

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
CATHERINE GOSSELIN

EFFETS DU ZIRCONIUM, DU NICKEL ET DE LEURS ALLIAGES SUR
LES PROPRIÉTÉS D'HYDROGÉNATION DE L'ALLIAGE TITANE-FER

NOVEMBRE 2015

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

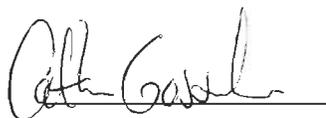
Avertissement

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

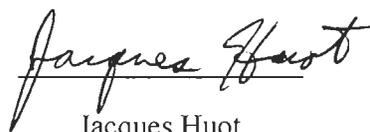
Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son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

Résumé

Ce travail de recherche a été effectué sous la supervision du Professeur Jacques Huot dans les laboratoires de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène à l'Université du Québec à Trois-Rivières. L'objectif était d'optimiser le processus d'activation de l'alliage Titane-Fer (TiFe) pour l'absorption d'hydrogène. Nous avons découvert qu'ajouter une faible quantité de zirconium, de nickel ou de Zr_7Ni_{10} dans le TiFe réduit grandement le temps d'incubation. Deux méthodes de synthèse ont été expérimentées : la co-fusion (où le TiFe était fusionné dans un premier temps et, après ajout de dopant, le tout était re-fusionné) et la fusion unique (où tous les composants étaient fusionnés dans une seule opération). La capacité d'absorption d'hydrogène a été quantifiée avec un appareil de titration d'hydrogène. La morphologie a été étudiée avec un microscope électronique à balayage. La structure cristalline des échantillons a été obtenue avec un diffractomètre de rayons X. Nous avons remarqué une différence quant à l'activation des échantillons de co-fusion et de fusion unique et nous pensons que ces différences sont une conséquence directe de leur microstructure. Dans l'optique de l'industrialisation du procédé, nous avons exposé nos échantillons à l'air et ceux-ci avaient la même capacité que ceux préparés sous atmosphère d'argon, en dépit d'un temps d'incubation plus long. Ce temps d'incubation est dû à la présence d'oxyde à la surface des échantillons. Nous pensons donc que nos travaux permettront une industrialisation plus facile et moins coûteuse de l'alliage TiFe puisque l'activation de celui-ci, sans l'ajout de dopant, requiert un traitement thermique sous une pression d'hydrogène pendant plusieurs jours.



Catherine Gosselin



Jacques Huot

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de maîtrise, le professeur Jacques Huot (Institut de Recherche sur l'Hydrogène, UQTR), pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec lui.

Je remercie également tous les professionnels et techniciens pour leur contribution pratique et amicale à mon mémoire. Un merci tout particulier à Agnès Lejeune (CRML, UQTR) et Marie-Ève (IRH, UQTR)

Un merci tout spécial à Julien pour les nombreux conseils et les pauses mentales.

Merci aux collègues Pragma, Thomas, Raphaël et Ann-Marie avec qui j'ai beaucoup appris.

Merci à Charlotte pour le soutien informatique.

Merci à Rupert pour ses bulles et ses rayons de soleil.

Merci à Kate pour la folie et son écoute inconditionnelle.

Mention spéciale à mon tendre époux et mon acolyte de toujours, celui qui m'a fourni en caféine. Sans oublier son dévouement à toutes les autres tâches connexes.

En mémoire d'Arsène...

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des symboles	ix
SECTION 1	1
Introduction	2
1 Chapitre 1- Pourquoi l'hydrogène ?	4
1.1 L'hydrogène vecteur énergétique	4
1.1.1 Le stockage de l'hydrogène	5
1.1.2 Les hydrures.....	7
1.1.3 Processus d'activation	10
1.1.4 Thermodynamique	12
1.2 L'alliageTiFe	15
2 Chapitre 2- Méthodes expérimentales	18
2.1 Synthèse, fusion des matériaux	18
2.2 Caractérisation des matériaux	21
2.2.1 Sorption d'hydrogène	21
2.2.2 Diffraction de rayons X.....	24
2.2.3 Microscopie électronique	26
3 Chapitre 3- Effet du zirconium, du nickel et de leurs alliages sur les propriétés d'hydrogénation de l'alliage fer-titane	28
3.1 Introduction et contexte	28
3.2 Résultats et Discussions Zr_7Ni_{10}	29
3.2.1 Activation du $TiFe+x\%pds Zr_7Ni_{10}$ ($x=2,4$).....	29
3.2.2 Structure cristalline du $TiFe+x\%pds Zr_7Ni_{10}$ ($x=0,4$).....	31
3.2.3 Stockage d'hydrogène des différents types de fusion	32
3.2.4 Conclusion	33
3.3 Résultats et Discussions nickel	34

3.3.1	Activation du TiFe+4%pds Ni.....	34
3.3.2	Stockage d'hydrogène du TiFe+4%pds Ni.....	35
3.3.3	PCI à différentes températures et diagramme de van't Hoff ...	36
3.3.4	Conclusion	37
3.4	Résultats et Discussions zirconium	38
3.4.1	Microscopie électronique à balayage et cartographie par EDX	38
3.4.2	Activation du TiFe+4%pds Zr	42
3.4.3	Effet de l'exposition à l'air	44
3.4.4	Structure cristalline.....	46
3.4.5	PCI à différentes températures et diagramme de van't Hoff ...	47
3.4.6	Conclusion	48
	Conclusion et perspectives	50
	SECTION 2	52
	Article	53
	REFERENCES	66

Liste des figures

Figure 1.1 : La masse et le volume de systèmes pouvant être utilisés dans l'industrie automobile pour une autonomie de 500 km	4
Figure 1.2 : Régimes d'opération typique pour les différents types de stockage d'hydrogène	5
Figure 1.3 : Mécanisme d'absorption d'hydrogène, réaction d'une molécule de H_2 avec un hydrure métallique	11
Figure 1.4 : Représentation schématique des courbes d'énergie potentielles de l'hydrogène moléculaire et atomique approchant la surface d'un hydrure	12
Figure 1.5 : Représentation schématique d'un PCI et des trois différentes régions d'absorption.....	13
Figure 1.6 : Schématisation d'un diagramme de PCI idéal avec le van't Hoff correspondant. Les atomes gris représentent l'hydrure et les atomes rouges l'hydrogène.....	13
Figure 1.7 : Diagrammes de van't Hoff pour certains hydrures.....	14
Figure 1.8 : Représentation graphique de l'hystérèse	15
Figure 1.9 Schématisation de l'alliage TiFe (schéma de gauche) et du $TiFeH_2$ (schéma de droite) , le Ti est en bleu, le Fe brun et les atomes d'hydrogène en rose	16
Figure 2.1 : Four à arc et soudeuse	19
Figure 2.2 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti	20
Figure 2.3 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti	20
Figure 2.4 : Interface du logiciel contrôlant l'appareil de titration d'hydrogène	22
Figure 2.5 : Schéma représentant le faisceau incident et réfracté d'un cristal bombardé de rayons X.....	25
Figure 2.6 : Diffractomètre D8 Focus de Bruker	26
Figure 2.7 : Signaux d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon	27
Figure 3.1 : Courbe d'activation des alliages $TiFe+x$ %pds Zr_7Ni_{10} ($x=2,4$) fusion unique à 25°C et à 4500 kPa.....	30
Figure 3.2 : Patrons de diffraction de rayons X de l'alliage TiFe et de l'alliage $TiFe+4$ %pds Zr_7Ni_{10}	31
Figure 3.3 : Courbe d'activation des alliages $TiFe+4$ %pds Zr_7Ni_{10} fusion unique (Argon) fusion unique (Air), co-fusion (Argon) et TiFe à 25°C et à 4500 kPa.....	32
Figure 3.4 : Courbes PCI pour les alliages $TiFe+4$ %pds Zr_7Ni_{10} fusion unique (Argon) et co-fusion (Argon) à 25°C et à des pressions allant de 10 à 3500 kPa.....	33

Figure 3.5 : Courbes d'activation des alliages TiFe+ 4% pds Ni fusion unique (Argon), co-fusion (Argon) et co-fusion (Air) à 25°C et à 4500 kPa	34
Figure 3.6 : Activation et première désorption TiFe+ 4 %pds Ni co-fusion (Argon) à 25°C et à 4500 kPa pour l'absorption et à 100 kPa pour la désorption	35
Figure 3.7 : Courbes PCI pour des températures de 25 °C, 40°C, 60°C et 100°C de l'alliage TiFe+4%pds Ni obtenu par co-fusion	36
Figure 3.8 : Diagramme de van't Hoff de $\ln(P_{\text{équilibre}})$ vs $1000/T$ (T étant exprimé en Kelvin) la courbe en rouge est l'ajustage	37
Figure 3.9 : Microscopie électronique à balayage et cartographie EDX pour l'alliage TiFe.....	38
Figure 3.10 : Micrographie d'électrons secondaires d'échantillons synthétisés par : (a) co-fusion et (b) fusion unique de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr	39
Figure 3.11 : Micrographie d'électrons secondaires et cartographie EDX de l'échantillon synthétisé par co-fusion de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr	40
Figure 3.12 : Micrographie d'électrons secondaires et cartographie EDX de l'échantillons synthétisés par fusion unique de l'alliage TiFe + 4 % pds Zr .	41
Figure 3.13 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + x %pds Zr (x=0,2,4) fusion unique (Argon) à 25°C et à 4500 kPa	43
Figure 3.14 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + x %pds Zr (x=2,4) co-fusion (Argon) à 25°C et à 4500 kPa.....	44
Figure 3.15 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr synthétisés par co-fusion (Argon et Air) à 25°C et à 4500 kPa	45
Figure 3.16 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr synthétisés par fusion unique (Argon et Air) à 25°C et à 4500 kPa.....	45
Figure 3.17 : Patrons de diffraction de rayons X de l'alliage TiFe et de l'alliage TiFe + 4 % pds Zr.....	46
Figure 3.18 : Courbes PCI pour des températures de 25 °C, 40°C, 60°C et 80°C de l'alliage TiFe+4%pds Zr obtenu par fusion unique	47
Figure 3.19 : Diagramme de van't Hoff de $\ln(P_{\text{équilibre}})$ vs $1000/T$ (T étant exprimé en Kelvin) la courbe en rouge est l'ajustage	48

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Hydrures binaires et l'électronégativité d'Allred-Rochow	8
Tableau 1.2 : Différents types d'alliages, leurs hydrures et leurs structures	9
Tableau 2.1 : Matériaux utilisés lors des fusions, leur pureté, leur description ainsi que le manufacturier	18
Tableau 2.2 : Explication des types de fusions pour le dopage du TiFe	21
Tableau 3.1 : Abondance atomique tel que mesurée par EDX des alliages TiFe + 4 % pds Zr synthétisés par fusion unique et par co-fusion. L'incertitude de chaque mesure est entre parenthèses.....	39
Tableau 3.2 : Abondance atomique aux points spécifiques, tel que mesurée par EDX, de l'alliage TiFe + 4 % pds Zr synthétisé par co-fusion. L'incertitude de chaque mesure est entre parenthèses.....	40
Tableau 3.3 : Abondance atomique aux points spécifiques, tel que mesurée par EDX, de l'alliage TiFe + 4 % pds Zr synthétisé par fusion unique. L'incertitude de chaque mesure est entre parenthèses	42

Liste des symboles

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

- L** litre, Unité du SI de volume ($10^{-3}m^3$)
- MJ/kg** pouvoir calorifique d'une matière combustible (enthalpie/masse)
- MOF** *Metal organic framework* (français : complexes organo-métalliques)
- mol** mole, Unité du SI (6.022×10^{23} atomes) de quantité de matière
- MPa** mégapascal (10^6Pa)
- Ni** nickel, élément #28, masse atomique 58.693g/mol
- Pa** pascal, Unité du SI de contrainte et de pression (unités : $N/m^2 = kg/m \cdot s^2$)
- PCI** *Pressure-composition isotherm* (français : isotherme de pression composition)
- PDF** *Powder diffraction file* (fichier de diffraction de poudre) XRD
- u.a** Unité arbitraire (anglais : *arbitrary unit(a.u)*)
- Ti** titane élément #22, masse atomique 47.867g/mol
- TMs** *Transition Metal systems* (français : métaux de transition)
- XRD** *X-ray diffraction* (français : diffractométrie de rayons X → DRX)
- Zr** zirconium, élément #40, masse atomique 91.224g/mol
- % pds** Pourcentage massique

SECTION 1

INTRODUCTION

Pour le développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique, il est essentiel de disposer de moyens sûrs, efficaces et peu coûteux afin de le stocker. La forme de stockage dans un hydrure métallique est intéressante puisque la capacité de stockage volumique est supérieure au stockage sous pression ou même liquide, bien que la capacité gravimétrique soit relativement faible. Les hydrures métalliques sont donc considérés pour des applications stationnaires, mobiles et portables où le volume de l'unité de stockage est un facteur.

En dépit de sa capacité de stockage d'hydrogène faible, l'alliage TiFe est utilisé dans certaines applications commerciales car l'absorption et la désorption d'hydrogène peuvent se faire à température ambiante. De plus, cet alliage est relativement peu coûteux. Par exemple, un alliage à base de TiFe est utilisé pour le stockage de l'hydrogène dans les sous-marins à piles à combustible utilisés par la marine allemande. Cependant, pour une utilisation plus large de cet hydrure, certaines difficultés doivent être résolues. Un problème majeur est que la première hydrogénation (communément appelée activation) du TiFe est généralement longue et coûteuse. Habituellement, cette première hydrogénation se fait en soumettant l'alliage à une pression élevée d'hydrogène à haute température et par la suite, en réduisant la température et la pression. Après plusieurs cycles, l'alliage peut absorber l'hydrogène de façon optimale. Cependant, ce processus est trop long et coûteux pour de nombreuses applications.

L'objectif de ce projet de recherche était d'éliminer le processus d'activation tout en ayant un matériau peu coûteux pour l'industrie. Nous avons synthétisé le TiFe avec des dopants à un pourcentage de 4% poids de Zr_7Ni_{10} , de Ni et de Zr. Nous avons également tenté d'activer des échantillons produits par co-fusion et par fusion unique. Finalement, nous avons réussi à activer certains échantillons ayant été exposés à l'air.

Lors des fusions des différents alliages, nous formons une structure biphasée où la phase secondaire a une composition très différente de la matrice. Nous

avons sondé la microstructure des différents échantillons afin de connaître précisément la nature chimique et cristalline présente.

Afin de connaître le dopant optimum à utiliser avec le TiFe, nous avons soumis les échantillons à diverses mesures de caractérisation. Nous avons étudié la structure cristalline à l'aide de la diffraction de rayons X, les capacités d'absorption d'hydrogène et leur thermodynamique grâce à l'appareil de titration d'hydrogène de type Sievert et la morphologie de ceux-ci avec la microscopie électronique.

Ce mémoire est divisé en deux sections. La première section est constituée de trois chapitres. Le chapitre 1 relate les différents concepts quant à l'absorption d'hydrogène ainsi qu'une revue de littérature de l'alliage TiFe. Le chapitre 2 présente les techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux. Le chapitre 3 expose les résultats quant à l'activation de l'alliage TiFe avec les dopants Zr, Ni ou Zr_7Ni_{10} . La seconde section de ce mémoire est constituée d'un résumé de l'article et de l'article soumis pour publication dans la revue « *Materials* ».

Pourquoi l'hydrogène ?

1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est une façon de palier aux combustibles fossiles qui sont polluants et non-renouvelables. Ainsi, des organismes tel que le DOE « *Department of Energy* » aux États-Unis mettent en place des objectifs à atteindre pour que l'hydrogène puisse être utilisé par l'industrie[1].

L'utilisation de l'hydrogène, du point de vue énergétique, est avantageuse. La capacité de stockage d'énergie chimique par unité de masse est de 142 MJ/kg comparativement à 47 MJ/kg pour les hydrocarbures. Le problème de l'hydrogène est qu'à pression atmosphérique, celui-ci à une très faible densité, 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 11 m³[2, 3].



Figure 1.1 : La masse et le volume de systèmes pouvant être utilisés dans l'industrie automobile pour une autonomie de 500km[4].

La Figure 1.1 fait un comparatif entre certains systèmes pour une autonomie automobile de 500 km. Le moteur à combustion au diesel a un réservoir de 46 L pour une masse du système de 43 kg. D'un autre côté les batteries lithium-ion occupent un volume de 670 L pour une masse du système de 830 kg. Quant à l'hydrogène, pour un volume occupé de 260 L, la masse du système est de 125 kg. L'hydrogène contenu dans ce réservoir doit y être à une pression de 70 MPa.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour diminuer le volume et la pression auxquels on stocke l'hydrogène afin d'obtenir des dispositifs qui seraient utilisables pour l'industrie.

1.1.1 Le stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène peut se faire de différentes façons. Cette section permettra de faire un survol des techniques de stockage existantes. Tel qu'illustré à la Figure 1.2, plusieurs alternatives existent quant au stockage de l'hydrogène. D'un point de vue pratique, certaines peuvent être éliminées comme par exemple l'eau sous forme liquide. L'eau contient beaucoup d'hydrogène 11% poids mais on ne peut extraire l'hydrogène qu'à une température élevée ($\gg 1000^\circ\text{C}$). Le DOE a mis en place certains critères afin que le stockage de l'hydrogène puisse être rentable du point de vue de l'utilisation mobile : les densités gravimétriques et volumiques et la réversibilité des charges et décharges. Seulement cinq techniques rencontrent ces critères : la compression, la liquéfaction, la physisorption, les hydrures métalliques et les hydrures complexes. Dans les paragraphes qui suivent, nous élaborerons les grandes lignes de ces différentes techniques[5].

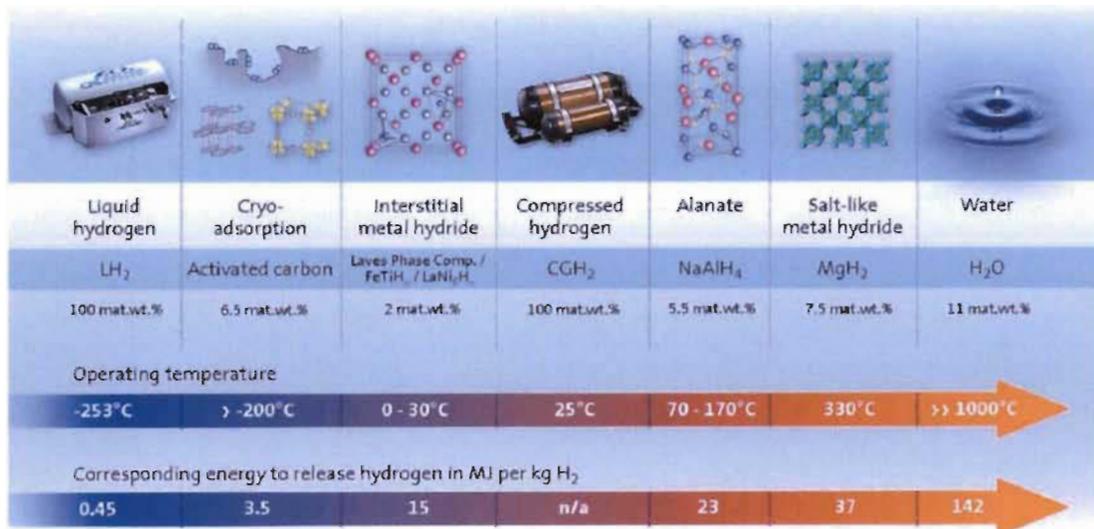


Figure 1.2 : Régimes d'opération typique pour les différents types de stockage d'hydrogène[6].

Compression

De façon générale, l'hydrogène est produit et stocké sous forme gazeuse à haute pression. Ce type de stockage requiert des réservoirs résistants à de fortes pressions (plus de 20 MPa). L'épaisseur de la paroi du réservoir et les considérations sécuritaires doivent être pris en compte lors de l'utilisation de ce type de stockage[3]. L'hydrogène sous pression aura une température d'opération de 25°C. Le problème de l'hydrogène sous pression est le coût et le volume du réservoir qui sont importants, ces deux éléments doivent donc être pris en compte pour les applications mobiles.

Liquéfaction

Il est possible de stocker l'hydrogène dans des contenants cryogéniques à de très basses températures (~20K). Cette très faible température le rend volatil lorsque utilisé, même avec des techniques efficaces d'isolation du système [7].

Physisorption

La physisorption est intéressante puisque le gaz est disponible de façon réversible ; l'hydrogène stockée y demeure sous forme moléculaire. L'adsorption est rendue possible grâce aux forces de van der Waals qui permettent à un fluide d'adhérer à la surface d'un solide. Les mécanismes d'adsorption sont tributaires de la géométrie de l'adsorbant et de la température d'adsorption. Il existe plusieurs matériaux de stockage tel que les charbons actifs, les nanotubes de carbone et les MOF. Ceux-ci ont des capacités de stockage intéressantes (6.5% pds) mais ont des températures d'opération avoisinant les 77 K[8].

Hydrures

Les hydrures métalliques et les hydrures complexes sont également intéressants pour le stockage de l'hydrogène et nous les décrirons plus en détails dans la section suivante.

1.1.2 Les hydrures

Dans le cas des hydrures métalliques interstitiels, l'hydrogène ira se loger dans les sites interstitiels avec pour conséquence une expansion de la maille élémentaire.

Les hydrures ioniques

Les hydrures ioniques sont ceux dont le lien M-H possède un caractère ionique. L'atome d'hydrogène est lié à un métal extrêmement électropositif, le plus fréquemment un métal de type alcalin. Les hydrures ioniques existent souvent sous forme de matériau binaire, ce qui signifie qu'il y a seulement deux éléments : l'hydrogène et le métal[1, 9]. Ils sont également caractérisés par une grande conductivité sous ou au point de fusion.

Les hydrures covalents

Dans ce type de liaison, le lien hydrure sera un lien covalent du même type que celui du proton dans les acides faibles. Cette catégorie regroupe tant les hydrures qui existent sous forme de molécule discrète que les polymères ou les oligomères ainsi que l'hydrogène chimisorbé à la surface des matériaux. Dans ces matériaux, l'hydrogène peut être libéré grâce à un traitement thermique ou par hydrolyse (décomposition d'un corps grâce à l'action de l'eau)[3].

Les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques sont des matériaux importants pour le stockage d'énergie. Une classification générale des hydrures a été faite : 1) les hydrures métalliques classiques, 2) les hydrures chimiques et 3) les hydrures complexes

de métaux légers[10]. Le Tableau 1.1 est une représentation graphique du tableau périodique et des différents hydrures.

Les hydrures chimiques tel que l’ammoniaque (NH₃) ou encore le méthanol (CH₃OH) sont le plus souvent utilisés comme source d’hydrogène. Ces composés sont connus pour avoir de grandes densités de stockage mais ils sont non-réversibles, ce qui signifie qu’une méthode de régénération doit être mise au point[11]. De plus, ces types d’hydrures ne font pas partie de notre domaine de recherche et ne seront pas traités dans ce mémoire.

Les hydrures complexes de métaux légers (Li, Mg, B et Al) requièrent des températures élevées (100-300°C) mais certains sont connus pour leur réversibilité quant à l’absorption et la désorption d’hydrogène. La capacité de stockage est grande pour ce genre d’hydrure. À titre d’exemple, le Mg₂FeH₆ a une capacité de 150 g/L, ce qui est le double de celle de l’hydrogène liquide. Dans la perspective de rencontrer les cibles établies par le DOE, les recherches se font davantage dans le domaine des hydrures complexes[3].

Tableau 1.1: Hydrures binaires et l’électronégativité d’Allred-Rochow[12]

Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983

1	2											13	14	15	16	17	18
H 2.20																	He
LiH 0.97	BeH ₂ 1.47											BH ₃ 2.01	CH ₄ 2.50	NH ₃ 3.07	H ₂ O 3.50	HF 4.10	Ne
NaH 1.01	MgH ₂ 1.23											AlH ₃ 1.47	SiH ₄ 1.74	PH ₃ 2.06	H ₂ S 2.44	HCl 2.83	Ar
KH 0.91	CaH ₂ 1.04	ScH ₂ 1.20	TiH ₂ 1.32	VH ₂ 1.48	CrH ₂ (CrH ₃) 1.38	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	NiH ₂ 1.78	CuH 1.75	ZnH ₂ 1.96	(GaH ₃) 1.42	GeH ₄ 2.02	AsH ₃ 2.20	H ₂ Se 2.46	HBr 2.74	Kr
RbH 0.89	SrH ₂ 0.99	YH ₂ YH ₃ 1.11	ZrH ₂ 1.22	(NbH ₂) 1.33	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	PdH ₂ 1.38	Ag 1.42	(CdH ₂) 1.46	(InH ₃) 1.48	SnH ₄ 1.72	SbH ₃ 1.82	H ₂ Tc 2.01	HI 2.21	Xe
CsH 0.79	BaH ₂ 0.91	LaH ₂ LaH ₃ 1.09	HfH ₂ 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	(AuH ₃) 1.42	(HgH ₂) 1.44	(TlH ₃) 1.34	PbH ₄ 1.55	BiH ₃ 1.67	H ₂ Po 1.76	HAt 1.90	Rn
Fr	Ra	AcH ₃ 1.36															
		CaH ₂	Pm ₂	NdH ₂	Pm	SmH ₂	EuH ₂	GdH ₂	TbH ₂	DyH ₂	HolH ₂	ErH ₂	YmH ₂	(YbH ₂)	LuH ₂		
		1.06	1.07	1.07		1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07		
		ThH ₂	PaH ₂	UH ₂	NpH ₂	PuH ₂	AmH ₂	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		1.11	1.14	1.23	1.22	1.22	1.2										

Les hydrures intermétalliques

Afin d'optimiser les performances réversibles de ces composés, il a été trouvé que le fait de combiner des éléments formant des hydrures forts (A) avec des éléments formant des hydrures faibles (B) permettait d'avoir des affinités thermodynamiques intermédiaires intéressantes. Les familles d'hydrures les plus communes sont les AB_5 , AB_2 et AB [13]. Le Tableau 1.2 présente les différents types d'hydrures et les structures de ceux-ci.

Tableau 1.2 : Différents types d'alliages, leurs hydrures et leurs structures[3].

Composés	Alliages	Hydrures	Structures
AB_5	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	Hexagonal
AB_2	ZrV_2 , $ZrMn_2$, $TiMn_2$	$ZrV_2H_{5.5}$	Phase de Laves, hexagonal ou cubique
AB	$TiFe$, $ZrNi$	$TiFeH_2$	Cubique

Les hydrures de types AB_5 ont une structure hexagonale, le A sera généralement un lanthanide (La-Lu) (numéros atomiques de 57-71) ou encore le calcium (Ca), l'yttrium (Y) ou le zirconium (Zr), tandis que le B sera un élément de nickel (Ni) ou encore un des nombreux éléments de substitution tel que : cobalt (Co), aluminium (Al), manganèse (Mn), fer (Fe), cuivre (Cu), étain (Sn), silice (Si), titane (Ti), etc. Leur principale caractéristique est que la première hydrogénation (activation) est relativement facile et ne nécessite pas de traitement thermique et seulement une pression de quelques bars d'hydrogène. Cependant, leur faible capacité de stockage (1,3 % pds) en fait des hydrures peu appropriés pour des applications mobiles[14].

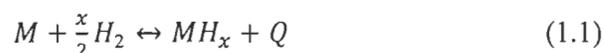
Les hydrures de types AB_2 représentent un grand groupe (plus de 500 composés). Les éléments A proviennent généralement du groupe IVA (titane (Ti), zirconium (Zr), hafnium (Hf)), un lanthanide (La-Lu) (numéros atomiques 57-71) ou encore le thorium (Th). Les éléments B peuvent provenir des métaux de transition ou non avec une prédominance des éléments 23 à 26,

soit le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn) ou le fer (Fe). Les composés AB_2 sont généralement sous trois types de cristal en phase de Laves soit : de structure hexagonale ou encore cubique. Les structures hexagonales auront la configuration C14 (type $MgZn_2$) et C36 (type $MgNi_2$), tandis que les structures cubiques auront la configuration C15 (type $MgCu_2$). Les composés de type AB_2 sont généralement plus difficiles à activer que les composés du groupe AB_5 , mais, en présence de Zr ou de Mn, ils peuvent s'activer sans traitement thermique. Le grand désavantage de ces types d'alliages est qu'ils sont sensibles aux contaminants et aux impuretés[13].

Les hydrures de type AB sont étudiés depuis longtemps, Reilly en 1970 démontrait le potentiel industriel de l'alliage TiFe [15]. Les hydrures de type AB ont principalement des structures du type cubique à corps centré. Leur activation tend à être longue et difficile puisque souvent la couche d'oxyde sur le matériau doit être brisée. Les auteurs leur confèrent de bonnes propriétés thermodynamiques avec une bonne capacité d'absorption et un coût faible de fabrication. Cependant, leur activation difficile, leur sensibilité aux impuretés ainsi que l'instabilité des plateaux d'absorption rendent l'industrialisation de ceux-ci difficile[13].

1.1.3 Processus d'activation

L'activation des hydrures métalliques se définit comme étant la première hydrogénation des composés. Lorsque l'hydrure métallique est utilisé, dans un premier temps, il doit être activé et cette activation est tributaire de la préparation de la surface de celui-ci. Une surface est dite propice lorsque peu de contaminants sont présents. Lorsque l'échantillon est soumis à une grande pression d'hydrogène, la fragilité de celui-ci permet la décrépitation, laissant une poudre fine dont les surfaces fraîches sont propices à la dissociation de la molécule de H_2 et subséquemment à l'absorption de l'hydrogène atomique [2]. L'équation (1.1) est la représentation symbolique de cette hydruration.



Plusieurs alliages et métaux (M) réagissent avec l'hydrogène ($\frac{x}{2}H_2$) pour former des hydrures métalliques (MH_x) et un dégagement thermique (Q) aussi appelé chaleur de réaction [16, 17].

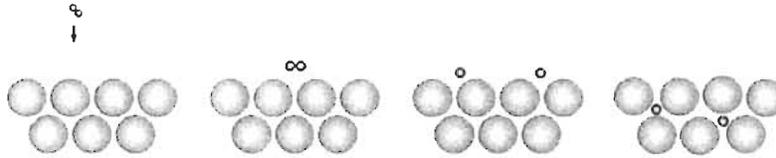


Figure 1.3 : Mécanisme d'absorption d'hydrogène, réaction d'une molécule de H_2 avec un hydrure métallique[16].

L'interaction gaz-solide à la base du mécanisme d'absorption consiste en trois étapes : l'adsorption, la dissolution et la diffusion, celle-ci est schématisée à la Figure 1.3 et sera expliquée dans le texte qui suit.

Adsorption d'hydrogène sur la surface

En présence d'une surface métallique, l'hydrogène subira une force attractive (force de Van der Waals) conduisant à un état physisorbé. L'énergie de cette physisorption est de l'ordre d'environ 6kJ/mole d' H_2 .

Dissolution de l'hydrogène dans le métal sous forme H

Lors de cette étape, l'hydrogène doit franchir une barrière d'énergie afin d'achever la dissociation et la liaison avec le métal. La réaction de liaison avec le métal sera appelée la chimisorption et l'énergie typique sera de l'ordre de 20-150 kJ/mole d' H_2 . Cette réaction est souvent lente.

Diffusion dans le métal

Après l'étape de dissociation à la surface du métal, l'hydrogène doit diffuser dans la matrice afin d'obtenir une solution solide de M-H. Cette diffusion peut se faire par l'intermédiaire des sites vacants (lacunes), des défauts cristallins (joints de grains, dislocations, interfaces) ou encore en s'introduisant dans des sites interstitiels. Pour qu'il y ait diffusion, les atomes d' H_2 doivent avoir une énergie suffisante pour franchir le seuil de l'énergie potentielle requise pour se

déplacer d'un site à l'autre. En général, la dissolution des atomes d'hydrogène augmentera le volume du réseau cristallin de 2 à 3 Å³ par atome d'hydrogène. La diffusion obéira à la loi de Fick. Cette loi est basée sur l'hypothèse que le taux de transfert de substance par unité d'aire d'une section prédéterminée est proportionnel au gradient de concentration mesuré de façon perpendiculaire à la surface. La Figure 1.4 représente l'énergie nécessaire pour les trois étapes du mécanisme d'absorption.

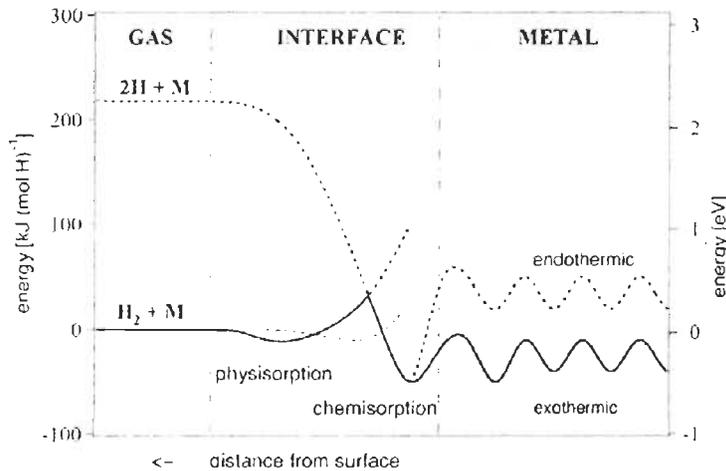


Figure 1.4 : Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle de l'hydrogène moléculaire et atomique approchant la surface d'un hydrure[16].

1.1.4 Thermodynamique

Une représentation idéale de l'isotherme de pression composition (PCI) est présentée à la Figure 1.5. Cette figure met en évidence les trois différentes régions de l'absorption. La première région représente la phase α (solution solide) qui est la dissolution d'hydrogène à faible concentration dans la maille (ratio H/M < 0,1). Dans cette portion de l'isotherme, l'hydrogène est distribué de façon aléatoire et la maille aura une augmentation de volume correspondant à 2 à 3 Å³ par atome d'hydrogène absorbé.

Lorsque la concentration d'hydrogène devient plus importante (ratio H/M > 0,1), il y a une interaction forte due à l'expansion de la maille. La germination et la nucléation de la phase hydrure (β) commence. La transition

entre la phase α et la phase β représente la seconde phase et elle est caractérisée par un plateau. Ce plateau sera présent jusqu'à la disparition complète de la phase α . Lors de cette étape, la maille aura une augmentation de 20 à 30% de son volume. À plus grande concentration, l'hydrogène formera une seule phase (β) : à ce stade, la concentration d'hydrogène variera peu avec la pression. Seule la phase β constituera la troisième région de l'absorption.

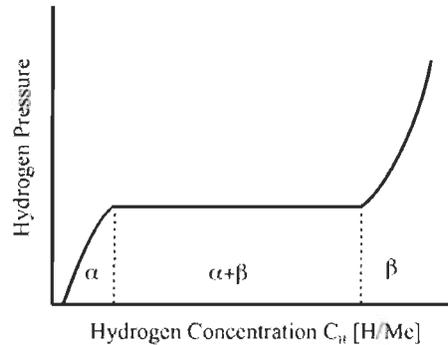


Figure 1.5 : Représentation schématique d'un PCI et des trois différentes régions d'absorption [16].

Une schématisation idéale d'un diagramme d'isotherme de pression composition (PCI) est montrée à la Figure 1.6. Ce type de diagramme est obtenu en mesurant la pression du système à l'équilibre à une température donnée.

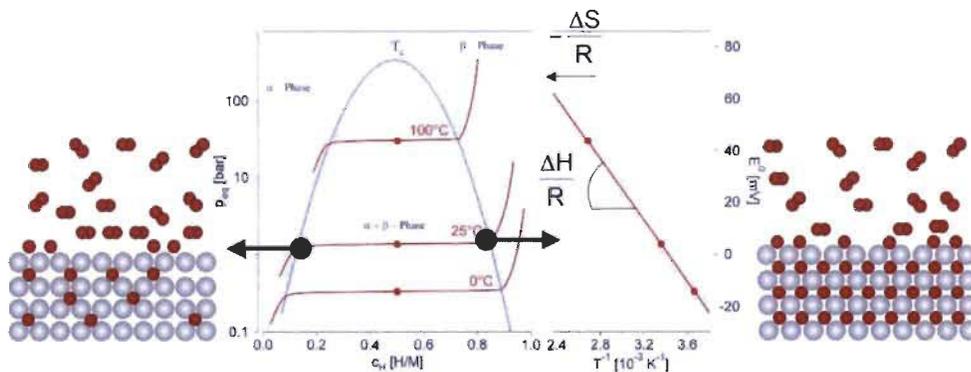


Figure 1.6 : Schématisation d'un diagramme de PCI idéal avec le van't Hoff correspondant. Les atomes gris représentent l'hydruide et les atomes rouges l'hydrogène [4].

Le changement de la pression de plateau avec la température permet de construire le diagramme de van't Hoff. Le $\ln(P_{\text{équilibre}})$ en fonction de $1000/T$

(T en kelvin) sera porté en graphique et permettra de comparer les hydrures quant à leur stabilité. On aura donc l'équation suivante [18] :

$$\ln(p_{\text{équilibre}}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.2)$$

où ΔH et ΔS sont l'enthalpie et l'entropie de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. R est la constante universelle des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Dans la plupart des cas, le changement d'entropie (ΔS) est une conséquence de la perte de l'entropie de l'hydrogène gazeux lorsqu'il s'insère dans la maille du métal. De façon générale, ce terme ne dépend pas de la nature du métal et est considéré comme étant constant. En première approximation, on lui attribuera la valeur de l'entropie standard pour l'hydrogène gazeux soit $130.858 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 298 K. Le terme enthalpie ΔH consiste en la quantité de chaleur absorbée ou libérée durant l'hydrogénation. L'enthalpie est un paramètre qui détermine la stabilité d'un hydrure métallique puisqu'il est relation de la pression de désorption. Le diagramme de van't Hoff permet de mesurer la stabilité thermique des hydrures. La Figure 1.7 permet de voir les diagrammes de van't Hoff de différents hydrures.

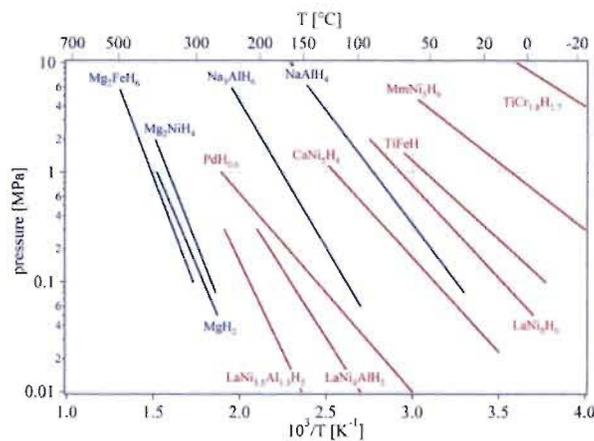


Figure 1.7 : Diagrammes de van't Hoff pour certains hydrures[3].

Un aspect important d'une courbe d'isotherme de pression composition (PCI) est la pente du plateau. Celle-ci est attribuée à la composition hétérogène de

l'échantillon hydruré. Cette composition est souvent caractérisée par des défauts dans la maille ou encore un désordre atomique créant des sites interstitiels. La Figure 1.8 représente un PCI réel. La capacité réversible sera définie par la largeur du plateau. La capacité de stockage peut être exprimée en ratio atomique (H/M) ou en pourcentage poids (% pds).

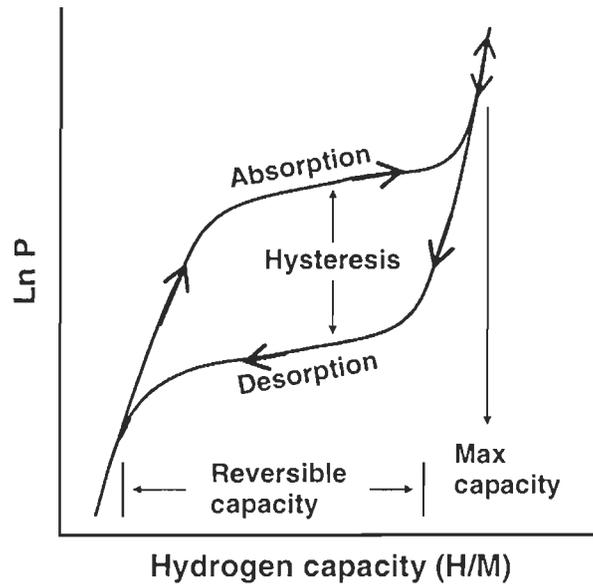


Figure 1.8 : Représentation graphique de l'hystérèse[19].

1.2 L'alliage TiFe

Cette section a pour but de faire une revue de littérature de l'alliage TiFe et d'amener le lecteur à comprendre les choix des dopants qui ont été faits pour ce projet de recherche.

D'un point de vue théorique, la capacité de stockage du TiFe est de 1,87 % poids[20]. L'hydrogène absorbé ira se loger sur les faces de la structure cubique que forme le TiFe tel que montré à la Figure 1.9.

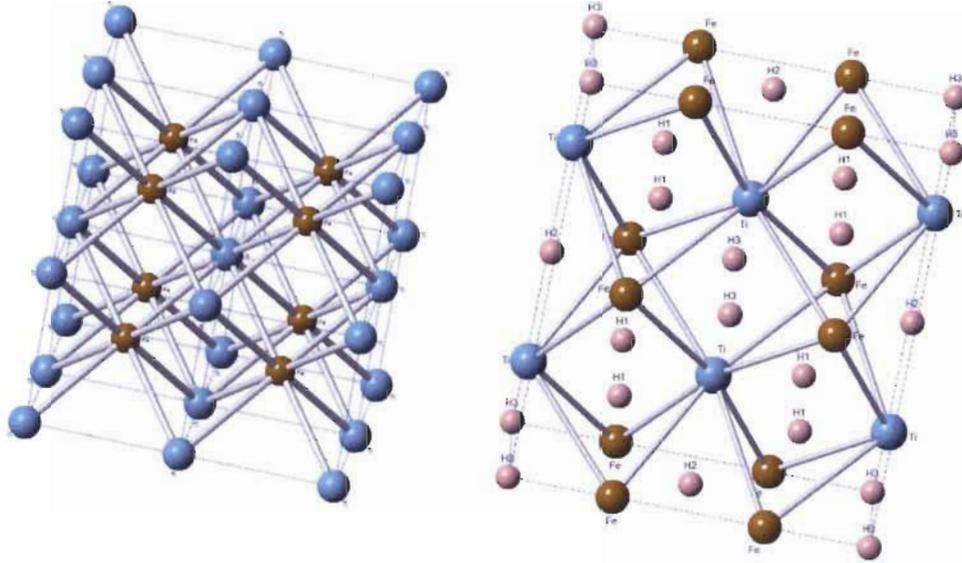


Figure 1.9 : Schématisation de l'alliage TiFe (schéma de gauche) et du TiFeH₂ (schéma de droite), le Ti est en bleu, le Fe en brun et les atomes d'hydrogène en rose.

Les premiers à démontrer que les hydrides de type AB pouvaient avoir une réversibilité intéressante ont été Libowitz en 1958 avec les ZrNi et Reilly et Wiswall en 1973 avec le TiFe [13]. Ces derniers démontrèrent le potentiel pratique du TiFe[21, 22].

L'avantage du TiFe est que les éléments qui le composent sont peu dispendieux. Par contre, l'activation (première hydrogénation) du TiFe peut être longue et énergivore. D'un point de vue pratique il est important de réduire le temps et les conditions d'activation, les chercheurs tentent donc d'éliminer cette étape. Le traitement thermique, souvent utilisé avec cet alliage, est nécessaire principalement pour briser la couche d'oxyde qui se forme à la surface de l'hydride [23-25].

En modifiant la composition de l'alliage, on change les propriétés thermodynamiques de sorption d'hydrogène. C'est la voie qui a été suivie par plusieurs auteurs. Ainsi, un certain nombre d'alliages de type Fe_xTi_yM_{2-x-y} où M est un métal de transition (soit de l'aluminium (Al) ou du magnésium (Mg))

ont été développés. Souvent la capacité du système était diminuée avec ce genre de substitution [26-28].

Dans les années 90, des travaux ont démontré que la nanocristallinité pouvait changer les propriétés de sorption d'hydrogène du TiFe [29]. Récemment, des solutions de palladium ont été utilisées pour améliorer la résistance du TiFe aux contaminants, mais cette méthode est potentiellement trop coûteuse pour des applications pratiques [30, 31].

Le point de départ de cette recherche est une demande de l'industrie qui voulait avoir un alliage de type TiFe pouvant recharger un réservoir de LaNi_5 à température pièce. Cette demande visait une activation rapide et peu coûteuse et une capacité de désorption d'hydrogène de l'ordre de 1,3 % pds [32].

Nous recherchions un composé capable, à température ambiante, de s'activer et de désorber une quantité précise d'hydrogène. Ainsi, certaines recherches ont attiré notre attention, en voici les grandes lignes.

Nagai et al. utilisent le zirconium (Zr) en faisant une substitution partielle sur le fer, le titane ou les deux. Cette substitution a eu pour effet d'améliorer la capacité d'activation (sans traitement thermique) avec un temps d'incubation allant de 10^1 à 10^4 secondes selon la composition choisie. Les échantillons étaient produits par fusion et étaient, par la suite, réduits en poudre à l'aide de broyage mécanique [33].

Bououdina et al. ont utilisé le nickel (Ni) avec l'alliage TiFe, ce dernier étant préparé par induction. Par la suite, 5 % pds de nickel était ajouté à l'alliage et ceux-ci étaient broyés. Les résultats démontrent qu'un broyage de 22 heures permet d'activer l'échantillon sans temps d'incubation. Il est intéressant de noter que même exposé à l'air, les échantillons pouvaient être activés [34].

Dans l'article de Bonifacio-Martinez et al. on y démontre qu'il est possible d'activer le $\text{Ti}_{1,27}\text{Fe} + 11$ % pds Ni en faisant une fusion et un broyage mécanique de 5 heures. Le matériau ainsi synthétisé devait être traité à 100 °C sous vide pour une période de 3 heures. Par la suite, l'absorption a été possible à 100°C et, cela, sous une pression de 8 bars [35].

David et Lototsky ont étudié l'effet de l'oxydation sur l'alliage TiFe quant à ses capacités à absorber l'hydrogène. Les échantillons étaient synthétisés par fusion sous atmosphère d'argon, l'oxygène étant introduit dans l'alliage en remplaçant une partie du Ti par du TiO₂. Un traitement thermique était effectué avant la mise sous pression d'hydrogène de 30 bars à température pièce (20°C). Les échantillons contenant 0,1 % pds d'oxygène atteignaient la moitié de la capacité théorique sans incubation [36].

2 Méthode expérimentale

2.1 Synthèse, fusion des matériaux

Les matériaux utilisés au cours de cette étude sont présentés à la Table 2.1.

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

Élément	Pureté	Description	Manufacturier
Ti	99,95%	Éponges	Alfa Aesar®
Fe	99,99%	Pièces	Alfa Aesar®
Zr	99,5%	Éponges	Alfa Aesar®
Ni	99,95%	Billes	Alfa Aesar®

Tel que discuté dans la section précédente, la synthèse des matériaux doit être, pour un procédé industrialisable, la moins énergivore possible. Un procédé efficace est la fusion. Celle-ci, effectuée sous atmosphère d'argon, a été faite dans nos laboratoires à l'aide du four à arc de la Figure 2.1.

Le fonctionnement du four à arc est simple : les composés sont mis dans le creuset de cuivre. Celui-ci utilise l'énergie thermique de l'arc électrique afin d'obtenir, entre l'électrode de tungstène (cathode) et le creuset (anode), une température suffisante afin qu'il y ait fusion. Le montage utilisé pour les fusions se compose d'une soudeuse Miller (*Dynasty 300s*) et d'un

refroidisseur (COOLMATE 3). Compte tenu du point de fusion important des composés (1 855°C pour le zirconium, 1 538°C pour le fer, 1 455°C pour le nickel et 1 668°C pour le titane), nous devons appliquer un courant d'au moins 60 ampères pour une tension de 28 volts afin que la fusion soit uniforme pour une pastille de 3 à 5 grammes. La pastille ainsi obtenue est retournée trois fois et refondue afin d'assurer une uniformité de la fusion dans le matériau. Lors de la fusion, le creuset de cuivre est refroidi par circulation d'eau. Ainsi, lorsque la fusion est complète et qu'on arrête l'arc, l'échantillon refroidi rapidement. Ce refroidissement rapide fait office de trempe et a un impact sur la microstructure de l'échantillon.



Figure 2.1 : Four à arc et soudeuse

Le diagramme de phase du TiFe présenté à la Figure 2.2 montre que l'alliage TiFe se forme par une réaction péritectique à 1318 °C. On pourrait donc avoir une faible quantité de Fe₂Ti dans nos alliages. Cependant, nous n'avons jamais observé de Fe₂Ti dans nos coulés. Cette absence de Fe₂Ti peut être causée par la présence de Zr et Ni, mais certains auteurs proposent un diagramme de phase du Fe-Ti où la phase TiFe a une plage de composition et n'est pas péritectique tel que montré à la Figure 2.3.

Fe-Ti Phase Diagram (2006 Ohtani H.)

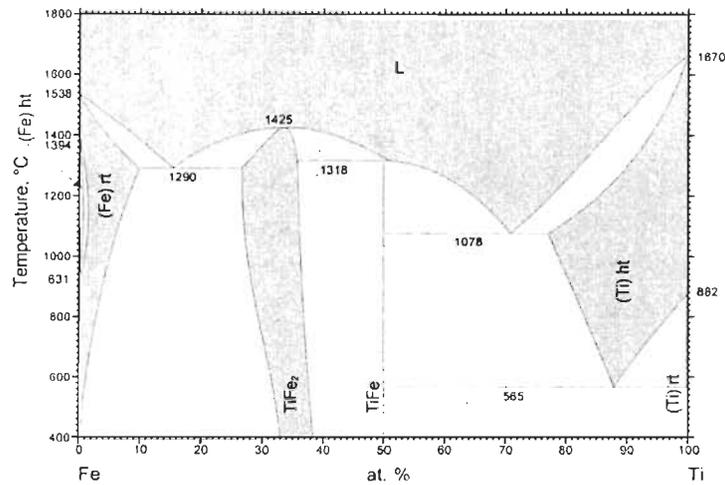


Figure 2.2 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti[37]

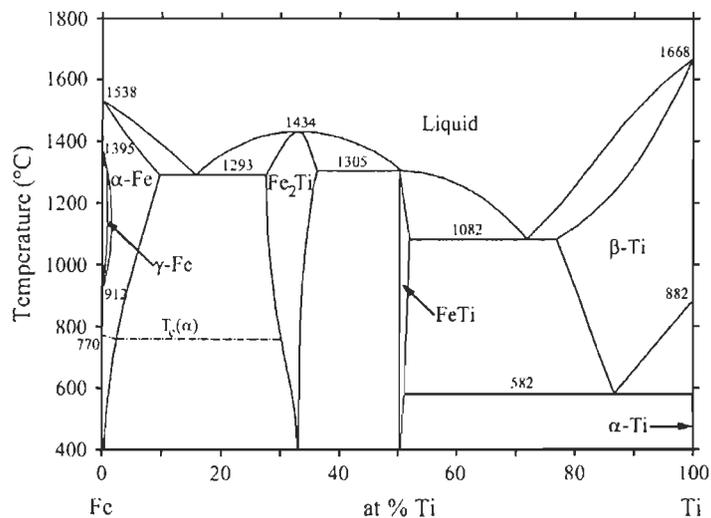


Figure 2.3 : Diagramme de phase pour les différentes compositions de Fe et Ti[38].

Le dopage des échantillons a été fait selon deux types de processus : la fusion unique et la co-fusion. Lors de la fusion unique, tous les éléments sont mis dans le creuset de cuivre et la fusion est faite trois fois suivant le procédure décrite ci-haut. Pour ce qui est de la co-fusion, une première fusion est effectuée en utilisant seulement le fer et le titane. On prend alors la pastille TiFe obtenue et celle-ci est brisée à l'aide d'un mortier et d'un pilon et on y

ajoute ensuite le dopant. Le tout est refusionné dans le four à arc. Le Tableau 2.2 schématise les différents processus pour les fusions.

Tableau 2.2 : Explication des types de fusions pour le dopage du TiFe

Composés → Types de fusion ↓	TiFe+4%Zr ₇ Ni ₁₀	TiFe+4%Zr	TiFe+4%Ni
Fusion unique <i>Dans les proportions correspondantes</i>	TiFe et 4% pds Zr ₇ Ni ₁₀	TiFe et 4% pds Zr	TiFe et 4 % pds Ni
Co-fusion <i>Dans les proportions correspondantes</i>	1.Zr ₇ Ni ₁₀ 2.TiFe 3.TiFe et 4% pds Zr ₇ Ni ₁₀	1.TiFe 2.TiFe et 4 % pds Zr	1.TiFe 2.TiFe et 4 % pds Ni

2.2 Caractérisation des matériaux

Afin de connaître le dopant optimum à utiliser avec le TiFe, nous avons soumis les échantillons à diverses caractérisations. Nous avons donc étudié la morphologie de ceux-ci avec la microscopie électronique, la structure cristalline à l'aide de la diffraction de rayons X et les capacités d'absorption d'hydrogène et leur thermodynamique grâce à l'appareil de titration d'hydrogène de type Sievert.

2.2.1 Sorption d'hydrogène

À ce point du mémoire, il est important de faire la différence entre la cinétique d'absorption et la capacité d'absorption. La capacité d'absorption est la mesure prise à l'équilibre thermodynamique (courbes PCI), peu importe le

temps requis pour l'atteindre. La cinétique est définie comme la quantité d'hydrogène absorbée en fonction du temps. La disponibilité de l'hydrogène ainsi absorbée dépendra grandement de la cinétique du matériel à l'étude sous les conditions d'opération du système [1].

Les mesures prises pour cette recherche sont tant des mesures de cinétiques que des mesures d'isothermes d'absorption. Ces mesures ont été prises par un appareil de titration d'hydrogène de type Sievert, fabriqué dans nos laboratoires. Cet appareil permet de caractériser la cinétique de sorption ainsi que les propriétés thermodynamiques de l'alliage à l'étude.

Le fonctionnement de l'appareil est basé sur une mesure de type volumétrique, schématisé à la Figure 2.4. L'échantillon est placé dans un ensemble ayant un volume calibré. Lors de l'absorption, la pression du volume côté échantillon est comparée à la pression du volume de référence grâce à une jauge de pression différentielle. L'absorption d'hydrogène est alors déduite par rapport au volume de référence de l'appareil[19]. Puisque le volume de l'appareil est constant, la pression différentielle correspondra à la quantité d'hydrogène absorbée[39].

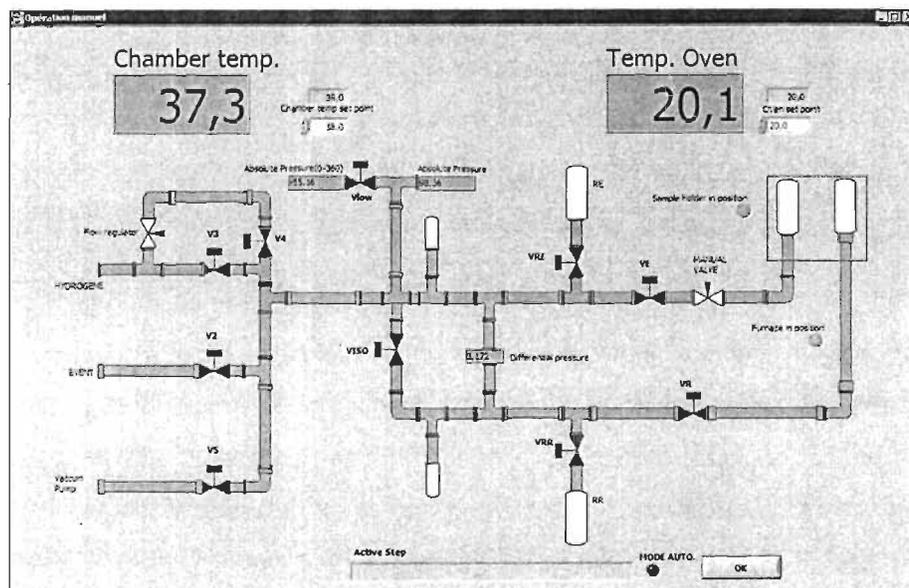


Figure 2.4 : Interface du logiciel contrôlant l'appareil de titration d'hydrogène.

L'équation d'état du gaz parfait est :

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

où P est la pression du système, V le volume occupé par le gaz, n la quantité de matière en mole, R est la constante universelle des gaz parfaits ($8.314 J \cdot mol^{-1}K^{-1}$) et T la température du système.

On peut réécrire l'équation précédente pour des gaz réels avec les coefficients du viriel, on obtiendra donc (où B, C et D sont respectivement les 2^e, 3^e et 4^e coefficients du viriel):

$$PV = nRT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right) \quad (2.2).$$

Compte tenu du fait qu'un seul facteur de correction est souvent amplement suffisant pour les pressions auxquelles nous travaillons, on peut réécrire l'équation comme étant :

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

On obtiendra la quantité d'hydrogène absorbé en utilisant la pression différentielle de l'appareil et en isolant n :

$$n = \frac{\Delta PV}{RT \left(1 + \frac{B}{V} \right)} \quad (2.4).$$

L'appareil de titration d'hydrogène nous donnera une quantité d'hydrogène absorbé qui sera un pourcentage massique, définit selon l'équation 2.5.

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

La procédure pour prendre les mesures d'absorption d'hydrogène se fait ainsi : les échantillons, lorsque synthétisés, ont été broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon pour être ensuite pesés et insérés dans un porte-échantillon sous

atmosphère d'argon ou non (on parlera alors d'échantillons dans l'air). Lorsque mis sur l'appareil, une courbe d'activation a été prise en utilisant une pression de départ de 4500 kPa et une température de 25°C, cette température est régulée par un bain de thermostatique. Suite à la première absorption, une désorption sous une pression de 100 kPa et une température de 25°C a été effectuée. Les courbes d'isotherme de pression composition (PCI) ont été effectuées à des températures allant de 25°C à 100°C, permettant d'évaluer la thermodynamique de l'hydrure. La plage de pressions pour les PCI était de 10 kPa à 3500 kPa.

2.2.2 Diffraction de rayons X

La Diffraction de rayons X (DRX) est une technique analytique permettant de caractériser et d'identifier un matériau cristallin inconnu. La diffraction X utilise un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance interréticulaire de la maille du solide étudié [40].

La diffraction de rayons X est basée sur l'interférence constructive du rayonnement X et l'échantillon cristallin. Cette interférence doit satisfaire la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

où d est la distance entre deux plans dans le cristal, θ est l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon, n est l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Cette loi relie la longueur d'onde des rayons X à l'angle de diffraction et à la distance entre deux plans atomiques dans un échantillon cristallin. Lorsque le rayon X rencontre un atome, celui-ci réémet un faisceau diffracté et l'amplitude de cette émission sera proportionnelle au nombre d'électrons de cet atome. Les éléments dont le numéro atomique est élevé (grand nombre d'électrons) diffractent davantage que ceux au numéro atomique faible [40].

Dans un cristal, on peut définir une multitude de plans parallèles, chacun de ces plans pouvant donner un maximum d'interférence. Les différents plans cristallographiques sont représentés par les indices de Miller (hkl) et ces

indices permettent de connaître les paramètres de maille du réseau cristallin. La distance entre les plans dépend de la taille de la maille élémentaire et des indices de Miller. Elle détermine la position des pics obtenus. L'intensité des pics est causée par la position des atomes dans la maille élémentaire, la structure cristalline et la vibration des atomes sur leur site [41].

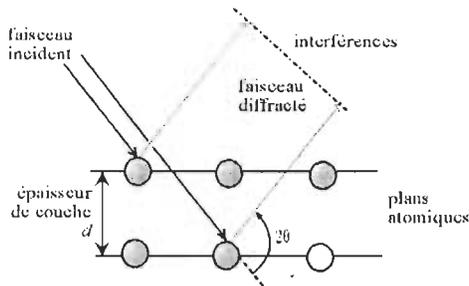


Figure 2.5 : Schéma représentant le faisceau incident et réfracté d'un cristal bombardé de rayons X.

La loi de Bragg est une conséquence de la périodicité du réseau. Il faut nécessairement avoir $\lambda \leq 2d$. Cela nous permet de déterminer le type de rayonnement à utiliser. Nous utilisons une cible de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) bombardée par des électrons. Le diffractomètre utilisé (Bruker D8 Focus, Figure 2.6) a une configuration Bragg-Brentano dans laquelle la source est fixe, l'échantillon tourne d'un angle θ et le détecteur tourne d'un angle 2θ . Dans cette étude, les échantillons ont été préparés sous forme de poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Ils ont ensuite été mis dans le diffractomètre et l'échantillon tournait sur lui-même pour limiter les effets de texture. Une fois l'acquisition terminée, nous avons obtenu un patron de diffraction de l'intensité en fonction de l'angle (2θ). Le logiciel EVA a permis de déterminer la composition des phases en présence. Le patron de diffraction a été comparé avec la banque de données « *PDF Database* » (*PDF power diffraction files*). Les paramètres cristallographiques ont été déterminés par un affinement Rietveld[42] (logiciel TOPAS), ces paramètres sont : abondances des phases, paramètre de maille, positions des atomes, taille des cristallites et les microdéformations.

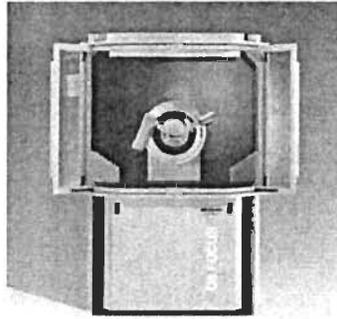


Figure 2.6 : Diffractomètre D8 Focus de Bruker

2.2.3 Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un type de microscopie utilisant des électrons à haute énergie qui permettent une variété de signaux à la surface d'échantillons solides. Le signal émergent qui est produit par l'interaction de l'échantillon avec les électrons est une mine d'information concernant principalement la morphologie de l'échantillon, la distribution des phases et la composition chimique. Les analyses effectuées sur les échantillons peuvent fournir des informations quant à la composition chimique de points précis ou encore des cartes générales haute-résolution des éléments[43].

Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué principalement d'un canon à électrons qui produit des électrons à haute énergie. Ces électrons sont ensuite focalisés sur l'échantillon à l'aide de lentilles. Lorsque le faisceau entre en contact avec l'échantillon, deux principaux types d'électrons seront réémis (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Ces deux types de rayons seront expliqués dans le texte qui suit.

Lorsque les électrons entrent en contact avec l'échantillon et qu'ils sont déviés de leur trajectoire sans perte d'énergie, on parlera de diffraction élastique. D'un autre côté, lorsque le faisceau d'électrons perd son énergie et que sa trajectoire est faiblement déviée, ce sera une diffraction inélastique [44].

Lors d'une interaction inélastique, la majorité des électrons diffractés seront des électrons de type secondaires, ceux-ci étant les électrons faiblement liés dans l'échantillon. Les électrons secondaires sont produits par l'ensemble de la

surface où il y a l'interaction échantillon-faisceau. Seulement les électrons secondaires produits près de la surface peuvent être captés puisque la longueur effective du faisceau d'électrons secondaire à la surface est faible. L'image obtenue par les électrons secondaires sera de grande qualité et permettra de sonder la morphologie des échantillons [44].

Une interaction élastique est celle qui produit les électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés iront plus en profondeur dans l'échantillon que les électrons secondaires. La profondeur d'interaction dépendra de la nature électronique des échantillons. Les électrons rétrodiffusés sont utiles pour détecter la présence des différentes espèces atomiques présentes dans l'échantillon. Cette technique a été utilisée pour connaître l'abondance des différents éléments présents dans nos échantillons et la nature des différentes phases en présence. La Figure 2.7 nous présente les différentes interactions possibles entre l'échantillon et le faisceau de la microscopie électronique.

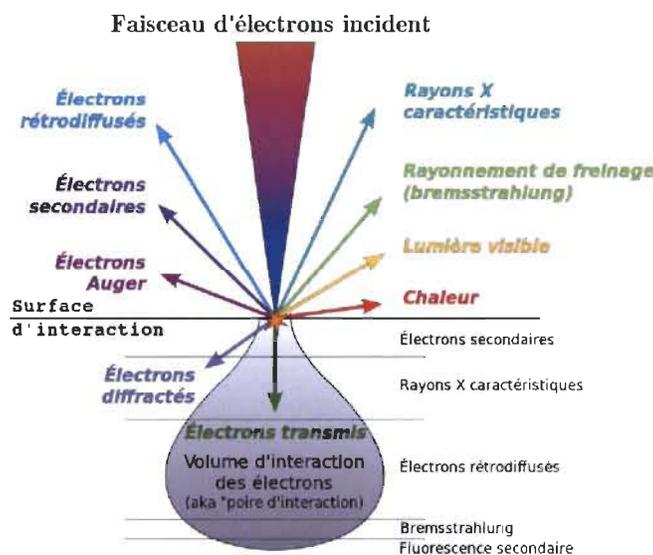


Figure 2.7 : Signaux d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon[45].

La microscopie électronique présentée dans ce mémoire a été effectuée avec la collaboration du centre de recherche sur les matériaux lignocellulosique (CRML) à l'Université du Québec à Trois-Rivières sur le « JEOL JSM-5500 ». Nous avons analysé les échantillons avec cet appareil de sorte à avoir la composition chimique en général et également celle de certains points,

obtenant ainsi les différentes régions (matrice et phase secondaire) des échantillons. Les grossissements utilisés étaient de l'ordre de 250X à 5 000X. Les échantillons ont été polis afin que les aspérités de la surface ne viennent pas fausser les résultats, mais aucun traitement sur la surface n'a été effectué.

3 Effet du zirconium, du nickel et de leur alliages sur les propriétés d'hydrogénation de l'alliage fer-titane

3.1 Introduction et contexte

Le stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques est une forme de stockage d'énergie prometteuse pour les utilisations fixes, l'alimentation de secours en énergie et pour les véhicules lourds. Dans ces types d'applications, la sécurité du système, le faible coût de maintenance, les coûts d'opérations et le volume de stockage sont des facteurs plus déterminants que la capacité de stockage d'hydrogène ou encore le poids total du système. Un aspect non-négligeable est la capacité à stocker l'hydrogène de façon réversible à température pièce, ce qui est nécessaire pour des applications commerciales et industrielles[46].

Lorsqu'on compare les différents systèmes d'hydrures métalliques, le TiFe est un des intermétalliques le moins dispendieux. Celui-ci a un régime d'opération près de la température pièce, à des pressions de l'ordre de 4500 kPa [13]. En dépit de tous ces avantages, le TiFe a des caractéristiques d'activation médiocres, demandant temps, haute pression et grandes températures [47]. Cette dernière caractéristique constitue un frein quant à la possibilité de son industrialisation. Dans l'optique de régler ces problèmes, différentes approches ont été étudiées. Ces approches incluent les fours à induction à haute fréquence [48] et le broyage mécanique [47].

Une autre approche consiste à utiliser des éléments de substitutions pour le Fe ou le Ti avec les métaux de transitions (TMs) suivants Mn, Cr, Ni et Zr [49-53]. Une substitution partielle sur le Fe avec des TMs améliore le procédé d'activation en réduisant le temps, la pression et le chauffage de celui-ci [33].

Cette étude fera le point sur l'utilisation du Zr, Ni et du Zr_7Ni_{10} pour améliorer les mécanismes d'activation de l'alliage TiFe. Les effets de l'ajout de ces composés sur l'alliage TiFe ont été mesurés quant au temps d'incubation de l'activation et de la capacité de stockage atteinte. Les effets de ces composés sur la microstructure de l'alliage permettent de donner des explications du mécanisme responsable de l'activation plus rapide.

L'article présenté dans ce mémoire porte sur l'ajout de zirconium dans le TiFe. Puisque notre étude a également porté sur l'utilisation du Ni et du Zr_7Ni_{10} , nous vous présentons les résultats à titre comparatif.

3.2 Résultats et Discussions Zr_7Ni_{10}

3.2.1 Activation du TiFe+x %pds Zr_7Ni_{10} (x=2 ou 4)

L'objectif de cette recherche était d'activer (première hydrogénation) les alliages de TiFe sans traitement thermique et à des pressions de l'ordre de 4500 kPa. Dans le cas du dopant Zr_7Ni_{10} , il nous était impossible de l'activer à température de la pièce. Nous avons donc chauffé celui-ci à 200°C, 250°C et 300°C pendant une heure sous vide. Le but recherché était d'obtenir le traitement thermique le moins énergétique possible. Il s'est avéré que seul l'échantillon chauffé à 300°C puis refroidi rapidement a pu être activé. Cette étape est beaucoup moins énergétique que dans l'étude de Reilly et al. [15].

Les résultats qui suivent sont le fruit des recherches menées dans nos laboratoires qui ont conduit à la rédaction de l'article « *Hydrogenation properties of TiFe with Zr_7Ni_{10} alloy as additive* » de Jain, Gosselin, Skryabina, Fruchart et Huot [54]. Cet article a été publié dans la revue avec comité de lecture *Journal of Alloys and Compounds*.

La Figure 3.1 montre l'activation du $\text{TiFe}+x \text{ \%pds } \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ($x=2,4$), la quantité de dopant ajoutée n'a pas d'effet significatif sur la cinétique et la capacité d'absorption d'hydrogène. On dénote une période d'incubation d'environ 30 minutes dans le cas du 4%, ce qui peut être un désavantage mais comme la capacité totale de celui-ci dépasse celle de l'échantillon dopé à 2%, nous avons donc choisi de faire les autres expérimentations avec le $\text{TiFe}+4 \text{ \%pds } \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. La capacité du 4%pds atteint 1,37 %pds d'hydrogène après 14 heures d'absorption tandis qu'il y aura une capacité de 1,33 %pds d'hydrogène pour le 2 % pds. Ces capacités sont inférieures à la capacité théorique de 1,87 % pds telle que rapportée dans la littérature[22, 55].

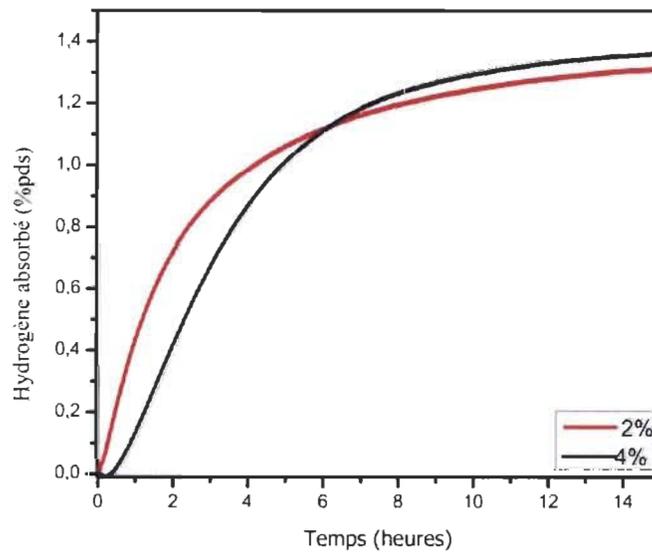


Figure 3.1 : Courbe d'activation des alliages $\text{TiFe}+x \text{ \%pds } \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ($x=2, 4$) fusion unique à 25°C et à 4500 kPa.

3.2.2 Structure cristalline du $\text{TiFe}+x \text{ \% pds } \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ($x=0, 4$)

Les patrons de diffraction de rayons X (DRX) de l'échantillon de TiFe tel que coulé ainsi que celui du $\text{TiFe}+4 \text{ \% pds } \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ présents à la Figure 3.2 montrent une structure de type CsCl (cubique) avec un paramètre de maille de $a=2,9768 \text{ \AA} (\pm 0.005)$ ce qui est en accord avec la littérature [56]. De plus, comme le lecteur peut le remarquer sur le patron, l'ajout de 4%pds de $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ne change pas la structure de l'alliage. Puisque la fluorescence du fer est importante (en raison de l'interaction avec la radiation K_α du cuivre en DRX), il est difficile de tirer des conclusions plus élaborées. Il apparaît évident qu'en DRX, l'alliage dopé ne présente pas d'autres phases que celles du TiFe. Une étude plus approfondie en diffraction neutronique, en microscopie à balayage ou encore en diffraction synchrotron serait nécessaire afin de situer le dopant dans la maille élémentaire.

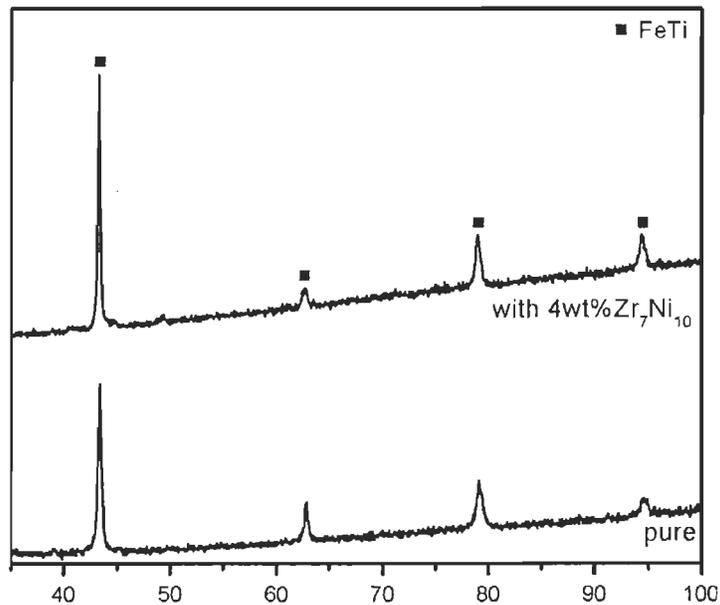


Figure 3.2 : Patrons de diffraction de rayons X de l'alliage TiFe et de l'alliage $\text{TiFe} + 4 \text{ \% pds } \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$.

3.2.3 Stockage d'hydrogène des différents types de fusion

Afin d'avoir un procédé industrialisable, il était impératif de réduire les manipulations quant aux fusions des alliages. Ainsi, nous avons fait des fusions uniques et des co-fusion afin de déterminer les différences entre celles-ci. Les échantillons synthétisés par co-fusion avaient le même temps d'incubation, mais avaient une capacité moindre que ceux synthétisés par fusion unique, tel que montré à la Figure 3.3. La co-fusion atteint une capacité de 1,1% pds après 16 heures tandis que la fusion unique a une capacité de 1,37% pds pour le même temps.

De plus, pour déterminer la résistance à la contamination à l'air, l'expérience suivante a été menée : après la synthèse par fusion unique, une partie de l'échantillon a été réduite en poudre par broyage dans la boîte à gants, alors que l'autre partie a été broyée dans l'air. Il s'est avéré qu'il était impossible d'activer les échantillons exposés à l'air. Nous pensons que l'exposition des échantillons à l'air crée une couche d'oxyde à la surface de ceux-ci et rend impossible l'activation.

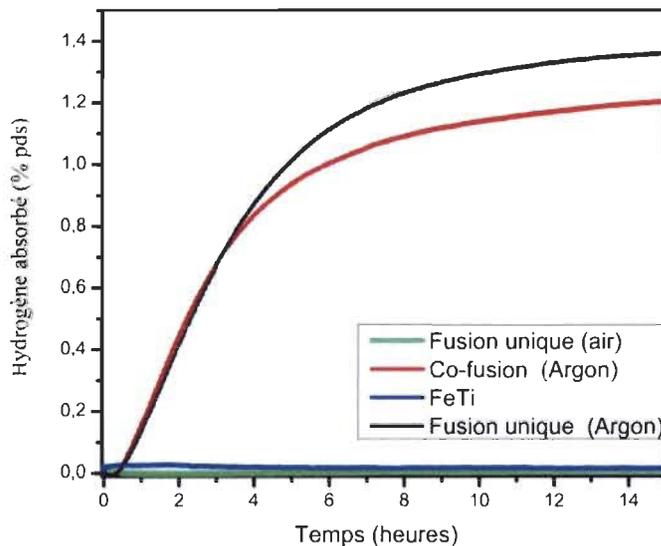


Figure 3.3 : Courbe d'activation des alliages TiFe+ 4 % pds Zr_7Ni_{10} fusion unique (Argon) fusion unique (Air), co-fusion (Argon) et TiFe à 25°C et à 4500 kPa.

Après l'activation des composés, les isothermes de pression composition (PCI) étaient mesurées à 25°C. La valeur de la littérature pour le plateau de

dissociation d'hydrogène est de 0,41 MPa à 25°C[57]. La Figure 3.4 montre les isothermes. On dénote un plateau de désorption (dissociation) plus faible que la valeur de la littérature. Les courbes PCI montrent une capacité réversible de stockage d'hydrogène de 0,8 % pds pour l'échantillon de fusion unique et de 1,0 % pds pour l'échantillon de co-fusion. Cette faible capacité est due au fait que lors de la mesure des courbes PCI le second plateau qu'on trouve habituellement dans la littérature et qui est tributaire de la formation de la phase dihydrure ($\beta \rightarrow \gamma \text{TiFeH}_2$)(~1MPa) est absent de la courbe d'absorption après le premier cycle. Cette absence de plateau du dihydrure a été également rapporté par Amano et al[57], ce qui amène une perte de capacité après le premier cycle d'hydruration. Cette perte est plus marquée pour la fusion unique que pour la co-fusion.

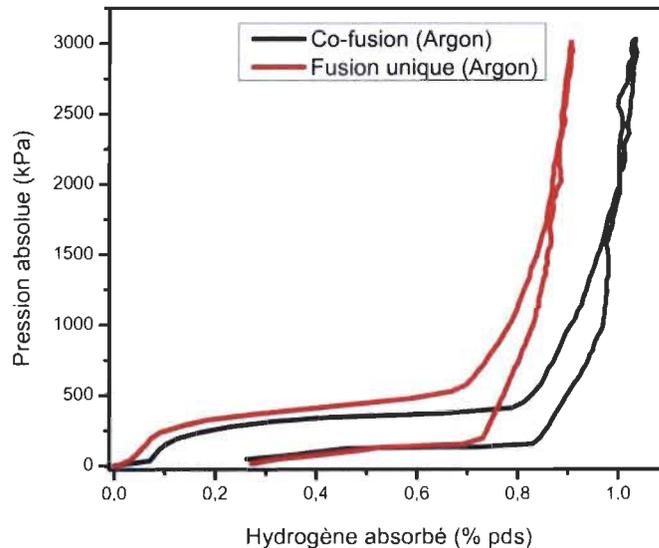


Figure 3.4 : Courbes PCI pour les alliages TiFe+ 4 % pds Zr₇Ni₁₀ fusion unique (Argon) et co-fusion (Argon) à 25°C et à des pressions allant de 10 à 3500 kPa.

3.2.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons étudié l'effet du Zr₇Ni₁₀ sur l'activation de l'alliage TiFe. Nous avons remarqué une amélioration quant au processus d'activation puisque celui-ci ne devait qu'être chauffé jusqu'à 300°C puis refroidit rapidement pour être activé. Le but de cette recherche était de

produire un alliage facilement industrialisable qui, avec peu de manutention, peut être activé à température de la pièce et sous une pression de 4500 kPa. Le dopant Zr_7Ni_{10} rencontrait cet objectif mais le traitement thermique que nous devions appliquer ne rencontrait pas totalement les cibles fixées.

3.3 Résultats et Discussions nickel

3.3.1 Activation du TiFe+4%pds Ni

Compte tenu que l'alliage TiFe + 4 %pds Zr_7Ni_{10} devait être chauffé pour pouvoir être activé, nous avons essayé d'activer le TiFe + 4 %pds Ni sans traitement thermique. Nous avons essayé trois types de fusion avec ces matériaux soit la fusion unique sous argon, la co-fusion sous argon et la co-fusion dans l'air (c.f 3.2.3). Les résultats obtenus nous permettent de conclure qu'il est possible d'activer le TiFe+ 4 %pds Ni co-fusion (Argon) sans traitement thermique, mais que la capacité obtenue est faible. Le temps d'incubation de l'échantillon synthétisé est de deux heures et la capacité maximale atteinte est de 1,0 %pds après 7 heures sous une pression de 4500 kPa et à température pièce.

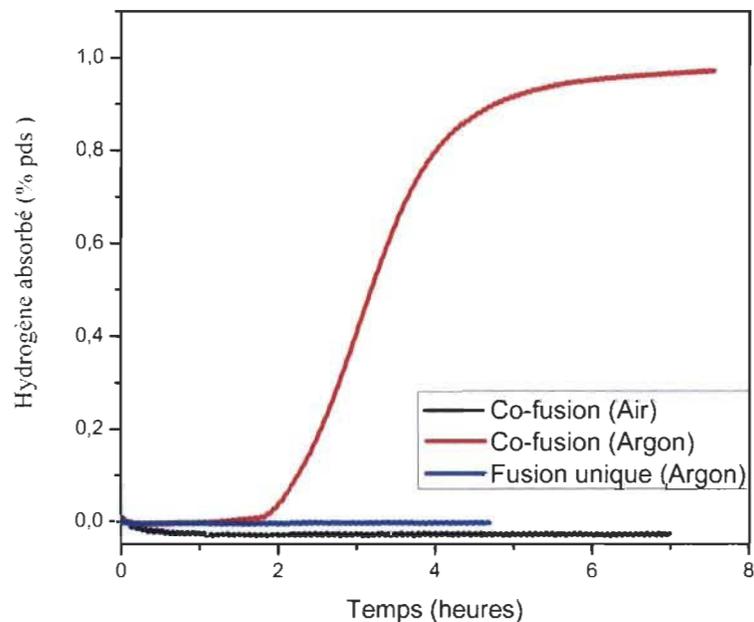


Figure 3.5 : Courbes d'activation des alliages TiFe + 4 %pds Ni fusion unique (Argon), co-fusion (Argon) et co-fusion (Air) à 25°C et à 4500 kPa.

3.3.3 Stockage d'hydrogène du TiFe + 4 %pds Ni

Afin d'évaluer la capacité de stockage d'hydrogène de l'alliage du TiFe+4%pds Ni, il est important de considérer la capacité de l'alliage à s'activer mais aussi la première désorption sous une pression près de la pression atmosphérique. Pour des considérations pratiques, la désorption à pression atmosphérique rend disponible l'hydrogène contenu dans l'hydrure sans avoir recours à un système de pompe, de chauffage ou encore les deux. Notre alliage de TiFe dopé au nickel s'avérait prometteur puisque nous n'avions pas eu recours à un traitement thermique pour l'activer. Cependant la capacité obtenue était en deçà de nos attentes puisque le 1%pds d'hydrogène est loin du 1,87 %pds théorique pour cet alliage. La désorption fut encore plus décevante puisque, tel que le montre la Figure 3.6, nous avons seulement atteint 0.25 %pds à température pièce et sous 100kPa.

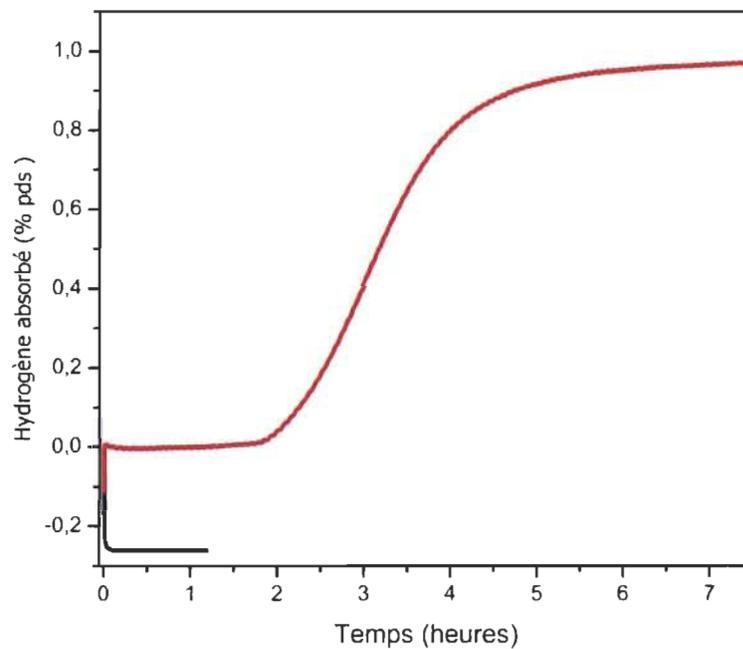


Figure 3.6 : Activation et première désorption TiFe+ 4 %pds Ni co-fusion (Argon) à 25°C et à 4500 kPa pour l'absorption et à 100 kPa pour la désorption.

3.3.4 PCI à différentes températures et diagramme de van't Hoff

La Figure 3.7 rassemble les PCI des températures de 25°C, 40°C, 60°C et 100°C. Suite à ces isothermes, nous avons déterminé la valeur de la pression d'équilibre au centre des plateaux de désorption afin de construire la courbe van't Hoff de $\ln(P_{\text{équilibre}})$ vs $1000/T$ (T étant exprimé en Kelvin) présenté à la Figure 3.8. Nous avons pu calculer l'enthalpie de déshydrogénation et son entropie à l'aide de l'équation (1.2). En obtenant la pente et l'ordonnée à l'origine de cette courbe, il est possible de déterminer l'enthalpie de désorption $\Delta H = -38(2) \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ ainsi que l'entropie correspondante $\Delta S = -159(6) \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La valeur de la littérature pour le TiFe étant de $\Delta H = -33,3 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [36], l'enthalpie expérimentale plus élevée nous indique que l'hydrure formé est plus stable. La valeur de la littérature d'entropie est de $\Delta S = -104 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [36]. L'entropie expérimentale est plus faible puisqu'elle correspond davantage à l'hydrogène gazeux, soit $\Delta S = -130 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

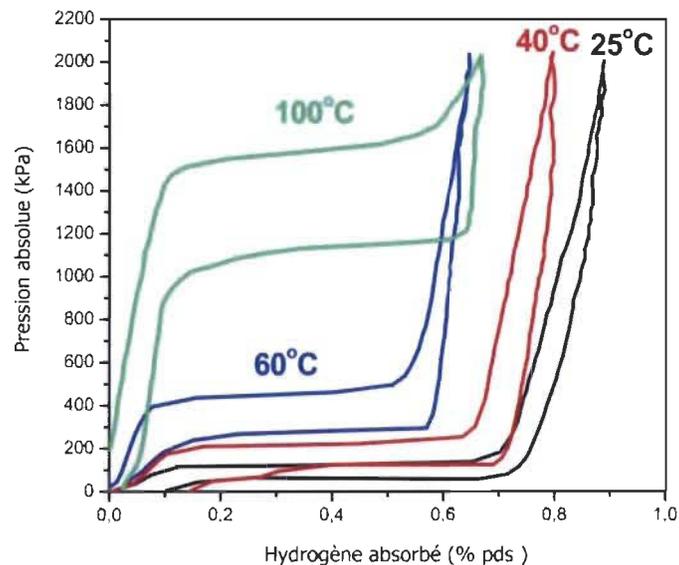


Figure 3.7 : Courbes PCI pour des températures de 25 °C, 40°C, 60°C et 100°C de l'alliage TiFe+4%pds Ni obtenu par co-fusion.

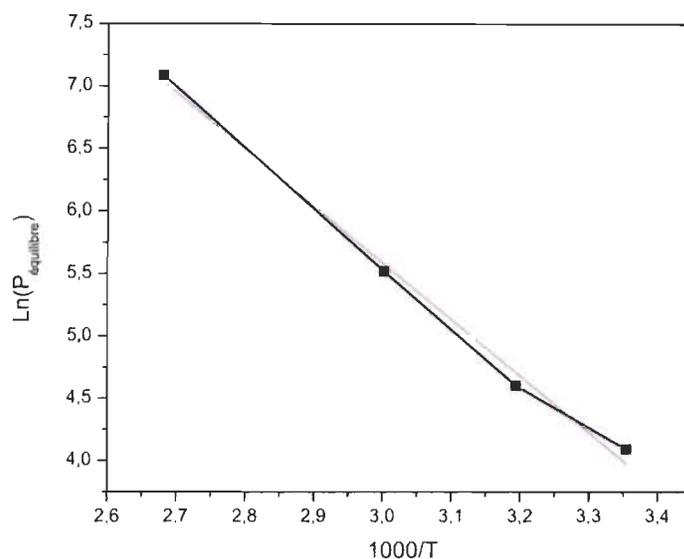


Figure 3.8 : Diagramme de van't Hoff de $\ln(P_{\text{équilibre}})$ vs $1000/T$ (T étant exprimé en Kelvin), la courbe en rouge est l'ajustage.

3.3.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons étudié l'effet du nickel sur l'activation de l'alliage TiFe. Nous avons remarqué qu'avec l'ajout de nickel, l'alliage avait une capacité d'absorption d'hydrogène d'à peine 1 %pds et que la désorption sous pression atmosphérique nous donnait 0,25 %pds. Une cause de cette faible capacité est le fait que l'alliage dopé est plus stable que le TiFe pur. Selon les courbes PCI, à la température de la pièce le plateau de désorption est à moins de 100 kPa ce qui veut dire qu'il est impossible de désorber sous une pression de 100 kPa. Une amélioration au processus est qu'il permet d'être activé sans avoir recours au traitement thermique. Le but étant d'avoir un alliage industrialisable, le TiFe+4 %pds Ni doit être mis de côté puisque les capacités atteintes sont trop faibles et ne rencontrent pas les objectifs fixés par l'industrie.

3.4 Résultats et Discussions zirconium

3.4.1 Microscopie électronique à balayage et cartographie par EDX

La Figure 3.9 montre le micrographe et la distribution des éléments pour l'alliage TiFe synthétisé par fusion unique. Cette figure nous permet de voir que les éléments sont distribués de façon uniforme. Il est important de mentionner que les alliages n'ont pas été traités chimiquement après avoir été polis. C'est pour cette raison que l'échantillon de la Figure 3.9 semble être sans structure. L'abondance atomique, présent dans la matrice, a été mesurée par EDX et elle est de $50,6 \pm 0,1\%$ pour le Ti et de $49,4 \pm 0,1\%$ pour le Fe, ce qui est très près de la composition nominale.

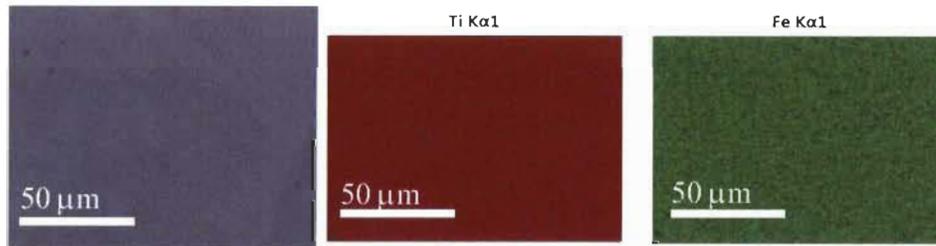


Figure 3.9 : Microscopie électronique à balayage et cartographie EDX pour l'alliage TiFe.

La Figure 3.10 montre les micrographies des échantillons synthétisés par co-fusion et par fusion unique du TiFe+4%pds Zr. La microstructure de ces deux échantillons est totalement différente. L'échantillon synthétisé par fusion unique présente des secondes phases plus petites et celles-ci sont distribuées de façon plus uniforme. Le Tableau 3.1 montre l'abondance des éléments de chaque alliage, déterminée par EDX, et ceux-ci correspondent à l'abondance nominale.

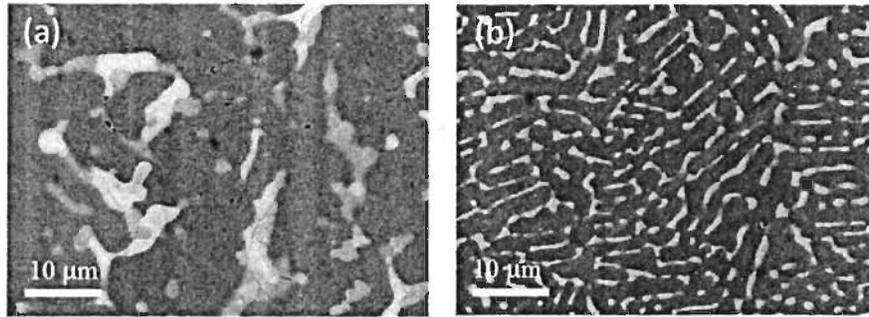


Figure 3.10 : Micrographie d'électrons secondaires d'échantillons synthétisés par : (a) co-fusion et (b) fusion unique de l'alliage TiFe+ 4% pds Zr.

Tableau 3.1 : Abondance atomique tel que mesurée par EDX des alliages TiFe + 4 %pds Zr synthétisés par fusion unique et par co-fusion. L'incertitude de chaque mesure est entre parenthèses.

TiFe + 4 % pds Zr			
Alliage	% Atomique		
	Ti	Fe	Zr
Composition nominale	47.85	47.85	4.30
Co-fusion	50.7 (0.2)	45.8 (0.2)	3.5 (0.2)
Fusion unique	49.0 (0.2)	48.3 (0.2)	2.7 (0.2)

La Figure 3.11 représente un grossissement de 5000 X de l'échantillon synthétisé par co-fusion avec une carte de composition des éléments. Il est évident que le zirconium est principalement concentré dans la phase secondaire, qui pour ces échantillons, se présente sous la forme de dendrites. L'abondance atomique des points spécifiques de la Figure 3.11 est présentée dans le Tableau 3.2.

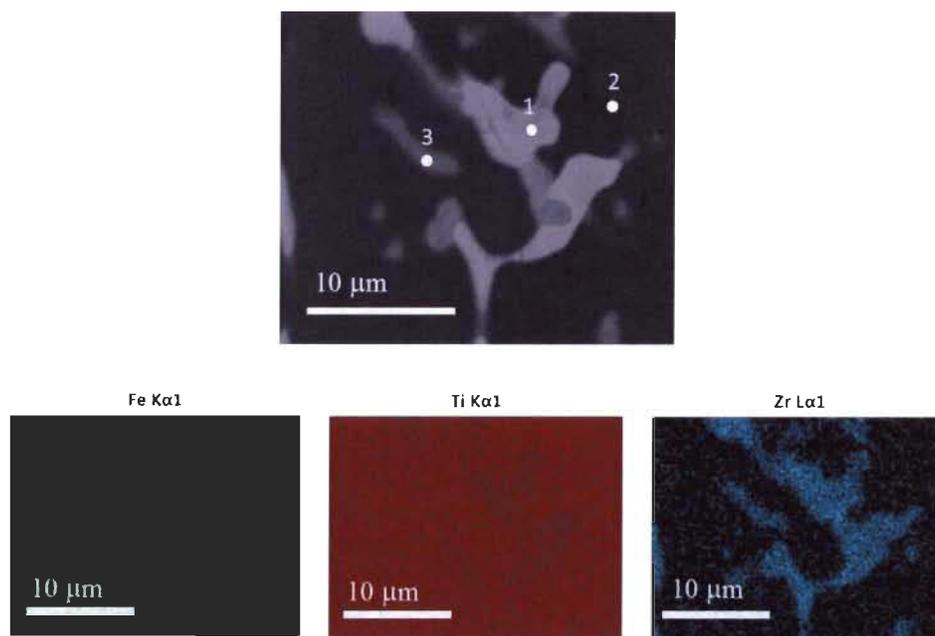


Figure 3.11 : Micrographie d'électrons secondaires et cartographie EDX de l'échantillon synthétisé par co-fusion de l'alliage TiFe+ 4%pds Zr.

Tableau 3.2 : Abondance atomique aux points spécifiques, tel que mesurée par EDX, de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr synthétisé par co-fusion. L'incertitude de chaque mesure est entre parenthèses.

TiFe + 4 % pds Zr co-fusion			
Points	% Atomique		
	Ti	Fe	Zr
Point 1 (phase secondaire)	42.2 (0.3)	39.2 (0.3)	18.6 (0.2)
Point 2 (matrice)	50.7 (0.3)	48.6 (0.3)	0.8 (0.2)
Point 3 (phase secondaire)	51.6 (0.3)	34.8 (0.2)	13.6 (0.2)

Une inspection rigoureuse du Tableau 3.2 indique que seulement une faible quantité de zirconium diffuse dans la matrice. Les deux régions de phase secondaire semblent avoir une composition près de $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$. Cette composition a été trouvée par Nagai et al quand ils ont substitué le fer avec le zirconium [33]. Dans leur étude, ils avaient conclu que c'était la dispersion de cette phase $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$ dans l'alliage TiFe qui accélérerait significativement le processus d'activation. Les résultats présentés dans ce mémoire abondent dans le même sens.

L'alliage obtenu par fusion unique, tel que présenté à la Figure 3.12, présente une microstructure et une cartographie des éléments qui sont différentes de ceux de l'échantillon de co-fusion. Par contre, le zirconium est encore localisé principalement dans la phase secondaire. Le Tableau 3.3 présente l'abondance atomique des points spécifique qui sont identifiés à la Figure 3.12.

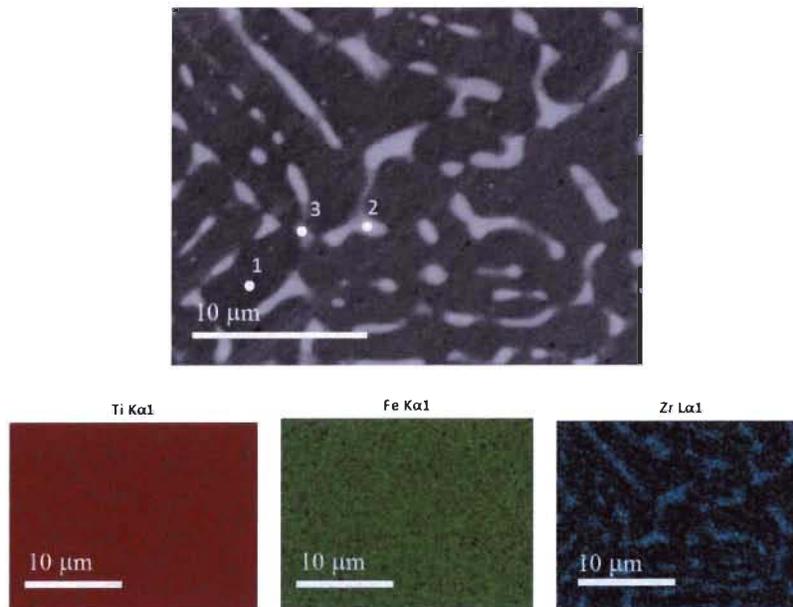


Figure 3.12 : Micrographie d'électrons secondaires et cartographie EDX de l'échantillon synthétisé par fusion unique de l'alliage TiFe+ 4%pds Zr.

Tableau 3.3 : Abondance atomique aux points spécifiques, tel que mesurée par EDX, de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr synthétisés par fusion unique. L'incertitude de chaque composition est entre parenthèses.

TiFe + 4 % pds Zr fusion unique			
Points	% Atomique		
	Ti	Fe	Zr
Point 1 (matrice)	50.1 (0.3)	49.1 (0.2)	0.8 (0.2)
Point 2 (phase secondaire)	39.6 (0.3)	47.9 (0.3)	12.5 (0.2)
Point 3 (phase secondaire)	49.1 (0.3)	41.6 (0.3)	9.3 (0.2)

Le Tableau 3.3 nous montre que peu de zirconium diffuse dans la matrice de TiFe. De plus, la quantité de zirconium en solution solide dans le TiFe est la même que pour l'alliage co-fusion. Le zirconium est principalement présent dans la phase secondaire, comme pour la co-fusion. Toutefois, la composition de celle-ci est différente. Dans ce cas, la composition est du type $(Ti_{1-y}Zr_y)Fe$ ou $(Fe_{1-y}Zr_y)_2Ti$. Ainsi, la distribution des éléments de la phase secondaire est complètement différente pour les alliages synthétisés par co-fusion et par fusion unique. Cette différence peut expliquer la disparité des mécanismes d'activation des deux types de fusion.

3.4.2 Activation du TiFe+4%pds Zr

Les cinétiques d'activation de l'alliage TiFe +x %pds Zr (x=0,2,4) synthétisé par fusion unique sont présentées à la Figure 3.13. Ces courbes ont été obtenues à température pièce et sous 4500 kPa d'hydrogène. On remarque que les échantillons contenant 0 et 2 % poids de zirconium n'ont pas absorbé l'hydrogène, même après sept heures sous pression. L'ajout de 4 % poids permet l'activation après un temps d'incubation relativement court. Après

moins d'une heure l'échantillon commence à absorber pour atteindre une capacité de 1,45% poids en sept heures.

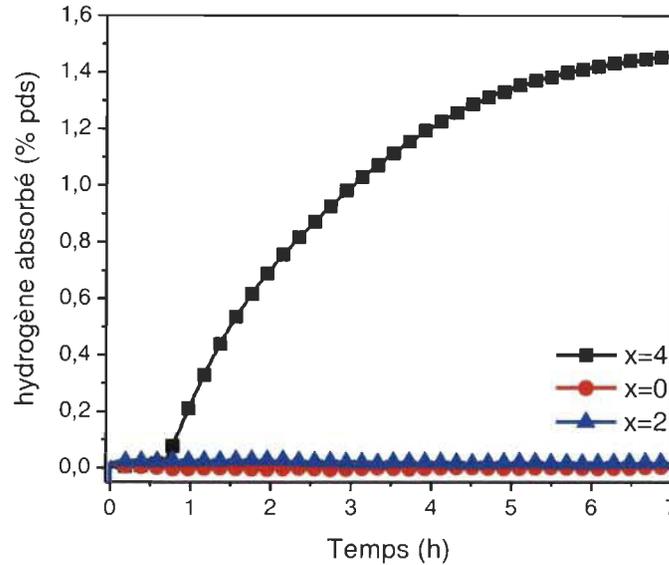


Figure 3.13 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + x %pds Zr (x=0,2,4) fusion unique (Argon) à 25°C et à 4500 kPa.

La Figure 3.14 montre que les courbes d'activation pour les échantillons de TiFe+ x %pds Zr (x=2,4) synthétisés par co-fusion. Sous les mêmes conditions que pour les échantillons synthétisés par fusion unique, l'échantillon avec 2 %pds de zirconium était impossible à activer, même après cinq heures d'exposition. L'échantillon avec 4 %pds de zirconium commence à absorber l'hydrogène dès la mise sous pression. La capacité maximale a été atteinte après seulement quatre heures et pour une capacité de 1,59 % poids d'hydrogène. Il apparaît évident que l'ajout de 4 %pds de Zr améliore grandement la cinétique d'activation des échantillons tant synthétisés par fusion unique que par co-fusion. La différence majeure est que l'échantillon synthétisé par co-fusion n'a pas de temps d'incubation.

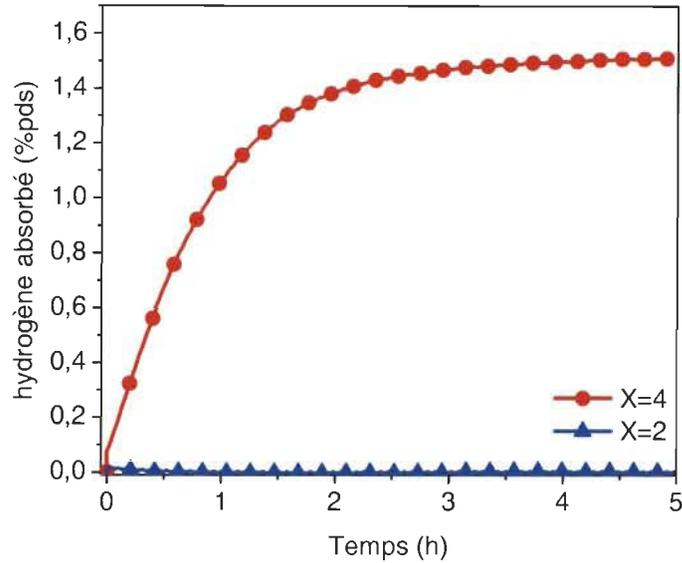


Figure 3.14 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + x %pds Zr (x=2,4) co-fusion (Argon) à 25°C et à 4500 kPa.

3.4.3 Effet de l'exposition à l'air

Afin de pouvoir penser à une production à grande échelle, il est essentiel de pouvoir manipuler les échantillons dans l'air. Pour cette raison, nous avons étudié l'effet de l'exposition à l'air en broyant les échantillons dans l'air. Les Figures 3.15 et 3.16 montrent les courbes d'activation des échantillons de TiFe+4%pds Zr synthétisés par fusion unique et par co-fusion manipulés dans l'air et dans l'argon.

Dans les deux cas (co-fusion et fusion unique), manipuler les échantillons dans l'air a pour conséquence de dégrader le mécanisme d'activation. Dans le cas de la co-fusion, l'exposition à l'air amène un court temps d'incubation mais par la suite la cinétique d'absorption était similaire à l'échantillon sous argon.

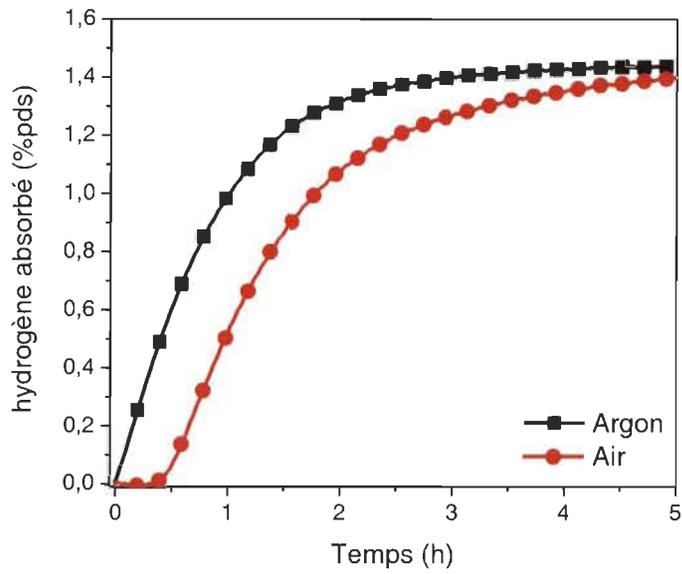


Figure 3.15 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + 4%pds Zr synthétisés par co-fusion (Argon et Air) à 25°C et à 4500 kPa.

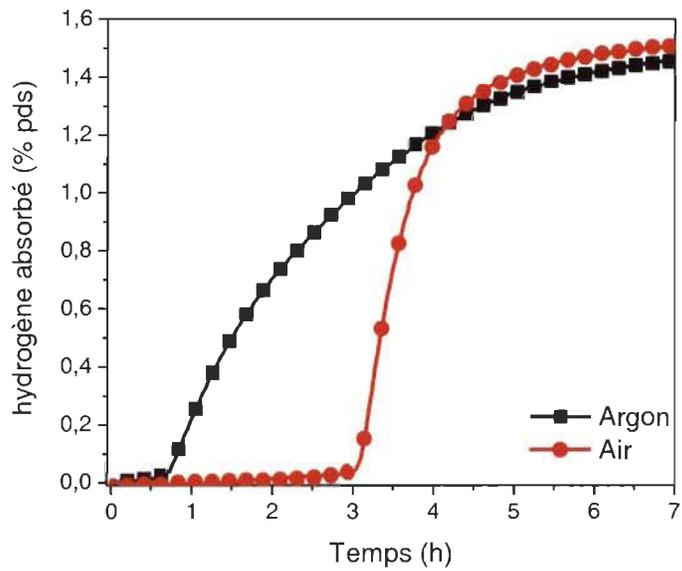


Figure 3.16 : Courbes d'activation de l'alliage TiFe + 4%pds Zr synthétisés par fusion unique (Argon et Air) à 25°C et à 4500 kPa.

L'échantillon obtenu par fusion unique dans l'air, présenté à la Figure 3.16, montre un plus long temps d'incubation que celui manipulé sous argon. Cependant, la cinétique d'absorption est beaucoup plus rapide. De façon évidente, on peut associer le temps d'incubation à la couche d'oxyde causée par l'exposition à l'air. Toutefois, cette couche d'oxyde tend à augmenter la vitesse de la cinétique de l'hydrogénation.

3.4.4 Structure cristalline

Les patrons de diffraction de rayons X de l'échantillon de TiFe tel que coulé et de celui du TiFe+4 %pds Zr présents à la Figure 3.17 montrent une structure de type CsCl (cubique). De plus, comme le lecteur peut le remarquer sur le patron, l'ajout de 4%pds de Zr ne change pas la structure de l'alliage. Puisque la fluorescence du fer est importante (en raison de l'interaction avec la radiation K_{α} du cuivre en diffraction X), il est difficile de tirer des conclusions plus élaborées. Cependant, il est évident que par la diffraction X, il est pratiquement impossible de vérifier la présence d'une seconde phase, telle qu'observée en microscopie électronique. Une étude par rayonnement synchrotron ou neutron serait nécessaire pour étudier la structure cristalline de la phase secondaire.

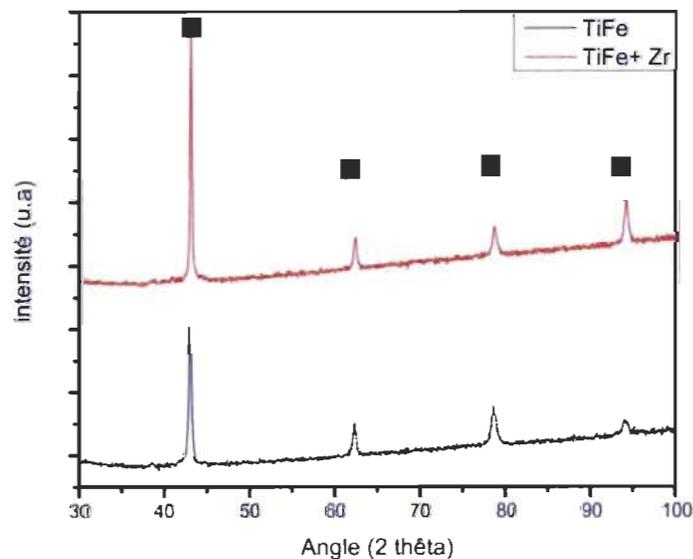


Figure 3.17 : Patron de diffraction de rayons X de l'alliage TiFe et de l'alliage TiFe + 4 %pds Zr

3.4.5 PCI à différentes températures et diagramme de van't Hoff

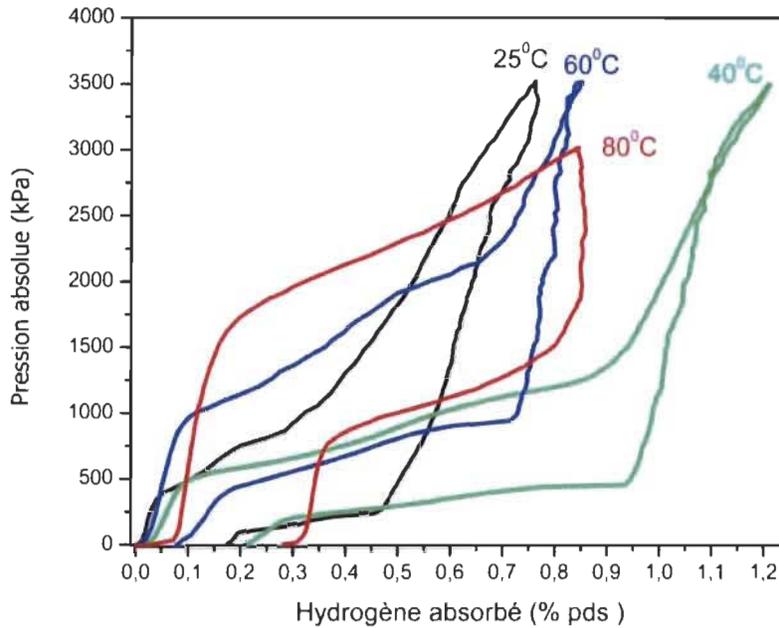


Figure 3.18 : Courbes PCI pour des température de 25 °C, 40°C, 60°C et 80°C de l'alliage TiFe+4%pds Zr obtenu par fusion unique

La Figure 3.18 rassemble les PCI des températures de 25 °C, 40°C, 60°C et 80°C. Suite à ces isothermes, nous avons déterminé la valeur de la pression d'équilibre au centre des plateaux de désorption afin de construire la courbe van't Hoff de $\ln(P_{\text{équilibre}})$ vs $1000/T$ (T étant exprimé en Kelvin) présenté à la Figure 3.19. Nous avons pu calculer l'enthalpie de déshydrogénation et son entropie à l'aide de l'équation (1.2).

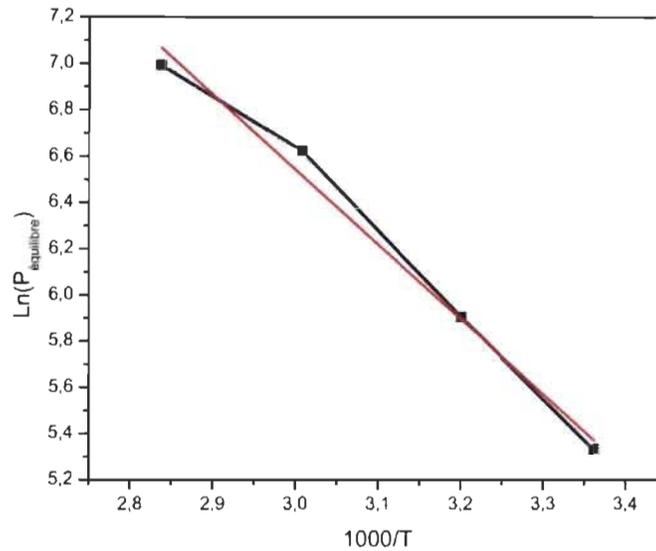


Figure 3.19 : Diagramme de van't Hoff de $\ln(P_{\text{équilibre}})$ vs $1000/T$ (T étant exprimé en Kelvin) la courbe en rouge est l'ajustage.

En obtenant la pente et l'ordonnée à l'origine de cette courbe il est possible de déterminer l'enthalpie de désorption $\Delta H = -27(2) \text{ kJ} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1}$ ainsi que l'entropie correspondante $\Delta S = -135(6) \text{ J} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$. La valeur de la littérature étant de $\Delta H = -33,3 \text{ kJ} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$ [36], cette valeur moindre que la valeur théorique nous indique que l'hydrure formé est moins stable que l'hydrure formé à partir de TiFe. La valeur de la littérature d'entropie est de $\Delta S = -104 \text{ J} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$ [36]. L'entropie expérimentale est plus faible puisqu'elle correspond davantage à l'hydrogène gazeux, soit $\Delta S = -130 \text{ J} \cdot (\text{mol } H_2)^{-1} \cdot K^{-1}$. Notre valeur, avec son incertitude correspond exactement à celle-ci.

3.4.6 Conclusion

L'effet du zirconium sur l'activation de l'alliage TiFe a été étudié. Nous avons remarqué que l'ajout de 4 % poids de zirconium est le seuil minimal à partir duquel on peut activer le composé sans traitement thermique. Nous avons

synthétisé nos alliages par co-fusion et par fusion unique et leur comportement était pratiquement identique pour ce qui est de la capacité maximale et pour leur taux d'absorption. La seule différence était le temps d'incubation qui est causée par la microstructure spécifique et la composition chimique de la phase secondaire. Une phase secondaire de stœchiométrie $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$ semble être plus effective pour l'activation. Afin de rendre nos alliages plus industrialisables, nous avons exposé nos échantillons à l'air et nous concluons que seul le temps d'incubation devient plus long. Le but de notre étude étant de garder un procédé simple et peu coûteux pour l'industrie, le comportement de l'alliage TiFe nous montre qu'il peut être un bon candidat pour stocker l'hydrogène à température pièce et sous des pressions de l'ordre de 4500 kPa.

Conclusions et Perspectives

Le présent mémoire portait sur l'étude de l'activation des alliages TiFe avec l'ajout de dopant tel que le zirconium, le nickel et le Zr_7Ni_{10} . Lorsque nous avons fait l'étude du dopant Zr_7Ni_{10} , nous avons remarqué une amélioration quant au processus d'activation, puisque celui-ci ne devait qu'être chauffé jusqu'à 300°C puis refroidi rapidement pour être activé. Le but de cette recherche était de produire un alliage facilement industrialisable qui, avec peu de manipulation, peut être activé à température de la pièce et sous une pression dans l'ordre de 4500 kPa. Le dopant Zr_7Ni_{10} rencontrait cet objectif mais le traitement thermique que nous devons appliquer ne rencontrait pas totalement les cibles fixées.

Nous avons remarqué qu'avec l'ajout de nickel, l'alliage avait une capacité d'absorption d'hydrogène d'à peine 1 %pds et que la désorption sous pression atmosphérique nous donnait 0,25 %pds. Le fait de ne pas avoir recours au traitement thermique constitue quand même une amélioration au processus. Le but étant d'avoir un alliage industrialisable, le TiFe+4%pds Ni doit être mis de côté puisque les capacités atteintes sont trop faibles et ne rencontrent pas les objectifs de l'industrie.

Finalement, nous avons étudié l'effet du zirconium sur l'activation de l'alliage TiFe. Nous avons remarqué que le seuil minimal auquel on peut l'activer sans traitement thermique est de 4 % poids. Nous avons fait la synthèse sous atmosphère d'argon mais nous avons également soumis nos échantillons à l'air. Le comportement des alliages était sensiblement identique pour la capacité de stockage, mais le temps d'incubation était plus important lorsque les échantillons étaient exposés à l'air. Nous attribuons l'amélioration de l'activation au changement dans la microstructure et au changement de la composition chimique de la phase secondaire. La phase secondaire ayant une stœchiométrie de type $(Ti_{1-y}Zr_y)_2Fe$ semble être davantage efficace pour l'activation.

Le but de notre étude étant de garder un procédé simple et peu coûteux pour l'industrie, le comportement de l'alliage TiFe + 4%pds Zr nous a montré qu'il

peut être un bon candidat pour stocker l'hydrogène à température pièce et sous des pressions de l'ordre de 4500 kPa. Il serait intéressant de vérifier la faisabilité d'un usage commercial de ce type d'alliage.

SECTION 2

ARTICLE

Résumé de l'article :

L'objectif de cette étude est d'optimiser le processus d'activation d'hydrogène pour l'alliage TiFe. Nous avons découvert qu'ajouter une faible quantité de zirconium dans cet alliage réduit grandement le temps d'activation. Deux méthodes de synthèse ont été expérimentées : la co-fusion (où le TiFe était fusionné dans un premier temps et, après ajout de zirconium, le tout était re-fusionné) et la fusion unique (où tous les composants étaient fusionnés dans une seule opération). Les échantillons synthétisés par co-fusion absorbaient l'hydrogène et atteignaient le maximum de leur capacité après trois heures sans avoir subi de traitement thermique. Les échantillons issus de fusion unique atteignaient leur maximum de capacité en moins de sept heures sans traitement thermique également. Les différences d'activation entre la co-fusion et la fusion unique sont tributaires de leur différence de microstructure. L'effet de l'exposition à l'air a également été étudié. Nous avons trouvé que les échantillons exposés à l'air avaient la même capacité que ceux préparés sous atmosphère d'argon, mais ils avaient un temps d'incubation plus long. Ce temps d'incubation est dû à la présence d'oxyde à la surface des échantillons. La microscopie à balayage a révélé la présence d'une phase secondaire riche en zirconium dans une matrice de TiFe. Nous croyons que cette phase secondaire est responsable des améliorations quant à l'activation des alliages de TiFe dopés au Zr.

Article

Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium

Catherine Gosselin, Jacques Huot*

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada; E-Mail: Catherine.gosselin1@uqtr.ca (C.G.); jacques.huot@uqtr.ca (J.H.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: jacques.huot@uqtr.ca;
Tel.: +1-819-376-5011 (ext. 3576); Fax: +1-819-376-5164.

Academic Editor:

Received: / Accepted: / Published:

Abstract: The goal of this study was to optimize the activation behaviour of hydrogen storage alloy TiFe. We found that the addition of a small amount of Zr in TiFe alloy greatly reduces the hydrogenation activation time. Two different procedures synthesis methods were applied: co-melt, where the TiFe was melted and afterward re-melted with the addition of Zr, and single-melt, where Ti, Fe and Zr were melted together in one single operation. The co-melted sample absorbed hydrogen at its maximum capacity in less than three hours without any pre-treatment. The single-melted alloy absorbed its maximum capacity in less than seven hours also without pre-treatment. The reason for discrepancies between co-melt and single-melt alloys was found to be the different microstructure. The effect of air exposure was also investigated. We found that the air-exposed samples had the same maximum capacity as the argon protected samples but with a slightly longer incubation time, which is probably due to the presence of a dense surface oxide layer. Scanning electron microscopy revealed the presence of a rich Zr intergranular phase in the TiFe matrix which is responsible for the enhanced hydrogenation properties of these Zr-doped TiFe alloys.

Keywords: TiFe alloy; hydrogen storage; metal hydrides; kinetics; air exposure

1. Introduction

Solid state hydrogen storage in metal hydrides is a promising form of energy storage for stationary machines, backup power, and for heavy duty vehicles. In those applications, the system safety, low maintenance, compactness and operating costs far exceed the criteria of high gravimetric hydrogen capacity. One important aspect of this form of storage is the potential of reversibility at room temperature needed for most commercial and industrial applications[1].

Among the different metal hydrides, TiFe is one of the low cost intermetallic compounds that operate near room temperature (RT) and under mild pressure environment[2]. However, TiFe alloy has poor activation characteristics, needing time, high pressure and high temperature to achieve full hydrogenation[3]. This is a major concern for commercial and industrial applications. In order to overcome this problem, different approaches had been investigated. They include pulse current-assisted reaction[4], ball milling[3,5], plastic deformations [6] and utilizing clusters [7].

Another approach uses element substitution for Fe or Ti with transition metals (TMs), including Mn, Cr, Ni and Zr[8-12]. The partial substitution of Fe with TMs improves the activation process by reducing the time, pressure and heat needed[13].

We have recently exposed that the addition of a small amount of Zr₇Ni₁₀ alloy to TiFe drastically improves the activation process. In this study we found that the enhancement was due to the two phases microstructure consisting of an intergranular phase and an iron-titanium matrix. As the intergranular phase was found to contain most of the zirconium we wanted to test the hypothesis that zirconium is the main element responsible for the activation improvement[14]. Also, it was reported by Nagai et al[13] that substituting iron by zirconium greatly improved the activation kinetics and hydrogen capacity. In this paper we report the investigation study of the use of Zr to facilitate the activation behavior of TiFe alloy. Therefore, the amount of zirconium added was much less than in Nagai's investigation. Nagai investigated the compositions TiFe_{1-y}Zr_y where y = 0.1, 0.2, and 0.3) while in our case we investigated the compositions TiFe + xZr where x = 0, 0.2, and 0.4 wt.%. In the present investigation the effect of synthesis method and Zr proportion on activation behavior was measured. The study of microstructure and element distribution in the alloy gave some indication about the possible mechanism responsible for the faster activation process.

2. Results and Discussion

2.1. Activation process

The kinetics of the first hydrogenation, also called activation, of single melt TiFe + x wt. % Zr (x=0,2,4) alloys are shown in Figure 1. At room temperature and under a hydrogen pressure of 4500 kPa the samples with 0% and 2% did not absorb hydrogen even after seven hours exposure.

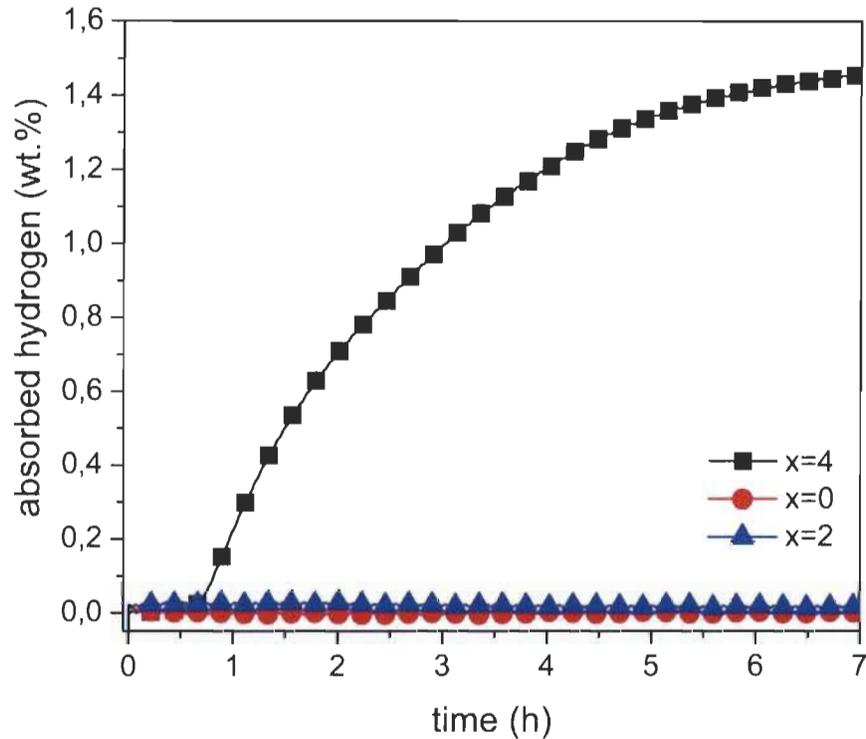


Figure 1. Activation curves at room temperature under 4500 kPa of hydrogen of single-melt TiFe+ x wt % Zr for x = 0, 2, 4.

Addition of 4 wt. % zirconium yielded significant improvement in activation time. After an incubation time of less than one hour the alloy started to absorb hydrogen, reaching maximum storage capacity of 1.45 wt %.

Figure 2 shows the rate of absorption of hydrogen for co-melt TiFe with a content of 2 and 4 wt. % of zirconium. Under these conditions and similarly to single-melt sample, the samples with 2 wt. % did not absorb hydrogen even after five hours exposure. The sample with 4 wt. % zirconium shows no incubation time and readily absorbs hydrogen. In this case, the maximum storage capacity of 1.59 wt. % was reached after four hours.

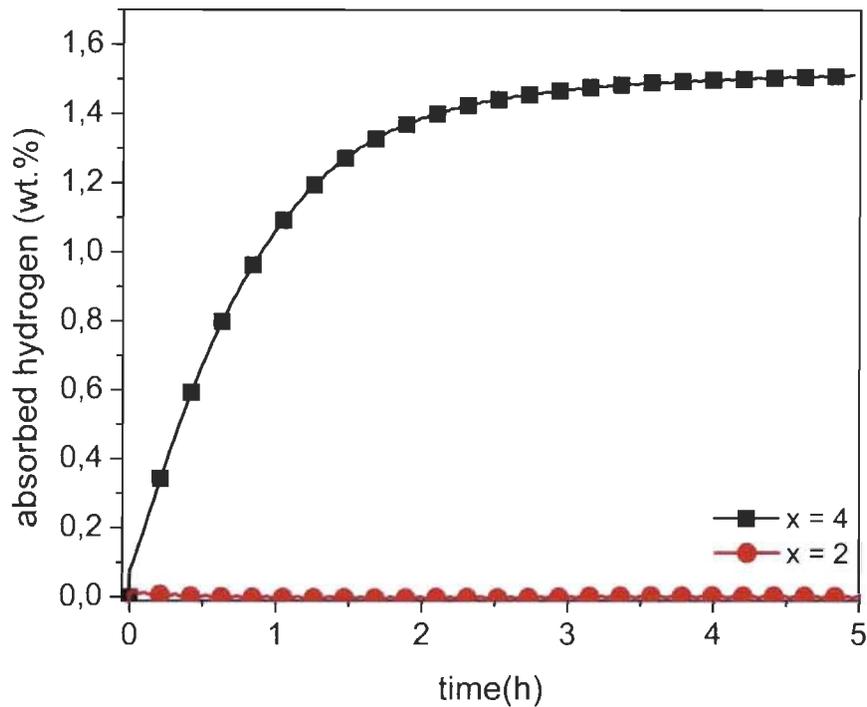


Figure 2. Activation curves at room temperature under 4500 kPa of hydrogen of co-melt TiFe + x wt. % Zr for x = 2, 4.

Thus, it is clear that addition of 4 wt.% of zirconium drastically improves the first hydrogenation (activation) kinetics for both single and co-melt alloys. The main difference between them is that the co-melt alloy does not exhibit an incubation time.

2.1.1. Air exposure effect

Being able to handle alloys in air is a critical requirement for large scale production. For this reason, we tested the effect of air exposure by crushing the alloys in air. The Figures 3 and 4 respectively show the activation curve of co-melt and single-melt TiFe + 4 wt. % Zr samples handled in air and in argon.

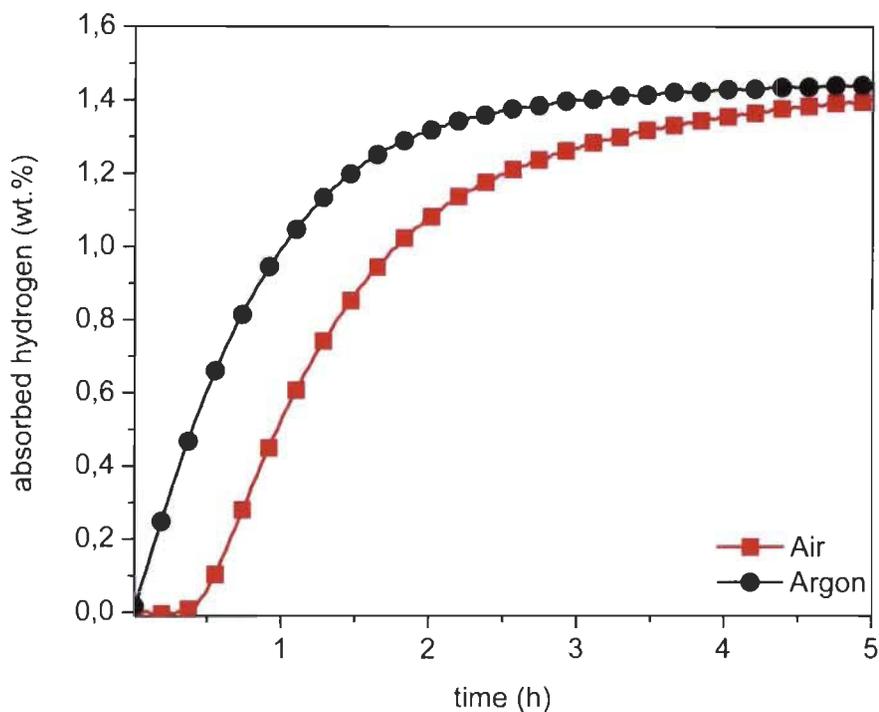


Figure 3. Activation curves of co-melt of TiFe + 4 wt. % Zr under Argon and under air, at room temperature, with 4500kPa of hydrogen.

For both single-melt and co-melt samples handling in air result in degradation of activation behavior. In the case of co-melt (Figure 3) a short incubation time was present but afterwards the absorption kinetics was very similar to the argon exposed sample.

The single-melt sample handled in air (Figure 4) presented a much longer incubation time than its argon handled counterpart but the hydrogenation kinetics after the incubation time was much faster. This led to the unexpected result that full capacity was reached faster in the case of air handled sample. Clearly, the incubation time is linked to the fact that the oxide layers caused by the exposure to air prevent the penetration of hydrogen in the alloys. However, presence of some level of oxides may in fact speed up the intrinsic kinetics of hydrogenation.

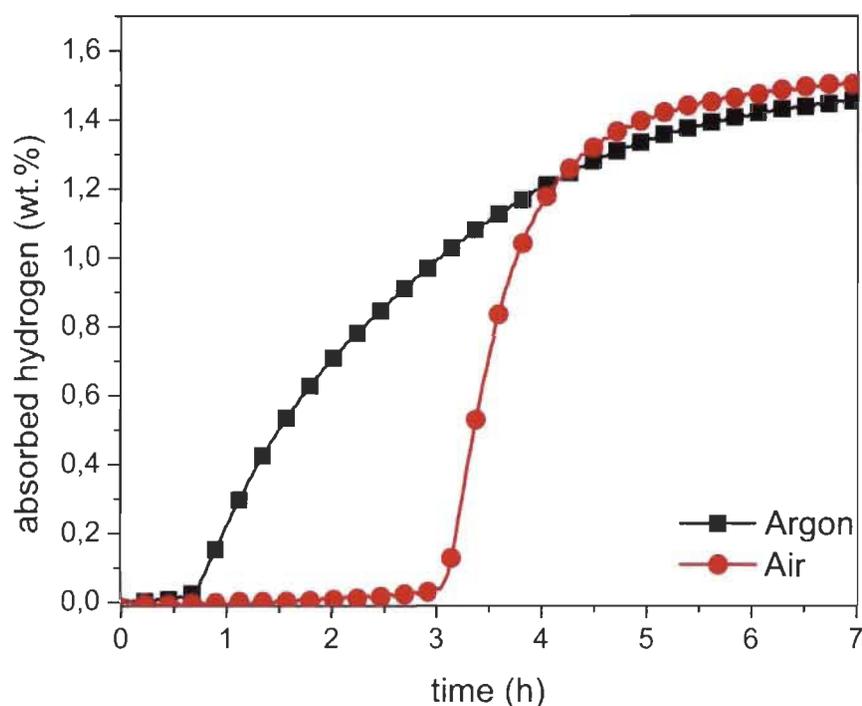


Figure 4. Activation curves of single-melt of TiFe + 4 wt. % Zr under argon and under air, at room temperature. Applied hydrogen pressure is 4500 kPa.

It should be pointed out that the air-exposed alloy did not suffer a significant loss of hydrogen capacity. This could be explained by the fact that, as explained in the experimental section, the material was crushed by hand using a mortar and pestle. After crushing, the material is composed of very coarse grains (particles more than 400 μm in diameter) thus, the surface/volume ratio was still very small. This means that even if the surfaces of particles are oxidized, the volume of oxidized material is still very small. When crushed in air, all surfaces are oxidized and this is the reason for the long incubation time. However, when hydrogen could penetrate this oxide surface then the increases of volume of the hydride phase fracture the material and expose fresh surfaces. This is the reason for the fast kinetics after the incubation time.

2.2. Structure

From the activation measurement reported above it is clear that activation depends on the chemistry but also on the synthesis method. This led us to study the alloy's microstructure and elements distribution. Figure 5 shows the micrograph and element mapping of single-melt TiFe alloy. It is clear that the elements are evenly distributed and at this scale there is no intergranular phase. It should be pointed out that the alloy was not etched after polishing. This is the reason why the micrograph appears structureless. The bulk abundance in atomic % of Ti and Fe as measured by EDX was respectively 50.6 ± 0.1 and 49.4 ± 0.1 which is very close to the nominal composition.

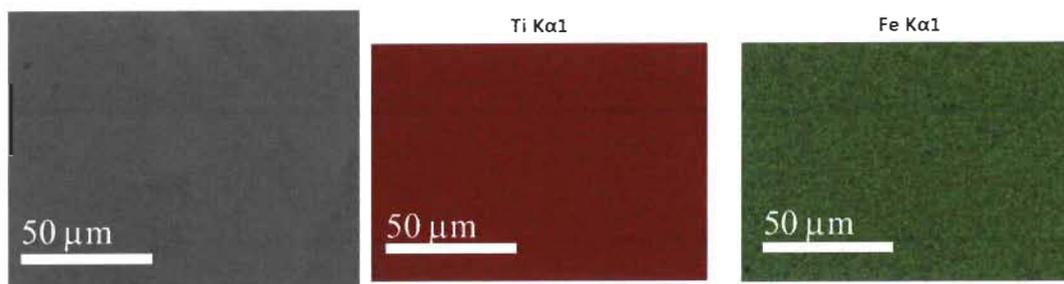


Figure 5. Secondary electron micrograph and EDX mapping of TiFe alloy.

Figure 6 shows the micrographs of single-melt and co-melt of TiFe + 4 wt. % Zr alloy. It is clear that the microstructure of these two alloys is totally different. The single-melt alloy has a much smaller and more evenly distributed intergranular phase. Table I shows that the bulk abundance of each alloy, as determined by EDX, agrees with the nominal abundance.

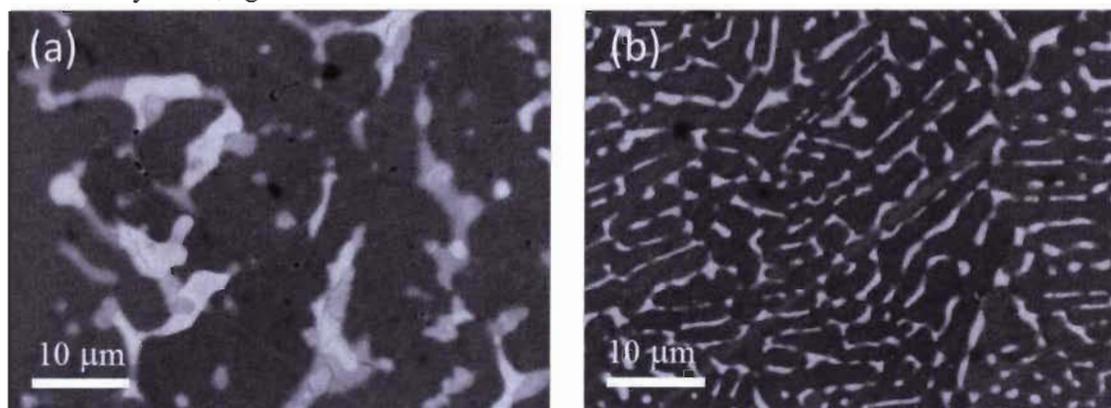


Figure 6. Secondary electron micrographs of (a) co-melt and (b) single melt TiFe + 4 wt. % Zr alloys.

Table 1. Bulk atomic abundance as measured by EDX of TiFe + 4 wt. % Zr single-melt and co-melt alloys. Error on each composition is indicated in parenthesis.

TiFe + 4 wt. % Zr			
Alloys	Atomic %		
	Ti	Fe	Zr
Nominal composition	47.85	47.85	4.30
Co-melt	50.7 (0.2)	45.8 (0.2)	3.5 (0.2)
Single-melt	49.0 (0.2)	48.3 (0.2)	2.7 (0.2)

Figure 7 presents a higher magnification micrograph of the co-melt sample along with elements mapping. It is clear that zirconium is mainly located in the intergranular phase. The atomic abundances at specific points indicated in Figure 7 are listed in Table 2.

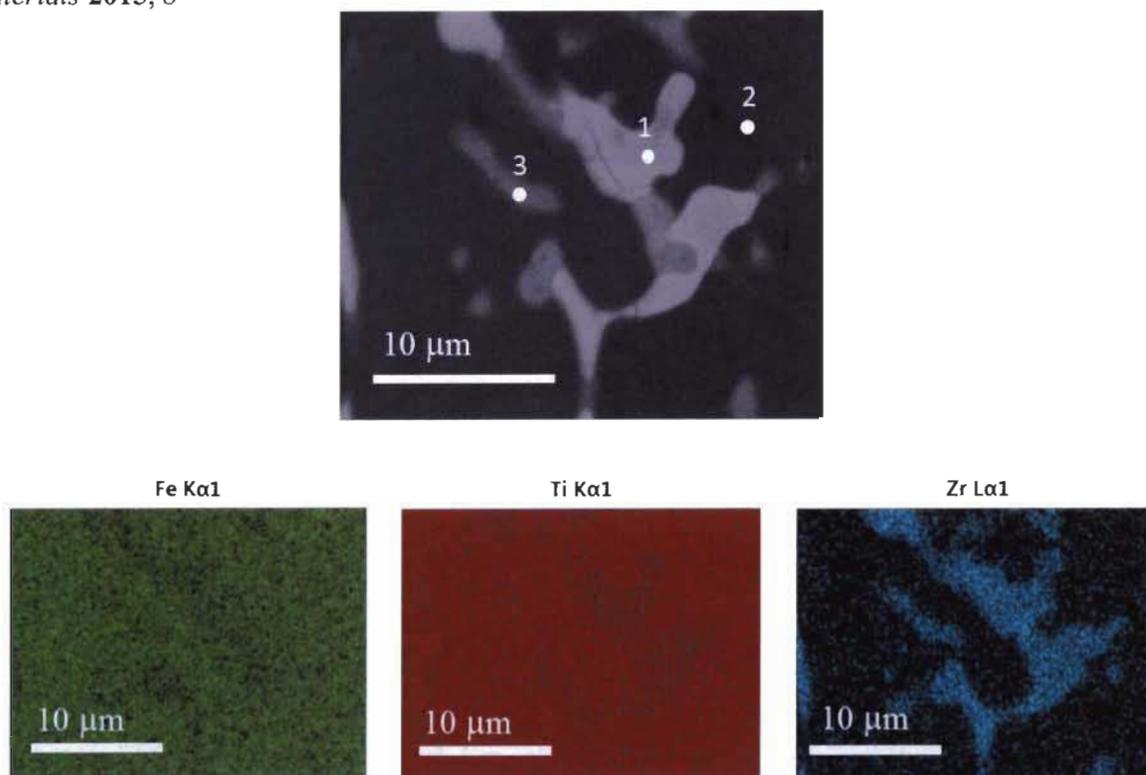


Figure 7. Secondary electron micrograph and EDX mapping of TiFe + 4 wt. % Zr co-melt alloy

Table 2. Atomic abundance at specific points as measured by EDX of TiFe + 4 wt. % Zr co-melt alloy. Error on each number is indicated in parenthesis.

TiFe + 4 wt. % Zr co-melt			
Localization	Atomic %		
	Ti	Fe	Zr
Point 1 (intergranular phase)	42.2 (0.3)	39.2 (0.3)	18.6 (0.2)
Point 2 (matrix)	50.7 (0.3)	48.6 (0.3)	0.8 (0.2)
Point 3 (intergranular phase)	51.6 (0.3)	34.8 (0.2)	13.6 (0.2)

Close inspection of Table 2 indicates that a small amount of zirconium diffused into the matrix. The two intergranular regions studied seem to have a composition close to $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$. This composition is the one found by Nagai et al. when they substituted iron by zirconium[13]. In their paper, they concluded that it was the dispersion of this $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$ phase in TiFe alloy that significantly accelerated the activation process. The present results agree with that conclusion.

The single-melt alloy presents a different microstructure and element mapping as could be seen in Figure 8. As for the co-melt alloy, the zirconium is mainly located in the intergranular phase. Table 3 lists the atomic abundance at specific points marked in Figure 8.

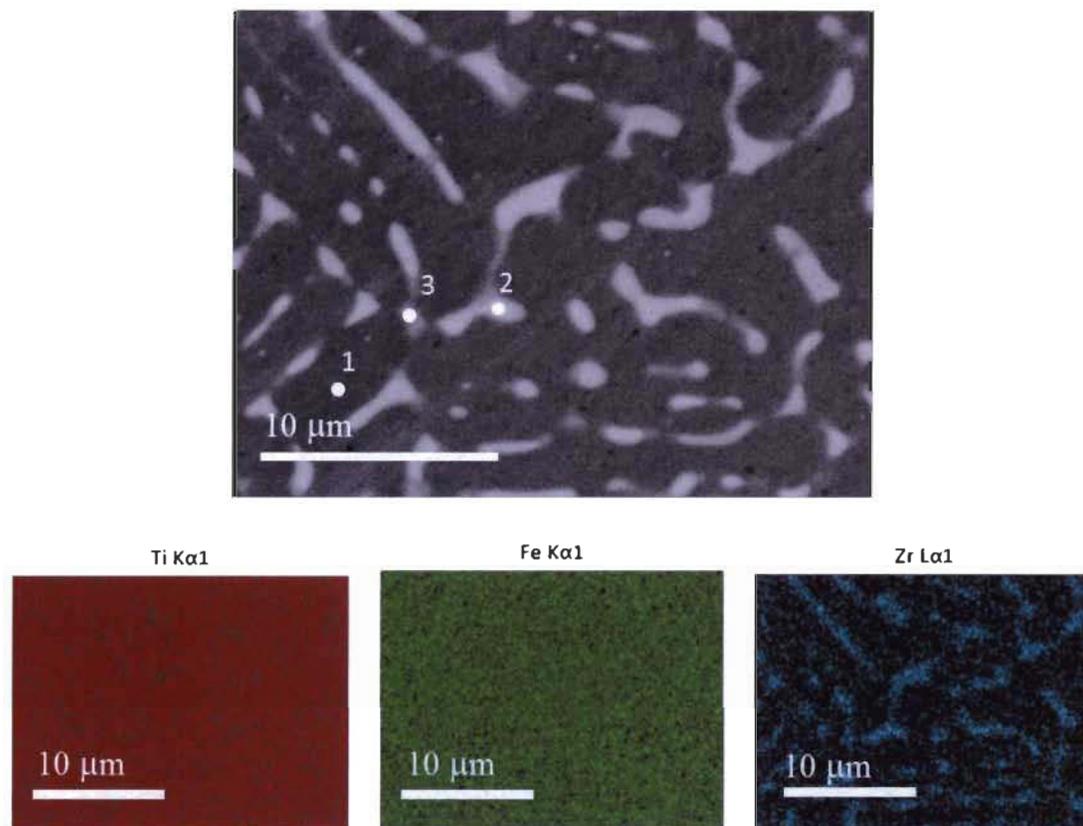


Figure 8. Secondary electron micrograph and EDX mapping of TiFe + 4 wt. % Zr single-melt alloy.

Table 3 indicates that, as in the case of co-melt alloy, only a small of zirconium diffused into the matrix. Moreover the amount of Zr in solid solution in TiFe is the same as for the co-melt alloy. Zirconium is mainly present in the intergranular phase as was seen for the co-melt alloy but the elemental composition of the intergranular phase is quite different. Here, the stoichiometry is not of the type $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$ but closer to $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{Fe}$ or $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Ti}$. Thus the distribution and chemistry of the intergranular phase is completely different for the co-melt and single-melt alloys. This may explain the discrepancy in activation behavior between single and co-melt alloys.

Table 3. Atomic abundance at specific points as measured by EDX of TiFe + 4 wt. % Zr single-melt alloy. Error of each number is indicated in parenthesis.

TiFe + 4 wt. % Zr single-melt			
Localization	Atomic %		
	Ti	Fe	Zr
Point 1 (matrix)	50.1 (0.3)	49.1 (0.2)	0.8 (0.2)
Point 2 (Intergranular)	39.6 (0.3)	47.9 (0.3)	12.5 (0.2)
Point 3 (intergranular)	49.1 (0.3)	41.6 (0.3)	9.3 (0.2)

The hydrogen capacities measured are smaller than the nominal value of 1.86 wt.% for a fully hydride TiFeH₂. At this moment we do not have a clear explanation for this fact. However, two possible explanations could be put forward. First, the capacities measured here are for the first cycle (activation). It is well known that for many metal hydrides several hydrogenation/dehydrogenation cycles have to be performed before reaching full capacities. In the present case, we have shown that addition of Zr drastically improves the activation but it may still be necessary to perform a few more cycles in order to reach full capacity. This is the subject of an ongoing experiment. Secondly, the presence of the intergranular phase may potentially reduce the total reversible capacity. As the intergranular phase seems to form a hydride much easily than the main TiFe phase, we suspect that this phase is much more stable and thus may probably stay in a hydride state during a hydrogenation/dehydrogenation cycle of the main TiFe phase. Actually, this is the reason why we did not investigate higher Zr contents. The goal of this study was to find a way to get a faster activation without changing the thermodynamics and capacity of the TiFe alloy. Therefore, we wanted to just add the minimum amount of zirconium to improve the activation kinetics.

3. Experimental Section

Commercial Fe (99,9%), Ti sponge (99,9%) and Zr sponge (99,5%) were all purchased from Alfa Aesar and used without further purification. Synthesis of TiFe alloy and TiFe-Zr was done by arc melting. One method of preparation involved melting separately TiFe alloy, thereafter adding Zr and re-melting them together. This process is called co-melt. Alloys were synthesized using the single-melt method where all the elements are melted together. For both methods melting was done using an arc melting apparatus working at 240 volts (V) and 60 amperes (A). For each melting the pellet was turned over 3 times and re-melted in order to ensure homogeneity. The pellet was thereafter hand crushed using a steel mortar and pestle under Argon atmosphere or in air. The material was filled in a reactor cell and kept under vacuum for 1 hour at room temperature before exposing to hydrogen. The hydrogen sorption properties were measured using a home-made Sievert type apparatus. The measurements were done at room temperature (RT) under hydrogen pressure of 4500 kPa for absorption and 100 kPa for desorption. Morphological studies and chemical analysis were made on a JEOL JSM-5500 scanning electron microscope.

4. Conclusions

In this study, the effect of the zirconium on the TiFe alloy was investigated in the perspective of improving the activation of this system. The addition of 4 wt.% zirconium is the minimum threshold in order to activate the compound without any pre-treatment. The synthesized alloys were processed under argon and in the air prior to activation. Compared to the alloy prepared under argon, the air-exposed alloy had similar rate of absorption and maximum capacity. The only difference was the incubation time which was longer when the alloy was processed in air. The improvement of activation of the alloy is caused by the specific microstructure and chemical composition of the intergranular phase. An intergranular phase of stoichiometry $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Fe}$ seems to be more effective for activation. The whole process remained simple and inexpensive. The aim of this investigation was to optimize the activation behavior of TiFe to make a simple and cost effective material that would be efficient in storing hydrogen under mild pressure at room temperature. It should be pointed out that we did not fine-tune the amount of necessary zirconium for the following reason: in this investigation the alloys were synthesized by arc melting. However, in industry the alloy will be made by a totally different casting technique. As the microstructure is heavily dependent on the casting parameters, we wanted in this study to set the general chemical composition that facilitates activation. In future work we will use induction melting to cast the alloys. Then, it will be more appropriate to fine tune the chemical composition and study the impact of microstructure.

Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the financial support from Angstrom power (BIC). Catherine Gosselin is thankful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for a master degree fellowship.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Choong-Nyeon, P.; Jai-Young, L., The activation of FeTi for hydrogenation. *Journal of The Less-Common Metals* **1984**, *96*, 177-182.
2. Sandrock, G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *293-295*, 877-888.
3. Hotta, H.; Abe, M.; Kuji, T.; Uchida, H., Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, *439*, 221-226.
4. Sicking, G.; Jungblut, B., Surface TiHn as the catalytically active species for the hydrogen absorption by TiFe; a SX-APS investigation supplemented by AES. *Surface Science* **1983**, *127*, 255-270.
5. Emami, H.; Edalati, K.; Matsuda, J.; Akiba, E.; Horita, Z., Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia* **2015**, *88*, 190-195.
6. Edalati, K.; Matsuda, J.; Yanagida, A.; Akiba, E.; Horita, Z., Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 15589-15594.

7. Takahashi, K.; Isobe, S., Enhancing the hydrogen storage capacity of TiFe by utilizing clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 16765-16770.
8. Bershadsky, E.; Klyuch, A.; Ron, M., Hydrogen absorption and desorption kinetics of TiFe_{0.8}Ni_{0.2}H. *International Journal of Hydrogen Energy* **1995**, *20*, 29-33.
9. Buschow, K.H.J.; Miedema, A.R., Hydrogen absorption in rare earth intermetallic compounds. In *Hydrides for Energy Storage*, Maeland, A.F.A.J., Ed. Pergamon: 1978; pp 235-249.
10. Bowman, R.C.; Attalla, A.; Tadlock, W.E., NMR-studies of structure and diffusion in metal-hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* **1977**, *1*, 421-426.
11. Lee, S.M.; Perng, T.P., Effect of the 2nd phase on the initiation of hydrogenation of TiFe_{1-x}M_x (M = Cr, Mn) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 259-263.
12. Nagai, H.; Kitagaki, K.; Shoji, K., Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese. *Journal of the Less-Common Metals* **1987**, *134*, 275-286.
13. Nagai, H.; Kitagaki, K.; Shoji, K.-I., Hydrogen Storage Characteristics of FeTi Containing Zirconium. *Transactions of the Japan Institute of Metals* **1988**, *29*, 494-501.
14. Jain, P.; Gosselin, C.; Skryabina, N.; Fruchart, D.; Huot, J., Hydrogenation properties of TiFe with Zr₇Ni₁₀ alloy as additive. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *636*, 375-380.

© 2015 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

RÉFÉRENCES

1. Gross, K.J., et al., *Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials*. H2 Technology Consulting, LLC, 2012.
2. Broom, D.P., *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*. 2011: Springer. 258.
3. Züttel, A., *Materials for hydrogen storage*. *Materials Today*, 2003. 6(9): p. 24-33.
4. Eberle, U., M. Felderhoff, and F. Schueth, *Chemical and physical solutions for hydrogen storage*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. 48(36): p. 6608-6630.
5. Zhou, L., *Progress and problems in hydrogen storage methods*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005. 9: p. 395-408.
6. von Helmolt, R. and U. Eberle, *Fuel cell vehicles: Status 2007*. *Journal of Power Sources*, 2007. 165(2): p. 833-843.
7. Zhou, L., *Progress and problems in hydrogen storage methods*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005. 9(4): p. 395-408.
8. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. *Pure and applied chemistry*, 1985. 57(4): p. 603-619.
9. Züttel, A., et al., *Relationship between composition, volume expansion and cyclic stability of AB₅-type metalhydride electrodes*.
10. Chandra, D., *12 - Intermetallics for hydrogen storage*, in *Solid-State Hydrogen Storage*, G. Walker, Editor. 2008, Woodhead Publishing. p. 315-356.
11. Broom, D.P., *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*, ed. Springer. 2011: Springer.
12. Zuttel, A., et al., *Hydrogen storage*. *Hydrogen as a future energy carrier*, 2011.
13. Sandrock, G., *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999. 293-295: p. 877-888.
14. Liang, G., J. Huot, and R. Schulz, *Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅-based materials*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001. 320: p. 133-139.
15. Reilly, J.J. and R.H. Wiswall, *Formation and Properties of Iron Titanium Hydride*. *Inorganic Chemistry*, 1974. 13(1): p. 218-222.
16. Dornheim, M., *Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials*. 2011: INTECH Open Access Publisher.

17. Sakintuna, B., F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(9): p. 1121-1140.
18. Schlapbach, L., I. Anderson, and J.P. Burger, *Hydrogen in Metals*, in *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II*, K.H.J. Buschow, Editor. 1994, VCH: Weinheim. p. 271-331.
19. Huot, J., *Kinetics and Thermodynamics*, in *Hydrogen Technology*. 2008, Springer. p. 471-500.
20. Töpler, J., O. Bernauer, and H. Buchner, *Use of hydrides in motor vehicles*. Journal of Materials for Energy Systems, 1980. **2**(2): p. 3-10.
21. Reilly, J. and R. Wiswall Jr, *IRON TITANIUM HYDRIDE: ITS FORMATION, PROPERTIES, AND APPLICATION*. 1974.
22. Reilly, J. and R. Wiswall Jr, *Formation and properties of iron titanium hydride*. Inorganic Chemistry, 1974. **13**(1): p. 218-222.
23. Schlapbach, L. and T. Riesterer, *The activation of FeTi for hydrogen absorption*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1983. **32**(4): p. 169-182.
24. Edalati, K., et al., *High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(11): p. 4622-4627.
25. Schober, T. and D. Westlake, *The activation of FeTi for hydrogen storage: a different view*. Scripta Metallurgica, 1981. **15**(8): p. 913-918.
26. Lee, S.M. and T.P. Perng, *Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe_{1-x}M_x (M=Ni, Co, Al) alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 1999. **291**(1-2): p. 254-261.
27. CHEN Yun, C.C.-p., Cesar Sequeira, CHEN Li-xin, WANG Qrdong, *Hydrogen storage properties of Mg-doped Ti₁₋₂Fe alloys synthesized by mechanical alloying*. 中国有色金属学会会刊: 英文版, 2003. **13**(2): p. 249-253.
28. Miller, H.I., et al., *The hydriding and dehydriding kinetics of FeTi and Fe_{0.9}TiMn_{0.1}*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **231**(1-2): p. 670-674.
29. Schulz, R., et al. *Nanocrystalline Materials for Hydrogen Storage*. in *7th Canadian Hydrogen Workshop*. 1995. Quebec: Canadian Hydrogen Association.
30. Williams, M., et al., *Chemical surface modification for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of TiFe*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: p. S770-S774.
31. Zaluski, L., et al., *Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(3): p. 695-698.

32. McLean, G.F., J. Zimmermann, and D. Lam, *Methods and apparatus for refueling reversible hydrogen-storage systems*. 2013, Google Patents.
33. Nagai, H., K. Kitagaki, and K.-I. Shoji, *Hydrogen Storage Characteristics of FeTi Containing Zirconium*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. **29**(6): p. 494-501.
34. Bououdina, M., et al., *Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe*. International Journal of Hydrogen Energy, 1999. **24**(9): p. 885-890.
35. Bonifacio-Martínez, J., F. Ureña-Núñez, and J. Iturbe-García, *Characteristics of the Ti 1.27 Fe*. Journal of Chemistry, 2012. **2013**.
36. Davids, M.W. and M. Lototsky, *Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(23): p. 18155-18162.
37. Ohtani, H., et al., *Thermodynamic analysis of the Fe–Ti–P ternary system by incorporating first-principles calculations into the CALPHAD approach*. Calphad, 2006. **30**(2): p. 147-158.
38. Cacciamani, G., et al., *Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems*. Intermetallics, 2006. **14**(10–11): p. 1312-1325.
39. Checchetto, R., G. Trettel, and A. Miotello, *Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids*. Meas. Sci. Technol., 2004. **15**: p. 127-130.
40. Stanjek, H. and W. Häusler, *Basics of X-ray Diffraction*. Hyperfine Interactions, 2004. **154**(1-4): p. 107-119.
41. Birkholz, M., *Thin film analysis by X-ray scattering*. 2006: John Wiley & Sons.
42. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**: p. 65.
43. Brandon, D. and W.D. Kaplan, *Microstructural characterization of materials*. 2013: John Wiley & Sons.
44. Flegler, S.L., J.W. Heckman, and K.L. Klomparens, *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction*. 1993: WH Freeman New York.
45. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_interactions.svg. 2015.
46. Choong-Nyeon, P. and L. Jai-Young, *The activation of FeTi for hydrogenation*. Journal of the Less Common Metals, 1984. **96**(0): p. 177-182.
47. Hotta, H., et al., *Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**(1-2): p. 221-226.

48. Sicking, G. and B. Jungblut, *Surface TiH_n as the catalytically active species for the hydrogen absorption by TiFe; a SX-APS investigation supplemented by AES*. Surface Science, 1983. **127**(2): p. 255-270.
49. Nagai, H., K. Kitagaki, and K. Shoji, *Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese*. Journal of the Less-Common Metals, 1987. **134**: p. 275-286.
50. Thompson, P., et al., *Neutron diffraction study of gamma iron titanium deuteride*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. L61.
51. *Inside Front Cover*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. ifc1.
52. *Copyright*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. iv.
53. *FOREWORD*, in *Hydrides for Energy Storage*, A.F.A.J. Maeland, Editor. 1978, Pergamon. p. ix.
54. Jain, P., et al., *Hydrogenation properties of TiFe with Zr₇Ni₁₀ alloy as additive*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **636**(0): p. 375-380.
55. Bowman, R.C. and B. Fultz, *Metallic hydrides I: hydrogen storage and other gas-phase applications*. MRS Bulletin, 2002. **27**(09): p. 688-693.
56. Raj, P., et al., *Nickel substituted FeTi hydrides: A critical study of the β -region*. Journal of the Less Common Metals, 1986. **123**(1-2): p. 145-151.
57. Amano, M., Y. Sasaki, and T. Matsumoto, *PROPERTIES OF FeTi FOR HYDROGEN STORAGE*. Nippon Kinzoku Gakkai-si, 1979. **43**(9): p. 809-814.