généralement exprimée en pourcentage pondéral (wt%) d'hydrogène pouvant être absorbé par le matériau, variant d'un hydrure métallique à l'autre et affectant leur adéquation à des applications spécifiques.

L'hystérésis, qui se manifeste dans certains hydrures métalliques, représente la différence entre les conditions nécessaires pour la désorption de l'hydrogène (déshydruration) et celles nécessaires pour son absorption (hydruration). Minimiser cette hystérésis est essentiel pour garantir un cycle efficace de l'hydrogène dans les systèmes de stockage. La Figure 1.2 présente un schéma illustrant la boucle d'hystérésis de composition isotherme, mettant en évidence les variations de pression et de composition lors du processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans les matériaux de stockage. Ce schéma offre un aperçu visuel essentiel des propriétés de stockage d'hydrogène des matériaux étudiés.

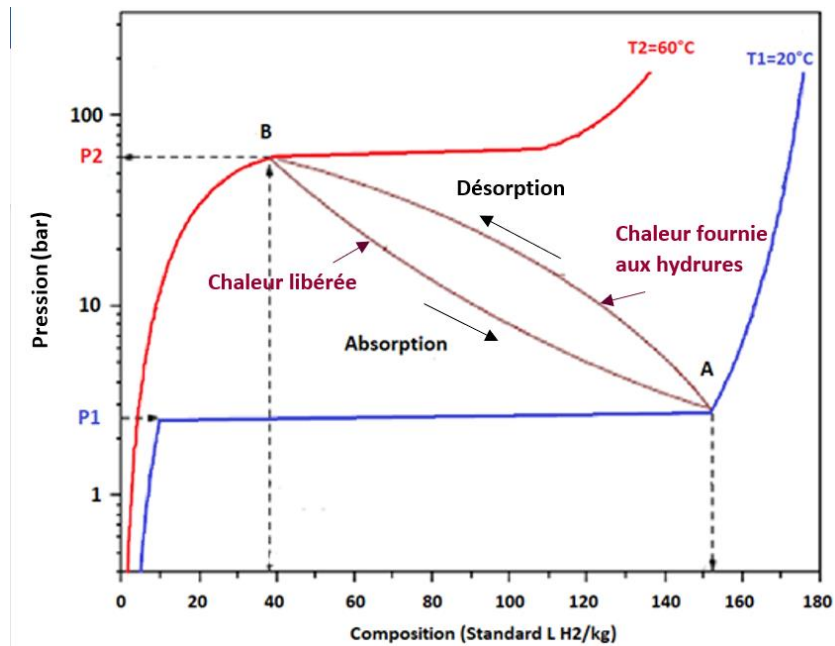


Figure 1.2 Schéma pression isotherme - boucle d'hystérésis de composition [45].

La chaleur absorbée ou libérée pendant les réactions d'hydruration et de déshydruration est une autre propriété thermodynamique essentielle. Cela nécessite la gestion de la température et l'équilibre global de l'énergie dans les systèmes de stockage de l'hydrogène.

Enfin, l'énergie d'activation requise pour les réactions d'hydruration et de déshydruration dicte la vitesse à laquelle ces réactions se produisent. Des énergies d'activation plus faibles se traduisent par une cinétique plus rapide, ce qui rend l'hydrure métallique plus pratique pour les applications du monde réel [17].

Les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques sont essentielles pour déterminer leurs performances en tant que matériaux de stockage de l'hydrogène.

Les chercheurs essaient d'adapter ces propriétés afin d'optimiser les systèmes de stockage de l'hydrogène pour diverses applications, allant des véhicules à pile à combustible au stockage stationnaire de l'énergie. L'obtention d'un équilibre délicat entre une capacité de stockage élevée, une cinétique rapide et des propriétés thermodynamiques favorables reste un défi central dans le domaine de la recherche sur les hydrures métalliques.

1.3.4 Processus d'activation du stockage de l'hydrogène

L'étape initiale d'hydrogénation est souvent appelée processus d'activation. Dans de nombreux cas, les surfaces des alliages métalliques sont naturellement recouvertes de couches d'oxyde dont l'épaisseur varie en fonction de la méthode de synthèse. Ces couches d'oxyde agissent effectivement comme des barrières, empêchant le contact direct entre l'hydrogène et les surfaces métalliques nues sous-jacentes.

Pour surmonter cette barrière, un processus d'activation est généralement mis en œuvre dans des conditions de pression d'hydrogène élevée et de températures élevées. Ces conditions spécifiques facilitent la pénétration de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde, créant une surface métallique fraîche et non oxydée qui peut facilement interagir avec l'hydrogène [18].

1.4 Amélioration du stockage: laminage à froid et broyage à billes

1.4.1 Amélioration de la cinétique d'hydrogénation par laminage à froid

La recherche d'une amélioration de la cinétique de désorption de l'hydrogène a conduit à l'exploration de diverses techniques de traitement mécanique, notamment le laminage à froid et le broyage à billes. Ces méthodes se sont révélées prometteuses pour modifier la microstructure et les propriétés, telles que la cristallinité, la taille des grains et la densité des défauts des matériaux, influençant ainsi leur capacité à libérer efficacement l'hydrogène gazeux.

Le laminage à froid, un processus de déformation mécanique, a attiré l'attention en tant qu'alternative viable au broyage à billes pour améliorer la cinétique de l'hydrogène [19]. Il offre plusieurs avantages, notamment l'efficacité énergétique et l'évolutivité, ce qui en fait une option attrayante pour la synthèse des matériaux. Le laminage à froid a notamment été utilisé dans le développement d'hydrures métalliques, en particulier dans des systèmes tels que les alliages magnésium-nickel (Mg-Ni), où il a démontré qu'il pouvait améliorer les propriétés de sorption de l'hydrogène [20].

L'efficacité du laminage à froid dans l'amélioration de la cinétique d'hydrogénation est étroitement liée à son impact sur la taille et les joints des grains. Le laminage à froid induit une réduction de la taille des grains, ce qui signifie que les cristallites individuelles du matériau deviennent plus petites. Cette réduction entraîne une augmentation de la densité des joints de grains, c'est-à-dire des interfaces où différents grains se rencontrent. Ces joints de grains servent de sites actifs pour divers processus, notamment l'hydrogénation. La densité élevée des joints de grains, obtenue grâce au laminage à froid, améliore la cinétique de sorption de l'hydrogène en fournissant davantage de sites de réaction. En outre, l'introduction de défauts et de dislocations dans le réseau cristallin du matériau par le laminage à froid crée des pièges pour les atomes d'hydrogène [21]. Si le laminage à froid s'est révélé prometteur pour améliorer la désorption de l'hydrogène, son efficacité peut varier en fonction des propriétés chimiques et physiques du matériau. Par exemple, il a été appliqué aux systèmes d'alliage AB₅, dont le LaNi₅ est un représentant important. Le LaNi₅ est connu pour ses propriétés électrochimiques et de stockage de l'hydrogène, bien que le processus d'activation soit relativement lent. On a démontré que le laminage à froid

accélère l'hydrogénation du LaNi₅ en réduisant la taille des particules et des cristallites et en introduisant des défauts structurels [22].

1.4.2 Impact du broyage à billes sur le stockage de l'hydrogène

Le broyage à billes est une technique de traitement mécanique largement utilisée pour améliorer les propriétés des matériaux de stockage de l'hydrogène. Cette technique est connue pour réduire considérablement la taille des grains, ce qui améliore sensiblement les propriétés cinétiques de ces matériaux [26]. Par exemple, lorsque des matériaux préparés par cette technique sont comparés à leurs homologues coulés, ils présentent des performances de première hydrogénation et une cinétique d'absorption de l'hydrogène nettement améliorées. [27, 28].

La durée du processus de broyage à billes peut varier, allant de quelques minutes à des centaines d'heures. Cette variabilité, est un facteur critique qui influe sur les propriétés des matériaux obtenus [30].

Le broyage à billes a été utilisé comme technique de traitement pour modifier les propriétés des matériaux, y compris leurs capacités de stockage de l'hydrogène. Des études ont montré que le broyage de billes peut entraîner des modifications de la microstructure, de la taille des cristallites et de la surface des matériaux, qui peuvent à leur tour influencer leurs propriétés de stockage de l'hydrogène, telles que la cinétique et la capacité d'hydrogénation. Par exemple, dans le contexte des hydrures métalliques, on a constaté que le broyage à billes améliorait les propriétés de stockage de l'hydrogène en réduisant la taille des cristallites, en augmentant le nombre d'interfaces exposées et en créant des microfissures, autant d'éléments qui peuvent faciliter les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Il est important de noter que l'impact spécifique du broyage à billes sur le stockage de l'hydrogène peut varier en fonction du matériau étudié, des paramètres de traitement et des conditions expérimentales. Par conséquent, pour mieux appréhender l'incidence du broyage à billes sur le stockage de l'hydrogène, il est nécessaire de prendre

en considération les systèmes de matériaux spécifiques ainsi que les méthodologies expérimentales utilisées dans les études [22].

1.5 Exploration des alliages de la solution solide CC

1.5.1 Introduction aux alliages CC en solution solide

Les alliages en solution solide à structure cubique à corps centrée (CC) sont reconnus depuis plusieurs décennies comme des matériaux potentiels pour le stockage de l'hydrogène. Leurs propriétés distinctes comprennent une grande rigidité, une excellente résistance à la corrosion et une bonne stabilité thermique [23].

L'arrangement de la structure cristalline CC offre une excellente stabilité mécanique et permet une transmission efficace des contraintes dans l'ensemble du matériau. Par conséquent, les matériaux dotés d'une structure CC présentent une résistance élevée, une bonne ductilité et une bonne résistance à la déformation. Ces propriétés rendent les alliages CC intéressants pour une large gamme d'applications dans des industries telles que l'aérospatiale, l'automobile et la construction [24].

Une caractéristique notable de ces alliages réside dans leur capacité à former des solutions solides avec une gamme variée d'éléments. Cette flexibilité permet d'adapter ces alliages à des exigences de performance spécifiques en fonction des éléments constitutifs et de leurs proportions. Le vaste espace de composition disponible pour la conception de matériaux a stimulé l'exploration dans divers secteurs, notamment l'aérospatiale, l'automobile et le stockage de l'énergie [25].

1.5.2 Stockage de l'hydrogène dans une solution solide CC Ti-V-Cr

Les alliages en solution solide CC de titane, de vanadium et de chrome sont apparus comme des candidats prometteurs pour le stockage de l'hydrogène. Ces matériaux ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur capacité à fonctionner efficacement dans des

conditions de température et de pression normales, tout en présentant une capacité de stockage d'hydrogène réversible supérieure à 2 wt% en poids [26].

Le choix d'une composition particulière au sein du système Ti-V-Cr a été influencé par les informations fournies par le diagramme de phase ternaire. La préférence pour la structure cristalline CC dans ces alliages, par rapport aux structures CFC (cubique à faces centrées) ou HC (hexagonal compact), est motivée par le fait que la configuration CC offre intrinsèquement un plus grand nombre de sites interstitiels dans le réseau. Cette sélection repose sur le fait que les structures CC offrent plus d'espaces dans l'arrangement des atomes, ce qui améliore leur capacité de stockage de l'hydrogène [24]. En outre, la structure CC facilite une plus grande diffusivité des atomes d'hydrogène, ce qui améliore l'efficacité du stockage de l'hydrogène [27].

Cependant, un défi important associé au système Ti-V-Cr est le processus d'activation lent et complexe. Plusieurs stratégies ont été employées pour remédier à cette limitation, l'une d'entre elles étant la déformation mécanique.

La déformation mécanique a été étudiée comme méthode alternative pour améliorer le processus d'activation. Bien que des chercheurs, comme Edalati et al [28], aient étudié les modifications microstructurales induites par le traitement de torsion à haute pression (THP) dans les alliages BCC Ti-V, il convient de noter que des méthodes telles que le broyage mécanique (BM) et le laminage à froid (LF) ont démontré une efficacité supérieure et ont fait l'objet d'études plus approfondies pour l'amélioration des propriétés de stockage de l'hydrogène. Cependant, il est essentiel de reconnaître que la THP, malgré ses avantages observés, présente un inconvénient significatif en raison de son processus de mise à l'échelle difficile et coûteux [29].

1.6 Objectifs de la recherche

L'objectif principal de cette étude est d'examiner l'impact de la formation d'hydroxyde sur la déshydrogénation de l'hydruure de magnésium (MgH_2). Généralement, l'exposition à l'air entraîne la formation d'hydroxyde dans les hydruures. L'objectif de notre recherche est de comprendre comment cette formation d'hydroxyde influence le processus de déshydrogénation du MgH_2 .

Outre l'examen du MgH_2 , une analyse comparative a été menée sur deux alliages, à savoir $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$ et $Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}$. Nous avons choisi ces alliages pour explorer les effets de l'introduction d'un élément léger dans un alliage CC. Nous nous sommes concentrés plus particulièrement sur l'alliage titane-vanadium-chrome, afin de comprendre comment l'ajout d'aluminium, un élément léger, influe sur ses propriétés. Cette analyse explore la cinétique, l'absorption d'hydrogène et les capacités de désorption des alliages CC à l'aide des techniques de microscopie électronique et diffraction des rayons X.

Chapitre 2: Partie Expérimentale

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous examinons les méthodes et procédures utilisées tout au long de notre recherche pour synthétiser, analyser et évaluer les capacités de stockage de l'hydrogène de deux matériaux différents : l'hydrure de magnésium MgH_2 et des alliages de type cubique centrés $TiV_{0.5}Cr_{1.5}/Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}$.

Nous avons utilisé la fusion à l'arc comme technique conventionnelle et simple pour préparer des alliages avec une excellente reproductibilité. Notre étude comprenait également un examen complet de la cinétique d'absorption et désorption d'hydrogène. Nous nous sommes servis d'un montage expérimental de type Sievert, conçu dans notre laboratoire, qui permet l'étude de la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène ainsi que la détermination du diagramme pression-composition (P-C) du système matériau-hydrogène.

Pour comprendre leurs propriétés et leurs structures, nous avons utilisé un ensemble de techniques avancées. La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de visualiser les matériaux à un niveau microscopique, révélant leur microstructure. L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a fourni des informations sur la composition élémentaire des échantillons, mettant en lumière leur composition chimique. Enfin, la diffraction des poudres par rayons X (DRX) a permis de mieux comprendre les structures cristallines des matériaux.

2.2 Méthodes de synthèse

2.2.1 Fusion à l'arc

La fusion à l'arc est une technique conventionnelle et facile pour préparer des alliages avec une bonne reproductibilité. La figure 2.1 montre le dispositif de fusion à l'arc utilisé dans notre laboratoire. L'échantillon est chargé dans un creuset en cuivre après avoir soigneusement été soigneusement préparé.

Des compositions précises ont été pesées pour créer des échantillons de 3 grammes. Un poste de soudage TIG (Tungsten Inert Gas) standard sert de source d'énergie, générant un arc électrique entre l'électrode de tungstène et les métaux placés sur une plaque de cuivre. Le processus se déroule dans une atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation. Pour garantir

l'homogénéité de l'échantillon, les pastilles sont retournées et refondues trois fois, ce qui permet d'obtenir des alliages cohérents et reproductibles.



Figure 2.1 Équipement de fusion à l'arc

2.1 Méthodes de transformation

2.3.1 Laminage à froid

Le laminage à froid est une technique de travail des métaux bien connue, utilisée pour réduire l'épaisseur du métal. Elle consiste à faire passer une pièce métallique entre deux cylindres rotatifs qui, en tournant, exercent une pression sur le matériau, ce qui a pour effet de l'amincir. On parle de "laminage à froid" lorsque la température du métal reste inférieure à son point de recristallisation. En revanche, lorsque la température du métal dépasse ce point critique, on parle de "laminage à chaud". Dans le domaine des hydrures métalliques, la grande majorité des procédures de laminage se déroulent sous la température de recristallisation [22].

La configuration conventionnelle des machines de laminage à froid est optimisée pour le traitement des tôles ou des feuilles métalliques, ce qui pose un problème lorsqu'il s'agit d'hydrures métalliques que l'on trouve généralement sous forme de poudre. Pour résoudre ce problème, une modification simple, mais ingénieuse peut être apportée à l'appareil : faire pivoter les cylindres de 90 degrés. Cet ajustement transforme le processus de laminage d'une orientation horizontale à une orientation verticale, ce qui simplifie grandement le laminage à froid des matériaux en poudre. En mettant en œuvre cette modification (comme illustré à la figure 2.2), la machine de laminage à froid devient bien adaptée au traitement des matériaux en poudre, offrant une solution pratique aux défis inhérents associés à leur état physique unique.

L'appareil de laminage à froid utilisé était une unité Durston DRM 130 (High Wycombe, UK) modifiée, spécialement adaptée pour faciliter le laminage d'échantillons en poudre dans une orientation verticale (comme illustré à la figure 2.3). Les expériences de laminage ont été menées dans des conditions d'air ambiant, avec la poudre obtenue par broyage manuel des lingots coulés, placée entre deux plaques d'acier inoxydable 316. Ces plaques servent à empêcher la contamination pendant le processus de laminage. Plusieurs passages successifs de laminage, à savoir une, trois et cinq fois, ont été menés dans le cadre de notre étude de l'impact du laminage à froid sur les propriétés des matériaux.

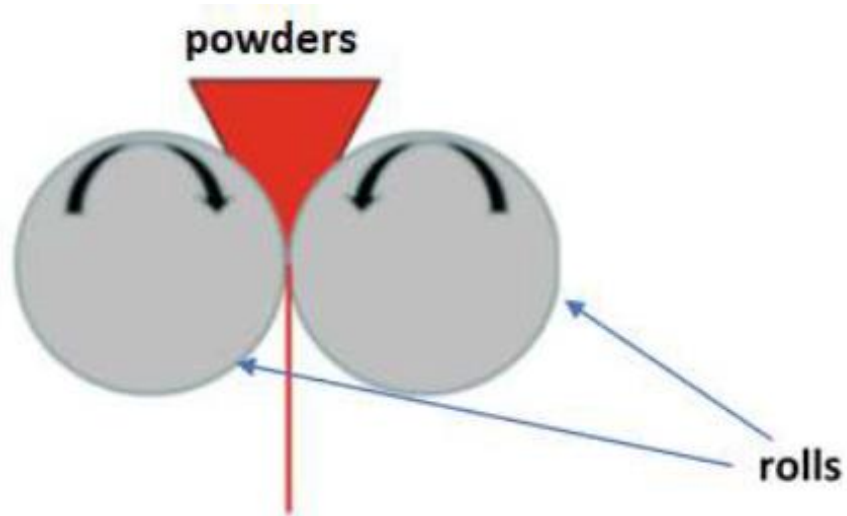


Figure 2.2 Schéma du laminage à froid



Figure 2.3 Appareil de laminage à froid modifié pour le laminage horizontal (à droite) et vertical (à gauche).

2.3.2 Broyage à billes

Le broyage à billes est un procédé mécanique polyvalent utilisé pour broyer, mélanger et modifier des matériaux de manière efficace. Il implique l'utilisation d'un broyeur à billes, un dispositif qui utilise des billes ou des cylindres en rotation pour entrer en collision avec

des matériaux et en réduire la taille des cristallites [30]. Ce processus est connu pour sa capacité à induire des défauts dans les matériaux, ce qui en fait une technique précieuse dans diverses applications.

Lors du broyage à billes, les matériaux en poudre sont introduits dans un creuset contenant des billes ou des cylindres. Le type spécifique de broyeur à billes détermine la classification de l'équipement [31]. Les exemples incluent le broyage planétaire, le broyeur à tambour, l'attrition, la vibration et le broyage à haute énergie.

Dans cette étude, un broyeur à haute énergie, le SPEX 8000M, a été utilisé pour le broyage à billes. Un rapport de masse bille/échantillon de $10:1$ a été utilisé. L'ensemble du processus de manipulation de la poudre s'est déroulé sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation. Le processus de broyage à billes est schématisé dans la Figure 2.4, tandis que le broyeur à billes SPEX 8000 est représenté dans la Figure 2.5 [32].

Cette technique polyvalente permet de réduire la taille des particules dans les poudres traitées et peut faciliter les réactions d'hydrogénation initiales. En fonction de l'expérience spécifique, les durées de broyage à billes ont varié de 5 à 60 minutes.

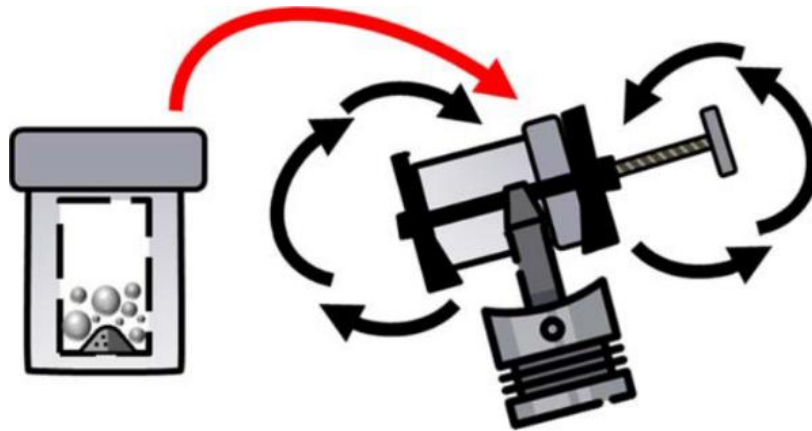


Figure 2.4 Représentation schématique du processus de broyage à billes.



Figure 2.5 Broyeur à billes Spex 8000 [32].

2.2 Techniques de caractérisation

2.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB fonctionne en balayant un faisceau focalisé d'électrons à haute énergie sur la surface d'un échantillon. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui peuvent être détectés et utilisés pour créer une image de la surface de l'échantillon. Les signaux produits par l'interaction des électrons avec l'échantillon comprennent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X [4].

Les électrons secondaires sont des électrons de faible énergie émis par la surface de l'échantillon lorsqu'il est bombardé par le faisceau d'électrons primaires. Ces électrons sont utilisés pour créer une image à haute résolution de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons de haute énergie qui sont rétrodiffusés depuis la surface de

l'échantillon. Ces électrons sont utilisés pour créer une image montrant la composition de l'échantillon. Les rayons X sont produits lorsque le faisceau d'électrons primaires interagit avec les atomes de l'échantillon. Ces rayons X sont utilisés pour identifier les éléments présents dans l'échantillon.

Le processus du MEB comprend plusieurs étapes, notamment la préparation de l'échantillon, l'imagerie et l'analyse. La préparation de l'échantillon consiste généralement à recouvrir l'échantillon d'une fine couche de matériau conducteur, tel que l'or ou le carbone, lorsque cela est nécessaire pour empêcher le chargement et améliorer la qualité de l'image. Il convient de noter que cela n'est généralement pas nécessaire pour notre travail, sauf dans les cas où l'échantillon n'est pas intrinsèquement conducteur, par exemple lorsqu'il se trouve dans la phase hydrure. L'échantillon est ensuite placé dans la chambre du MEB, où il est soumis à un faisceau d'électrons de haute énergie. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui sont détectés par différents détecteurs et utilisés pour créer une image de la surface de l'échantillon.

Le MEB présente plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques d'imagerie, notamment sa haute résolution, sa grande profondeur de champ et sa capacité à imager des échantillons non conducteurs. Il est largement utilisé dans divers domaines, notamment la science des matériaux, la biologie et les nanotechnologies.

Le canon à électrons est la source du faisceau d'électrons primaires dans un appareil MEB. Il se compose généralement d'un filament chauffé qui émet des électrons lorsqu'il est porté à haute température. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'échantillon par une série d'électrodes, qui créent un champ électrique accélérant les électrons vers l'échantillon.

Les lentilles électromagnétiques d'un appareil MEB sont utilisées pour focaliser et diriger le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon. Les lentilles sont constituées de bobines de fil qui génèrent un champ magnétique, lequel interagit avec les électrons du faisceau pour contrôler leur trajectoire. Les lentilles peuvent être réglées pour modifier la

focalisation du faisceau, ce qui permet d'obtenir des images à haute résolution de l'échantillon.

Les bobines de balayage d'un appareil MEB sont utilisées pour balayer le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. Les bobines de balayage génèrent un champ magnétique qui interagit avec les électrons du faisceau pour les dévier de manière contrôlée. Les bobines de balayage peuvent être réglées pour modifier la direction et la vitesse du faisceau, ce qui permet de créer des images détaillées de la surface de l'échantillon.

La chambre à échantillon d'un appareil MEB est conçue pour maintenir un vide poussé afin d'empêcher les électrons du faisceau d'interagir avec les molécules d'air. La chambre est généralement en métal et fermée par une porte étanche au vide. L'échantillon est placé sur une platine à l'intérieur de la chambre, qui peut être réglée pour modifier la position de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons primaires.

L'appareil de MEB comprend plusieurs composants intégrés pour faciliter son fonctionnement efficace. Tout d'abord, il y a le canon à électrons (figure 2.6), chargé d'émettre des électrons à haute énergie pour créer le faisceau d'électrons primaires. Ces électrons traversent ensuite la colonne optique électronique (figure 2.7), qui peut contenir plusieurs lentilles électromagnétiques pour un contrôle précis de la trajectoire du faisceau d'électrons. Le système comporte également un système de déflexion équipé de bobines de balayage pour manœuvrer avec précision le faisceau d'électrons.

Pour capturer les données essentielles, le MEB s'appuie sur des détecteurs d'électrons (figure 2.8), capables de collecter les électrons rétrodiffusés et secondaires, indispensables

à l'imagerie et à l'analyse. Pour garantir un environnement contrôlé pour l'expérimentation, une chambre à échantillon (figure 2.9) est intégrée à l'installation du MEB.

Pour l'interaction et le contrôle de l'utilisateur, un système informatique fait partie intégrante du dispositif, offrant un écran de visualisation pour l'affichage des images et un clavier pour la gestion méticuleuse du faisceau d'électrons.



Figure 2.6 Canon à électrons [33].

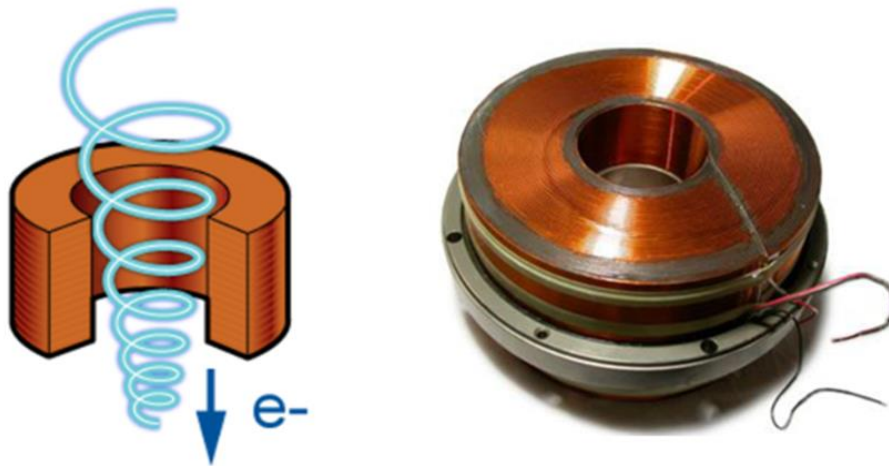


Figure 2.7 Lentilles électromagnétiques

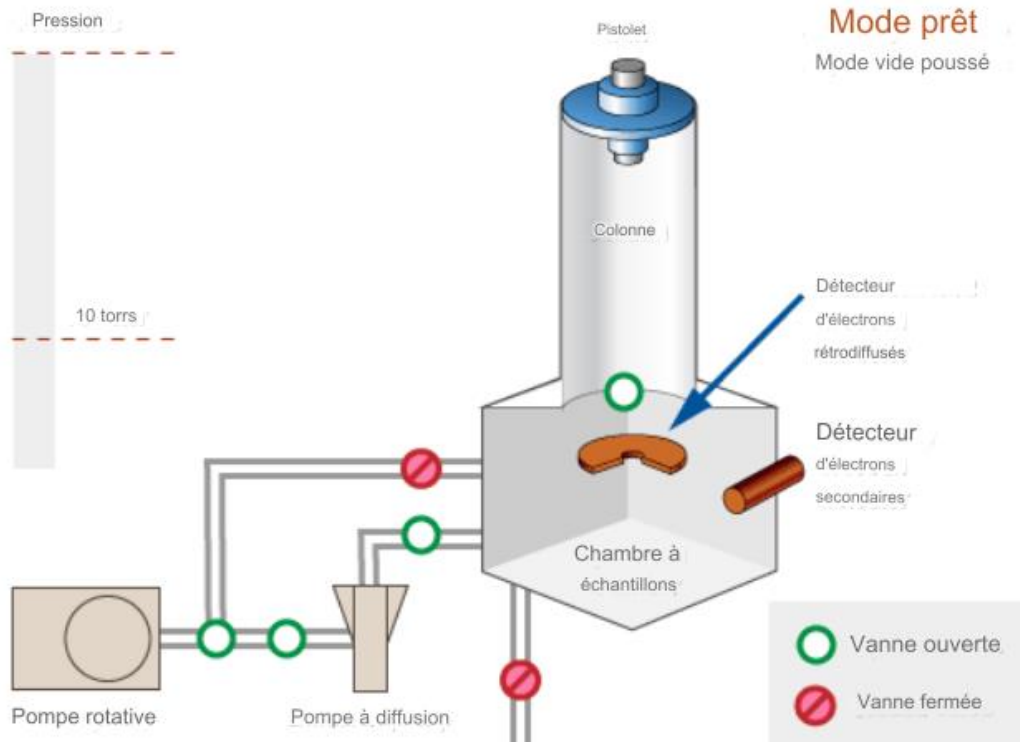


Figure 2.8 Détecteurs d'électrons dans le système de MEB

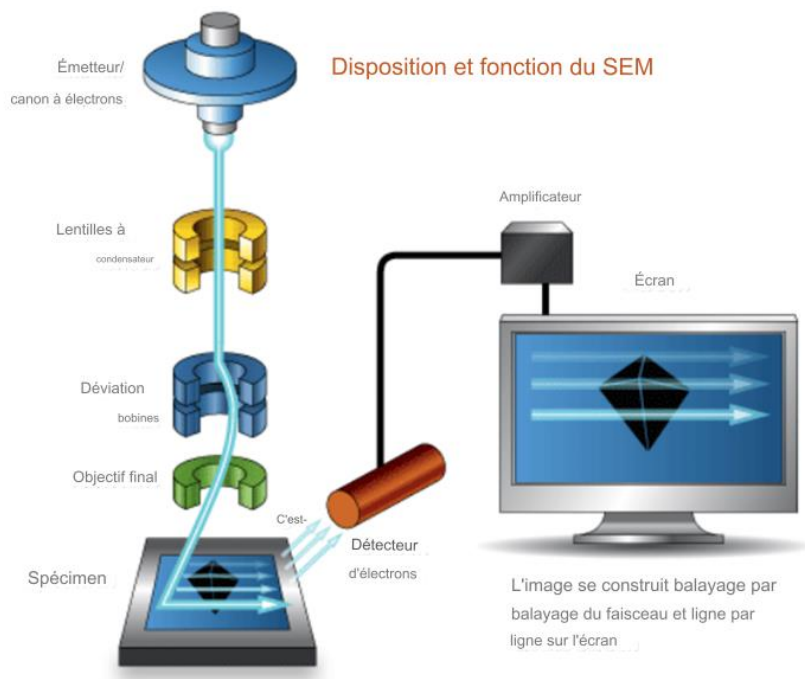


Figure 2.9 Tous les composants du MEB [1]

Dans cette étude, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage SEM EVO MA25, équipé d'un analyseur EDS d'Oxford Instruments et d'un analyseur EBSD de Bruker, comme le montre la Figure 2.10, pour étudier et analyser la microstructure et la composition chimique de l'échantillon.



Figure 2.10 Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB) utilisé dans cette étude, situé dans la compagnie CMQ.

2.4.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive puissante qui permet de caractériser les matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines préférées (texture) et d'autres paramètres structuraux, telles que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les défauts cristallins. Le processus de DRX consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un échantillon et à mesurer les angles et les intensités des rayons X diffusés par l'échantillon. Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes de l'échantillon et se dispersent dans différentes directions. Les rayons X diffusés interfèrent les uns avec les autres, produisant un schéma de diffraction propre à la structure cristalline de l'échantillon [34].

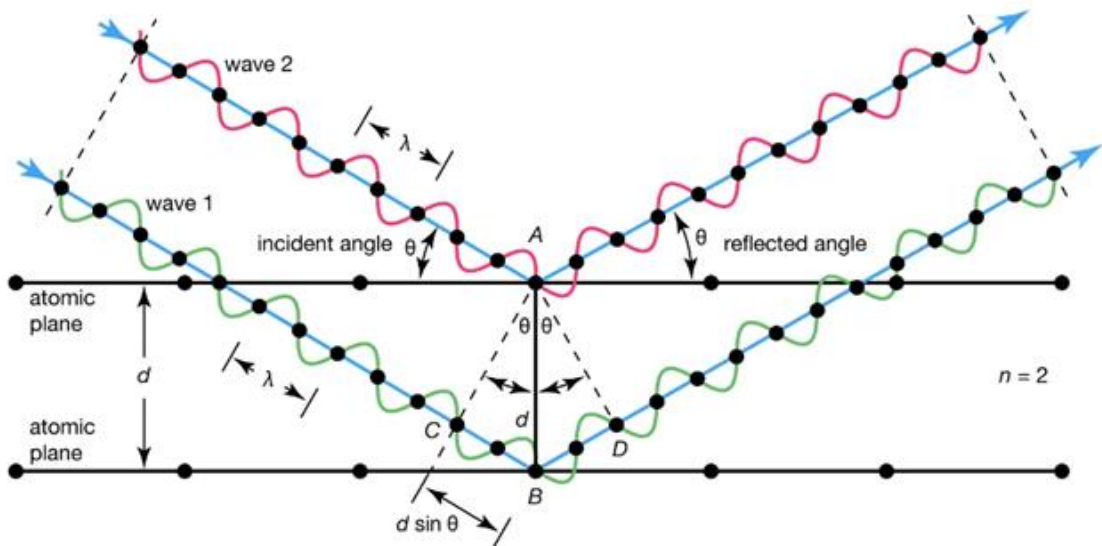
Les indices de Miller sont utilisés en DRX pour décrire l'orientation des plans du réseau cristallin dans l'échantillon. Il s'agit d'un ensemble de trois nombres entiers déterminés en prenant les réciproques des interceptes des plans du réseau cristallin sur les trois axes du réseau cristallin. Les indices de Miller sont utilisés pour identifier la structure cristalline de l'échantillon.

En diffraction des rayons X (DRX), plusieurs règles sont utilisées pour analyser le schéma de diffraction et déterminer la structure cristalline de l'échantillon. La loi de Bragg est l'une des règles les plus importantes de la DRX. Cette loi stipule que l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur le réseau cristallin et l'angle de diffraction du faisceau de rayons X sur le réseau cristallin sont liés par l'équation 2.1.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (2.1)$$

Où d_{hkl} est l'espacement interplanaire des plans cristallographiques hkl , θ_{hkl} est l'angle de Bragg, n est un nombre entier, l'ordre de réflexion (normalement égal à 1) et λ est la longueur d'onde des rayons X. La Figure 2.11 présente le schéma de la diffraction de Bragg.

Cette loi est utilisée pour déterminer l'espacement entre les plans du réseau cristallin et la structure cristalline de l'échantillon.



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Figure 2.11 Schéma de la diffraction de Bragg [4].

L'intensité des pics de diffraction dans le diagramme DRX est liée au nombre d'atomes dans le réseau cristallin et à leur disposition. La position des pics de diffraction est utilisée pour déterminer la structure cristalline de l'échantillon [36].

L'analyse quantitative des diagrammes de diffraction a été réalisée par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel TOPAS [36]. La méthode de Rietveld est une analyse complète du motif, dans laquelle le motif expérimental est comparé à un motif de diffraction calculé. Le schéma calculé est généré sur la base des données cristallographiques et des paramètres instrumentaux fournis par l'utilisateur. Ces données comprennent la formule chimique du cristal, le groupe d'espace, les paramètres de la cellule unitaire, les positions atomiques, les facteurs thermiques et l'occupation des positions atomiques. Une méthode des moindres carrés est employée pour minimiser la disparité entre les modèles calculés et observés.

Au cours du processus d'affinement, les paramètres structuraux du motif calculé sont ajustés un par un. L'affinement de Rietveld permet non seulement de valider la structure cristalline théorique, mais aussi d'évaluer les paramètres de la cellule unitaire, la taille des cristallites,

les microdéformations et de déterminer les pourcentages de poids pour les matériaux cristallins multiphasés [37].

Dans notre laboratoire, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 Focus dans une configuration Bragg-Brentano, comme le montre la figure 2.12.

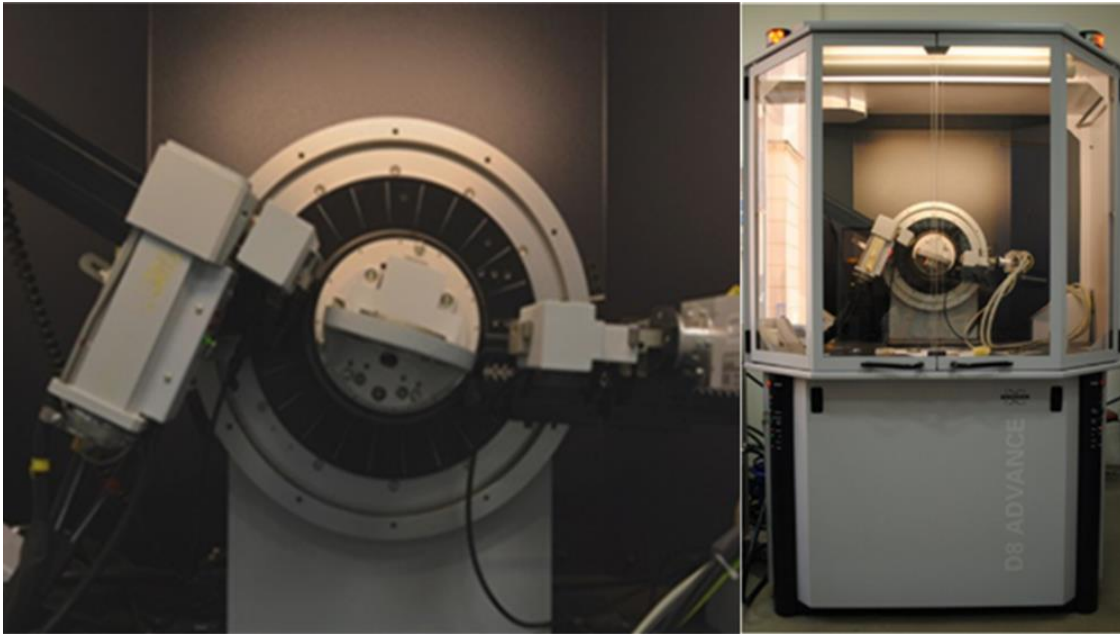


Figure 2.12 Diffractomètre à rayons X Bruker D8 Focus [38].

2.4.3 Spectroscopie de désorption thermique (SDT)

Dans l'exploration de l'hydrogène, un élément particulièrement insaisissable en raison de sa légèreté et de ses caractéristiques volatiles, la spectroscopie de désorption thermique (SDT) apparaît comme une technique essentielle. Cette méthode implique le chauffage contrôlé de l'échantillon pour libérer l'hydrogène piégé et lui permettre de se diffuser tout en mesurant l'effluent à l'aide d'un spectromètre de masse. La configuration pratique, illustrée à la figure 2.13, comprend un four cylindrique en céramique avec un tube de quartz où le porte-échantillon est hermétiquement scellé, assurant un environnement sous vide. À l'autre extrémité, le tube de quartz est relié à des pompes primaires et turbomoléculaires,

étroitement liées au spectromètre de masse. Une vanne turbo sert à isoler les pompes et le spectromètre de masse pendant l'insertion de l'échantillon [39].

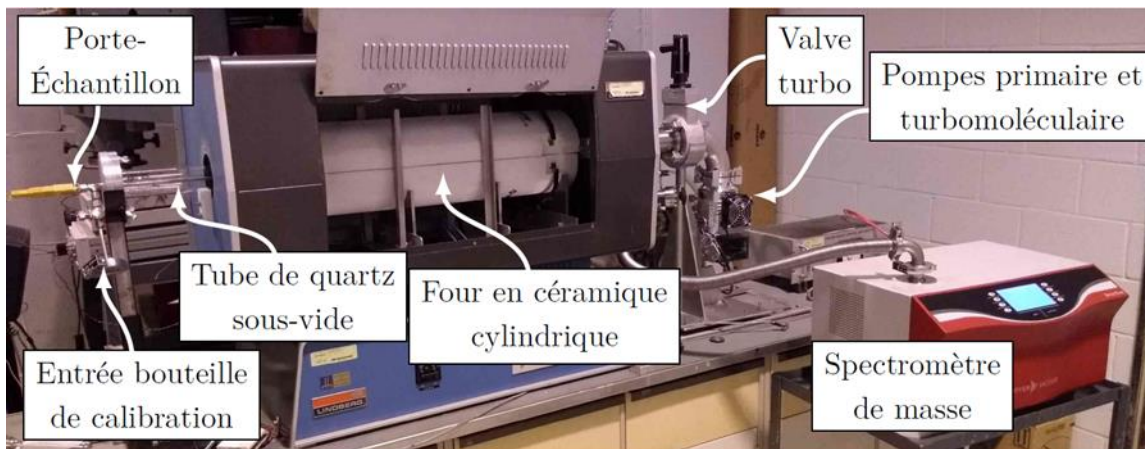


Figure 2.13 Installation de spectroscopie par désorption thermique [39].

Une étape importante consiste à fermer la vanne turbo pendant la préparation de l'échantillon afin de protéger les pompes et le spectromètre de masse. Le porte échantillon ainsi que sa position dans le four sont présentés à la Figure 2.14. Pour créer un vide, il faut ouvrir puis fermer la vanne de la pompe primaire, puis ouvrir la vanne turbo pour permettre au spectromètre de masse d'analyser le flux d'hydrogène provenant de l'échantillon.

Un programme LabVIEW contrôle l'augmentation de la température du four et collecte des données sur la température et le flux d'hydrogène. Bien que la collecte des données soit simple, le maintien d'une vitesse de chauffage constante est délicat et résolu par un contrôleur PID.

Dans les expériences de spectroscopie de désorption thermique (SDT), la valeur représentant le bruit de fond de l'hydrogène a été déterminée par un processus méticuleux. Cette valeur de fond correspond à l'hydrogène présent dans le porte-échantillon et dans l'étuve à vide, qui doit être pris en compte dans les mesures réelles. L'approche a consisté à effectuer une mesure à blanc, une mesure du SDT sans aucun échantillon inséré dans le porte-échantillon. Cette mesure à blanc a été réalisée en chauffant le porte-échantillon vide dans l'étuve à vide dans les mêmes conditions que les expériences réelles. Plus précisément, les échantillons ont été soumis à un processus de chauffage contrôlé, partant de la

température ambiante et atteignant 500 °C à une vitesse de 2 °C/min dans une étuve à vide maintenue à une pression inférieure à 10⁻⁶ Torr.

Pendant la mesure à blanc, l'hydrogène a été désorbé du porte-échantillon et de l'étuve à vide, et son taux de désorption a été mesuré à l'aide d'un détecteur de fuites (Pfeiffer vacuum SmartTest HLT570). Ce détecteur a été étalonné avec un étalon de fuite (5×10⁶ mbar-L/s) de LACO Technology pour garantir la précision des mesures.

La valeur de ligne de base d'hydrogène obtenue à partir de la mesure à blanc était une moyenne de trois mesures indépendantes afin d'améliorer la précision. Cette valeur de ligne de base a ensuite été soustraite de chaque mesure SDT ultérieure effectuée avec des échantillons réels. La soustraction visait à éliminer l'influence de l'hydrogène de fond, fournissant une mesure plus précise de l'hydrogène libéré par les échantillons [38].

Un détail important est l'élimination de l'hydrogène provenant du porte-échantillon lui-même, qui s'ajoute au total de l'hydrogène mesuré. Nous calculons cet hydrogène de fond en faisant la moyenne de trois mesures sans échantillon. Cette valeur est ensuite soustraite de nos mesures réelles. Ce processus est devenu plus précis dans les

expériences ultérieures en raison d'un arrière-plan plus stable, ce qui prouve la fiabilité de notre méthode.

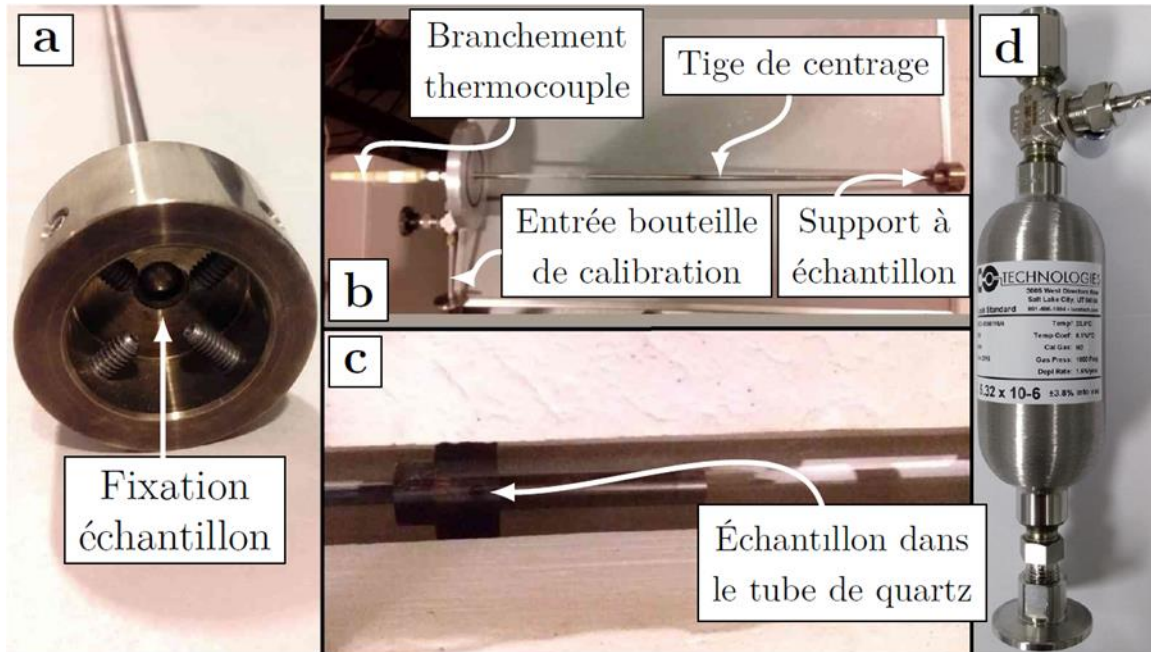


Figure 2.14 Porte-échantillon et flacon d'étalonnage pour la spectroscopie de désorption thermique [39]:

(a) Vis de fixation de l'échantillon : Cette vis est utilisée pour fixer les échantillons en place. (b) Porte-échantillon : Ce composant comprend un thermocouple, un point d'entrée pour la bouteille d'étalonnage et un support d'échantillon. (c) Vue intérieure du four cylindrique : cette partie montre le four cylindrique contenant le tube de quartz et l'échantillon. (d) Bouteille d'étalonnage de LACO Technologies: Cette bouteille est utilisée à des fins d'étalonnage et provient de LACO Technologies.

2.4.4 Appareil de type Sieverts

Un dispositif expérimental de type Sievert permet d'étudier la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène, ainsi que de déterminer le diagramme pression-composition (P-C) pour le système métal-hydrogène [40].

La Figure 2.16 illustre un appareil de type Sieverts. Cet appareil comprend des composantes essentielles, notamment un réservoir d'hydrogène, un ensemble de vannes pour un contrôle précis, un manomètre pour surveiller les variations de pression, une pompe à vide et des volumes calibrés avec précision [40].

Ces volumes, l'un dédié à la référence et l'autre à l'échantillon, sont de capacité égale, ce qui garantit une comparaison équilibrée. L'aspect crucial de ce dispositif est son volume constant, ce qui signifie que toute différence de pression observée entre le côté référence et le côté échantillon correspond directement à la quantité d'hydrogène qui est soit absorbé par le matériau à l'étude, soit libérée par celui-ci au cours des processus de désorption.

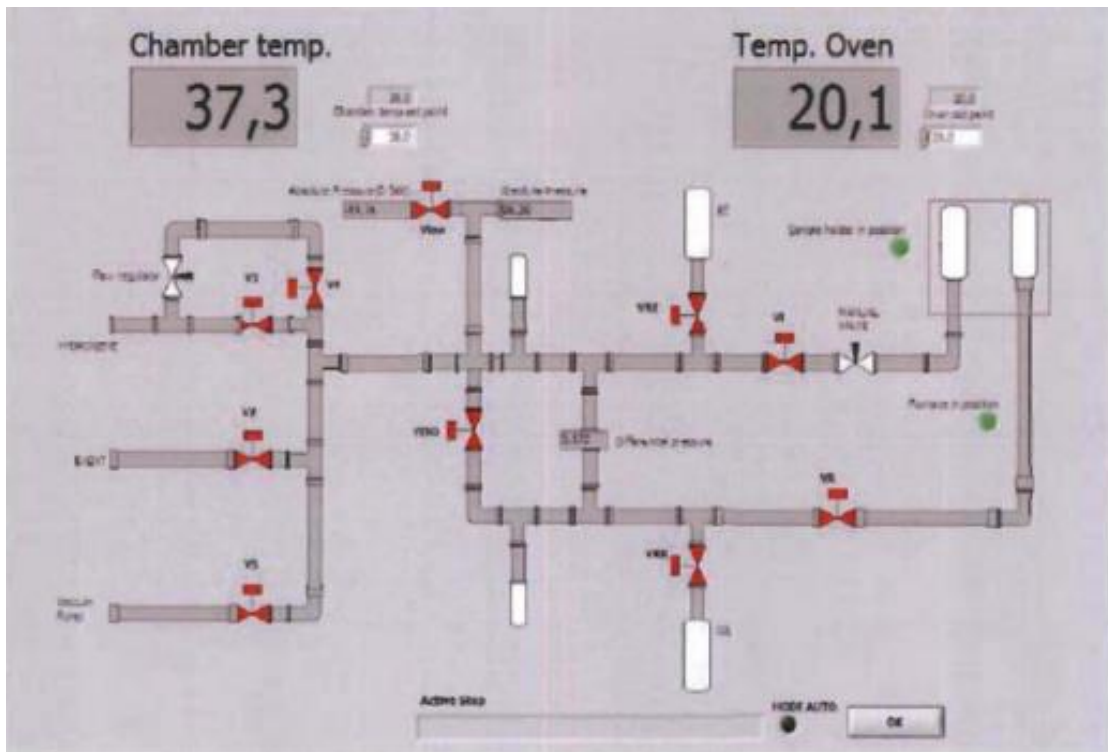


Figure 2. 15 Schéma de l'appareil de titrage de l'hydrogène [41].

L'équation décrivant le comportement d'un gaz idéal est la suivante :

$$PV = nRT \quad (2.2)$$

Ici, P représente la pression du système, V le volume occupé par le gaz, n le nombre de moles, R la constante universelle des gaz (8,314 J/mol.K) et T la température du système.

Nous pouvons réécrire l'équation précédente pour les gaz réels avec les coefficients de viriel. Nous obtiendrons donc (où B, C et D sont respectivement les 2^e, 3^e et 4^e coefficients de viriel):

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right) \quad (2.3)$$

Si l'on considère qu'un facteur de correction du premier ordre s'avère souvent tout à fait adéquat pour les plages de pression qui font l'objet de notre travail, il est possible de reformuler l'équation comme suit:

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \quad (2.4)$$

Où P est la pression d'hydrogène, V est le volume rempli par l'hydrogène, n est le nombre de moles d'hydrogène, R est la constante des gaz parfaits (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), T est la température du porte-échantillon et B est le deuxième coefficient viriel qui dépend de la température.

Sachant que le volume de l'appareil est constant et que l'expérience est réalisée à température constante, alors le nombre de moles d'atomes d'hydrogène absorbés par l'échantillon est :

$$\Delta n = \frac{\Delta PV}{RT\left(1 + \frac{B}{V}\right)} \quad (2.5)$$

Où ΔP est le changement de pression. Le facteur 2 correspond aux atomes d'H absorbés. Cela vient du fait que l'équation d'état des gaz est établie pour H₂.

L'appareil de titration de l'hydrogène donnera la quantité d'hydrogène absorbée, exprimée en pourcentage de masse. Ce pourcentage massique est calculé comme défini dans l'équation 2.6 :

$$\% \text{ absorption} = \frac{\text{masse H}}{\text{masse (échantillons+H)}} \quad (2.6)$$

2.5 Synthèse et caractérisation des matériaux

Pour cette étude, la poudre d'hydrure de magnésium (MgH_2) (-325 mesh, 98% de pureté) a été obtenue auprès d'Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA).

Deux alliages CC, à savoir $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ et $\text{Ti(AlV)}_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$, ont été synthétisés à l'aide d'un four à arc. La composition de l'AlV était approximativement de 68.3 at% de V et de 31.7 at% Al, tandis que celle de l'AlCr était de 60.5 at% de Cr et de 39.5 at% Al. Les matières premières, obtenues auprès d'Alfa-Aesar (Ward Hill, MA, USA), comprenaient de l'éponge de Ti (95%), des morceaux de V (95.65%) et des morceaux de Cr (95%). Les éléments bruts ont été mélangés à la stoechiométrie souhaitée, puis fondus sous atmosphère d'argon, avec une intensité de courant de 40 ampères.

Les analyses microstructurales et chimiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM EVO MA25, équipé d'un appareil EDX d'Oxford Instruments. Pour préparer l'analyse, la pastille a été immergée pendant une journée dans de l'époxy, puis polie par étapes successives à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC), de 400 à 2400 grains, afin d'obtenir une surface semblable à celle d'un miroir. Les images MEB ont été prises à des grossissements allant de 250X à 2500X.

En élargissant le champ de nos investigations, les processus de laminage à froid et de broyage à billes ont été appliqués au MgH_2 . Le laminage à froid a été effectué cinq fois, et le broyage à billes a été exécuté pendant des durées de 5, 15 et 20 minutes, en utilisant le broyeur à haute énergie SPEX 8000M.

Pour les mesures cinétiques et DRX, chaque pastille obtenue a été écrasée manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en acier dans une boîte à gants remplie d'argon. Les échantillons réduits en poudre, sans être tamisés, ont été placés dans un porte-échantillon. Avant l'exposition à l'hydrogène dans l'appareil de titration d'hydrogène, le porte-échantillon a subi un traitement sous vide d'une heure à température ambiante, régulé par un bain thermostatique. Les mesures cinétiques ont ensuite été effectuées sous une pression d'hydrogène de 40 bars et à température ambiante (25 °C).

Chapitre 3: Impact de l'hydroxyde sur la cinétique de déshydrogénation de l'hydrure de magnésium (MgH_2)

3.1 Introduction

Dans cette partie de notre projet, notre objectif principal est d'explorer comment la formation d'hydroxyde affecte la déshydrogénation de l'hydrure de magnésium (MgH_2). Comme les hydrures forment généralement de l'hydroxyde lorsqu'ils sont exposés à l'air, notre recherche est centrée sur la compréhension de l'influence distincte de ce processus sur la déshydrogénation du MgH_2 .

Pour explorer les propriétés du MgH_2 , nous avons utilisé un appareil SDT en collaboration avec le Centre de métallurgie du Québec (CMQ). Cette approche nous a permis d'observer comment chaque échantillon de MgH_2 libérait de l'hydrogène.

Les températures élevées jouent un rôle essentiel dans la modification des propriétés thermodynamiques et cinétiques du MgH_2 . À ces températures extrêmes, nous prévoyons d'observer une meilleure cinétique de désorption de l'hydrogène, ce qui pourrait remédier aux limites actuelles associées à une cinétique lente [42].

3.2 Résultats et discussions

3.2.1 Mesures par spectroscopie de désorption thermique (SDT)

Nous avons conçu un porte-échantillon pour nos expériences SDT en collaboration avec le Centre de métallurgie du Québec (CMQ), illustré à la Figure 3.1. Ce porte-échantillon a été fabriqué par l'atelier d'usinage de l'université (UQTR).

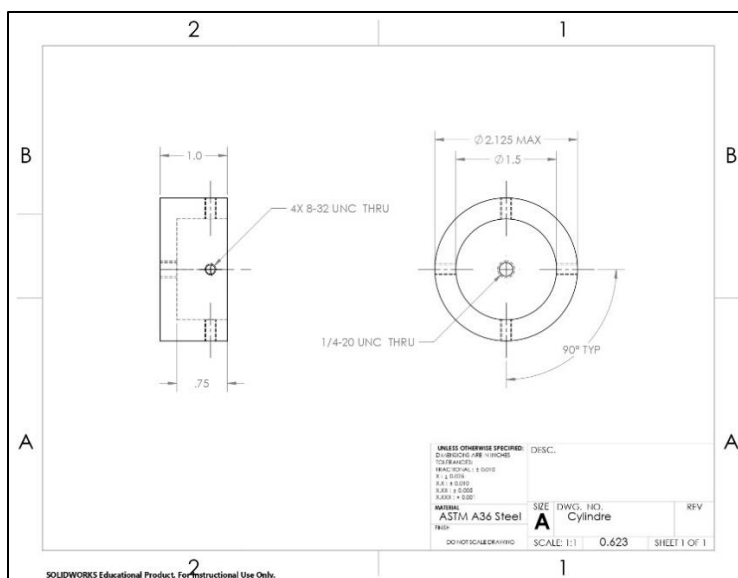


Figure 3. 1 Illustration schématique du porte-échantillon conçu pour l'appareil SDT.

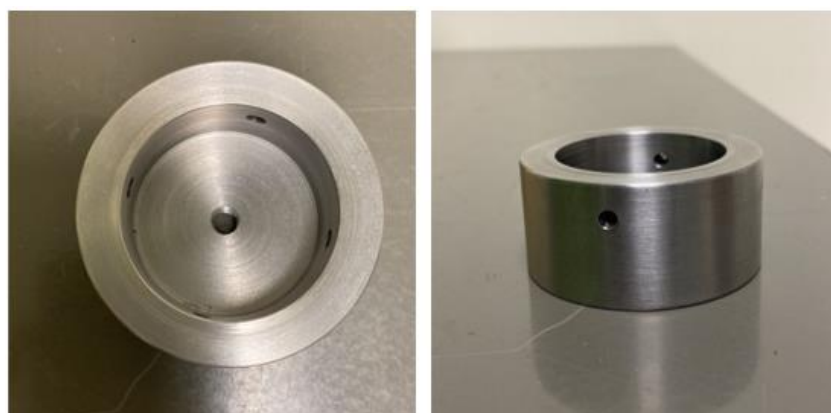


Figure 3. 2 Conception schématique du porte-échantillon SDT

3.2.1.1 Calibration des expériences de SDT avec MgH_2

Dans cette partie de l'étude, nous avons réalisé une série d'expériences de spectroscopie de désorption thermique (SDT) en utilisant de la poudre d'hydruure de magnésium (MgH_2).

Lors de la première expérience, nous avons utilisé 1.024 gramme de poudre de MgH_2 telle qu'elle a été reçue et nous avons mis en œuvre une approche à deux rampes dans notre protocole de spectroscopie de désorption thermique (SDT).

La première rampe consistait à augmenter progressivement la température de la température ambiante à 300 °C à raison d'un degré par minute, suivie d'une deuxième rampe plus lente de 300 °C à 450 °C à raison d'un degré toutes les deux minutes. Cependant, à 362 °C et 1×10^{-4} mbar, le système de détection des fuites a déclenché une alarme en raison d'une augmentation rapide de la pression, probablement causée par la libération d'hydrogène de la poudre de MgH_2 .

Dans la deuxième expérience, nous n'avons utilisé que 0.5 gramme de poudre de MgH_2 pour réduire l'alarme déclenchée par l'augmentation de la pression et la saturation de la jauge lors de la première expérience. Nous avons constaté que la pression a atteint 5×10^{-5} mbar ce qui représente la moitié de la pression lorsqu'un gramme de poudre fut utilisé. Ceci indique clairement que la cause de l'alarme est la libération d'hydrogène par le magnésium.

En résumé, il semble nécessaire d'explorer d'autres méthodes d'étalonnage pour les expériences à venir. De plus, les résultats indiquent que le MgH_2 libère trop d'hydrogène pour notre équipement actuel. Notre jauge a été saturée pendant ces expériences.

3.2.2 Processus de déshydrogénation

Dans cette section, nous examinons les processus fondamentaux d'hydrogénation et de déshydrogénation du MgH_2 . Pour garantir la robustesse et la cohérence de nos résultats, chaque expérience a été répétée trois fois. En particulier, la préparation des échantillons a été réalisée dans des conditions d'air ambiant, ce qui est essentiel pour l'extrapolation de nos résultats à des applications réelles.

Une révélation importante est apparue lors de notre caractérisation DRX, où nous avons identifié la présence d'hydroxyde. Cette découverte introduit une dimension substantielle

à notre analyse. Par conséquent, nous mettons particulièrement l'accent sur l'exploration des impacts potentiels de l'hydroxyde sur les processus d'absorption et de désorption. Comprendre les implications de cet hydroxyde sur le comportement de déshydrogénation du MgH_2 était l'objectif principal de notre enquête.

3.2.2.1 Déshydrogénation des échantillons de MgH_2

Dans nos expériences, nous avons divisé notre étude en deux parties. Tout d'abord, nous avons utilisé un graphique pour suivre l'évolution de la température au fil du temps, car il illustre clairement la façon dont l'intensité du chauffage a changé à différents moments, ce qui facilite la compréhension de l'évolution globale de la température au cours de l'expérience, comme le montre Figure 3.3.

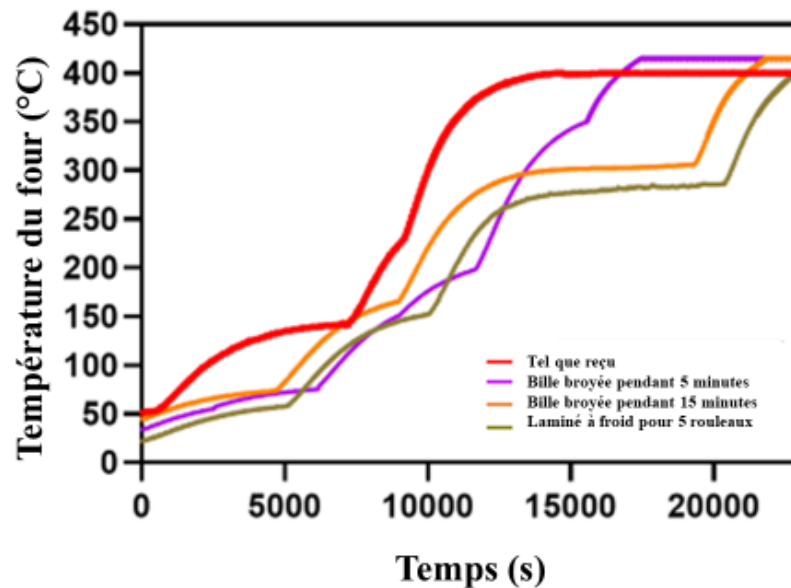


Figure 3. 3 Changements de température dans le temps pour le MgH_2 dans différentes conditions: tel que reçu, broyé (5 minutes et 15 minutes) et laminé à froid (5 fois).

À la Figure 3.4, la déshydrogénation de ces échantillons est présentée. Nous avons constaté que la désorption de l'hydrogène commençait vers 300 °C, avec une augmentation notable

vers 400 °C. De plus, nous avons observé un processus de désorption en deux étapes. Le broyage à billes et le laminage à froid accélèrent la libération, comme le montre la Figure.

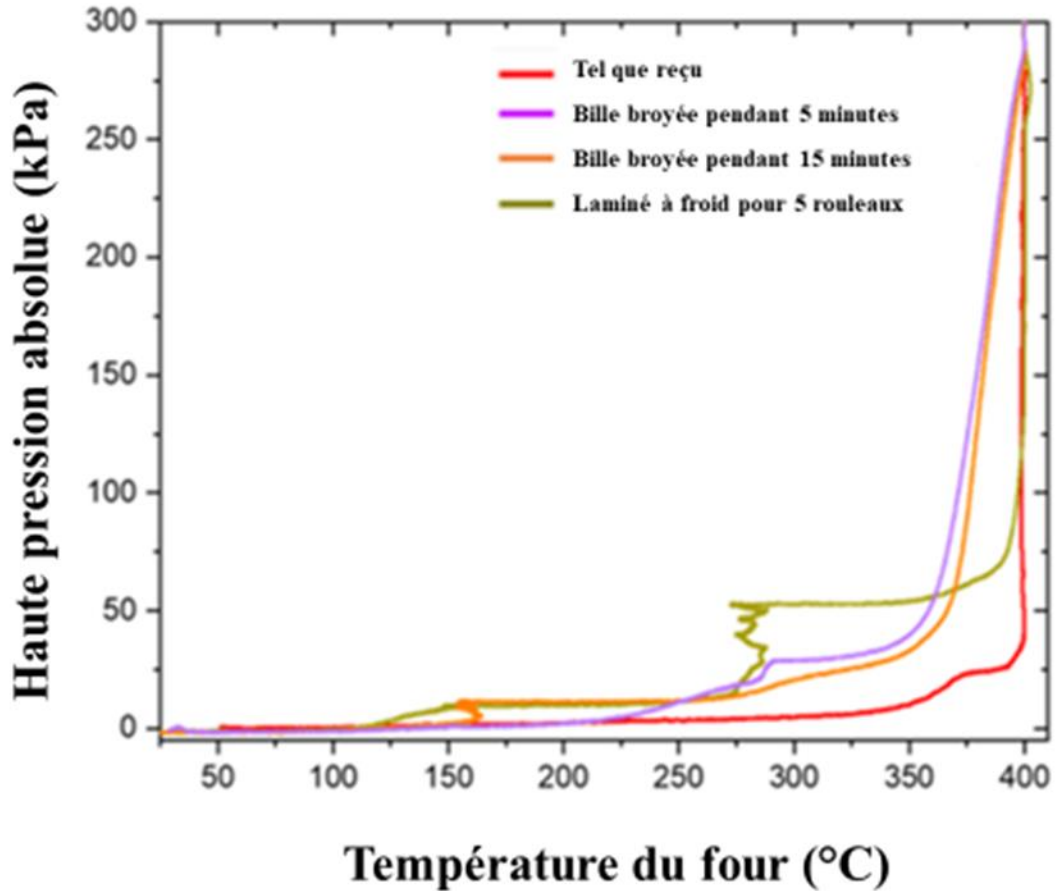


Figure 3. 4 Les courbes de désorption de l'hydrogène pour différents échantillons de " MgH_2 ", tels que les échantillons tels qu'ils ont été reçus, broyés (5 minutes et 15 minutes) et laminés à froid (5 fois), sont représentées.

Dans la deuxième partie de notre expérience, nous avons chauffé les échantillons à un rythme régulier, comme le montre la Figure 3.5. Nous avons utilisé les mêmes échantillons que précédemment : tels que reçus, laminés à froid cinq fois et broyés à billes pendant 5 et

15 minutes. Contrairement à ce qui s'est passé précédemment, où la température a varié, cette fois-ci, elle a augmenté régulièrement pour tous les échantillons.

La Figure 3.6 montre les courbes de libération d'hydrogène pour ces échantillons dans le cadre d'un nous pouvons voir qu'un chauffage régulier et avec le même profil pour tous les échantillons rend l'analyse plus facile.

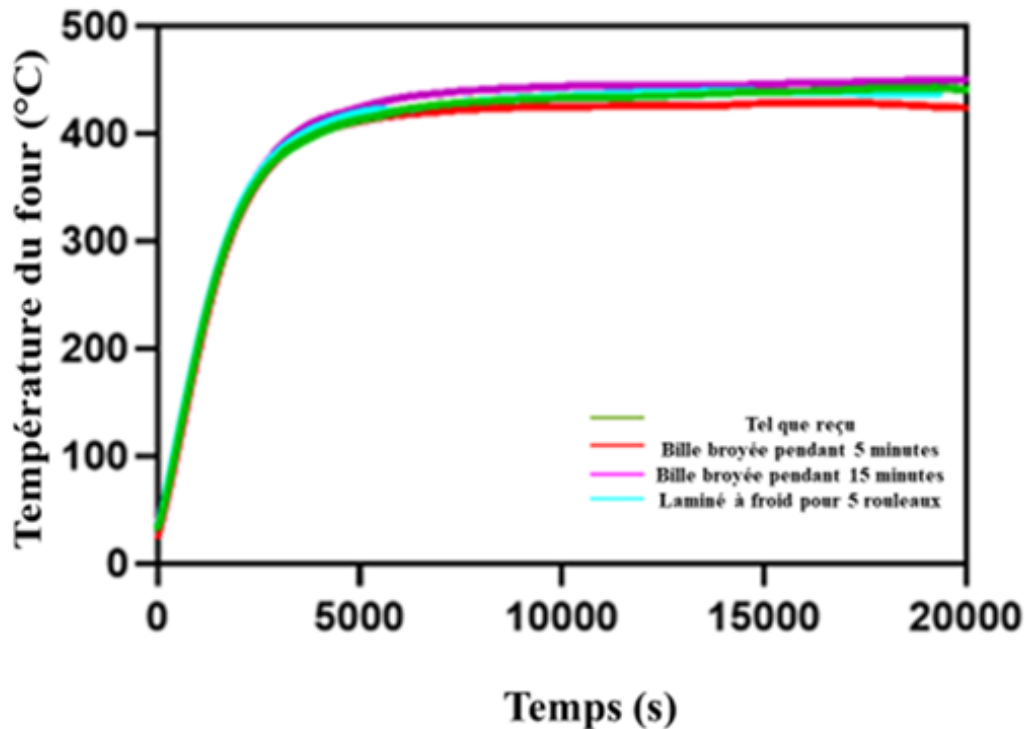


Figure 3. 5 Température en fonction du temps pendant l'expérience avec une vitesse constante d'augmentation de la température

chauffage régulier. En comparant ces courbes avec celles de la première partie, Nous avons utilisé le logiciel Origin pour déterminer avec précision les températures associées à deux étapes distinctes de la déshydrogénation, caractérisées par des augmentations significatives de la pression au fur et à mesure que la température augmente. Ces étapes peuvent être appelées étapes de

déshydrogénation 1 et 2. Le Tableau 3.2 indique les températures précises correspondant à ces étapes de déshydrogénation.

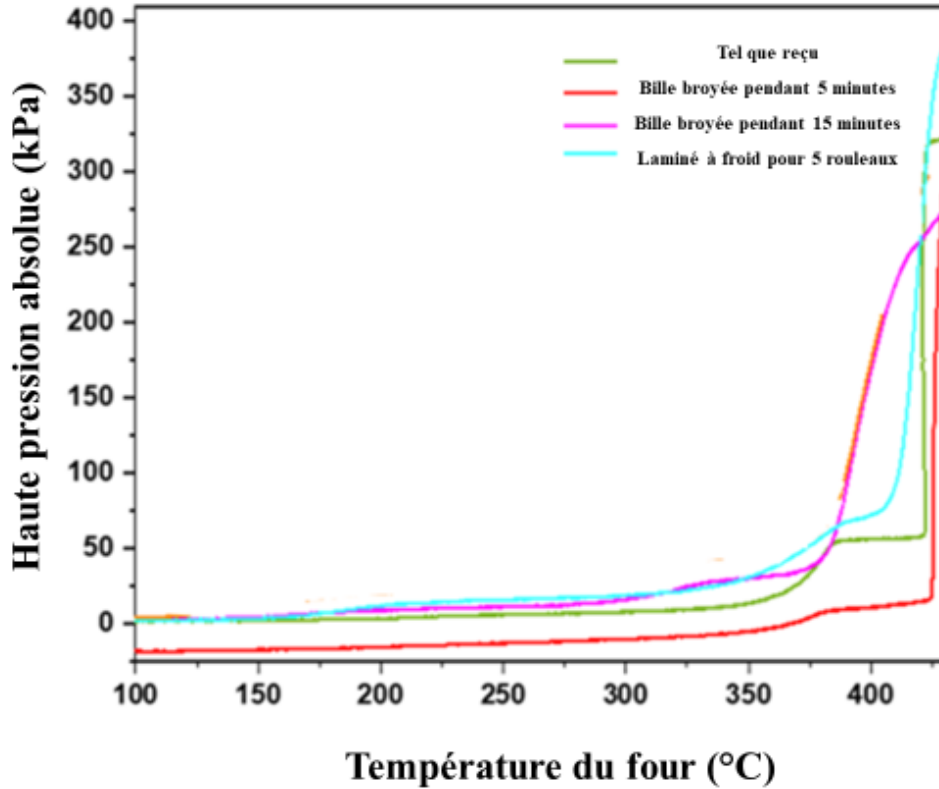


Figure 3. 6 Courbes de désorption de l'hydrogène pour divers échantillons de MgH_2 , y compris tels que reçu, broyé (5 minutes et 15 minutes) et laminé à froid (5 fois) La température a été augmentée à un rythme constant pour tous les échantillons.

Sur la base des résultats présentés dans la Figure 3.5 et le Tableau 3.2, il est évident que le broyage à billes diminue le point de départ pour chaque rampe de température. En outre, le laminage à froid s'avère plus efficace que 5 minutes de broyage à billes, mais moins efficace que 15 minutes.

Tableau 3.1 Cartographie des températures pour les rampes de désorption d'hydrogène

| | Température (°C) | |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Étape de déshydrogénation 1 | Étape de déshydrogénation 2 |
| Tel que reçu | 356 | 421 |
| Broyage à billes (5 minutes) | 352 | 423 |
| Broyage à billes (15 minutes) | 293 | 379 |
| Broyage à billes (20 minutes) | 294 | 384 |
| Laminage à froid (5 fois) | 340 | 410 |

3.3 Caractérisation structurelle

Afin de comprendre les changements de composition au cours des rampes identifiées dans le Tableau 3-2, nous avons effectué une diffraction des rayons X (DRX) à trois stades.

À titre d'exemple, nous montrerons le cas du MgH_2 tel qu'il a été reçu, après la première hydrogénation et après la deuxième hydrogénation.

Les résultats, présentés à la Figure 3.7, ont fait l'objet d'une analyse approfondie à l'aide du logiciel Topas.

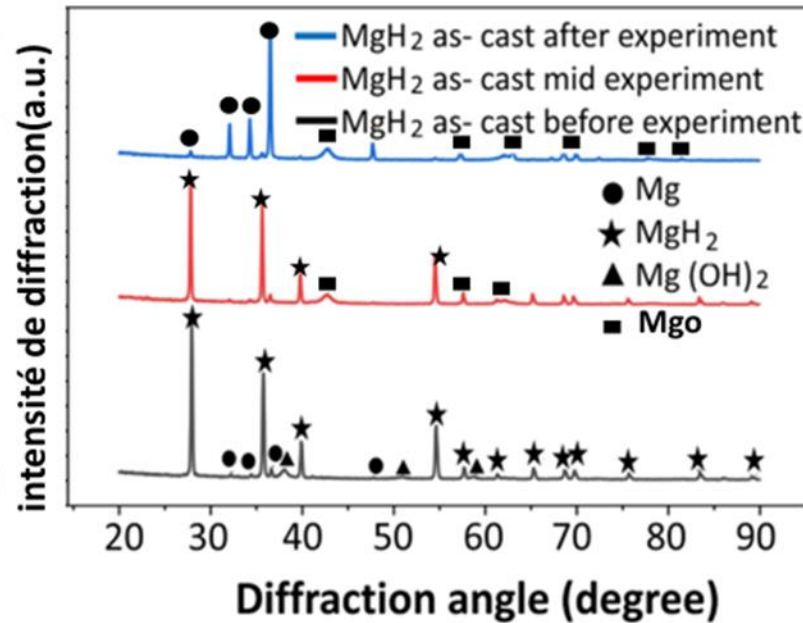


Figure 3. 7 Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à trois étapes importantes. Avant le chauffage, après l'hydrogénation étape 2, après l'hydrogénation étape 3.

La Tableau 3.2 illustre les changements de composition déduits des différents patrons DRX. Lorsque l'on compare l'étape 1 à l'étape 2, une diminution de la quantité d'hydrure de magnésium devient apparente, accompagnée de l'absence d'hydroxyde de magnésium. Cela indique la conversion de l'hydroxyde en MgO et H_2O . Cependant, il est important de considérer chaque étape séparément. Dans la première étape, seul l'hydroxyde se décompose, tandis que dans la deuxième étape, c'est l'hydrure qui se décompose.

Tableau 3. 2 Évolution de la composition de l'échantillon de MgH₂ au cours de l'expérience. Les chiffres dans ce tableau proviennent de l'analyse des résultats avec le logiciel Topas. L'erreur sur les données expérimentales est de 1 mol.%

| Composition à différentes étapes de l'expérience (aAt%) | | | |
|--|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Composition de l'échantillon | Avant chauffage | Après déshydrogénation étape 1 | Après déshydrogénation étape 2 |
| Mg | 3 | 3 | 58 |
| MgH₂ | 75 | 67 | 2 |
| Mg(OH)₂ | 23 | - | - |
| MgO | - | 30 | 40 |

Du Tableau on voit qu'à la première étape l'hydroxyde de magnésium s'est décomposé en oxyde de magnésium. Une petite fraction de l'hydrure s'est aussi décomposé en oxyde de magnésium. La deuxième étape est la décomposition de l'hydrure de magnésium. Il faut souligner l'augmentation de la quantité d'oxyde. Ceci est probablement causé par la présence de vapeur d'eau dans le système.

En examinant les résultats des hydrogénations à la Figure 3.6 (MgH₂ tel que reçu), nous avons remarqué des plateaux distincts à 25 et 255 kPa.

Compte tenu de la libération de gaz lors de la décomposition de l'hydroxyde, où une mole d'hydroxyde libère une mole de gaz de la même manière qu'une mole d'hydrure de

magnésium libère une mole d'hydrogène (voir équations 4.1 et 4.2), nous avons déterminé les pourcentages molaires de chaque composant. Cette analyse a révélé une composition de 82 % d'hydrure de magnésium et de 13 % d'hydroxyde de magnésium en termes de pourcentage molaire.



Comme le montre la figure 3.5 les courbes de MgH_2 tel que reçu, deux plateaux distincts ont été observés: l'un à 25 kPa et l'autre à 255 kPa, indiquant la présence de différentes réactions. Les résultats des rayons X ont montré que le premier plateau était exclusivement constitué d'oxyde de magnésium, qui provient de la décomposition de l'hydroxyde de magnésium.

On s'attend donc à ce que 13 % de la désorption totale des gaz soient attribués à l'hydroxyde de magnésium, tandis que les 82 % restants proviendraient de l'hydrure de magnésium. Étant donné la pression de désorption totale observée de 275 kPa, la multiplication de cette valeur par 12 % donne environ 33 kPa, ce qui est près de la mesure expérimentale de 25 kPa. Ce calcul montre que les résultats de la DRX et des mesures d'hydrogénation présentent une bonne concordance.

3.4 Conclusion

En conclusion, notre objectif était d'utiliser un appareil de spectroscopie de désorption thermique (SDT) pour mesurer la fragilisation par l'hydrogène, en utilisant du MgH_2 comme source d'hydrogène. Au cours des expériences, des alarmes ont été déclenchées par des augmentations rapides de pression, dues à la libération d'hydrogène par la poudre de MgH_2 , entraînant une saturation de la jauge. Malgré des ajustements, tels que la réduction de la quantité d'échantillon et la modification des paramètres expérimentaux, les alarmes ont persisté. À la lumière de ces résultats, il est devenu évident que cet appareil est plus approprié pour des expériences de fragilisation par l'hydrogène où la quantité d'hydrogène

est très faible. Manifestement, cet appareil est trop sensible pour des matériaux qui absorbent de grandes quantités d'hydrogène.

Dans nos expériences de déshydrogénation, nous avons observé différents plateaux, indiquant l'implication de l'hydrure de magnésium et de l'hydroxyde de magnésium dans le dégagement de gaz.

Pour comprendre comment les changements de composition sont associés aux différents plateaux, que nous avons trouvée par mesures DRX à trois étapes. Nous avons trouvé de l'hydroxyde dans l'échantillon tel qu'il a été reçu, mais il se décompose en oxyde de magnésium au premier plateau. Au dernier stade, l'hydrure de magnésium se décompose, mais à une température plus élevée que la décomposition de l'hydroxyde. La quantité d'hydroxyde que nous avons trouvée par mesure DRX correspond à celle déterminée par la mesure de déshydrogénation.

Nous avons observé des changements dans les températures de départ des réactions de décomposition pour les matériaux déformés mécaniquement (broyage et laminage). Le broyage mécanique étant plus efficace que le laminage pour réduire la température de décomposition des deux réactions.

Par des calculs de pourcentage de poids, basés sur les données de diffraction des rayons X (DRX), nous avons déterminé la composition initiale, qui comprenait 75 % d'hydrure de magnésium et 25 % d'hydroxyde de magnésium.

Ce rapport se traduit par 88 % d'hydrure de magnésium et 12 % d'hydroxyde de magnésium en termes molaires. Ces proportions concordent avec les proportions déduites de la pression de plateau des deux réactions de décomposition.

Comme la présence d'hydroxyde est difficile à empêcher dans les alliages commerciaux, nos recherches suggèrent la nécessité d'étudier d'autres hydroxydes dans les hydrures métalliques afin de quantifier l'impact de l'hydroxyde sur la déshydrogénation de l'hydrure.

Chapitre 4: Analyse comparative de la microstructure et des propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$ et $Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}$

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats sur les alliages CC (Cubique à corps centré). L'objectif principal de cette étude est de comprendre comment l'ajout d'un élément léger, tel que l'aluminium, influence les propriétés structurales et fonctionnelles des alliages CC. La composition de l'alliage de qualité industrielle était $Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}$, comprenant AlV (V 68.3 at%, Al 31.7 at%) et AlCr (Cr 60.5 at%, Al 39.5 at%).

L'ajout d'aluminium aux alliages CC améliore leurs propriétés structurales et fonctionnelles en favorisant la formation de phases CC, en améliorant la dureté et en augmentant la résistance mécanique [43]. Les alliages CC enrichis en aluminium présentent des caractéristiques mécaniques supérieures, notamment une plus grande solidité, une plus grande résistance à la rupture et une plus grande résistance à l'usure. La microstructure de ces alliages est influencée par la présence d'aluminium, ce qui conduit au développement de structures CC ordonnées [44].

4.1 Résultats et discussions

4.2.1 Analyse de la microstructure

La Figure 4.1 montre la microstructure de l'alliage $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$.

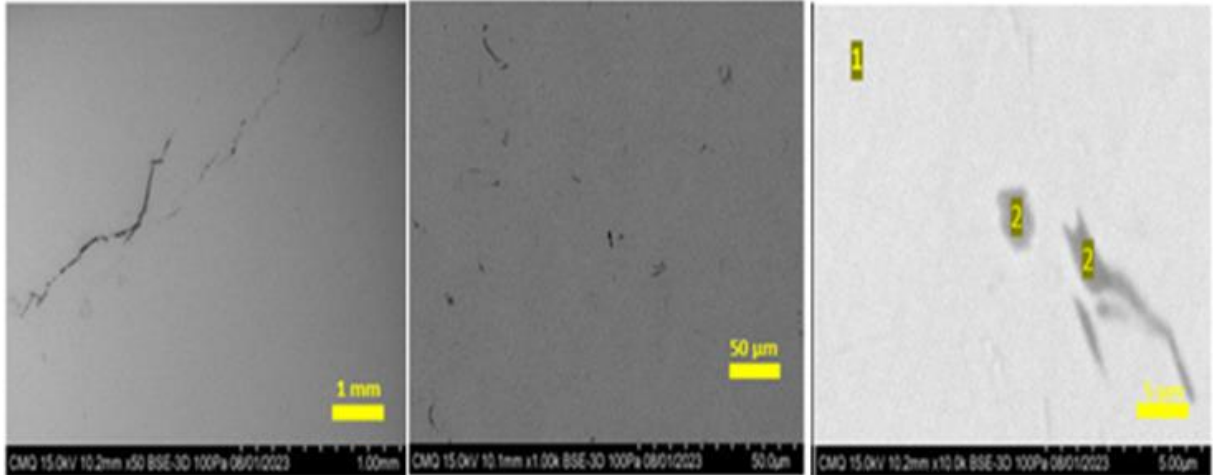


Figure 4.1 Micrographie électronique rétrodiffusée de l'alliage TiV_{0.5}Cr_{1.5} de qualité laboratoire (As-Cast).

À un grossissement de 50 micromètres, la micrographie en électrons rétrodiffusés de l'alliage TiV_{0.5}Cr_{1.5} de qualité laboratoire (tel que coulé) semble homogène avec des fissures visibles. Un examen plus approfondi à des grossissements plus importants révèle la persistance des fissures et l'indication d'une seconde phase potentielle. Cette seconde phase est minime et apparaît sous la forme de régions gris plus foncé dans la microstructure. Ces régions plus sombres possèdent probablement une stœchiométrie légèrement différente. La composition chimique a été mesurée par EDX et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4. 1 L'analyse EDX a été réalisée sur les $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$.

| | Région | Ti at% | V at% | Cr at% |
|----------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Composition nominale | N/A | 32 | 17 | 52 |
| Composition globale | N/A | 34.3 | 16.5 | 49.2 |
| Spectre 1 | Brillante | 38.7 | 15.4 | 45.9 |
| Spectre 2 | Grise | 30 | 17.6 | 52.4 |

La Figure 4.2 illustre la microstructure de l'échantillon de qualité industrielle, $Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}$, et montre des similitudes avec l'échantillon de qualité laboratoire.

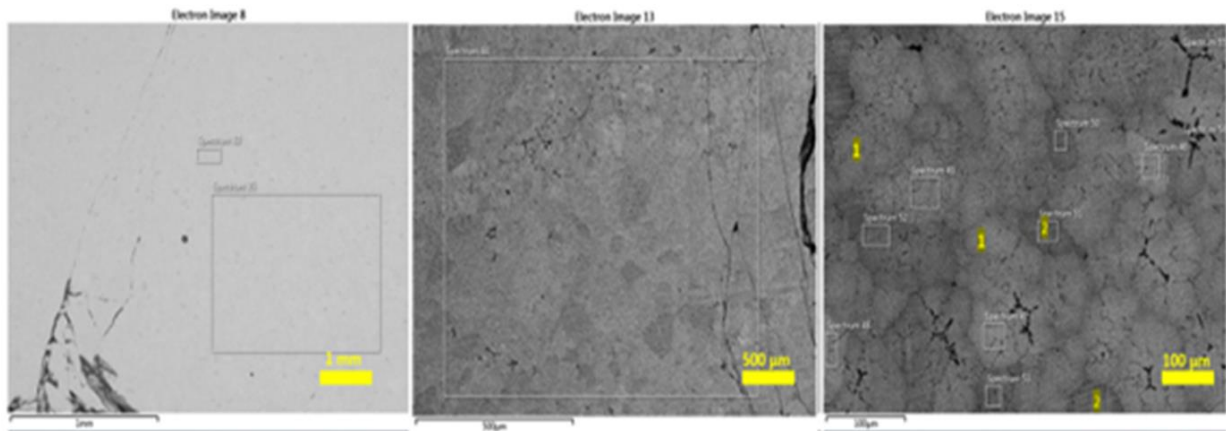


Figure 4.2 Micrographie par électrons rétrodiffusés de l'alliage $Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}$ de qualité industrielle.

Pour l'échantillon $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$, la micrographie d'électrons rétrodiffusés révèle la présence de deux régions distinctes : l'une apparaît en gris brillant et l'autre en gris plus foncé. Les compositions chimiques de ces régions sont plus dissemblables par rapport à la phase principale observée dans l'alliage $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$.

Pour confirmer la composition chimique globale et de chaque région de l'alliage, nous avons effectué des mesures aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ces mesures sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4. 2 L'analyse EDX réalisée sur l'alliage $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$. L'erreur sur les données expérimentales est de 0.1 at.%

| | Région | Ti at% | V at% | Cr at% | Al at% |
|----------------------|--------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Composition nominale | N/A | 27.3 | 9.73 | 34.9 | 28.1 |
| Composition globale | N/A | 23.6 | 10.4 | 37.4 | 28.6 |
| Spectre 1 | Bright | 30.5 | 11.8 | 39.7 | 17.9 |
| Spectre 2 | Grey | 25.2 | 10.4 | 30.1 | 34.3 |

Les deux régions ont des compositions chimiques différentes, mais, il est probable que les deux régions conservent une structure cristalline CC, similaire à la phase principale. Ce point est discuté plus en détail à la section 4.2.3.

4.2.2 Processus d'activation

La Figure 4.3 montre la première hydrogénation de $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ et $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$. Pour l'échantillon de qualité laboratoire, nous avons observé une absorption lente pendant

les 8400 premières secondes, suivie d'une absorption rapide jusqu'à 2.8%, tandis que l'alliage de qualité industrielle ne s'active pas du tout.

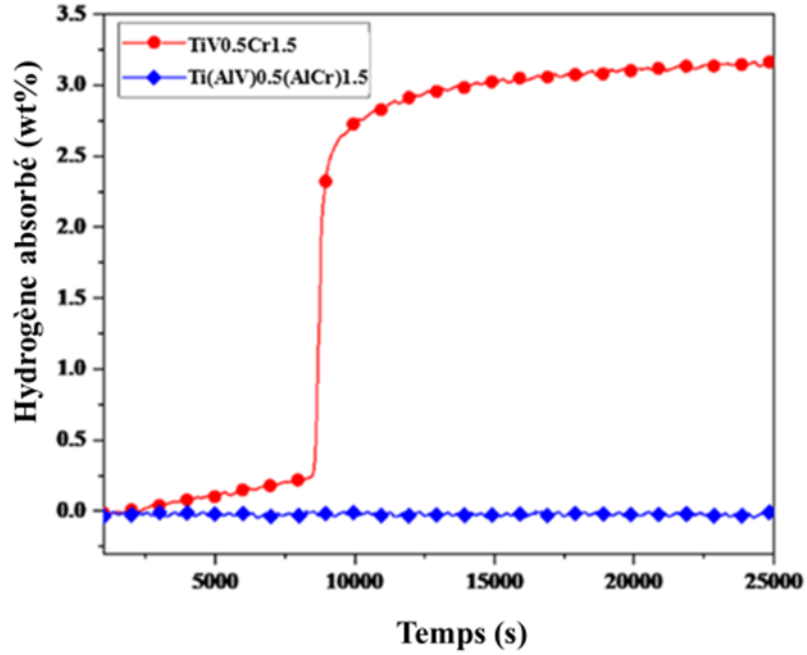


Figure 4. 3 les courbes d'activation de deux compositions distinctes, Ti(AlV)0.5(AlCr)1.5 et TiV0.5Cr1.5, à température ambiante sous 4 bars d'hydrogène.

Dans le cadre de l'étude, nous avons mené des expériences de désorption sur nos échantillons de $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$. Le profil de la courbe de désorption est illustré à la Figure 4.4.

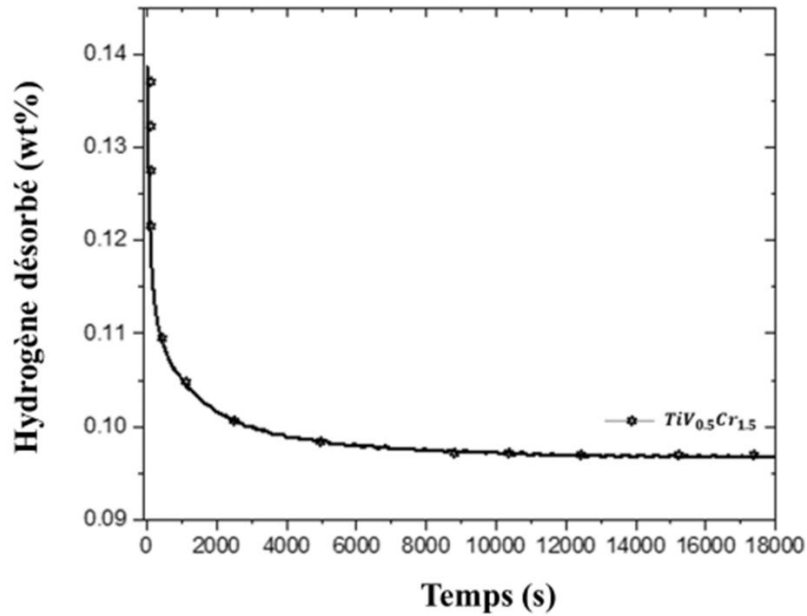


Figure 4. 4 Courbe de désorption de: $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$ à température ambiante sous 4 bars d'hydrogène.

Au cours du processus d'activation à une pression de quatre bars, une désorption minimale a été observée. Cela indique que la pression d'hydrogène est au-dessus de la pression d'équilibre, empêchant la désorption.

4.2.3 Caractérisation structurelle

Les diagrammes DRX montrent comment la structure des matériaux change dans différentes situations. Nous examinons l'état initial de l'alliage: $TiV_{0.5}Cr_{1.5}$ et voyons

comment il se transforme au cours de la première hydrogénation. La même procédure a été faite pour l'alliage $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$. La figure 4.6 montre tous ces patrons de diffraction.

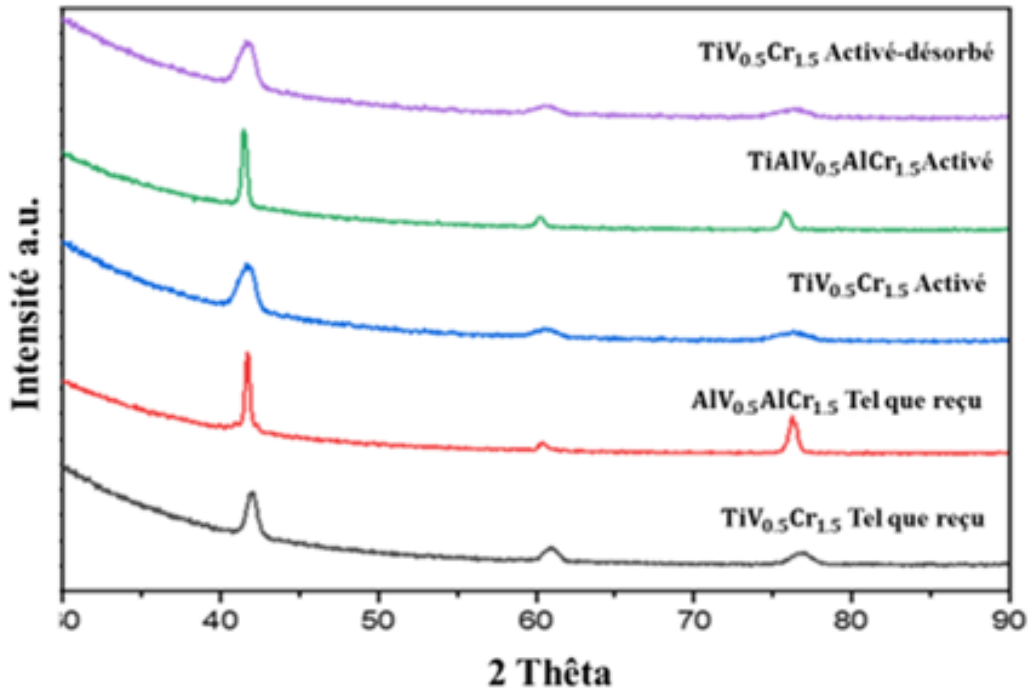


Figure 4. 5 Diagrammes DRX complets illustrant l'évolution structurale des alliages $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ et $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ dans des conditions de stockage d'hydrogène.

Les diagrammes de diffraction ont été analysés à l'aide de la technique d'affinement de Rietveld. Le Tableau 4.3 fournit des détails essentiels pour l'analyse des propriétés structurales de ces matériaux.

Tableau 4. 3 Paramètres cristallins et abondance des phases obtenues par l'analyse d'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction pour les alliages TiV_{0.5}Cr_{1.5} et Ti(AlV)_{0.5}(AlCr)_{1.5}. Le chiffre entre parenthèse indique l'erreur sur le dernier chiffre significatif

| Échantillon | Phase | Paramètre de réseau(Å) | Taille des cristallites (nm) | Déformation (%) |
|---|--------------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| TiV_{0.5}Cr_{1.5} Tel que reçu | CC | 3.056(8) | 30(1) | 0.43(2) |
| TiV_{0.5}Cr_{1.5} Activé | CC | 3.050(2) | 26(1) | 2.71(1) |
| TiV_{0.5}Cr_{1.5} Activé-désorbé | CC | 3.050(2) | 44(1) | 2.74(1) |
| TiAlV_{0.5}AlCr_{1.5} tel que reçu | CC | 3.054(1) | 44(1) | 0.43(1) |
| TiAlV_{0.5}AlCr_{1.5} Activé | CC | 3.069(1) | 64(1) | 0.59(1) |

La comparaison entre les paramètres de réseau des échantillons TiV_{0.5}Cr_{1.5} tels que coulés 3.056(8) activés 3.050(2) a révélé une diminution minime, dans les marges d'erreur. Cette observation indique que l'échantillon s'est entièrement désorbé à la température ambiante. Pour la taille des cristallites, on pourrait mentionner que l'hydrogénation ne modifie pas la taille des cristallites, mais qu'il y a une légère croissance des grains lors de la désorption. Pour l'échantillon contenant de l'aluminium, il semble y avoir une certaine croissance des grains. On observe que pour l'alliage TiV_{0.5}Cr_{1.5}, l'activation a pour effet d'augmenter la déformation et celle-ci demeure après désorption. Dans le cas de l'alliage contenant de l'aluminium, comme celui-ci n'absorbe pas l'hydrogène, la déformation reste essentiellement constante.

Le paramètre de réseau de l'alliage $\text{Ti(AlV)}_{0.5}\text{(AlCr)}_{1.5}$ activé 3.069(1) est légèrement supérieur à celui de l'alliage tel que coulé 3.054(1), ce qui indique un changement dans le volume de la cellule unitaire. Bien qu'aucune absorption d'hydrogène n'ait été observée au cours du premier test d'hydrogénation, une certaine quantité d'hydrogène peut avoir pénétré en solution solide. La différence de volume entre l'état activé et l'état tel que coulé s'est avérée être de 0.42 \AA^3 . Si l'on considère qu'un atome d'hydrogène occupe environ 2.7 \AA^3 , cette différence de volume correspond à environ 0.14 atome d'hydrogène par cellule unitaire. Cela équivaut à environ 0.15 % en poids d'hydrogène. Pour l'alliage $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$, la taille des cristallites reste relativement constante, avec de légères fluctuations observées lors de l'activation et de la désorption. Cependant, on observe une augmentation notable de la micro-contrainte lors de l'activation, indiquant des changements structuraux au sein du matériau.

En revanche, l'alliage $\text{Ti(AlV)}_{0.5}\text{(AlCr)}_{1.5}$ présente des variations plus prononcées à la fois dans la taille des cristallites et dans la micro contrainte. Lors de l'activation, on observe une augmentation significative des deux paramètres, suggérant des modifications de la structure du matériau. Ces changements pourraient être attribués à l'introduction d'aluminium, qui influence les paramètres de réseau et l'arrangement atomique de l'alliage.

4.2 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux alliages: $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ et $\text{Ti(AlV)}_{0.5}\text{(AlCr)}_{1.5}$. Notre exploration a porté sur l'activation, l'analyse de la microstructure et les caractéristiques structurelles.

Les résultats DRX pour $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$, les paramètres cohérents entre les états tels que coulés et activés indiquent une désorption complète. L'analyse a également montré une expansion des paramètres du réseau de l'alliage $\text{Ti(AlV)}_{0.5}\text{(AlCr)}_{1.5}$ activé, malgré l'absence visible d'absorption d'hydrogène.

L'échantillon $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ tel qu'il a été coulé a libéré tout l'hydrogène, tandis que le $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ en a retenu 0,15 % en solution solide. Les analyses ont montré que l'aluminium introduisait un effet chimique, influençant l'absorption d'hydrogène. Malgré

des paramètres de réseau similaires, l'ajout d'aluminium a modifié l'environnement chimique, affectant la cinétique d'absorption.

Lorsqu'on étudie le stockage de l'hydrogène, il est important d'examiner à la fois la structure de l'alliage et sa composition chimique. Si l'analyse des paramètres du réseau fournit des informations précieuses, la présence d'éléments tels que l'aluminium peut influencer de manière significative la capacité de stockage de l'hydrogène.

L'analyse MEB des alliages $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ et $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ a révélé des différences dans leur microstructure. Alors que $\text{TiV}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$ présentait une structure uniforme, $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ laissait entrevoir la possibilité d'une seconde phase avec des zones gris clair et foncées distinctes. Cependant, la DRX a confirmé que les deux alliages sont purement CC, ce qui suggère que les différences observées peuvent être des variations au sein de la structure CC plutôt que des phases distinctes.

L'alliage $\text{Ti}(\text{AlV})_{0.5}(\text{AlCr})_{1.5}$ contient environ 28 at% d'aluminium, ce qui est plus que le vanadium et le titane combinés. Nos recherches ont donc révélé que la teneur élevée en aluminium de l'alliage étudié pourrait être excessive. Dans les études futures, il pourrait être plus efficace de commencer par de plus petites quantités d'aluminium. Cette approche pourrait permettre d'améliorer les performances de l'alliage pour les applications de stockage de l'hydrogène.

Chapitre 5 : Conclusions générales

Dans ce mémoire, nous nous sommes penchés sur des matériaux de stockage de l'hydrogène, un aspect crucial pour l'avancement des technologies énergétiques propres.

Nos travaux ont démontré que la présence d'hydroxyde a un effet sur la désorption de la phase hydrure. Ces résultats préliminaires indiquent qu'une étude plus systématique doit être engagée. Par exemple étudier l'effet de l'abondance relative de l'hydroxyde et de la phase hydrure ainsi que l'effet des déformations mécaniques. Dans le cas du magnésium, l'hydroxyde a une structure simple, mais pour d'autres hydrures métalliques, par exemple le TiFe, l'hydroxyde a une structure plus complexe. Il sera intéressant d'identifier l'impact de ces hydroxydes sur leurs hydrures métalliques correspondants.

En ce qui concerne les alliages Ti-V-Cr de structure cubique à corps centré, il faut étudier l'effet d'une substitution du Cr et/ou V par une faible quantité d'aluminium. Il faut aussi envisager la substitution par d'autres éléments peu coûteux, par exemple le fer.

References

1. Wang, L., et al., *A Critical Review of Mg-Based Hydrogen Storage Materials Processed by Equal Channel Angular Pressing*. *Metals*, 2017. **7**(9).
2. Zhang, J., et al., *Comparative study for microstructure and hydrogen storage capabilities of Mg₉₅Zn₂R₃ (R Y, La) alloys*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
3. Jindal, H., et al., *Potential Porous Mediums for Electrochemical Hydrogen Storage: State of Art and Comparative Study*. *Materials Today: Proceedings*, 2020. **21**: p. 1888-1898.
4. Sakintuna, B., F. Lamaridarkrim, and M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review* ☆. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(9): p. 1121-1140.
5. Liu, J., et al., *Recent advance of metal borohydrides for hydrogen storage*. *Front Chem*, 2022. **10**: p. 945208.
6. Sharma, S., S. Agarwal, and A. Jain, *Significance of Hydrogen as Economic and Environmentally Friendly Fuel*. *Energies*, 2021. **14**(21).
7. Bouaricha, S., et al., *Study of the activation process of Mg-based hydrogen storage materials modified by graphite and other carbonaceous compounds*. *Journal of Materials Research*, 2001. **16**: p. 2893-2905.
8. Wang, H., et al., *Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems – A review of recent progress*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. **658**: p. 280-300.
9. Hua, T.Q., et al., *Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(4): p. 3037-3049.
10. Hruzewicz-Kołodziejczyk, A., *Towards a Standard Methodology for Determining Hydrogen Storage in Nanoporous Materials*. 2013, PhD thesis. University of Bath.
11. Yartys, V.A., et al., *Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. **44**(15): p. 7809-7859.
12. Bishnoi, A. and P. Sharma, *Large-scale production of BCC solid solution hydrogen storage alloy*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024.
13. Chuang, Y., S. Ju, and C. Lin. *Novel palladium nanorod electrode ensemble for electrochemical evaluation of hydrogen adsorption*. in *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. 2011. IEEE.
14. Klebanoff, L. and J. Keller, *Final report for the DOE metal hydride center of excellence*. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, Report No. SAND2012-0786, 2012.
15. Liu, Y., et al., *Nanostructured light metal hydride: Fabrication strategies and hydrogen storage performance*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023. **184**.
16. Tarasov, B., et al., *Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. **46**.
17. Adelhelm, P. and P.E. de Jongh, *The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides*. *J. Mater. Chem.*, 2011. **21**(8): p. 2417-2427.
18. Zuttel, A., *Hydrogen storage methods*. *Naturwissenschaften*, 2004. **91**(4): p. 157-72.
19. Tousignant, M. and J. Huot, *Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi₅*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. **595**: p. 22-27.
20. Weidenthaler, C., *In Situ Analytical Methods for the Characterization of Mechanochemical Reactions*. *Crystals*, 2022. **12**(3).

21. Dupim, I.S., et al., *Effect of cold rolling on the hydrogen absorption and desorption kinetics of Zircaloy-4*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **155**: p. 241-245.
22. Huot, J. and M. Tournant, *Effect of Cold Rolling on Metal Hydrides*. Materials Transactions, 2019. **60**(8): p. 1571-1576.
23. George, E.P., D. Raabe, and R.O. Ritchie, *High-entropy alloys*. Nature reviews materials, 2019. **4**(8): p. 515-534.
24. Jin, T., et al., *Accelerated crystal structure prediction of multi-elements random alloy using expandable features*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 5194.
25. Yan, Y., et al., *A low-cost CC alloy prepared from a FeV80 alloy with a high hydrogen storage capacity*. Journal of Power Sources, 2007. **164**(2): p. 799-802.
26. Okada, M., et al., *Ti-V-Cr CC alloys with high protium content*. Journal of alloys and compounds, 2002. **330**: p. 511-516.
27. Kong, L., et al., *A review on CC-structured high-entropy alloys for hydrogen storage*. Frontiers in Materials, 2023. **10**: p. 1135864.
28. Edalati, K., et al., *Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(21): p. 8917-8924.
29. de Lima Andreani, G.F., et al., *Hydrogen storage properties of 2 Mg-Fe mixtures processed by hot extrusion: Effect of ram speeds*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(36): p. 20203-20212.
30. Fecht, H., et al., *Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling*. Metallurgical Transactions A, 1990. **21**: p. 2333-2337.
31. Lv, P., et al., *Influence of Ball Milling, Cold Rolling and Doping (Zr + 2Cr) on Microstructure, First Hydrogenation Properties and Anti-poisoning Ability of TiFe Alloy*. Metals and Materials International, 2019. **27**(5): p. 1346-1357.
32. Prasad Yadav, T., R. Manohar Yadav, and D. Pratap Singh, *Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites*. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**(3): p. 22-48.
33. Mohammed, A. and A. Abdullah. *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018.
34. Bunaciu, A.A., E.G. Udristioiu, and H.Y. Aboul-Enein, *X-ray diffraction: instrumentation and applications*. Crit Rev Anal Chem, 2015. **45**(4): p. 289-99.
35. Britannica, T., *Editors of encyclopaedia*. Argon. Encyclopedia Britannica, 2020.
36. Poppe, L.J., et al., *A laboratory manual for X-ray powder diffraction*. US Geological Survey open-file report, 2001. **1**(041): p. 1-88.
37. Dinnebier, R.E., A. Leineweber, and J.S.O. Evans. *Rietveld Refinement*. 2019, Berlin, Boston: De Gruyter.
38. Boule, A., *DxTools: processing large data files recorded with the Bruker D8 diffractometer*. Journal of Applied Crystallography, 2017. **50**(3): p. 967-974.
39. Bellemare, J., *Fragilisation par hydrogène de l'acier 4340 électroplaque: Tests non destructifs électromagnétiques et analyses avancées de mesures de spectroscopie à désorption thermique*. 2019, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
40. Checchetto, R., G. Trettel, and A. Miotello, *Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids*. Measurement Science and Technology, 2003. **15**(1): p. 127.
41. Sleiman, S., *Study the microstructure and hydrogenation properties of Ti1V0. 9Cr1. 1 alloy with addition of Zr*. 2018, Université du Québec à Trois-Rivières.

42. El-Eskandarany, M.S., et al., *Hydrogen Storage Behavior and Performance of Multiple Cold-Rolled MgH₂/Nb₂O₅ Nanocomposite Powders*. *Processes*, 2022. **10**(5).
43. Liu, F., P.K. Liaw, and Y. Zhang, *Recent Progress with CC-Structured High-Entropy Alloys*. *Metals*, 2022. **12**(3): p. 501.
44. Niu, L., et al., *Effect of Aluminium Content on Microstructure and Mechanical Properties of Al_xCoFe_{1-9Ni₂} High Entropy Alloys*. *Materials transactions*, 2021. **62**(12): p. 1681-1687.
45. CORDIS, « Des hydrures métalliques de stockage et la compression d'hydrogène [archive] », sur cordis.europa.eu, 19 septembre 2016 (consulté le 25 avril 2021)