



Université Constantine 1 - Frères Mentouri
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

N° de Série : 05/ phy /2024

N° d'ordre : 76 / D3C/ 2024

**Synthèse et caractérisation de composés intermétalliques
nanostructurés pour le stockage et la conversion de l'hydrogène**

THÈSE

**Présentée pour l'Obtention du Diplôme de
Doctorat de Troisième Cycle**

**Par
Safia HARRAT**

Devant le jury composé de :

Rabah BENSABA	Président	Professeur	Université Constantine 1
Mounir SAHLI	Rapporteur	Professeur	Université Constantine 1
Khaled CHETEHOUNA	Co-rapporteur	Professeur	INSA Centre Vale de Loire - France
Abdeslam OMARA	Examineur	Professeur	Université Constantine 1
Noureddine ABDELBAKI	Examineur	Professeur	Centre de Développement des Énergies Renouvelables (CDER) - Alger
Youcef BOUHADDA	Examineur	Directeur de Recherche	Unité de Recherche Appliquée en Énergies Renouvelables (URAER) - Ghardaïa

Soutenue publiquement

Le : 24/11/2024

Dédicace

A mes Parents

Aujourd'hui, je dédie cette thèse à deux chères personnes qui sont le cœur et l'âme de mon existence, ma mère et mon père. Je voudrais les honorer et leur exprimer toute ma gratitude. Ils sont les véritables artisans de réussite et les premiers professeurs qui m'ont guidé me sur le chemin de la connaissance et de la persévérance.

Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans votre indéfectible soutien et vos encouragements constants et chaleureux. Vos conseils avisés, et votre foi en moi ont été les piliers sur lesquels je me suis appuyée dans les moments de doute et de difficulté. Je vous t'aime et je prie pour que Allah t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A mes Frères

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide que vous m'avez apportée, Chacun d'entre vous a joué un rôle important dans mon parcours académique. Les mots ne suffisent pas pour vous remercier, merci du fond du cœur pour votre présence, votre inspiration, et vos encouragements. Vous été ma source de force et de motivation tout au long de cette aventure. En particulier ma chère grande sœur **Mounia HARRAT**, ma compagne et mon premier soutien dans mon cycle universitaire.*

A tout ma Famille

Je dédie solennellement cette thèse à tous les membres de notre famille, particulièrement mes neveux et nièces, de l'ainé au plus jeune, dont la présence et l'innocence ont su dissiper ma fatigue et atténuer les défis de mes études en jouant joyeusement à mes côtés.

*A mes nièces, **Nouha** et **Oumeima**, qui m'accompagnent depuis le début de mon parcours doctorale et qui m'ont apporté un soutien inestimable dans les moments de faiblesse et de fatigue, je vous adresse mes vœux sincères de réussite dans vos propres parcours. Puissiez-vous dépasser mes réalisations et atteindre des sommets encore plus élevés dans vos efforts personnels et professionnel.*

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec laboratoire de Céramiques de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 (la préparation des échantillons), laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique, Énergétique (PRISME), INSA Centre Val de Loire, Campus de Bourges, France (la caractérisation physico-chimique des matériaux élaborés) et laboratoire FCLAB, Université de technologie de Belfort Montbéliard (UTBM), Belfort, France (Tests de stockage d'hydrogène dans les échantillons préparés).

Mes remerciements les plus distingués s'adressent à monsieur **Mounir SAHLI**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir dirigé avec une expertise et un dévouement remarquable. Votre soutien indéfectible au laboratoire, le temps précieux que vous m'avez accordé et les conseils avisés que vous m'avez prodigués ont joué un rôle déterminant dans mon apprentissage et la réussite de ce travail. Je vous suis infiniment reconnaissante pour votre guidance éclairée et votre encouragement constant tout au long de ce parcours, ce qui m'a permis de progresser considérablement sur le plan intellectuel et professionnel.

Je tiens à remercier vivement mon co-directeur de thèse, monsieur **Khaled CHETEHOUNA**, professeur des universités à l'INSA Centre Val de Loire France, pour m'avoir offert l'opportunité de mener à bien ma thèse au sein de son équipe, pour sa supervision attentive et ses précieux conseils. Sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Je tiens également à le remercier pour toute l'aide et les facilités qu'il m'a apportées durant mon séjour à l'INSA Centre Val de Loire. Sa bienveillance et son soutien indéfectible ont contribué de manière significative à la réussite de ce travail.

Je suis très honoré de la présence de monsieur **Rabah BENSABA**, professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1 et le directeur du laboratoire Céramiques, et je le remercie d'avoir fait l'honneur de présider les jurys de ma thèse du doctorat.

Mes sincères remerciements vont également à tous les membres du jury, monsieur **Abdeslam OMARA**, professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1, Monsieur **Noureddine ABDELBAKI**, professeur et directeur de Centre de Développement des Energie Renouvelables (CDER) – Alger et Monsieur **Yucef BOUHADDA**, directeur de recherche à l'URAER – Ghardaïa, pour m'avoir honoré de leurs présences en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à monsieur **Abdelhakim SETTAR**, maître de conférences à l'INSA Centre Val de Loire, France, pour le temps qu'il m'a consacré et les

conseils qu'il m'a donnés lors de mon séjour en France et pour sa contribution inestimable à la réussite de ce travail.

Je n'oublie pas de remercier tous les membres du laboratoire de Céramique, en particulier l'ingénieur de laboratoire **Youcef DERRADJI**, pour l'assistance précieuse qu'il m'a apportée au sein du laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier tous les professeurs qui m'ont dispensé un enseignement de la première année jusqu'à l'obtention de mon diplôme, pour leurs efforts et leurs précieux conseils. Je tiens à exprimer une reconnaissance particulière à Monsieur **Abdenour ZERTAL**, professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour sa disponibilité, ses encouragements, ainsi que pour son soutien scientifique et moral dans mon cycle universitaire.

TABLE DE MATIERE

Introduction générale

I.	Introduction générale :.....	13
----	------------------------------	----

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.	Introduction (Contexte & problématique) :.....	20
II.	La production d'hydrogène :	22
II.1.	Introduction :	22
II.2.	La conversion des combustibles fossiles:.....	23
II.3.	Biomasse :	23
II.4.	L'électrolyse de l'eau :	23
III.	Le stockage d'hydrogène :	24
III.1.	Critères pour un stockage efficace: sécurité, réversibilité, capacité.....	24
III.2.	Problématique liée au stockage de l'hydrogène : efficacité, sécurité et densité énergétique	25
IV.	Les Systèmes de stockage d'hydrogène :	26
IV.1.	Stockage à l'état gazeux :	26
IV.2.	Le stockage à l'état liquide :	28
IV.3.	Le stockage à l'état solide :	30
IV.3.1.	Les matériaux à haute surface spécifique :	31
IV.3.2.	Les hydrures chimiques :	38
IV.3.3.	Les intermétalliques et leurs hydrures :	40
IV.3.4.	Propriétés thermodynamiques :	43
IV.	La comparaison entre les trois modes de stockage :	48

Chapitre II : Techniques de synthèses et de caractérisations des matériaux

I.	Techniques de synthèse :.....	50
I.1.	Introduction :	50
I.2.	La Sonochimie :.....	53
I.2.1.	Introduction :	53
I.2.2.	Le Principe de fonctionnement :.....	53
I.2.3.	Cycle de la vie des bulles de cavitation :.....	54

I.2.4. Les différents types des réacteurs ultrasoniques :	58
I.2.5. Paramètres qui effet l'irradiation par ultrason :	61
I.2.6. Les avantages et les inconvénients de la sonochimie :	63
II. Techniques de caractérisation :	64
II.1. Diffraction des rayons X :	64
II.2. Spectroscopie Raman :	66
II.3. Spectroscopie Infrarouge :	68
II.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Spectroscopie de dispersion en énergie des rayon X (EDS) :	71
II.5. La photoluminescence :	72
II.6. Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) :	74

Chapitre III : Préparation des échantillons

I. Introduction:	77
II. Préparation des échantillons :	77

Chapitre IV : Caractérisation des échantillons préparés

I. Caractérisation des échantillons préparés :	82
I.1. Caractérisation structurale et morphologique :	82
I.1.1. Analyse par diffraction des rayon X (DRX) :	82
I.1.2. La spectroscopie Raman :	86
I.1.3. La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) :	89
I.1.4. Microscope électronique a bailliage :	91
I.1.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :	94
I.2. Caractérisation optique :	95
I.2.1. Spectroscopie photoluminescence :	95
I.3. Caractérisation thermique :	98
I.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage :	98

Chapitre V : Tests de stockage d'hydrogène

I. Introduction :	102
II. Les différents types de caractéristiques PCT :	103
III. Description de processus de stockage d'hydrogène :	104

III.1. Propriétés d'activation :.....	105
III.2. Détermination de la pression d'équilibre :	108
IV. Conclusion :.....	110
Conclusion générale :	112
Références :	115

Liste des figures

Introduction générale

Figure I-1. Production d'énergie primaire par énergie (Bilan énergétique mondiale)..	13
Figure I-2. Le pourcentage des publications scientifique (pris à partir du science direct) sur le sujet de stockage d'hydrogène pendant 2010	15

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I-1. Evolution de l'énergie primaire totale mondiale et de la population mondiale supporté par l'écosystème terrestre.....	21
Figure II-1. Les différentes modes de production de l'hydrogène	22
Figure II-2. Schéma de types d'électrolyse de l'eau : (a) alcaline, (b) PEM, (c) SOE, (d) microbienne.....	24
Figure IV-1. Epaisseur de la paroi de différents types de réservoirs	28
Figure IV-2. Système de stockage de l'hydrogène liquide	29
Figure IV-3. Représentation d'un monocouche du Graphene	32
Figure IV-4. (a) Nanotube de carbone monocouche (SWCNT), (b) Nanotube de carbone multicouches (MWCNT)	33
Figure IV-5. Représentation du fullerène, (a) C60, (b) C70, (c) C80.....	35
Figure IV-6. Structure 3D des zéolithe	36
Figure IV-7. Schéma de structures des MOFs	38
Figure IV-8. Schéma d'une réaction Métal/Hydrogène.....	42
Figure IV-9. Représentation schématique de courbe théorique PCT (Courbe à droite), et la courbe à gauche représente le tracé de Van 't Hoff	44
Figure IV-10. Courbe PCT réelle.....	46
Figure IV-11. Evolution temporelle de la pression de dihydrogène et du taux d'hydratation lors de l'activation	48

Chapitre II : Techniques de synthèses et de caractérisations des matériaux

Figure I-1. Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique	54
Figure I-2. Mécanisme de croissance des bulles de cavitation	56
Figure I-3. Mécanisme de diffusion rectifié sous l'effet d'un flux acoustique sinusoïdal	56
Figure I-4. Mécanisme de la coalescence	57
Figure I-5. Mécanisme de l'implosion d'une bulle de cavitation	58

Figure I-6. Schéma bain de nettoyage à ultrasons	59
Figure I-7. Schéma de sonicateur a cornet	60
Figure I-8. Schéma de cornet à ultrasons	61
Figure II-1. Photographie d'un diffractomètre de type XPERT-PRO	64
Figure II-2. Schéma démontre le principe de base de La DRX.....	65
Figure II-3. Port échantillon poudre.....	66
Figure II-4. Représentation schématique des processus de diffusion Rayleigh et Raman Stockes et anti-Stockes	67
Figure II-5. Photo d'un montage spectroscopie Raman de type SENTERRA	68
Figure II-6. Les différents types de vibrations en spectroscopie infrarouge.....	69
Figure II-7. principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge	70
Figure II-8. Photo d'un montage spectroscopie infrarouge de type Jasco.....	70
Figure II-9. (a) Schéma de principe de fonctionnement de MEB, (b) Différents niveaux de pénétration des électrons à travers l'échantillon.....	71
Figure II-10. Photo d'un montage Microscopie Electronique à Balayage (MEB) type ZEISS	72
Figure II-11. Schéma de principe d'un montage de photoluminescence.....	73
Figure II-12. Photo d'un montage de photoluminescence	73
Figure II-13. Photo d'un montage de DSC.....	74

Chapitre III : La préparation des échantillons par la méthode sonochimique

Figure II-1. Photo montrant la synthèse de l'échantillon (S1) à l'aide d'un sonde ultrasonique	78
Figure II-2. Photo du four à moufle utilisé pour la calcination des échantillons.....	79
Figure II-3. Schéma résumé la synthèse de l'échantillon (S1) à l'aide d'un sonde ultrasonique	79

Chapitre IV : Caractérisation des nanocomposites synthétisées par la sono-chimie

Figure I-1. Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons préparés	82
Figure I-2. Variation de la taille des cristallites et du degré de cristallinité en fonction (a) de la concentration de Co et (b) de la concentration de Mg.....	86
Figure I-3. Les spectres Raman des échantillons préparés	87
Figure I-4. Déplacement des pics des nanocomposites étudiés	88
Figure I-5. Spectres FTIR des échantillons étudiés	90
Figure I-6. Images MEB des échantillons préparés	92

Figure I-7. Images MEB des échantillons préparés	93
Figure I-8. Résultats EDS pour les échantillons étudiés.....	95
Figure I-9. Spectre de photoluminescence des échantillons étudiés.....	96
Figure I-10. Spectres de photoluminescence par déconvolution des échantillons préparés	97
Figure I-11. Evaluation de la capacité thermique des échantillons préparés	98

Chapitre V : Tests de stockage d'hydrogène

Figure II-1. Les différentes formes caractéristiques des PCTs	103
Figure III-1. L'équipement PCT-Pro de SERARAM utilisé pour le teste de stockage.....	105
Figure III-2. Graphe 1 d'activation avant PCT (60 °C, H2 60 bars)	106
Figure III-3. Graphe 2 d'activation avant PCT (100 °C, H2 60 bar).....	107
Figure III-4. La variation de concentration d'H ₂ wt% en fonction du temps à : (a) T= 60 °C et (b) T=100 °C.....	108
Figure III-5. Isothermes (P-C-T) des nanocomposites Mg-Zn-Co	109

Liste des tableaux

Chapitre II : Techniques de synthèses et de caractérisations des matériaux

Tableau I-1. Comparaison entre les méthodes physiques et les méthodes chimiques.....51

Chapitre III : La préparation des échantillons par la méthode sonochimique

Tableau I-1. Fraction molaire de la composition des échantillons ternaires.....80

Chapitre IV : Caractérisation des nanocomposites synthétisées par la sono-chimie

Tableau I-1. La taille moyenne des cristallites et le degré de cristallinité des échantillons synthétisé par la méthode sonochimie84

Tableau I-2. Les pics observés dans les spectres Raman.....88

Tableau I-3. Capacité thermique moyenne et diffusivité thermique des échantillons synthétisés 100

Chapitre V : Tests de stockage d'hydrogène

Tableau III-1. Paramètres expérimentaux pour la première hydrogénation des nanocomposites.. 105

Tableau III-2. Paramètres expérimentaux pour la deuxième hydrogénation des nanocomposites 106

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction générale :

La demande mondiale en énergie continue à augmenter, stimulée par la croissance économique et démographique, particulièrement dans les pays développés [1,2]. Cette augmentation exerce une pression croissante sur les capacités actuelles des sources d'énergie renouvelables, telles que l'énergie solaire et éolienne, dont la production demeure intermittente et sujette à des fluctuations. Face à ce défi, la recherche de solutions énergétiques durables et à faible émission de carbone est devenue une priorité. Bien que les combustibles fossiles représentent encore une part importante de la consommation d'énergie primaire, leur contribution a légèrement diminué au fil du temps (Figure I-1). Au cours de cette période, la participation des énergies renouvelables à la consommation finale d'énergie a augmenté [1,2].

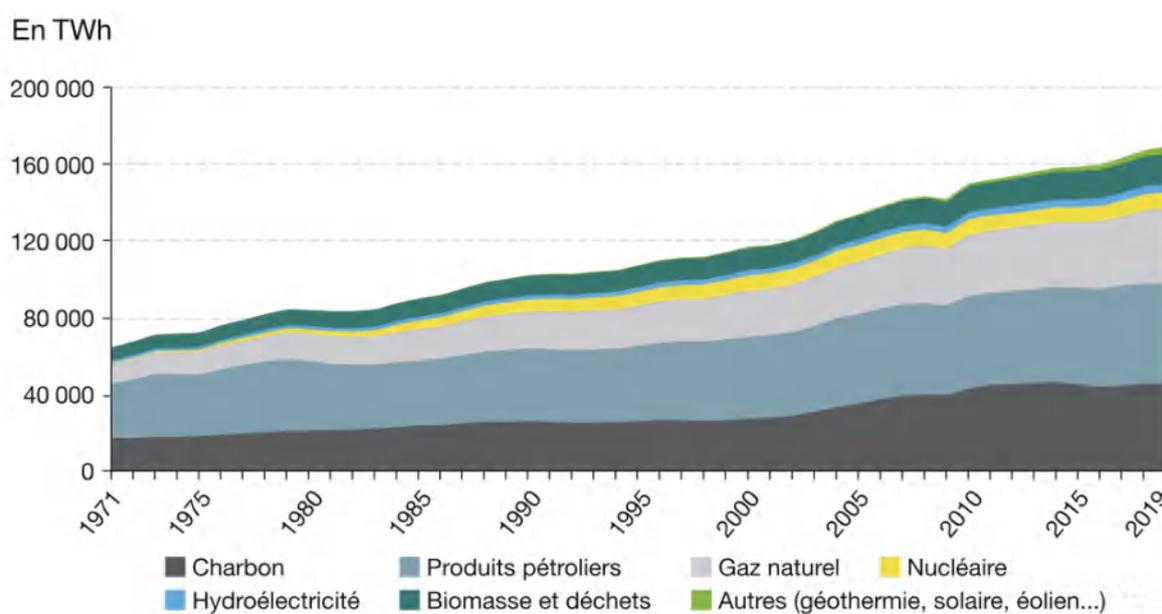


Figure I-1. Production d'énergie primaire par énergie (Bilan énergétique mondiale) [2]

L'hydrogène se présente comme un candidat prometteur pour répondre à ces enjeux énergétiques et contribuer à la transition vers un avenir durable ; pour cela, la recherche sur ce sujet s'est intensifiée ces dernières années (Figure I-2). Des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement de technologies pour l'utilisation de l'hydrogène dans divers secteurs, illustrant son potentiel comme un vecteur énergétique polyvalent et respectueux de l'environnement. L'hydrogène est utilisé dans le stockage de l'énergie de diverses manières, notamment :

INTRODUCTION GENERALE

- Les véhicules à pile à combustible à hydrogène dans le domaine des transports représentent une alternative prometteuse aux véhicules conventionnels à moteur à combustion interne. Des entreprises telles que Toyota, Honda et Hyundai ont déjà introduit sur le marché des véhicules à pile à combustible, notamment la Toyota Mirai, le Hyundai Nexo et le BMW iX5 Hydrogen, démontrant ainsi la viabilité de cette technologie dans le secteur automobile. Ces véhicules offrent une mobilité propre, avec des émissions réduites de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques [3-5].
- L'hydrogène joue un rôle crucial dans le stockage d'énergie à grande échelle et la gestion des réseaux électriques alimentés par des sources intermittentes. Des projets innovants, tels que le concept « Power-to-Gas », permettent de convertir l'excédent d'électricité provenant de sources renouvelables en hydrogène. Cet hydrogène peut ensuite être stocké et utilisé ultérieurement pour produire de l'électricité ou comme carburant propre dans divers domaines [6]. Des initiatives concrètes, comme le projet Hydrogenics à Toronto, au Canada, illustrent l'application pratique de cette approche prometteuse. Ce projet met en évidence le potentiel de l'hydrogène pour stabiliser les réseaux électriques et favoriser une intégration accrue des énergies renouvelables [7].
- L'hydrogène joue un rôle essentiel dans l'industrie, où il sert de matière première dans de nombreux processus clés. Parmi ses principales applications figurent la production d'ammoniac, l'hydrotraitement des produits pétroliers et la fabrication de divers produits chimiques. L'utilisation d'hydrogène provenant de sources renouvelables pour ces applications industrielles permet de réduire significativement les émissions de gaz à effet de serre (GES) traditionnellement associées à la production industrielle [8,9].

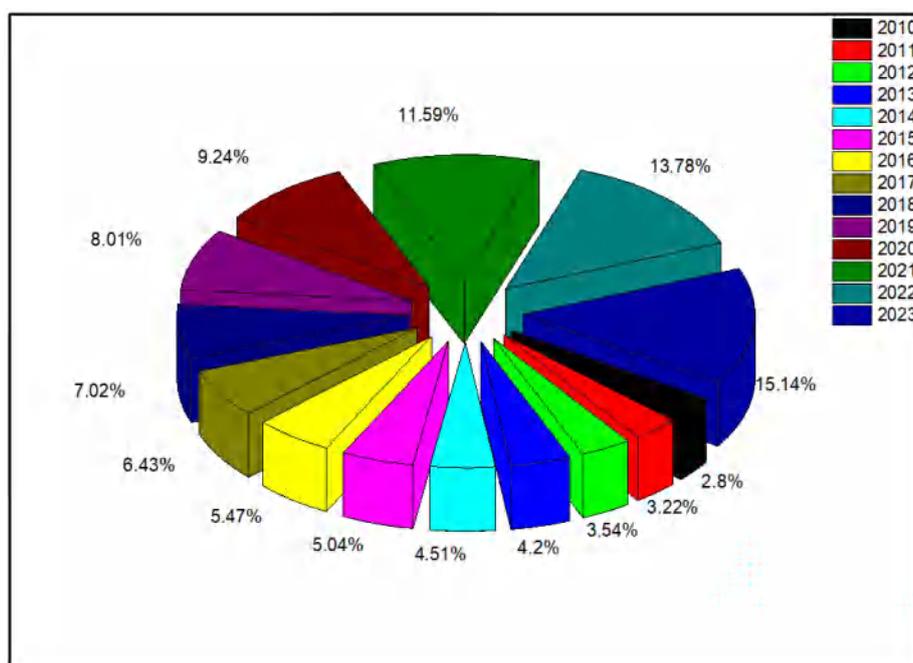


Figure I-2. Le pourcentage des publications scientifique (pris à partir du science direct) sur le sujet de stockage d'hydrogène pendant 2010

Les hydrures métalliques figurent parmi les solutions les plus prometteuses pour le stockage d'hydrogène, en raison de leur capacité à absorber et désorber ce gaz au sein de leurs structures cristallines. Cette méthode offre des avantages considérables en matière de sécurité et de densité énergétique, comparée aux approches conventionnelles de stockage gazeux ou liquide.

La stabilité et l'efficacité des hydrures métalliques reposent sur deux paramètres fondamentaux :

1. **La distance interatomique H-H** : elle doit être supérieure ou égale à $2,1 \text{ \AA}$, afin de minimiser les interactions répulsives entre les atomes d'hydrogène.
2. **Le rayon du site interstitiel** : il doit être d'au moins $0,4 \text{ \AA}$ pour permettre l'insertion stable des atomes d'hydrogène dans la structure cristalline.

Ces critères ont été essentiels dans la prédiction de nouveaux matériaux hydrures, confirmés par des études expérimentales. Cependant, bien que le critère relatif à la distance H-H n'ait pas toujours été pleinement satisfait, plusieurs recherches ont démontré que ces matériaux restent capables de stocker des quantités significatives d'hydrogène [10].

INTRODUCTION GENERALE

Environ 50 % des éléments du tableau périodique sont capables d'absorber des quantités significatives d'hydrogène, offrant ainsi un large éventail de matériaux potentiels pour le stockage solide de ce gaz [10].

Parmi les matériaux envisagés pour le stockage de l'hydrogène, le magnésium (Mg) se distingue comme un candidat prometteur, capable de stocker jusqu'à 7,6 % en poids (wt %) d'hydrogène [11]. De plus, le magnésium est abondant sur Terre, relativement peu coûteux et non toxique pour la santé humaine. Cependant, l'utilisation du magnésium pour le stockage de l'hydrogène présente plusieurs défis qui doivent être surmontés pour permettre une application pratique. Parmi ces défis, la réaction entre le magnésium et l'hydrogène, qui conduit à la formation de l'hydrure de magnésium (MgH_2), est relativement lente en raison de la faible mobilité des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin du magnésium. Cette lenteur est principalement attribuée à la cinétique de diffusion des atomes d'hydrogène à travers la matrice métallique, ainsi qu'à la formation d'une couche d'hydrure qui limite la diffusion supplémentaire d'hydrogène. De plus, l'hydrure de magnésium formé est thermodynamiquement stable, ce qui impose des températures élevées pour libérer efficacement l'hydrogène lors de la désorption [11,12].

Bien que le magnésium offre des avantages significatifs en tant que matériau de stockage d'hydrogène, ces défis soulignent la nécessité de développer de nouveaux matériaux ou de modifier ceux existants pour améliorer les performances de stockage. Le stockage de l'hydrogène dans des matériaux solides, en particulier les oxydes, est l'un des axes de recherche les plus prometteurs. Bien que la recherche sur l'utilisation des oxydes pour ce type de stockage soit encore relativement limitée, ces matériaux présentent un potentiel intéressant. Leur capacité à moduler la thermodynamique et la cinétique de l'absorption et de la dissociation de l'hydrogène, associée à leur grande surface spécifique et à l'énergie de surface élevée, les rend particulièrement attrayants pour améliorer les performances du stockage d'hydrogène [13,14]. Ainsi, les oxydes pourraient offrir des solutions complémentaires ou alternatives aux limitations rencontrées avec les hydrures métalliques, comme le magnésium.

Cette recherche est effectuée dans l'étude de la synthèse et de l'élaboration de nanocomposites à base de magnésium (Mg), de zinc (Zn) et de cobalt (Co) pour le stockage de l'hydrogène. Elle vise principalement à synthétiser et à caractériser des composés

INTRODUCTION GENERALE

intermétalliques nanostructurés de Mg, Zn et Co par une méthode sonochimique, ainsi qu'à évaluer leurs performances en tant que matériaux pour le stockage solide de l'hydrogène.

Le manuscrit est organisé en deux sections principales : une partie bibliographique et une partie expérimentale, subdivisées en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** propose une revue bibliographique dédiée à l'hydrogène en tant que vecteur énergétique propre et aux diverses méthodes de stockage de ce gaz. Une comparaison détaillée des trois approches principales de stockage (gazeux, liquide et solide) est présentée. Une attention particulière est portée aux fondements théoriques des processus d'adsorption, d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Le stockage de l'hydrogène dans des matériaux solides, en particulier les composés intermétalliques, est examiné en profondeur. Ce chapitre met en évidence les mécanismes fondamentaux et les progrès récents réalisés dans ce domaine crucial pour le développement des énergies renouvelables.

Le **deuxième chapitre** est consacré aux méthodes expérimentales. La première section décrit le procédé de synthèse par voie sonochimique, en mettant en avant les paramètres qui influencent les propriétés des échantillons lors de leur préparation. La seconde section détaille les techniques de caractérisation utilisées, notamment les analyses morphologiques, structurales, optiques et thermiques, essentielles pour évaluer les matériaux synthétisés.

Le **troisième chapitre** traite de la préparation des échantillons par voie sonochimique. Les étapes du processus, ainsi que les conditions expérimentales employées pour synthétiser des nanocomposites optimisés, sont décrites en détail.

Le **quatrième chapitre** est dédié à la caractérisation physique et chimique des échantillons synthétisés. Une analyse approfondie des propriétés structurales, morphologiques, optiques et thermiques des matériaux est réalisée, apportant des informations essentielles pour comprendre leur composition et évaluer leurs performances.

Enfin, le **cinquième chapitre** se concentre sur les tests de stockage de l'hydrogène. Ce chapitre examine les performances des matériaux, notamment leur capacité d'adsorption, la cinétique de stockage et l'influence de la température sur ces paramètres. Des analyses systématiques permettent d'étudier les interactions entre l'hydrogène et les matériaux

INTRODUCTION GENERALE

synthétisés, validant leur potentiel en tant que candidats pour le stockage solide de l'hydrogène. Les conditions optimales de stockage sont également déterminées en fonction des paramètres thermodynamiques et cinétiques.

Cette organisation offre une approche structurée et rigoureuse, allant des concepts fondamentaux aux applications pratiques, et permet de répondre efficacement aux objectifs de la recherche.

CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

I. Introduction (Contexte & problématique) :

L'accélération du développement industriel et l'augmentation de la demande mondiale en électricité ont favorisé l'adoption croissante des sources d'énergie renouvelables comme alternatives viables aux combustibles fossiles traditionnels. Cependant, la nature intermittente et imprévisible de ces sources, liée aux fluctuations des conditions météorologiques et aux cycles naturels, constitue un défi majeur pour garantir un approvisionnement fiable et stable en électricité [15,16]. Face à ces limitations, la transition énergétique, qui représente un enjeu central du XXI^e siècle, cherche à remplacer les combustibles fossiles, principaux contributeurs aux émissions de gaz à effet de serre, par des solutions durables et respectueuses de l'environnement. Dans ce cadre, l'hydrogène s'impose comme un vecteur énergétique polyvalent et prometteur, apte à répondre aux besoins énergétiques croissants tout en participant à la décarbonation des secteurs clés tels que l'industrie, le transport et la production d'électricité. Avec une densité énergétique massique élevée (120 MJ/kg, soit environ trois fois supérieure à celle des carburants fossiles) et sa capacité à être produit à partir de sources renouvelables, comme l'électrolyse de l'eau alimentée par des énergies solaires ou éoliennes, l'hydrogène offre une flexibilité inégalée. Il se présente ainsi comme une solution stratégique pour le stockage et le transport de l'énergie, tout en facilitant l'intégration accrue des énergies renouvelables dans les réseaux énergétiques mondiaux [17-19].

L'un des principaux avantages de l'hydrogène dans la transition énergétique réside dans sa capacité à pallier l'intermittence des énergies renouvelables. En stockant l'excès d'électricité produit lors des périodes de forte production, il permet une gestion plus efficace des réseaux électriques. De plus, son utilisation comme carburant dans les piles à combustible offre une solution zéro émission pour le transport, un secteur actuellement responsable d'environ 25 % des émissions mondiales de CO₂. Cependant, la généralisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique rencontre encore des obstacles techniques et économiques. Parmi eux figurent la faible densité volumique de l'hydrogène à l'état gazeux, la complexité de son stockage et de son transport, ainsi que les coûts élevés liés à sa production propre via des méthodes décarbonées [20].

Historiquement, l'hydrogène a été exploré comme source d'énergie alternative depuis le début des années 1800, mais c'est au cours des années 1970 qu'il a suscité un regain d'intérêt dans le cadre des efforts de décarbonation. Les avancées technologiques majeures dans son développement ont été enregistrées dans les années 1980, ouvrant la voie à des applications

variées, allant des vols en ballon à la propulsion de fusées. Ces 180 dernières années ont démontré le potentiel de l'hydrogène comme carburant polyvalent, bien que sa mise en œuvre à grande échelle nécessite encore des progrès en termes de coût, d'efficacité et d'infrastructure [21,22].

Dans ce contexte, le développement de technologies innovantes pour le stockage efficace de l'hydrogène, notamment sous forme solide, apparaît comme une priorité scientifique et industrielle. Ces avancées pourraient transformer l'hydrogène en un pilier central des systèmes énergétiques futurs d'ici à 2050 (Figure. I-1), favorisant une transition rapide vers des sociétés bas-carbone tout en renforçant la sécurité énergétique mondiale. Ainsi, l'hydrogène incarne une solution technologique essentielle, à la croisée des enjeux environnementaux, économiques et stratégiques de la transition énergétique.

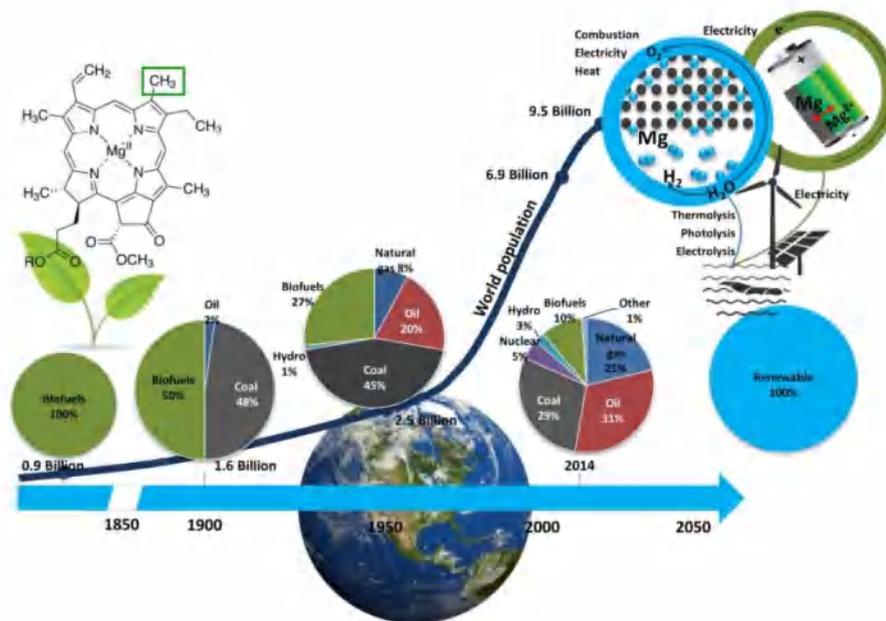


Figure I-1. Evolution de l'énergie primaire totale mondiale et de la population mondiale supportée par l'écosystème terrestre [23]

Le rôle de l'hydrogène dans cette transition énergétique est essentiel, car il peut être produit à partir de sources renouvelables telles que l'énergie éolienne, solaire et hydroélectrique, grâce à des procédés tels que l'électrolyse [24]. En adoptant l'hydrogène comme vecteur énergétique et en l'associant aux énergies renouvelables, on peut envisager un avenir caractérisé par une réduction des émissions de gaz à effet de serre, un renforcement de la sécurité énergétique et une moindre dépendance à l'égard des combustibles fossiles limités. Néanmoins, il est essentiel de poursuivre la recherche, les développement technologiques et

l'amélioration des infrastructures pour libérer tout le potentiel de l'hydrogène et faciliter une transition en douceur vers un paysage énergétique plus durable.

II. La production d'hydrogène :

II.1. Introduction :

L'hydrogène est reconnu comme un vecteur énergétique techniquement viable et sûr, utilisé dans des applications variées allant de l'alimentation hors réseau à la production d'électricité à grande échelle [25]. En tant que vecteur énergétique, et non source d'énergie, il permet de stocker et de distribuer de grandes quantités d'énergie de manière flexible et efficace [26]. Toutefois, bien que l'hydrogène soit un vecteur prometteur, il est actuellement principalement produit par reformage de combustibles fossiles, une méthode qui entraîne des émissions de carbone et contribue au changement climatique. Pour progresser vers une économie de l'hydrogène durable, il est impératif d'explorer des méthodes de production plus respectueuses de l'environnement. Diversifier les sources de production d'hydrogène permettrait non seulement de réduire les émissions de gaz à effet de serre, mais aussi de favoriser l'utilisation des ressources renouvelables. La Figure II-1 présente un aperçu des principales méthodes de production d'hydrogène, qui peuvent être classées en différentes catégories selon leurs principes sous-jacents et les ressources utilisées [27].

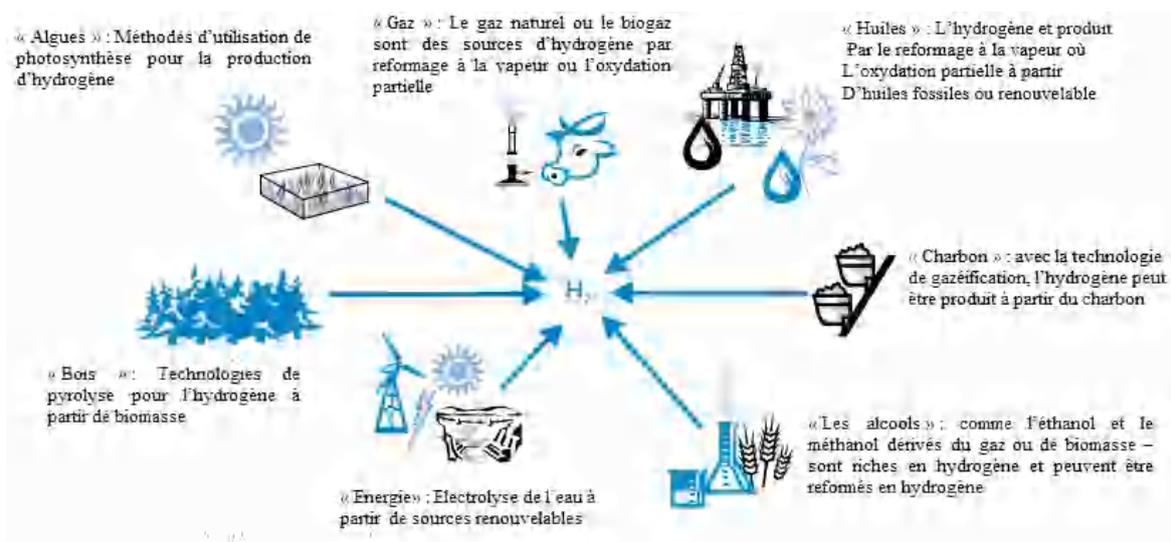


Figure II-1. Les différentes modes de production de l'hydrogène [27]

II.2. La conversion des combustibles fossiles :

La conversion des combustibles fossiles pour produire de l'hydrogène génère d'importantes émissions de CO₂, avec la même possibilité de capter le CO₂ dans les raffinées, mais avec une faible applicabilité dans les installations mobiles. Même si les efforts sont considérables pour capter le CO₂, cette méthode ne résout pas le problème de dépendance énergétique envers les pays producteurs de pétrole et de l'épuisement final des ressources en combustibles fossiles.

II.3. Biomasse :

Les récentes controverses sur les biocarburants mettent en évidence le dilemme de l'utilisation des terres pour la production d'énergie au détriment de la production alimentaire. Cependant, l'utilisation de composants végétaux non comestibles présente un potentiel de conversion énergétique intéressant. Des progrès sont également réalisés pour améliorer l'efficacité de ces processus. La valorisation des déchets ménagers facilite la production de méthane, dont le processus de reformage, associé au captage du CO₂, permet de produire de l'hydrogène.

II.4. L'électrolyse de l'eau :

L'électrolyse de l'eau se distingue comme une méthode efficace pour la production d'hydrogène, en utilisant l'eau, une ressource renouvelable, et ne produisant que de l'oxygène pur comme sous-produit. Cette technique offre plusieurs avantages notables, tels qu'une efficacité élevée, un taux de production d'hydrogène amélioré et une pureté élevée de l'hydrogène, ce qui est particulièrement bénéfique pour sa conversion ultérieure en énergie électrique via des piles à combustible fonctionnant à basse température [28]. Dans le processus d'électrolyse, les molécules d'eau, agissant en tant que réactifs, sont dissociées en hydrogène (H₂) et en oxygène (O₂) sous l'effet d'un courant électrique. L'électrolyse de l'eau peut être classée en quatre catégories distinctes, en fonction de la composition de l'électrolyte, des conditions opératoires et des agents ioniques impliqués (tels que OH⁻, H⁺ et O₂⁻), bien que les principes de fonctionnement fondamentaux demeurent similaires dans toutes les variantes. Ces catégories incluent : l'électrolyse alcaline de l'eau (AWE) [29], l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM) [30], l'électrolyse des oxydes solides (SOE) [31] et les cellules d'électrolyse microbienne (MEC) [32].

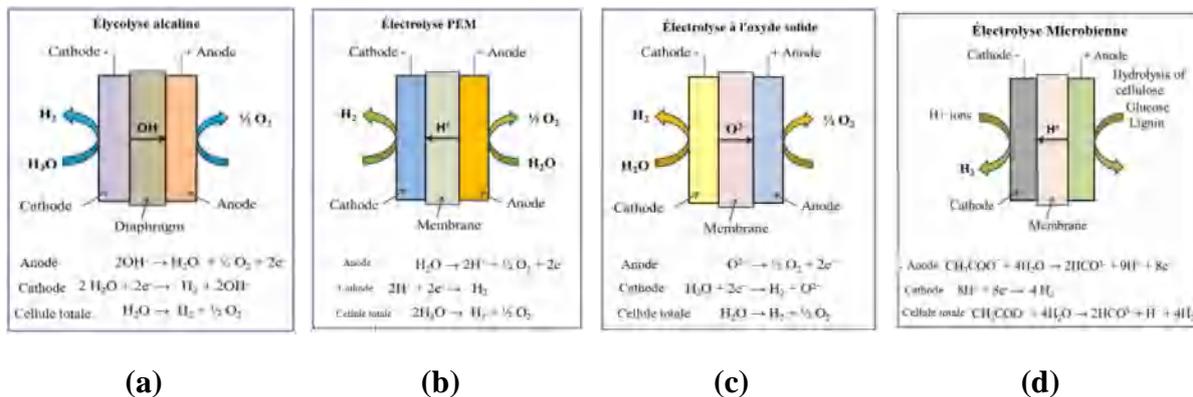


Figure II-2. Schéma de types d'électrolyse de l'eau : (a) alcaline, (b) PEM, (c) SOE, (d) microbienne

III. Le stockage d'hydrogène :

III.1. Critères pour un stockage efficace : sécurité, réversibilité, capacité

Un stockage efficace de l'hydrogène doit répondre à trois critères fondamentaux : sécurité, réversibilité et capacité [33,34,35].

Sécurité : Le stockage de l'hydrogène nécessite des systèmes capables de minimiser les risques associés à ses propriétés inflammables et à sa tendance à fuir. Les technologies doivent être conçues pour éviter les fuites, réduire les risques d'explosion et garantir une manipulation sécurisée. Les matériaux utilisés doivent également être résistants à la fragilisation par l'hydrogène, une dégradation qui affecte certains métaux lors de leur exposition prolongée à cet élément.

Réversibilité : Pour une utilisation pratique, les systèmes de stockage doivent permettre un cycle d'adsorption et de désorption de l'hydrogène rapide, efficace et sans dégradation significative des performances sur le long terme. Cette réversibilité est cruciale pour garantir une disponibilité continue de l'hydrogène dans les applications stationnaires et mobiles, tout en réduisant les coûts d'entretien et de remplacement des systèmes.

Capacité : La densité énergétique massique et volumique du système de stockage doit être suffisamment élevée pour répondre aux besoins des différentes applications. Un stockage efficace doit permettre de maximiser la quantité d'hydrogène stockée par unité de masse et de volume, tout en minimisant les contraintes liées à la taille et au poids des réservoirs. Ce critère

est particulièrement important pour les véhicules à hydrogène, où l'espace et la masse sont des contraintes critiques.

Ces trois critères forment la base des recherches en cours sur les technologies de stockage, qu'elles soient gazeuses, liquides ou solides, et orientent les efforts vers des solutions sûres, durables et économiquement viables pour intégrer pleinement l'hydrogène dans les systèmes énergétiques futurs.

III.2. Problématique liée au stockage de l'hydrogène : efficacité, sécurité et densité énergétique :

Le stockage de l'hydrogène représente un défi majeur pour son intégration à grande échelle dans les systèmes énergétiques, en raison des contraintes liées à son efficacité, sa sécurité et sa densité énergétique. L'hydrogène, bien que possédant une densité énergétique massique élevée (environ 120 MJ/kg), présente une densité volumique très faible à température et pression ambiantes (0,0899 kg/m³), ce qui rend son stockage sous forme gazeuse ou liquide techniquement complexe et énergivore [36,37]. Les approches conventionnelles, telles que la compression à haute pression (jusqu'à 700 bars) ou la liquéfaction à des températures cryogéniques (-253 °C), nécessitent des infrastructures coûteuses et consomment une part importante de l'énergie initialement contenue dans l'hydrogène (respectivement 10-20 % et 30-40 %) [37,38].

En termes de sécurité, l'hydrogène présente des risques spécifiques liés à sa faible densité moléculaire et à sa large plage de flammabilité (4-75 % dans l'air) [39]. Sa capacité à former des mélanges explosifs et son faible seuil d'énergie d'inflammation (0,02 mJ) exigent des dispositifs rigoureux de confinement et de détection, augmentant ainsi la complexité des systèmes de stockage [40]. Par ailleurs, les matériaux utilisés pour contenir l'hydrogène, tels que les réservoirs métalliques, peuvent être sujets à la fragilisation, une dégradation induite par la pénétration d'atomes d'hydrogène dans la structure cristalline des matériaux [39,40].

La densité énergétique volumique reste un obstacle important, notamment pour les applications dans le secteur des transports où la place disponible est limitée. À titre de comparaison, même sous forme comprimée à 700 bars, l'hydrogène a une densité énergétique volumique de seulement 5,6 MJ/L, bien inférieure à celle des hydrocarbures liquides (environ 32 MJ/L pour le diesel). Cela limite son autonomie dans les véhicules et pose des défis logistiques pour le transport et la distribution [41]. Ces contraintes mettent en évidence la

nécessité de développer des solutions alternatives pour le stockage de l'hydrogène. Plusieurs méthodes de stockage de l'hydrogène existent, chacune présentant des avantages et des limitations spécifiques [42,43].

IV. Les Systèmes de stockage d'hydrogène :

IV.1. Stockage à l'état gazeux :

Le stockage de l'hydrogène gazeux est l'une des technologies les plus simples et les plus couramment utilisées. L'hydrogène est stocké sous forme gazeuse dans des réservoirs à haute pression. Ces réservoirs, généralement fabriqués à partir de matériaux légers, fonctionnent typiquement à des pressions de 350 bars, bien que certains réservoirs puissent atteindre des pressions allant jusqu'à 700 bars. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène pouvant être stockée dans un réservoir donné est importante [44].

Le stockage gazeux à haute pression présente une grande capacité gravimétrique et une capacité volumétrique relativement faible. La capacité gravimétrique fait référence à la quantité d'hydrogène stockée par unité de masse de réservoir, tandis que la capacité volumétrique désigne la quantité d'hydrogène stockée par unité de volume. Dans ce type de stockage, le poids total du système est principalement dû à la structure du réservoir, qui doit supporter la pression interne. En raison de la faible densité de l'hydrogène ($0,089 \text{ kg/m}^3$), il est nécessaire de compresser l'hydrogène à des pressions élevées ou de le stocker à des températures extrêmement basses. De plus, en raison de son extrême légèreté, il existe un risque que l'hydrogène s'échappe des réservoirs à haute pression.

Il existe quatre types de réservoirs utilisés pour le stockage de l'hydrogène gazeux comprimé [45-48] :

Type I : Ces réservoirs sont fabriqués en matériaux métalliques tels que l'acier ou les alliages d'aluminium. Ils sont conçus pour supporter des pressions allant jusqu'à 30 bars. Cependant, leur poids élevé réduit la densité énergétique gravimétrique nette de l'hydrogène.

Type II : Ces réservoirs comportent des parois métalliques dans la partie cylindrique, enveloppées d'un composite de fibres et de résines. Ils pèsent 30 à 40 % de moins que les réservoirs de type I, mais leur coût est environ 50 % plus élevé.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.

Type III : Ces réservoirs sont fabriqués à partir de plastiques renforcés de fibres de carbone (CFRP), offrant ainsi une combinaison de légèreté et de résistance. Ils présentent une faible conductivité thermique, ce qui peut être problématique pour les applications nécessitant des taux de combustion faibles. Toutefois, ces réservoirs peuvent supporter des pressions allant jusqu'à 700 bars.

Type VI : Ce type de réservoir utilise des polymères renforcés de fibres de carbone (PRFC) avec un enroulement filamentaire. Les liners (revêtements internes) sont principalement en polyéthylène haute densité (PEHD) et contiennent peu de métal. Ces réservoirs sont également utilisés pour le stockage d'hydrogène à des pressions de 700 bar.

.

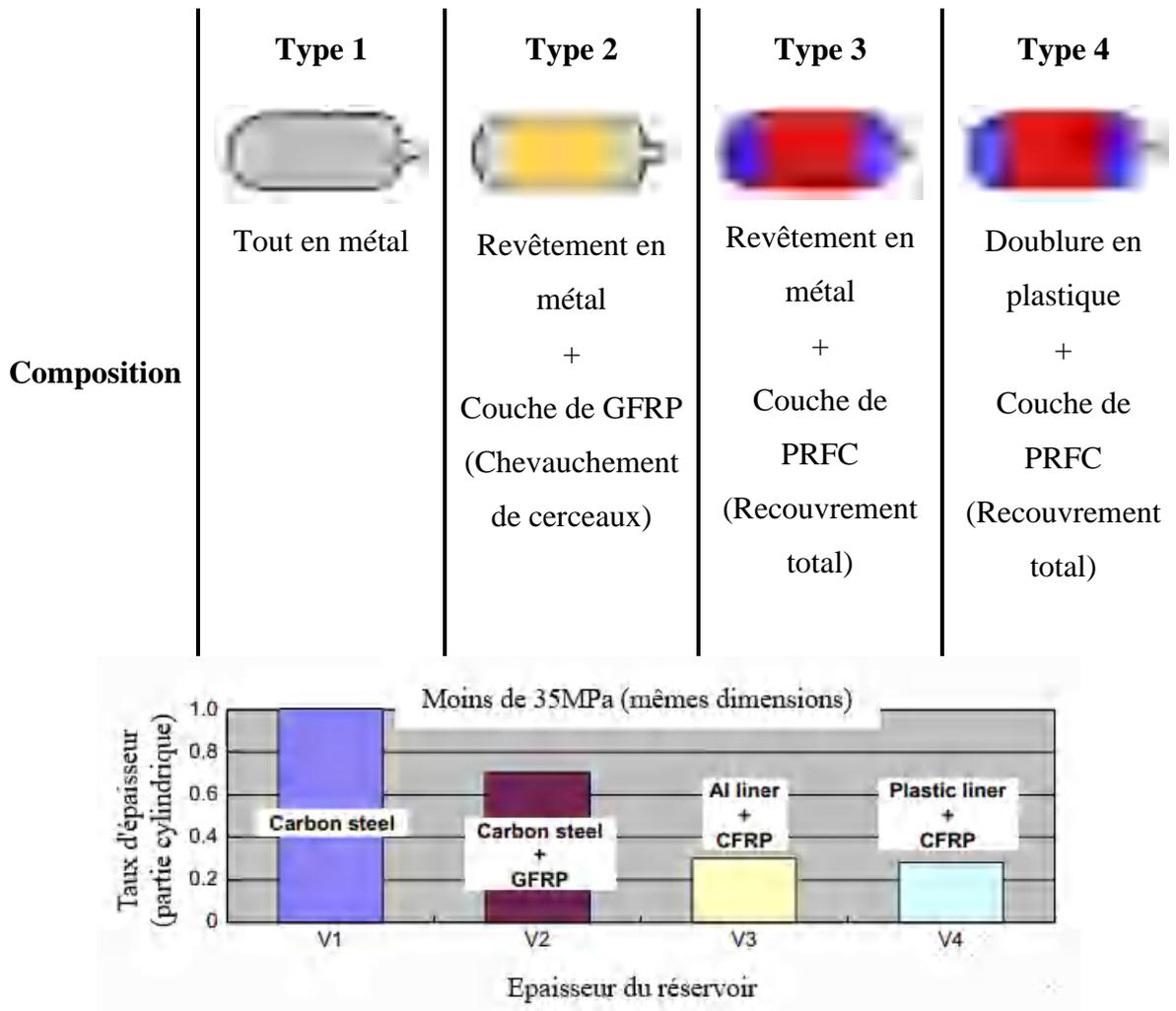


Figure IV-1. Epaisseur de la paroi de différents types de réservoirs [49].

Cette méthode présente un certain nombre d'inconvénients. Ceux-ci l'empêchent d'être largement utilisée dans un grand nombre d'applications :

- Un cout global élevé.
- Faible densité volumique, nécessitant de grands volumes de stockage.
- Risques liés aux fuites et à l'explosion en cas de défaillance des réservoirs.
- Poids important des réservoirs pour des pressions élevées (700 bar).

IV.2. Le stockage à l'état liquide :

Le stockage cryogénique de l'hydrogène est une technologie bien établie permettant de stocker l'hydrogène sous forme liquide (hydrogène liquide, ou LH₂) dans des réservoirs cryogéniques. Ce procédé nécessite des températures extrêmement basses, à savoir -253 °C, qui correspondent à la température d'ébullition de l'hydrogène à pression ambiante. Dans ces

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.

conditions, la densité de l'hydrogène liquide atteint $70,8 \text{ kg/m}^3$. Les propriétés critiques de l'hydrogène comprennent une pression critique de 13 bars et une température critique de $-240 \text{ }^\circ\text{C}$. Bien que la densité gravimétrique théorique du LH_2 soit de 100 %, les systèmes actuels permettent généralement d'atteindre seulement environ 20 % en poids d'hydrogène utilisable dans des conditions pratiques. La liquéfaction de l'hydrogène repose souvent sur des cycles thermodynamiques tels que le cycle Joule-Thomson (ou cycle de Linde). Dans ce processus, le gaz est d'abord comprimé, puis refroidi à l'aide d'un échangeur de chaleur. Il passe ensuite par une vanne d'étranglement où il subit une expansion isenthalpique (effet Joule-Thomson), générant une petite quantité de liquide. Le gaz restant, après refroidissement, est séparé du liquide et recyclé vers le compresseur via l'échangeur de chaleur, améliorant ainsi l'efficacité énergétique du système [50,51].

Les réservoirs cryogéniques utilisés pour stocker l'hydrogène liquide sont conçus pour maintenir les basses températures nécessaires à la liquéfaction. Ces réservoirs sont généralement isolés sous vide et composés de deux couches principales (Figure IV-2) : un récipient interne sous pression et une enveloppe externe protectrice. Pour minimiser les pertes thermiques, l'espace entre ces deux couches est rempli soit de perlite (un matériau en poudre qui réduit la conductivité thermique), soit d'une super-isolation composée de plusieurs couches de feuilles d'aluminium enroulées [51,52].

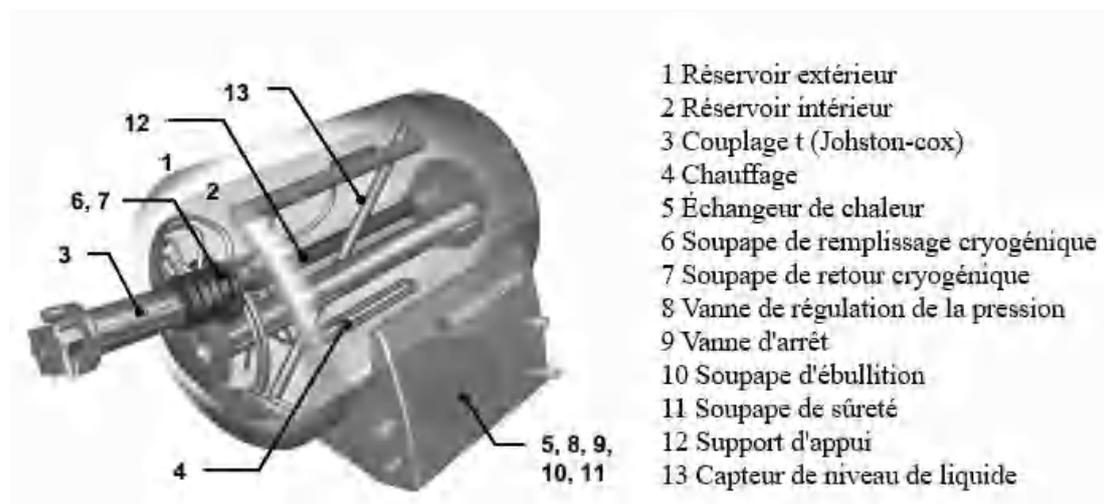


Figure IV-2. Système de stockage de l'hydrogène liquide [49]

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide offre un avantage significatif en termes de densité volumétrique : un litre d'hydrogène liquide peut contenir l'équivalent énergétique d'environ 800 litres d'hydrogène gazeux à température ambiante et pression normale. Comparé au stockage gazeux sous pression, qui se réalise généralement à des pressions de 200 à 300

bars, le stockage liquide permet d'économiser de l'espace, tout en évitant l'utilisation de réservoirs à parois très épaisses et lourdes nécessaires pour supporter les hautes pressions.

Cependant, le stockage cryogénique présente plusieurs défis techniques majeurs [50,53] :

- Coût énergétique élevé pour la liquéfaction.
- Risques liés à la gestion des températures cryogéniques et aux pertes par boil-off.
- Infrastructures coûteuses et complexes pour maintenir des conditions cryogéniques

IV.3. Le stockage à l'état solide :

Le stockage solide de l'hydrogène repose sur l'utilisation de matériaux capables d'absorber et de désorber l'hydrogène de manière réversible, communément appelés sorbants d'hydrogène. Ces réactions sont principalement régies par deux paramètres thermodynamiques clés : la pression et la température [54,55].

Le processus de stockage comprend deux étapes : l'hydrogénation (absorption), où l'hydrogène interagit physiquement ou chimiquement avec le matériau hôte pour former des hydrures, et la déshydrogénation (désorption), au cours de laquelle l'hydrogène est libéré. Une compréhension approfondie des aspects thermodynamiques et cinétiques de ces réactions est essentielle pour concevoir des systèmes de stockage solides efficaces et pratiques [54,55].

L'interaction entre l'hydrogène et les matériaux peut être classée en deux catégories principales : la physisorption et la chimisorption. La physisorption, qui repose sur des forces de van der Waals, est favorisée à des températures basses, typiquement autour de 77 K. Son efficacité diminue cependant avec l'augmentation de la température. La taille des pores du matériau joue également un rôle crucial dans la capacité d'adsorption : des études montrent que l'enthalpie d'adsorption augmente à mesure que la taille des pores diminue, ce qui améliore l'efficacité de stockage [56]. L'adsorption de l'hydrogène augmente de manière monotone avec la pression, jusqu'à atteindre un plateau de saturation à une certaine pression. Lors de la chimisorption, si la barrière énergétique nécessaire est franchie, l'hydrogène moléculaire est dissocié en atomes, lesquels diffusent ensuite dans la matrice du matériau. Cela peut donner lieu soit à une solution solide désordonnée, soit à la formation d'un composé spécifique. Ce processus est souvent associé à une transformation de phase, caractérisée par des modifications de la structure cristalline ou des paramètres du réseau cristallin du matériau.

Il existe une large gamme de matériaux permet de stocker l'hydrogène à l'état solide [57]. Les matériaux tels que les carbones poreux, les structures organométalliques (MOFs) et les zéolithes appartiennent à la catégorie des matériaux qui stockent l'hydrogène sous forme moléculaire via la physisorption. En revanche, les hydrures métalliques et les hydrures complexes stockent l'hydrogène sous forme atomique et relèvent de la catégorie de la chimisorption [58]. Les hydrures métalliques forment généralement des hydrures interstitiels, où les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels dans la structure cristalline du métal. Par ailleurs, les hydrures complexes établissent des liaisons ioniques ou covalentes avec l'hydrogène, conférant à ces matériaux des propriétés spécifiques adaptées à des applications variées [59].

IV.3.1. Les matériaux à haute surface spécifique :

VI.3.1.a. Matériaux à base de carbone :

- **Le Graphène :**

Le graphène est un matériau carboné bidimensionnel (2D) (Figure IV-3) qui présente des propriétés remarquables à température ambiante. Sa structure moléculaire est définie par une surface spécifique élevée, la taille des particules, la densité des défauts et l'épaisseur des feuillets. Il s'agit de l'un des matériaux les plus solides actuellement connus. Différentes formes de graphène structuré en 2D existent, notamment les feuilles de graphène, les nano-feuillets de graphène, les paillettes de graphène, la poudre d'oxyde de graphène, et les motifs de feuilles de graphène multicouches (graphite) [60]. Cette diversité structurelle ouvre la voie à un large éventail d'applications, telles que le stockage de l'énergie, l'électronique en remplacement du silicium, les couches conductrices transparentes, les applications biomédicales, les supraconducteurs photoniques et les capteurs [60,61]. Les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le graphène ont fait l'objet de nombreuses études. Il a été démontré que l'hydrogène peut être adsorbé sur le graphène via les forces de Van der Waals sous forme moléculaire (physisorption) ou chimiquement lié aux atomes de carbone (chimisorption) [62].

Les premières études sur l'adsorption d'hydrogène sur le graphène ont été rapportées par Ghosh et al., qui ont observé une absorption d'hydrogène de 3 % en poids dans du graphène exfolié à 298 K et 100 bars [63]. En revanche, Ma et al., et Srinivas et al., ont rapporté des capacités d'adsorption plus faibles, atteignant respectivement 0,2 wt % à 60 bars et 0,72 wt % à 100 bars

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.

[64,65]. Une autre étude menée par Lifeng Wang et al., a montré une absorption d'hydrogène de 0,9 wt % dans des échantillons similaires dans les mêmes conditions [64]. Ces capacités, bien que mesurables, restent inférieures aux attentes compte tenu des propriétés exceptionnelles du graphène. Pour améliorer les performances de stockage, le graphène modifié a également été étudié. Par exemple, Parambath et al., ont montré que la modification du graphène avec des nanoparticules de palladium (Pd) a permis de tripler la capacité de stockage, passant de 0,5 % à 1,76 wt % [66]. De plus, des simulations moléculaires ont révélé que la modification du graphène avec des éléments tels que le lithium (Li) et le calcium (Ca) pourrait théoriquement permettre d'atteindre un objectif de stockage supérieur à 5,5 wt % [67]. Xueqin Zhu et al., ont démontré que le Co-dopage du graphène avec des combinaisons de magnésium/magnésium hydruure (Mg/MgH_2) augmentait la capacité de stockage à 3,72 wt % après 20 cycles d'adsorption/désorption [68]. Enfin, des études théoriques basées sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré qu'une décoration du graphène avec des atomes de titane (Ti) pourrait permettre d'atteindre une capacité de stockage allant jusqu'à 6,1 wt % [69]. Ces résultats confirment que le graphène, en particulier lorsqu'il est fonctionnalisé ou dopé, représente un candidat prometteur pour le stockage efficace de l'hydrogène.

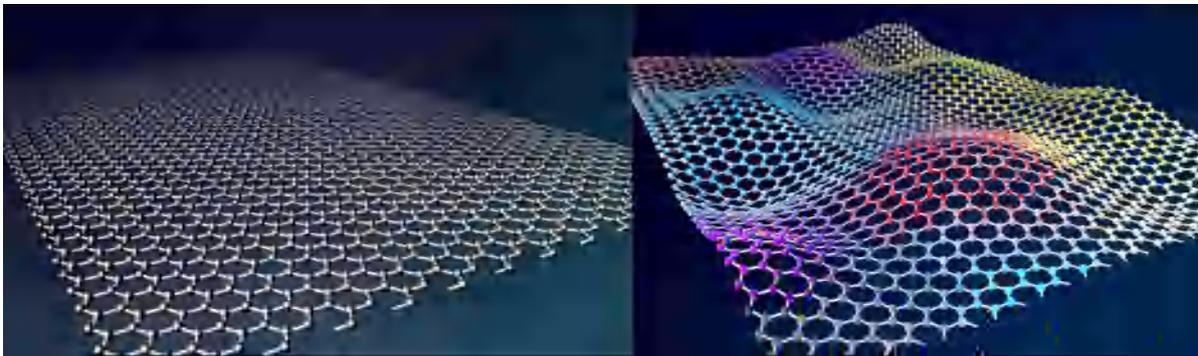


Figure IV-3. Représentation d'un monocouche du Graphene

- **Les nanotubes de carbone :**

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des matériaux carbonés unidimensionnels (1D) découverts en 1991. Ils sont constitués par l'enroulement d'une feuille d'atomes de carbone disposés dans un réseau hexagonal en un cylindre continu, formant une structure creuse dont le diamètre peut être aussi petit que 1 nm (Figure IV-4 (a)) [70]. Les NTC se présentent sous différentes structures selon la méthode de fabrication, avec les nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) et ceux à paroi multiple (MWCNT) étant les plus courants et les plus largement utilisés dans diverses applications (Figure IV-4 (b)) [71].

Les premiers travaux sur le stockage de l'hydrogène dans les NTC, menés par Dillon et ses collègues en 1997, ont mis en évidence la capacité des SWCNT à condenser et stocker l'hydrogène [72]. Cependant, les SWCNT présentent une faible capacité de stockage intrinsèque d'environ 1 wt % dans des conditions ambiantes de température et de pression. Cette limitation est attribuée à des défis dans la précision des mesures expérimentales et à une compréhension incomplète des mécanismes de sorption de l'hydrogène dans les NTC [73]. Des recherches ultérieures ont montré que les MWCNT peuvent stocker entre 1,97 % et 6,4 wt % d'hydrogène à température ambiante, en fonction des conditions de pression appliquées [74-76]. Les propriétés structurelles uniques des NTC, en particulier des MWCNT, notamment leur surface spécifique élevée, leur distribution de tailles de pores, leur exceptionnelle stabilité structurelle et leur faible densité apparente, en font des candidats prometteurs pour le stockage de l'hydrogène [77].

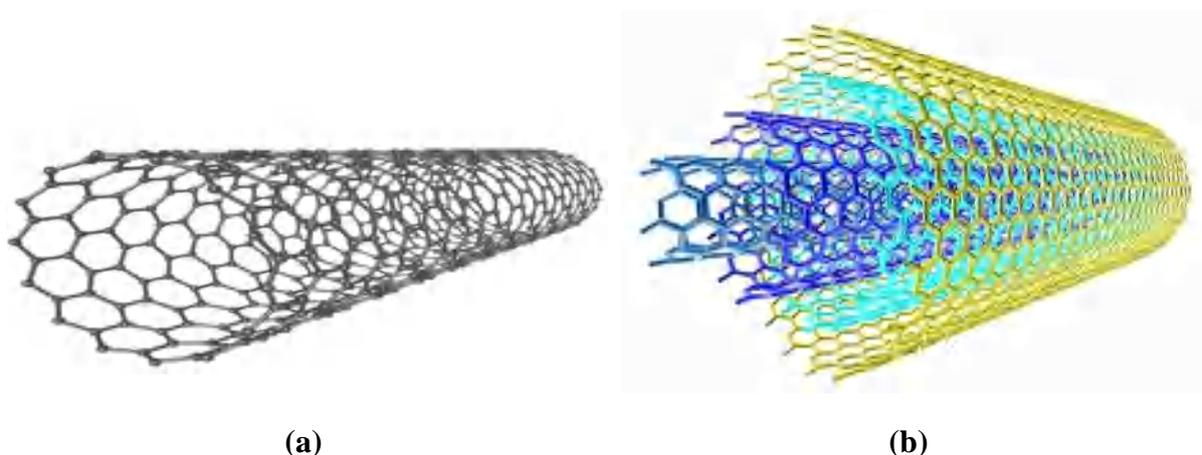


Figure IV-4. (a) Nanotube de carbone monocouche (SWCNT) [78], (b) Nanotube de carbone multicouches (MWCNT) [79]

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.

Des recherches scientifiques approfondies ont été menées pour améliorer l'efficacité de stockage de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone (NTC). L'utilisation de catalyseurs représente une approche prometteuse pour optimiser ce processus. Les études se concentrent sur l'incorporation de catalyseurs afin d'améliorer la cinétique d'adsorption et de désorption des molécules d'hydrogène sur les surfaces des NTC. Les NTC, notamment les nanotubes à parois multiples (MWCNT), présentent des capacités de stockage d'hydrogène à température ambiante via la physisorption réversible et la chimisorption, bien que cette dernière soit en partie irréversible [80]. La présence d'hydrures métalliques (MH) sur la surface des NTC joue un rôle essentiel dans la réduction de la température de désorption des hydrures. Des études ont exploré le nano-confinement des nanotubes à paroi simple (SWCNT) et des MWCNT avec des catalyseurs tels que ZrO_2 , Pd, Nb_2O_5 , TiF_3 , ou $FeCl_3$ pour améliorer la cinétique des réactions impliquant les hydrures métalliques. Ces systèmes ont démontré une cinétique d'adsorption et de désorption rapide à des températures relativement basses (250 à 275 °C) et des durées de cycle comprises entre 40 et 600 secondes, tout en atteignant une capacité de stockage d'hydrogène comprise entre 5,1 et 5,3 wt % [75,81-84]. Par ailleurs, Sankaran *et al.*, ont rapporté que les nanotubes de carbone dopés au bore atteignaient une absorption maximale d'hydrogène de 1,2 wt % à 1 bar et 196 °C, et jusqu'à 2 wt % à une pression de 80 bars [85]. Ainsi, le dopage des NTC avec des catalyseurs améliore significativement leurs propriétés de stockage d'hydrogène. L'objectif principal de ces catalyseurs est de faciliter et d'optimiser les interactions chimiques entre l'hydrogène et la structure des NTC, afin de surmonter les limitations liées à la faible capacité de stockage et à la lenteur des cinétiques de réaction. Ces recherches sont essentielles pour accroître la viabilité des NTC en tant que matériaux efficaces pour le stockage de l'hydrogène, avec l'objectif ultime de leur utilisation dans des applications pratiques liées aux technologies de l'énergie durable.

- **Les Fullerènes :**

Les fullerènes, également appelés **buckyballs**, sont des matériaux carbonés de forme sphérique creuse, considérés comme des structures de dimension zéro (0D). Ils possèdent 32 faces (12 pentagones et 20 hexagones) et se déclinent en plusieurs variétés selon le nombre total d'atomes de carbone qui les composent, parmi lesquels les C₆₀, C₇₀ et C₈₀ sont les plus connus et les plus utilisés dans diverses applications (Figure IV-5) [86,87].

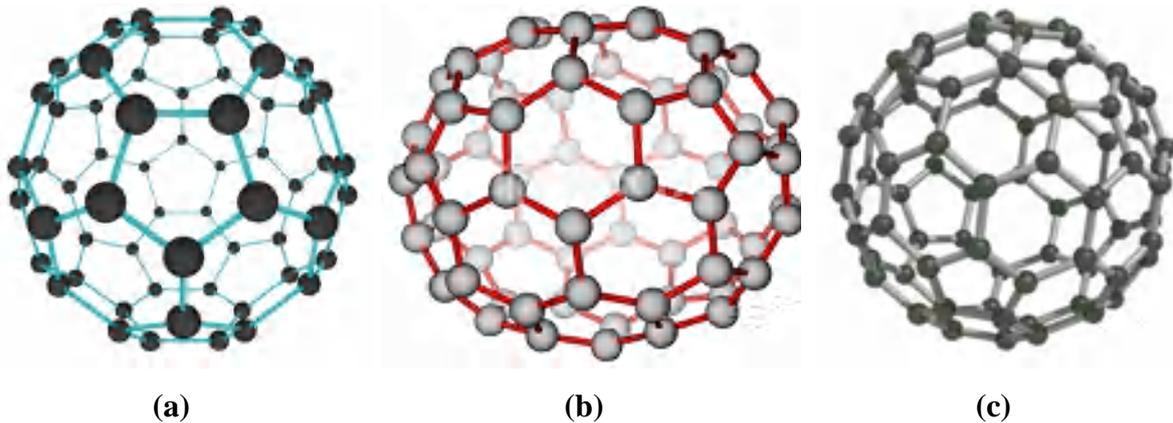


Figure IV-5. Représentation du fullerène, (a) C₆₀, (b) C₇₀, (c) C₈₀ [88,90]

Comme d'autres matériaux à base de carbone, les fullerènes présentent une faible capacité de stockage d'hydrogène dans leur état normal. Cependant, leur capacité peut être considérablement améliorée lorsqu'ils sont dopés ou mélangés avec d'autres matériaux. Dodziuk [91], par des calculs quantiques, a suggéré que les fullerènes peuvent contenir plus d'un atome d'hydrogène. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement par Yildirim *et al.*, qui ont montré que le C₆₀ dopé avec des métaux de transition légers (Sc, Ti, V, Mo, Ni ou Cr) pouvait atteindre une capacité de stockage d'hydrogène de 7,5 wt %, un atome de C₆₀ pouvant se lier à 56 molécules d'hydrogène [92]. Dans d'autres recherches, Shin *et al.* [93] ont démontré qu'un fullerène C₆₀ décoré avec 30 atomes de nickel pouvait stocker environ 6,8 wt % d'hydrogène. Wang *et al.*, ont expérimenté un mélange de C₆₀ avec MgH₂ par broyage, obtenant une capacité de stockage d'hydrogène exceptionnellement élevée de 12,49 wt % poids à une pression de 45 bars [94].

VI.3.1.b. Les zéolithes :

Les zéolithes sont un groupe de minéraux constitués de cristaux solides microporeux, découverts pour la première fois en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt. Les zéolithes synthétiques ont été produits pour la première fois dans les années 1940 par Barrer. Leurs caractéristiques structurales, notamment des pores d'une taille comprise entre 0,5 et 1,5 nm et une surface spécifique atteignant 900 m²/g, en font des matériaux particulièrement intéressants pour diverses applications. Ces applications incluent l'adsorption et la désorption, l'élimination et l'échange de cations, la catalyse chimique, ainsi que le stockage et la récupération d'énergie [95,96]. Dans une étude menée par Tao Hai *et al.*, il a été démontré que la capacité d'adsorption d'hydrogène des zéolithes dépend davantage des propriétés de leur surface que du volume des pores [97].

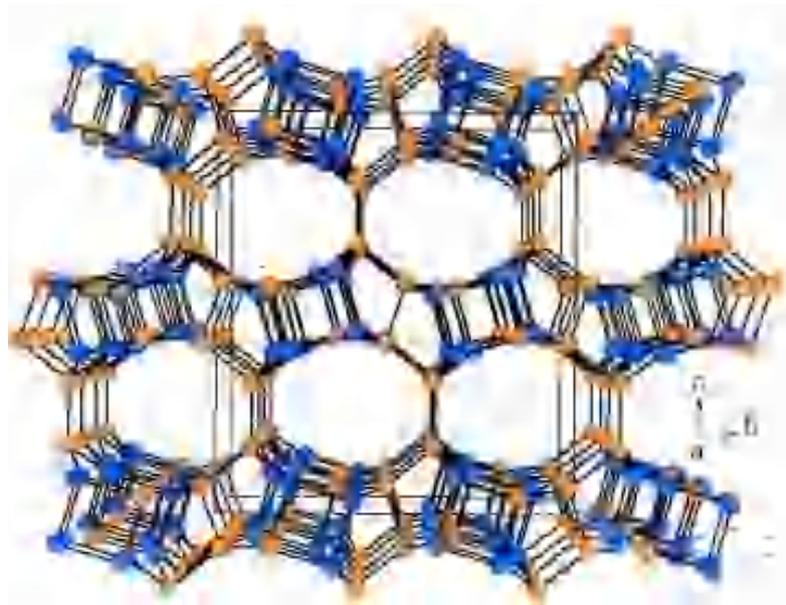


Figure IV-6. Structure 3D des zéolithes [98]

Cependant, les zéolithes n'ont pas montré de résultats prometteurs pour le stockage de l'hydrogène à ce jour [99,100]. Cela est corroboré par des études computationnelles qui estiment que la limite supérieure d'absorption d'hydrogène dans les zéolithes se situe entre 2,65 et 2,68 wt % [101]. Pour la zéolithe Na-Y, une capacité d'absorption d'hydrogène de 1,81 wt % a été observée à une température de 77 K et une pression de 1,5 MPa [102]. De même, une absorption d'hydrogène d'environ 2,55 wt % à 77 K et 40 bars a été rapportée pour la zéolithe Na-X [99]. Les recherches sur ce matériau se poursuivent en raison de ses propriétés uniques, notamment dans le but d'améliorer sa capacité de stockage d'hydrogène.

VI.3.1.c. Les structures organométalliques :

Les composés organométalliques sont des structures caractérisées par la présence d'au moins une liaison covalente entre un atome de métal et un atome de carbone. Le premier exemple documenté est un complexe de platine développé en 1827 par le pharmacien danois W. C. Zeise [103]. Ces composés sont classés selon deux grands critères : (1) La nature du ligand, différenciant les composés organométalliques simples, avec uniquement des liaisons métal-carbone (M-C), et les organométalliques mixtes, combinant des liaisons M-C et métal-autre élément (M-E), où E représente un élément autre que le carbone. (2) Le type de métal, distinguant les composés des groupes principaux, impliquant des métaux des blocs **s** ou **p** du tableau périodique, et ceux des métaux de transition issus des blocs **d** ou **f** [103,104]. Ces matériaux présentent des propriétés uniques, telles qu'une grande surface spécifique, une résistance mécanique élevée, une faible densité, ainsi qu'une grande flexibilité dans la modulation de leurs paramètres structuraux.

Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, une attention particulière a été portée aux structures métalliques-organisées (Metal-Organic Frameworks, MOFs). Ces matériaux cristallins se distinguent par leur surface spécifique étendue et leurs pores de taille importante, qui favorisent les interactions entre l'hydrogène et leur structure. Les calculs théoriques, basés sur des simulations Monte Carlo dans le cadre du canonique grand ensemble (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC), ont prédit des capacités de stockage remarquables : 13,9 wt % pour le NU-100, 11,3 wt % pour l'UMCM-9, et 10,6 wt % pour le SNU-70, mesurées à 77 K et sous une pression de 100 bars [105-107]. Cependant, les expériences pratiques montrent des performances légèrement inférieures ; par exemple, une capacité de 7,8 wt % a été obtenue pour le MOF-5 et de 9,1 wt % pour l'IR-MOF-20 dans des conditions similaires. Ces écarts entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux mettent en évidence la nécessité d'une optimisation supplémentaire des structures des MOFs pour atteindre leur plein potentiel en tant que matériaux de stockage d'hydrogène [108,109].

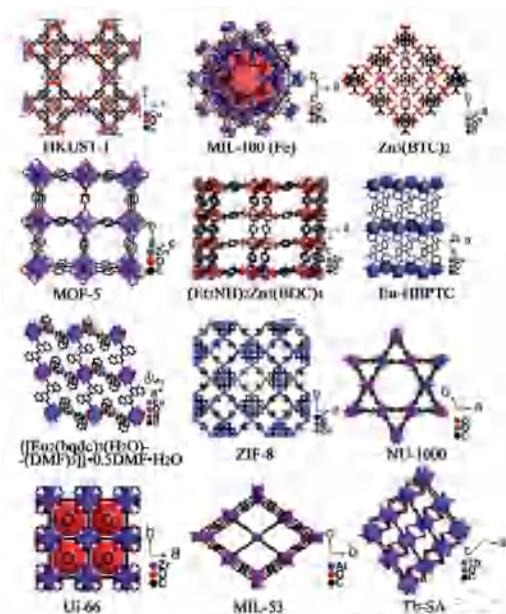


Figure IV-7. Schéma de structures des MOFs [110]

IV.3.2. Les hydrures chimiques :

Les hydrures chimiques constituent une classe remarquable de matériaux dans le domaine du stockage solide de l'hydrogène, offrant des solutions innovantes pour relever les défis liés au stockage et à la libération de ce gaz. Ces composés riches en hydrogène ont la capacité de se décomposer thermiquement pour libérer de l'hydrogène, puis de se reformer sous l'effet de la pression, ce qui leur confère une réversibilité chimique essentielle pour les applications de stockage. Généralement obtenus par la combinaison de l'hydrogène avec des éléments métalliques ou non métalliques, ces hydrures se distinguent par leur aptitude à absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions modérées de pression et de température, rendant leur utilisation particulièrement attrayante pour des applications énergétiques avancées [111,112].

III.3.2.a. Les amidures / imides :

Les amidures sont des composés chimiques organiques dérivés de l'ammoniac, dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des groupes fonctionnels contenant l'ion amide (NH_2^-). Leur formule générale est RNH_2 . Un exemple bien connu est l'amide de lithium (LiNH_2), étudié depuis 2002 [113], qui présente une capacité théorique de stockage d'hydrogène élevée, atteignant 12 wt %. Cependant, des recherches expérimentales menées par L. Fernández-Albanesi et ses collaborateurs en 2013 ont montré une capacité effective de 5 wt % [114]. Les amidures représentent un matériau prometteur pour le stockage de

l'hydrogène, mais des progrès scientifiques et technologiques sont nécessaires pour surmonter les défis liés à leur stabilité chimique et à leur manipulation [115]. La poursuite des efforts dans ce domaine pourrait permettre une utilisation sûre et efficace des amides pour des applications à grande échelle dans le stockage de l'hydrogène [116].

III.3.2.b. Les borohydrures :

Les borohydrures métalliques, tels que le borohydrure de sodium (NaBH_4), le borohydrure de calcium ($\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$), le borohydrure de magnésium ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$), le borohydrure de zinc ($\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$) et le borohydrure de lithium (LiBH_4) [117-119], sont des composés possédant des densités gravimétriques élevées de stockage d'hydrogène, atteignant jusqu'à 18,5 wt % en poids [120]. Cependant, ces matériaux présentent des défis liés à la température élevée nécessaire pour leur déshydrogénation, ce qui limite leur application pratique pour le stockage d'hydrogène.

Pour surmonter ces limitations, les borohydrures sont souvent mélangés à d'autres hydrures métalliques afin d'améliorer leur capacité de stockage d'hydrogène et d'abaisser la température de désorption [121]. Des études montrent que l'ajout de nanoparticules de carbone améliore considérablement la cinétique de désorption thermique du LiBH_4 [122]. Par ailleurs, d'autres recherches indiquent que l'ajout de LiH à du graphite nanostructuré améliore la réversibilité et la stabilité cyclique de ces matériaux [123].

III.3.2.c. Les alanates :

Les alanates sont des composés intermétalliques formés par la réaction chimique entre un hydrure d'aluminium $[(\text{AlH}_{(n+3)})^{n-}]$ et un cation métallique $M^{(n+)}$ (alcalin ou alcalino-terreux). L'alanate de sodium (NaAlH_4), l'alanate de calcium ($\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$), l'alanate de potassium (KAlH_4) et l'alanate de lithium (LiAlH_4) sont des exemples d'alanates complexes couramment étudiés [124]. NaAlH_4 a été largement étudié pour le stockage de l'hydrogène à basse température (100 °C), mais la décomposition de LiAlH_4 est un problème majeur, c'est pourquoi Orimo et al [125] ont ajouté des dopants à ce composé, comme le Ti. Des études montrent que l'ajout de Ti à NaAlH_4 améliore la réversibilité et la densité de stockage volumétrique, augmente la capacité de stockage jusqu'à 3,5 à 4 wt % d'hydrogène [126,127]. L'ajout de matériaux à base de carbone, tels que les NTCs améliore les propriétés de stockage de l'hydrogène. Il en résulte une désorption de l'hydrogène pouvant atteindre 3,7 wt % à 160 °C et une libération de l'hydrogène de 4,8 wt % à 300 °C [128]. En revanche, les autres

hydrures ioniques LiAlH_4 et Li_3AlH_6 sont moins stables que NaAlH_4 , mais peuvent stocker jusqu'à 10,5 wt % d'hydrogène [129].

IV.3.3. Les intermétalliques et leurs hydrures :

Les composés intermétalliques sont représentés par une combinaison de deux matériaux sous la formule A_xB_y , c'est-à-dire une combinaison de deux éléments qui cristallisent selon des structures définies limitées par la thermodynamique des diagrammes de phase. Ces composés intermétalliques ont la capacité d'absorber et de désorber l'hydrogène de manière stable et sécurisée, les composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène étant étudiés depuis plus de 20 ans. Leur classification dépend de la stœchiométrie relative de l'atome A (Mg, Ti, Zr, La), un absorbeur d'hydrogène formant un hydrure stable, par rapport à l'atome B (Ni, Fe, Co, Mn), un métal de transition (qui ne forme pas d'hydrure stable). La combinaison de ces matériaux permet la formation de différentes classes de composés intermétalliques tels que AB, AB_2 , AB_3 , AB_5 , etc. [130,131].

Les composés AB_5 , et notamment LaNi_5 , sont parmi les plus étudiés et les plus adaptés au stockage de l'hydrogène. Aoyagi et al. [132] ont été les premiers à rapporter l'utilisation de LaNi_5 comme matériau de stockage. Kaplan et al. [133] ont étudié expérimentalement et théoriquement l'absorption d'hydrogène dans LaNi_5 , démontrant une capacité de 1,28 wt % pour un processus d'hydratation de 8,3 minutes, des résultats cohérents avec les calculs théoriques. Cependant, ces matériaux présentent une faible densité énergétique par unité de poids, un inconvénient majeur. Des travaux ultérieurs, notamment ceux de Chen et al. [134], Corre et al. [135], et Lu et al. [136], ont amélioré les propriétés de LaNi_5 grâce à des additions stœchiométriques d'autres métaux, atteignant des capacités de stockage respectives de 1 wt %, 1,44 wt %, et 1,32 wt %.

Les composés de type AB_2 , issus des phases de lave (par ex. ZrMn_2 , MgNi_2 , MgTi_2) dans une structure cubique ou hexagonale. Les composés de type AB_2 dépendent du rapport des rayons atomiques. La plupart des phases de lave ont des capacités relativement élevées, une cinétique plus rapide, des durées de vie plus longues et des coûts relativement faibles par rapport aux systèmes à liaison LaNi_5 [137]. Cependant, leurs hydrures sont trop stables à température ambiante [138]. Les composés de type AB_2 peuvent avoir des capacités (entre 1,5 et 2,4 wt %) plus faibles que les composés de type AB_5 en raison de leur masse molaire plus faible [139].

Les alliages TiFe représentent les composés AB les plus étudiés, offrant une capacité de stockage réversible d'hydrogène allant jusqu'à 1,9 wt % dans des conditions optimales. Cependant, ces alliages souffrent de problèmes de cinétique d'absorption et de désorption, d'une faible capacité, d'une pression d'équilibre élevée, et d'un processus d'activation complexe [140]. Des améliorations sont possibles grâce à la substitution partielle de TiFe par des éléments tels que Mn, Ni, Cr, ou V, ce qui facilite l'activation et réduit la pression d'équilibre des hydrures [141]. Parmi ces améliorations, l'alliage TiV se distingue par sa capacité à surmonter les limitations des alliages TiFe. Kaveh Edalati et al., ont rapporté une capacité d'absorption/désorption d'hydrogène atteignant 4 % en poids pour un alliage TiV synthétisé mécaniquement à partir de poudres de Ti et V, et testé à température ambiante [142].

IV.3.3.a. La Formation des hydrures :

L'absorption d'hydrogène par un métal est un phénomène complexe impliquant des modifications structurelles significatives au sein du matériau. Deux phases distinctes, appelées phase α et phase β , se manifestent en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée. Lors des premières étapes de l'absorption, les atomes d'hydrogène occupent principalement des sites interstitiels, c'est-à-dire les espaces vides entre les atomes métalliques. Ce processus confère aux atomes d'hydrogène une charge négative partielle (H^-), ce qui entraîne une augmentation de leur rayon de Van der Waals. Cette expansion peut induire une distorsion du réseau cristallin, ainsi que des modifications des propriétés physiques du métal, caractérisant la phase α [143-145]. À mesure que la concentration d'hydrogène augmente, les atomes d'hydrogène commencent à occuper des sites interstitiels plus proches les uns des autres. Ce regroupement peut provoquer une transition de phase, conduisant à la formation d'un hydrure, correspondant à la phase β . Cette transition s'accompagne généralement d'un changement de symétrie cristalline par rapport au métal initial et d'une augmentation du volume du réseau [146]. La formation de la phase hydrure impose d'importantes contraintes mécaniques au réseau cristallin, ce qui peut fragiliser le métal, provoquer des ruptures dans le matériau et réduire la taille des grains. Ce phénomène, connu sous le nom de décrépitation, constitue un défi majeur dans l'utilisation des hydrures métalliques pour des applications pratiques [130].

La réaction entre un métal et l'atome d'hydrogène (la formation d'un hydrure) peut être résumée en quatre étapes, comme illustré dans la Figure IV-8 [147] :

1. **Approche de la molécule d'H₂** : une molécule d'hydrogène (H₂) se rapproche de la surface du métal.
2. **Dissociation** : la molécule d'hydrogène (H₂) est adsorbée à la surface du métal, puis se dissocie en deux atomes d'hydrogène.
3. **Insertion** : Les atomes d'hydrogène sont insérés dans le réseau métallique, formant ainsi une solution solide d'insertion. En raison de leur taille, les atomes d'hydrogène occupent des sites interstitiels dans le réseau cristallin.
4. **Formation d'hydrures** : sous l'effet de conditions spécifiques de température et de pression, une transformation structurelle du réseau métallique a lieu, visant à minimiser l'énergie interne du système. Cette transformation conduit à une absorption significative d'hydrogène.

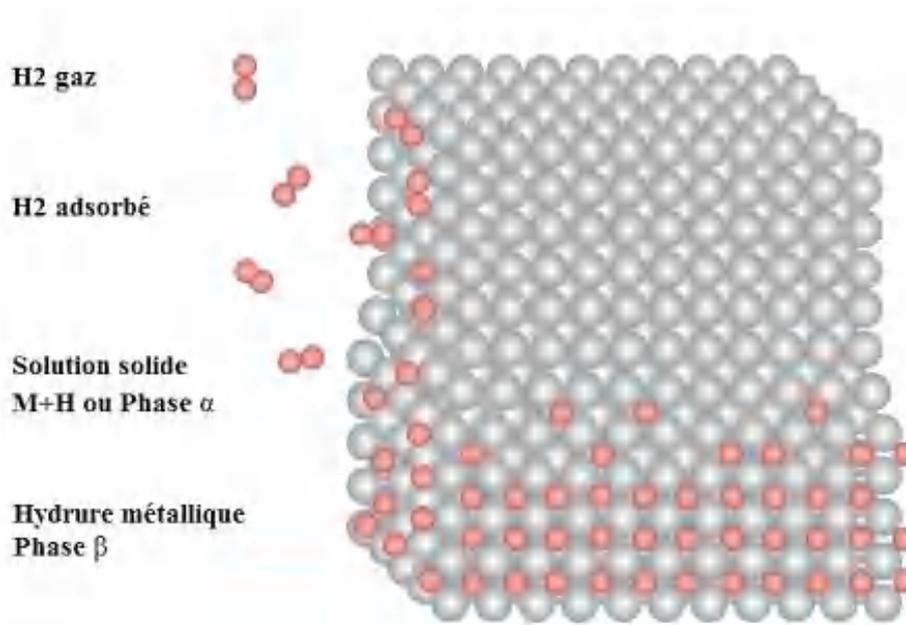


Figure IV-8. Schéma d'une réaction Métal/Hydrogène [147]

IV.3.3.b. Les hydrures à l'échelle nanométrique :

Chaque composé possède des propriétés uniques qui le distinguent des autres, telles que sa morphologie, la taille de ses grains et son degré de cristallinité, qui varie en fonction des applications pour lesquelles il est utilisé. Les matériaux nanocristallins présentent des propriétés d'absorption et de désorption différentes de celles des matériaux bien cristallins. En effet, ces matériaux montrent une diffusion très rapide, qui se produit principalement aux joints de grains, ce qui améliore la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Par exemple, les clusters (particules de taille inférieure à 10 nm) ont montré des propriétés

d'hydrogénation très spécifiques [148,149]. Les agrégats fournissent également des sites d'absorption, soit à la surface, soit juste sous la surface (sub-surface), qui peuvent être occupés par l'hydrogène, comme le montre la diffraction des neutrons. De plus, le chemin de diffusion des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin est raccourci par la présence de nanoparticules de petite taille, ce qui améliore la cinétique d'absorption et de désorption [150].

Il existe différents types de matériaux nanostructures pouvant être utilisés comme matériaux de stockage de l'hydrogène, comme indiqué ci-dessus. Malgré cela, la recherche sur le potentiel de stockage des métaux oxydés nanostructures est limitée, mais leur capacité à influencer la thermodynamique et la cinétique d'absorption et désorption d'hydrogène, ainsi que leur surface élevée et l'énergie des particules associée, sont des facteurs déterminants pour l'efficacité du stockage de l'hydrogène.

La compréhension de ces aspects peut être cruciale pour la conception d'hydrures de taille et de composition optimales [151,152]. Des nanocomposites d'oxydes semi-conducteurs ternaires ont également été développés pour le stockage d'hydrogène en raison de leurs propriétés structurales, optiques et électroniques [153,154].

Les oxydes métalliques sont donc apparus comme des candidats prometteurs. Les propriétés uniques des oxydes métalliques les rendent appropriés pour les applications de stockage de l'hydrogène, avec des implications à la fois pour la thermodynamique et la cinétique.

IV.3.4. Propriétés thermodynamiques :

IV.3.4.a. Description thermodynamique de l'absorption/désorption en cas idéal :

Le comportement thermodynamique de l'hydrure est représenté par l'Isotherme Pression-Composition, souvent appelé diagramme PCT ou PCI (Pressure Composition at Constant Temperature or Isothermes). Ce diagramme permet de suivre l'évolution de la réaction d'hydratation, c'est-à-dire la variation de la concentration d'hydrogène dans le métal, en fonction de l'augmentation de la pression d'hydrogène à une température donnée.

• Isothermes Pression-Composition-Température :

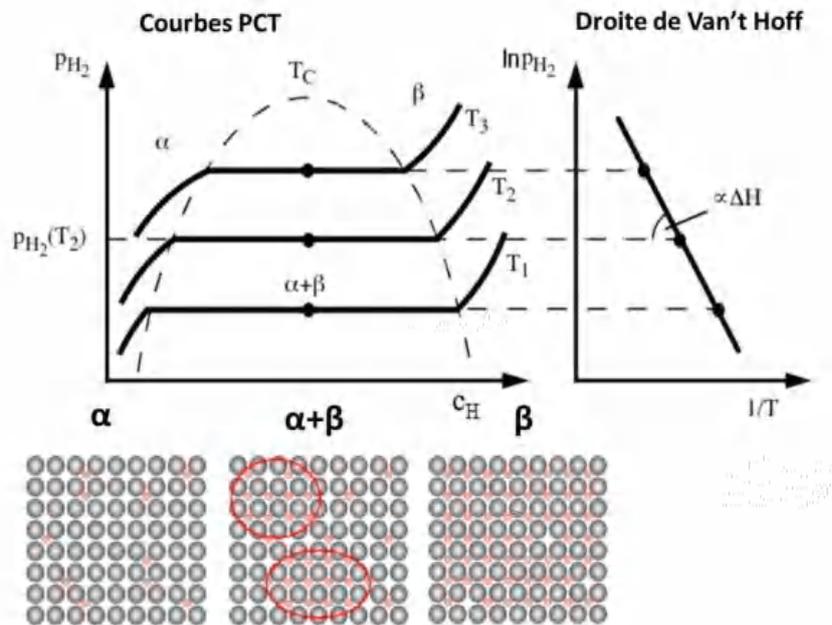


Figure IV-9. Représentation schématique de courbe théorique PCT (Courbe à droite), et la courbe à gauche représente le tracé de Van 't Hoff [155]

L'isotherme peut être segmenté en trois parties qui correspondent à différentes étapes du processus [155] :

- La formation de la solution solide α : Initialement, au début de la courbe, on observe l'augmentation significative de la pression d'équilibre associée à l'incorporation d'hydrogène dans la maille cristalline. L'hydrogène est distribué aléatoirement dans les interstitiels de la solution solide, marqués α , ce qui provoque une légère expansion du paramètre de réseau. À ce niveau, deux phases sont présentes : la solution solide α et l'hydrogène gazeux.
- La formation de phase β -hydrure (et établissement de l'équilibre entre les phases α et β) : Dès que la limite de solubilité de l'hydrogène dans une solution solide α est atteinte, la situation suivante s'applique. L'ajout supplémentaire d'hydrogène favorise la formation de la phase hydrure β , qui se caractérise par une teneur en hydrogène plus élevée. À ce niveau, trois phases sont en équilibre : les phases α et β et la phase gazeuse.
- La dissolution de l'hydrogène dans la phase β : L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la pression d'équilibre. Une fois que la phase α a été complètement transformée en phase β , une pression supplémentaire importante est nécessaire pour saturer complètement la phase β .

- **Relation de Van't Hoff**

La loi de Van't Hoff décrit la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température.

$$\ln\left(\frac{Peq}{P0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Telle que : T : La température à laquelle la pression d'équilibre a été mesurée

R= 8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹ : constante des gaz parfaits

ΔH : Enthalpie en J.mol (H₂)⁻¹

ΔS : Entropie en J.mol (H₂)⁻¹

Peq : Pression d'hydrogène à l'équilibre en (bar)

P0 : Pression initiale en (bar)

En traçant ln(Peq) en fonction de (1/T), on obtient une ligne droite appelée ligne de Van't Hoff. La pente de cette droite correspond à l'enthalpie de réaction (ΔH) et l'ordonnée à l'origine correspond à l'entropie de réaction (ΔS). Plusieurs études numériques et expérimentales ont montré que les courbes isothermes d'absorption d'hydrogène par les métaux ont la forme générale de la figure II-XI. Pour que la réaction d'absorption d'hydrogène soit réversible, l'enthalpie de réaction (ΔH) doit être inférieure à 40 KJ/mol H₂. Les valeurs de l'entropie de réaction (ΔS) obtenues sont généralement de l'ordre de 120 J/mol H₂ K⁻¹, ce qui correspond à l'ordre des atomes d'hydrogène lors de leur passage de la phase gazeuse à la phase solide [156].

IV.3.4.b. Description thermodynamique de l'absorption/désorption en cas réel :

Dans le cas réel, les courbes PCT se distinguent par deux caractéristiques : la pente du plateau d'absorption/désorption et l'hystérésis (Figure IV-10) [157].

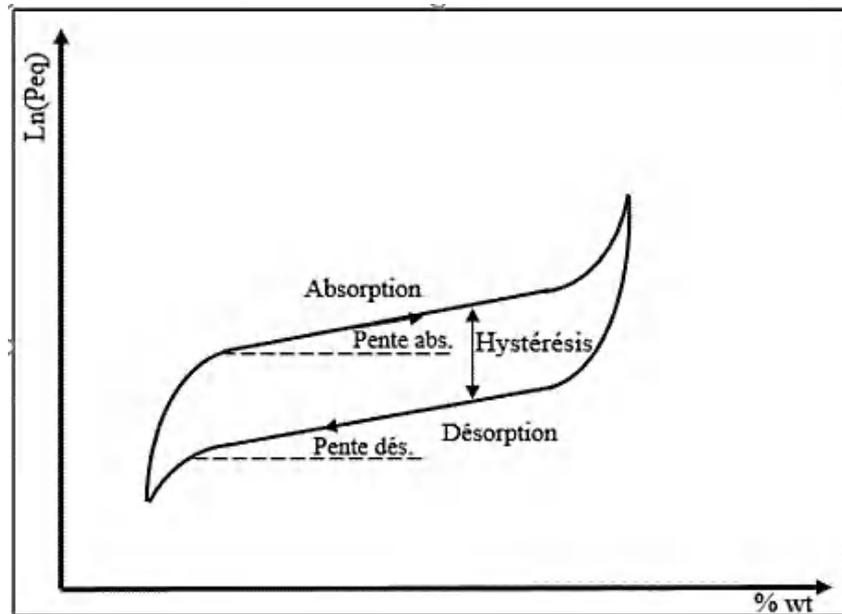


Figure IV-10. Courbe PCT réelle [158]

La pente du plateau d'absorption/désorption d'un matériau est influencée par plusieurs facteurs : Premièrement, les différences d'enthalpie entre l'adsorption et la désorption peuvent résulter de variations de la surface spécifique du matériau et des interactions spécifiques entre l'adsorbat et le substrat. Deuxièmement, la distribution des sites d'adsorption à la surface du matériau, avec leurs énergies d'interaction respectives, joue un rôle important dans la forme du plateau. En outre, les interactions intermoléculaires entre les adsorbats peuvent moduler la densité de surface et influencer la configuration du plateau d'adsorption/désorption [159].

D'autre part, plusieurs mécanismes sont responsables de l'hystérésis observée entre les courbes d'absorption et de désorption dans les matériaux poreux. Les changements structuraux dans le matériau, tels que l'expansion/ contraction de la matrice ou l'ouverture/fermeture des pores, entraînent une différence de comportement entre les deux processus. En outre, les différences de mécanismes d'adsorption/désorption. Finalement, l'adsorbat peut confiner dans des pores étroits ou des défauts structuraux, ce qui engendre une augmentation de la désorption et favorise l'apparition de l'hystérésis remarquée dans les courbes d'adsorption/désorption [159,160].

IV.3.4.c. Phénomène d'activation des intermétalliques pour le stockage solide :

Avant que le matériau puisse subir des cycles d'absorption et de désorption d'hydrogène, il doit passer par une étape préliminaire appelée « activation ». Il s'agit d'exposer le matériau à une atmosphère d'hydrogène pendant une durée variable afin de le préparer au stockage réversible de l'hydrogène [158,161]. La durée de l'activation est influencée par trois paramètres fondamentaux.

1- Composition du matériau :

La nature des éléments constitutifs du matériau et leur disposition structurale ont un impact sur la cinétique de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène.

La présence de catalyseurs ou d'additifs peut affecter la réactivité du matériau par rapport à l'hydrogène.

2- Pression d'hydrogène appliquée :

Une pression élevée favorise l'absorption de l'hydrogène par le matériau, ce qui contribue à réduire le temps nécessaire pour activer ce dernier.

La pression optimale dépend du type de matériau et de sa capacité de stockage de l'hydrogène.

3- Température appliquée :

Une température plus élevée peut accélérer la diffusion de l'hydrogène dans le matériau, réduisant ainsi le temps d'activation.

La température optimale doit être choisie de manière à maximiser la capacité de stockage de l'hydrogène tout en minimisant la dégradation du matériau.

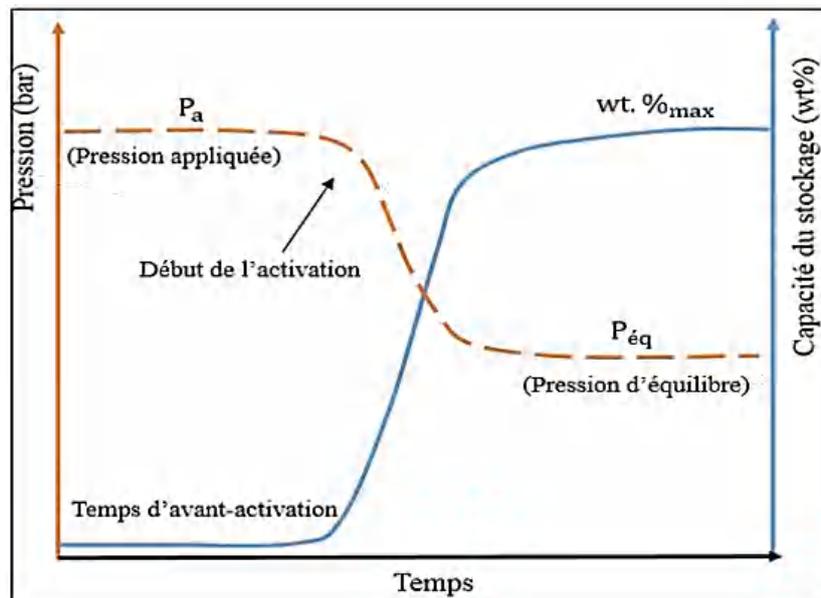


Figure IV-11. Evolution temporelle de la pression de dihydrogène et du taux d'hydratation lors de l'activation [158]

La méthode de Sievert est une technique couramment utilisée pour mesurer la capacité d'un matériau à absorber et à stocker l'hydrogène. Cette méthode consiste à surveiller les variations de pression dans un volume constant pour évaluer les interactions entre le matériau et l'hydrogène. Le début de la réaction d'activation est caractérisé par une chute initiale de la pression dans le volume de dosage. Une courbe typique illustrant la réaction d'activation est présentée en Figure IV-11.

V. La comparaison entre les trois modes de stockage :

Le stockage solide de l'hydrogène est une solution innovante qui surmonte les limites des méthodes gazeuses et liquides. Le stockage gazeux, bien qu'éprouvé, offre une faible densité volumique (5,6 MJ/L à 700 bar) et nécessite des réservoirs coûteux et risqués. Le stockage liquide améliore la densité (8,5 MJ/L) mais est énergivore, coûteux et sujet à des pertes par évaporation. En revanche, le stockage solide utilise des matériaux (hydrures, structures nanoporeuses, composés intermétalliques) capables d'absorber l'hydrogène à des densités comparables au stockage liquide, mais à température ambiante et pression modérée, réduisant coûts et risques. Il offre une sécurité accrue grâce à l'hydrogène piégé chimiquement, mais des défis subsistent (cinétiques lents, stabilité des matériaux, coûts). Prometteur, il pourrait jouer un rôle clé dans l'intégration de l'hydrogène dans les transports et la transition énergétique.[21,162].

CHAPITRE II :

Techniques de synthèses et de caractérisations des matériaux

I. Techniques de synthèse :

I.1. Introduction :

Le choix des matériaux et le processus de synthèse sont des aspects fondamentaux de l'étude scientifique, en particulier dans les domaines de la science des matériaux. La composition, la structure et la technique de synthèse d'un matériau influencent toutes ses propriétés et ses performances. Ces paramètres doivent être soigneusement étudiés pour atteindre les capacités souhaitées et d'optimiser les performances dans diverses applications. En outre, le processus de synthèse est essentiel pour définir la structure et les propriétés finales du matériau. Des variations dans la structure cristalline, la taille des particules, la surface et d'autres propriétés importantes peuvent résulter de différentes méthodes de synthèse.

Il existe deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des poudres : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. La synthèse chimique produit des poudres dont la distribution chimique est homogène. Elle est définie comme la conversion d'une solution organométallique en un matériau solide. Les principales techniques chimiques sont : la coprécipitation, le sol-gel, la pulvérisation, l'électrodéposition et la CVD. En ce qui concerne la synthèse physique, elle implique la transformation de précurseurs tels que des gaz, des liquides ou des précurseurs organiques en un matériau solide par des processus physiques tels que l'évaporation, la condensation ou la cristallisation. Les techniques physiques les plus utilisées sont : la condensation de gaz, la synthèse par plasma et la synthèse mécanique par le broyeur. Chaque méthode admet ses principes, ses conditions d'utilisation, ses avantages et ses inconvénients. Le tableau I-1 présente une comparaison entre ces méthodes en termes des paramètres et des produits synthétisés.

Tableau I-1. Comparaison entre les méthodes physiques et les méthodes chimiques

Les méthode physiques			
La méthode de synthèse	Avantages	Inconvénients	Référence
La Condensation du gaz	<ul style="list-style-type: none"> -La production des nanoparticules avec une distribution de taille contrôlée avec certains paramètres -Grande pureté de la poudre finale 	<ul style="list-style-type: none"> -Équipement couteux -Méthode limitée à quelques matériaux. -Ça prend longtemps pour produire le produit final. 	[163-165]
Broyeur à billes	<ul style="list-style-type: none"> -Méthode simple -La production des nanoparticules de certains métaux et alliages sous forme de poudre. 	<ul style="list-style-type: none"> -Les impuretés des produits par le milieu de broyage -L'augmentation de la température est limitée (100 °C à 1100 °C). 	[166,167]
Alliage mécanique	<ul style="list-style-type: none"> -La production des poudres fines et homogènes -La production des matériaux métastables. 	<ul style="list-style-type: none"> -L'utilisation des énergies élevées -La contamination 	[168-170]
La synthèse par plasma	<ul style="list-style-type: none"> -Les températures élevées permettent d'obtenir des compositions uniques -Peut être utilisée pour les matériaux réfractaires. 	<ul style="list-style-type: none"> - Équipement couteux -Très énergivore 	[171,172]

Les méthode chimiques			
Co-précipitation	<ul style="list-style-type: none"> -Méthode simple, rentable et sécurité Convient à une large gamme de matériaux -Peu couteux du côté d'espèce 	<ul style="list-style-type: none"> -La contamination -Non contrôlé sur la distribution, la taille et la forme des précipitants 	[173,174]
Le procédé Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> -Méthode simple -Grande pureté et homogénéité du matériau -Contrôle précis de la composition 	<ul style="list-style-type: none"> -Méthode couteuse -Le temps de traitement long - La production d'impuretés non souhaitées 	[175,176]
Spray-pyrolyse	<ul style="list-style-type: none"> -Méthode facile à utiliser -La possibilité de production à grande échelle -Bon contrôle de la taille des particules 	<ul style="list-style-type: none"> -Limitée à certaines compositions 	[165,177]
Electrodéposition	<ul style="list-style-type: none"> -Grand pureté -dépôt sélectif sur les électrodes -La production des poudres ultrafines (à l'échelle nanométrique) 	<ul style="list-style-type: none"> -Limitée aux matériaux conducteurs -Forte consommation d'énergie -Les matériaux produits sont non poreux. 	[178-180]
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	<ul style="list-style-type: none"> -Haute pureté des matériaux produits -La production des poudres nanocomposites -Les produits synthésisés sont contrôlés. 	<ul style="list-style-type: none"> -L'utilisation des températures supérieures à 900 °C dans la réaction de la CVD thermique -La réaction est activée par un plasma à des 	[181-183]

		températures entre 300 °C et 700 °C dans le cas du dépôt en phase vapeur par plasma.	
--	--	--	--

I.2. La Sonochimie :

I.2.1. Introduction :

Les méthodes traditionnelles d'exécution des réactions de synthèse des matériaux présentent des inconvénients tels que des temps de réaction longs, des rendements insatisfaisants, une consommation accrue de solvants, des exigences des réactifs toxiques/coûteux des températures élevées, ce qui aboutit à des produits non économiques. L'utilisation de systèmes hétérogènes entraîne des problèmes de résistance au transfert de masse, en fonction du nombre et du type de phase présentes. Elle peut également conduire à l'agglomération des particules, ce qui la surface et diminue finalement la vitesse de réaction. Pour surmonter tous ces problèmes, l'utilisation d'ultrasons (US) est une méthode rentable d'intensification de diverses réactions telles que les ultrasons sont utilisés pour initier diverses réactions telles que les réactions homogènes aqueuses et non aqueuses, les réactions hétérogènes, les réactions de transfert des phases, les structures métallo-organiques, et des autres.

L'application des ondes sonores et leurs effets chimiques est connue sous le nom de sonochimie. Ce domaine a connu un développement remarquable après les années 1980, lorsque les phénomènes de cavitation ont commencé à être étudiés en détail. L'utilisation des ondes ultrasoniques a été explorée pour la première fois au début des années 1990 par Richards et Loomis. Leur travail a été suivi par celui de Schultes et Frenzel, qui ont étudié la formation de peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse à une fréquence de 540 kHz. Depuis, les recherches dans ce domaine se sont poursuivies sans interruption, offrant des perspectives prometteuses pour diverses applications chimiques [184,185].

I.2.2. Le Principe de fonctionnement :

La sonochimie est basée sur le phénomène de cavitation acoustique induit par les ultrasons. Les ultrasons, dont les fréquences varient entre 20 kHz et 5 MHz, sont utilisés pour améliorer un grand nombre de processus. Ces ondes ultrasoniques génèrent des cycles de

compression et de raréfaction dans le milieu liquide, provoquant des changements de pression. Ce processus conduit lui-même à la formation de cavités, créant ainsi des bulles sous forme de gouttelettes de gaz ou de vapeur dissoutes dans le liquide pendant les phases de basse pression. Les bulles génératrices subissent une première croissance au cours de la phase suivante de raréfaction, en absorbant davantage de gaz du liquide environnant. Les bulles de cavitation ainsi formées subissent des cycles d'expansion et de contraction. Lorsqu'elles rencontrent la phase de haute pression, les bulles implosent rapidement, générant ainsi des forces mécaniques intenses, des ondes de choc et un échauffement localisé en liquide.

Les turbulences créées par la formation et l'éclatement des bulles augmentent les taux de transfert de masse dans l'écoulement du fluide. La capacité des ultrasons à accélérer les réactions thermiques et physiques dépend de la localisation des points chauds et de l'amélioration concomitante des taux de transfert de masse. En plus, les ultrasons améliorent également l'efficacité des catalyseurs. Pendant le cycle de raréfaction, les trous résistent aux forces d'attraction du liquide et atteignent leur taille maximale avant d'éclater et de dissiper l'énergie. Les effets de cavitation dans les milieux aqueux sont généralement associés à des températures élevées (2000-5000 K) et à des pressions allant jusqu'à 1800 atmosphères.

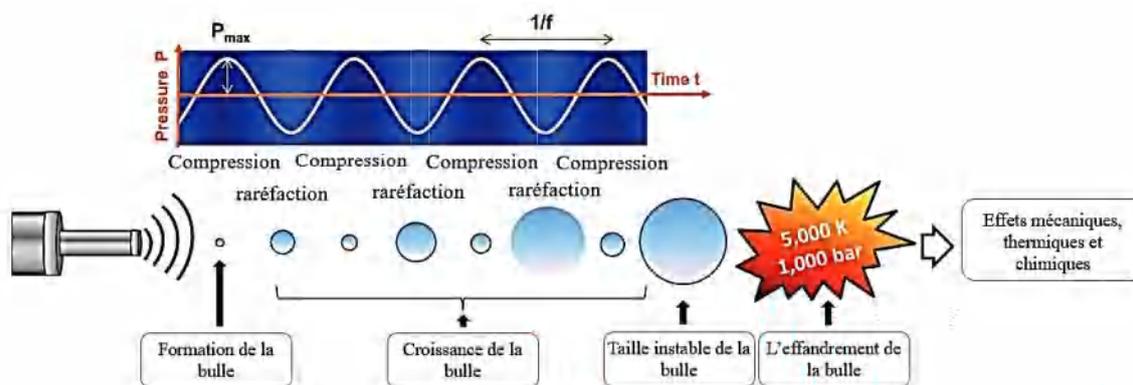


Figure I-1. Représentation schématique du phénomène de cavitation acoustique [186]

I.2.3. Cycle de la vie des bulles de cavitation :

La cavitation est un phénomène physique qui joue un rôle fondamental dans les diverses transformations chimiques et physiques au sein du milieu liquide exposé aux ondes ultrasonores dans la sonochimie. La manifestation de ce phénomène dépend de trois étapes fondamentales, la nucléation, la croissance, et l'implosion de la bulle de cavitation. Voici une explication approfondie de la cavitation :

I.2.3.a La nucléation :

La manipulation contrôlée de la nucléation en sonochimie permet la synthèse des nanomatériaux et donne la possibilité d'exploiter les conditions uniques créées par la cavitation pour adapter les propriétés du matériau. Il est important de comprendre et d'optimiser le processus de nucléation dans les méthodes sonochimiques, car il joue un rôle essentiel dans l'obtention des résultats souhaités, tant dans la synthèse des matériaux que dans les transformations chimiques.

Le liquide contient des gaz dissous, et la propagation des ondes ultrasoniques crée successivement des régions de haute et de basse pression. Pendant les phases de basse pression, des noyaux se forment à partir des gaz libérés par les gaz dissous. Ces noyaux, remplis de gaz, agissent comme des sites initiaux pour le processus de nucléation. Au fil des cycles de basse pression, ces noyaux remplis de gaz augmentent de taille jusqu'à atteindre une dimension critique. Une fois cette taille critique atteinte, les noyaux deviennent stables et peuvent continuer à croître en incorporant davantage de molécules de gaz [187,188].

I.2.3.b Croissance des bulles de cavitation :

La croissance des bulles de cavitation est un processus dynamique influencé par des facteurs tels que la fréquence des ultrasons, la densité de puissance et les propriétés de la solution chimique. Après l'étape de nucléation du processus sonochimique, la phase de croissance des bulles commence. Les bulles grossissent au cours de phases successives de basse pression, à mesure que des molécules de gaz supplémentaires se diffusent dans les noyaux existants et s'y combinent. Le processus de croissance est facilité par le flux acoustique induit par l'oscillation asymétrique des bulles, créant des flux convectifs qui améliorent le transfert de masse. Pendant que les bulles continuent de grossir, elles atteignent une taille critique où leur stabilité est assurée, ce qui leur permet de résister aux forces de compression pendant la phase de haute pression.

Dans le cas d'un système à plusieurs bulles, ce qui peut se produire lorsque les bulles se développent simultanément, la phase de croissance peut se produire par deux mécanismes : la diffusion rectifiée ou la coalescence. L'interaction entre ces mécanismes dans un système multibulles ajoute de la complexité à la dynamique de croissance.

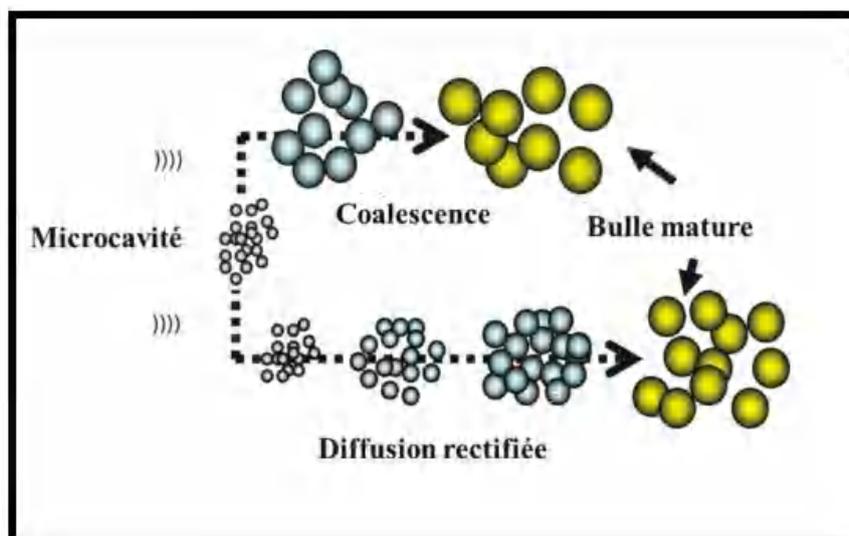


Figure I-2. Mécanisme de croissance des bulles de cavitation [189]

- **La diffusion rectifiée :**

La diffusion rectifiée se produit lorsque l’expansion simultanée des bulles est influencée par des flux convectifs induits par des ondes ultrasoniques. Ce mécanisme entraîne des taux de croissance inégaux, car les courants convectifs créent des voies préférentielles pour la diffusion des molécules de gaz, les dirigeant vers des bulles spécifiques. Pendant la phase d’expansion de la bulle (raréfaction), les gaz et les molécules de solvants volatils se diffusent dans la bulle. Le processus de raréfaction est connu pour être relativement lent et la surface (de la paroi de la bulle) disponible pour le transport de masse est relativement importante [189,190].

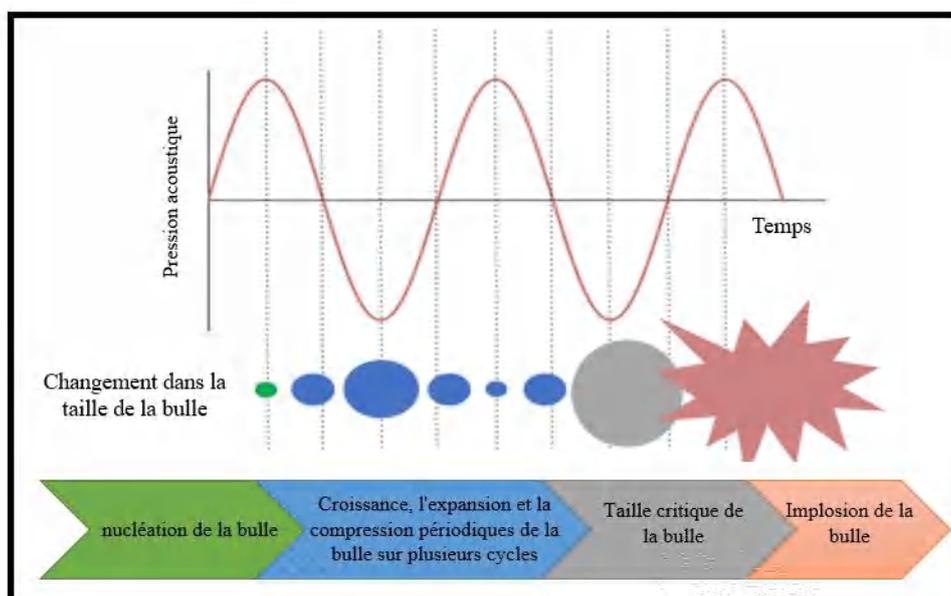


Figure I-3. Mécanisme de diffusion rectifié sous l’effet d’un flux acoustique sinusoïdal

[191]

- **La coalescence :**

En présence d'ondes ultrasoniques, l'alternance de phases de haute et de basse pression induit des cycles d'expansion et de contraction dans chaque bulle, conduisant à la coalescence : deux bulles adjacentes ou plus fusionnent pour former une bulle plus grande. Lors de la coalescence, les bulles proches les unes des autres subissent une convergence de leurs limites, ce qui entraîne la fusion de leur contenu. Ce processus est facilité par les forces d'attraction entre les bulles, qui peuvent inclure des effets visqueux, la tension de surface et l'effet Bernoulli créé par l'oscillation des bulles voisines. La coalescence affecte la distribution globale de la taille des bulles dans le système et contribue à la complexité du processus sonochimique [189,192].

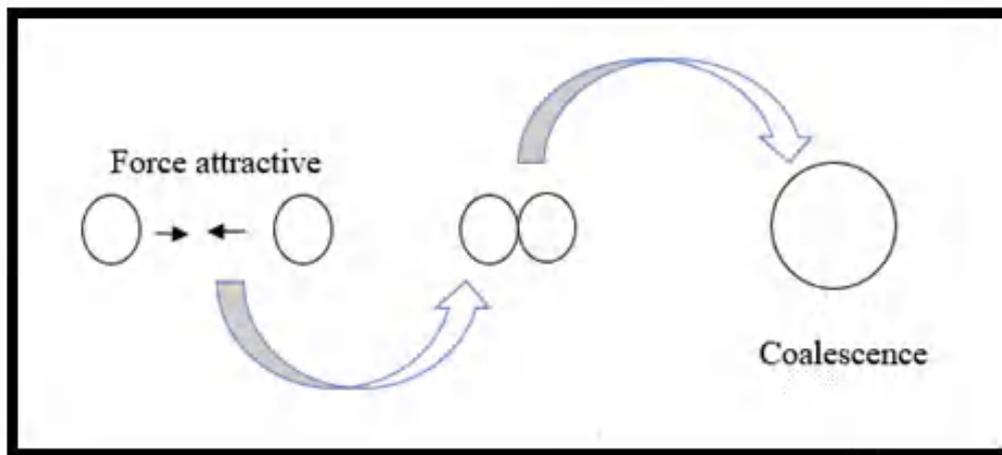


Figure I-4. Mécanisme de la coalescence

I.2.3.c Implosion des bulles de cavitation :

Lorsque les ondes ultrasoniques se propagent dans un milieu liquide, elles créent des cycles alternés de haute et de basse pression, comme mentionné ci-dessus. Les bulles de cavitation se dilatent pendant la phase de basse pression, mais lorsque la phase de haute pression suit, les bulles s'effondrent violemment. Cette explosion crée des conditions locales intenses, notamment des températures et des pressions élevées. Sous l'effet des forces de compression, l'effondrement entraîne une diminution rapide de la taille de la bulle. Le phénomène d'implosion est associé à la libération d'énergie, caractérisée par des ondes de choc, des micro-jets et la sonoluminescence, c'est-à-dire l'émission de lumière due aux conditions extrêmes de l'effondrement [193].

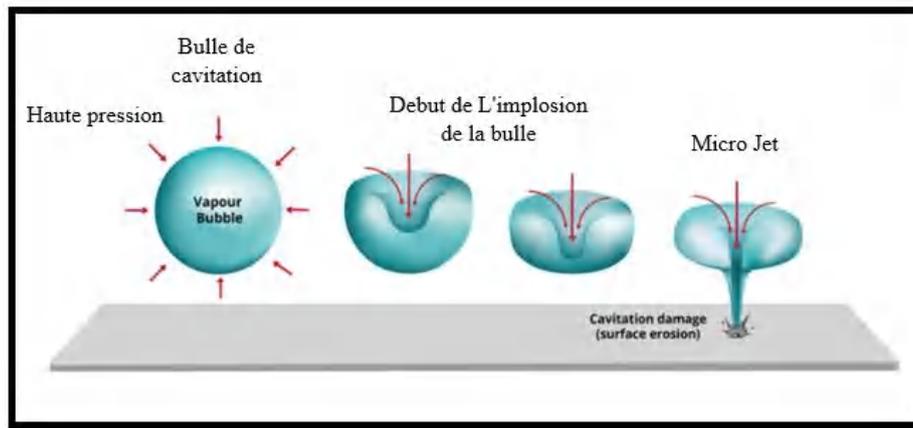


Figure I-5. Mécanisme de l'implosion d'une bulle de cavitation [194]

I.2.4. Les différents types des réacteurs ultrasoniques :

Il existe plusieurs types de réacteurs sonochimiques permettant d'effectuer une irradiation par ultrasons. La classification de ces réacteurs dépend du type d'irradiation. Il existe deux types d'irradiation, directe et indirecte. Le mode direct fait référence au contact direct du transducteur ultrasonique avec le milieu réactionnel. Le mode indirect, quant à lui, implique un contact entre un réacteur séparé contenant des réactifs en suspension dans une cuve à ultrasons remplie d'un liquide de couplage ou une cuve à ultrasons contenant un mélange de liquides.

En général, il existe trois modes de réacteurs sonochimiques : bain de nettoyage à ultrasons, sonicateur à cornet ultrasonique à immersion directe. Dans chaque de ces réacteurs, la source originale d'ultrasons est un matériau piézoélectrique, généralement une céramique de titane de zirconate de plomb (PZT), qui est soumis à une tension alternative élevée à une fréquence ultrasonique (généralement de 15 à 50 kHz). La source piézoélectrique se dilate et se contracte dans ce champ électrique et est fixée à la paroi d'un bain de nettoyage ou à un amplificateur [195].

I.2.4.a. Bain de nettoyage à ultrasons :

Le bain de nettoyage ultrasons est un appareil scientifique utilisé à deux approches, le nettoyage approfondi et la synthèse de matériaux, grâce à l'application d'ondes ultrasoniques et au phénomène de cavitation. Composé d'un transducteur ultrasonique, d'une cuve en acier inoxydable et d'un générateur associé, cet appareil fonctionne sur le principe fondamental de cavitation. Lorsque l'appareil est allumé, le transducteur à ultrasons convertit l'énergie

électrique en ondes à haute fréquence qui induisent une cavitation dans la solution contenue dans la cuve. La cavitation se manifeste par la formation et l'effondrement rapide de bulles microscopiques, générant des ondes de choc et des micro-jets [196].

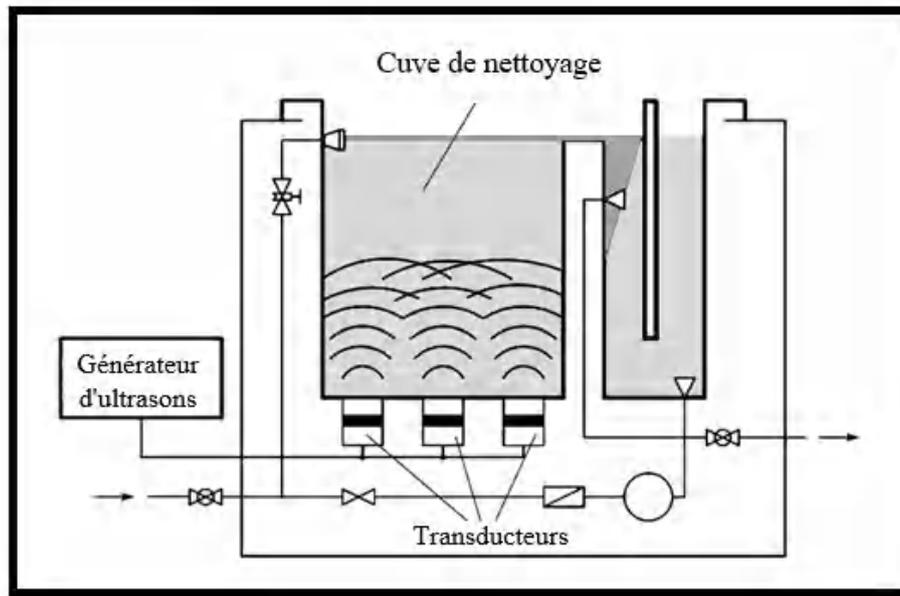


Figure I-6. Schéma d'un bain de nettoyage à ultrasons [197]

Dans le processus d'utilisation de l'appareil pour les opérations de nettoyage, il y a contact direct entre les matériaux concernés et la solution de nettoyage, contrairement aux processus synthétiques où la solution est placée dans le boîtier du conteneur à l'intérieur de la cuve, ce qui crée un mode d'irradiation indirect. La modulation de cette distinction opérationnelle dépend de spécifications de conception spécifiques et varie d'un bain à l'autre et d'une synthèse à l'autre.

I.2.4.b. Sonicateur à cornet :

Le sonicateur à cornet est utilisé dans une variété d'applications scientifiques et industrielles, en particulier dans la préparation d'échantillons pour la diminution de la taille des grains dans les échantillons. Une modification connue consiste à faire fonctionner un petit bain de sonification à l'aide d'une corne s'étendant à travers sa base (Figure I-7).

Le transducteur ultrasonique subit des vibrations mécaniques rapides lorsqu'un courant électrique alternatif est appliqué, ce qui génère des ondes ultrasonores dans le milieu liquide. En se propageant dans le liquide, ces ondes provoquent le phénomène de cavitation (la formation et l'implosion de bulles), dans les zones de haute et de basse pression. L'implosion de ces bulles près de la surface des échantillons dans le liquide génère des forces de cisaillement

intenses et des micro-jets. Une certaine quantité d'énergie est absorbée par le bain et les parois en verre du réacteur [198,199].

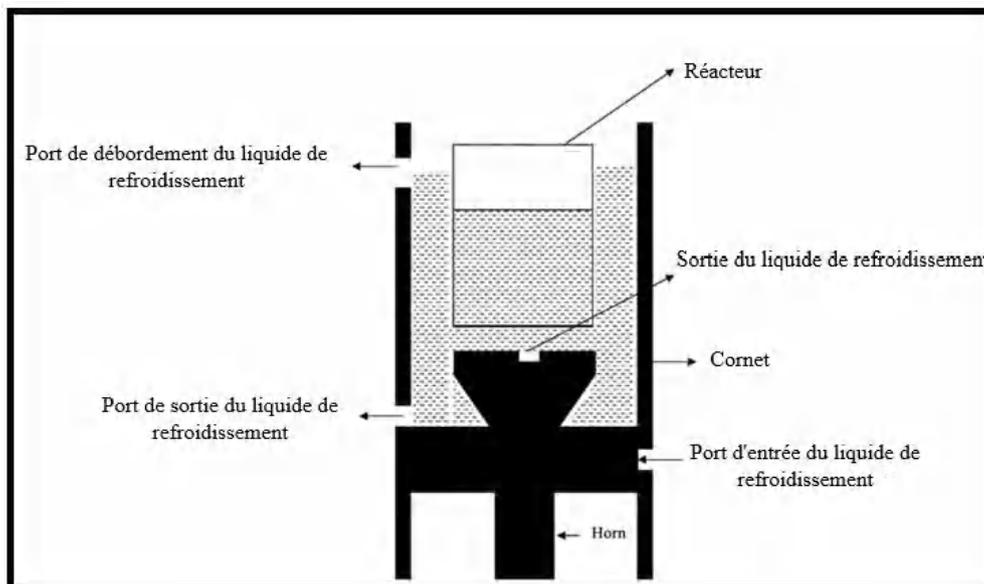


Figure I-7. Schéma de sonicateur a cornet [197]

Le sonicateur à cornet est plus satisfaisant que les nettoyeurs ultrasoniques pour activer les réactions, mais ils ne sont pas conçus pour permettre un contact direct de la source ultrasonique avec le mélange réactionnel.

I.2.4.c. Le cornet à ultrasons :

Le cornet à ultrasons a été connu par des biochimistes pour la désintégration des cellules. Il est facilement disponible à un cout raisonnable et se caractérise par une conception dans laquelle une tige métallique ou un cornet est immergé directement dans le liquide ou l'échantillon à élaborer. Le cornet ultrasonique à immersion directe est une manifestation très efficace du processus des ondes sonores, surpassant particulièrement l'efficacité des deux autres types précédents. Cette supériorité est due à l'interaction directe par friction entre la tige métallique et la solution, qui génère une énergie remarquable. Cette énergie est ensuite convertie en vibrations mécaniques qui se propagent le long de la tige. L'effet résultant est la génération d'ondes ultrasoniques dans le milieu liquide environnant, ce qui facilite la production d'échantillons ultrafins et homogénéisés [200]. Ce qui en fait un outil important pour la synthèse des matériaux pour diverses applications.

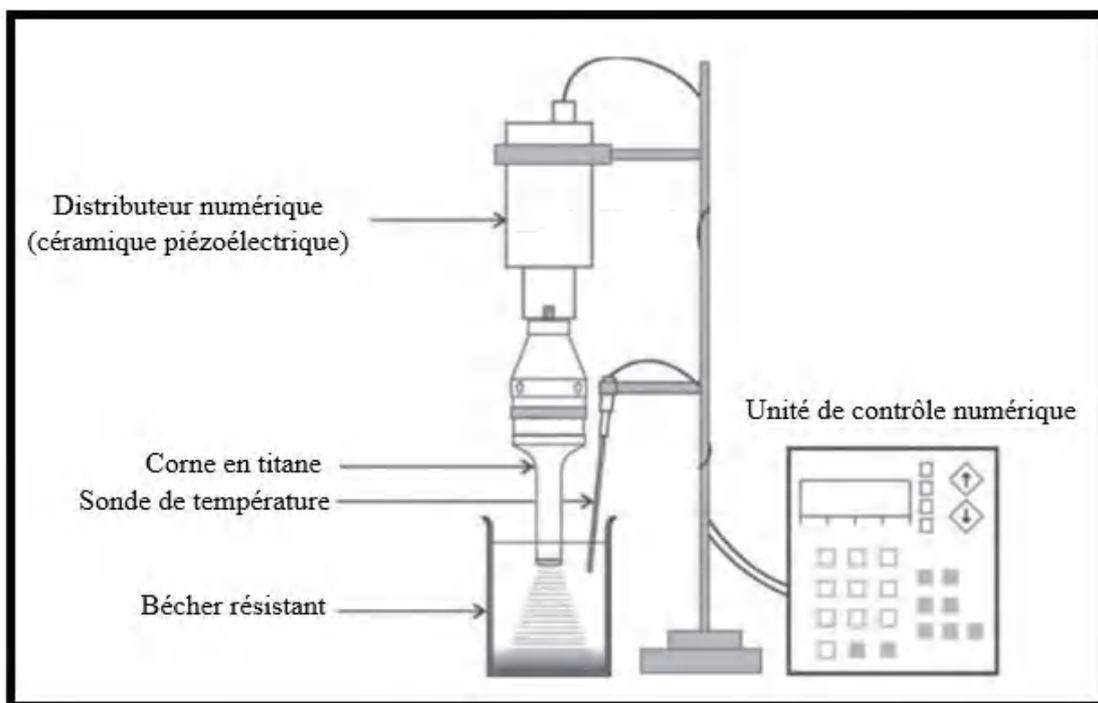


Figure I-8. Schéma de corne à ultrasons [197]

I.2.5. Paramètres qui affectent l'irradiation par ultrason :

De nombreux paramètres affectent l'activité sonochimique. Ils peuvent être liés soit aux conditions de sonication (les conditions de l'appareil), soit aux caractéristiques de la solution irradiée (la solution aqueuse de matériaux préparés).

I.2.5.a. Effet de la puissance :

La puissance est un paramètre qui joue un rôle plus important dans l'activité sonochimique : elle provoque le phénomène de cavitation en apportant une énergie acoustique suffisante pour dépasser le seuil de cavitation du milieu. Cette cavitation augmente avec l'intensité de dissipation.

L'intensité de la cavitation peut être augmentée en augmentant la puissance ultrasonique. De même, la vitesse de réaction augmente avec la puissance [201]. Cependant, une forte augmentation de la puissance peut avoir l'effet inverse sur la réaction en induisant des turbulences intenses dans le milieu, ce qui perturbe à la fois la transmission des ultrasons et la cavitation [202].

I.2.5.b. Effet de la fréquence :

La fréquence est à l'origine de l'impact spectaculaire de la dissipation d'énergie sur la réactivité chimique. Dans le cas du mécanisme de formation des radicaux, les hautes fréquences sont privilégiées, car elles facilitent et accélèrent une réaction donnée. En accélérant le cycle de vie et en augmentant le nombre, les bulles libèrent plus de radicaux. Cet effet bénéfique est cependant limité, car, après une certaine fréquence, la durée de vie d'une bulle est si courte qu'elle ne nécessite pas autant de matière pour produire les radicaux [203]. C'est pourquoi Koda et al ont identifié que la fréquence idéale pour l'activité sonochimique se situe entre 300 et 500 kHz [204], alors que pour Kech et al elle se situe entre 400 et 600 kHz [205].

Les ondes ultrasoniques produisent des fréquences entre 16 et 100 kHz qui augmentent l'effet de cavitation. Les fréquences ultrasoniques ont été classées en fonction de leur fonctionnement à grande échelle entre trois groupes : les ultrasons de puissance (16 -100 kHz), les ultrasons à haute fréquence (100 kHz – 1 MHz) et les ultrasons de diagnostic (1 – 10 MHz) [206].

I.2.5.c. Effet de solvant :

Lorsque nous parlons du solvant d'un matériau utilisé pour synthétiser des échantillons, nous parlons de sa densité, de sa pression de vapeur, de sa tension superficielle et de sa viscosité, qui influencent toutes l'intensité de la cavitation sonochimique. Par conséquent, le changement de solvant modifia également les propriétés physico-chimiques. Les réactions secondaires de sonolyse de la vapeur d'eau entre OH⁻ et H⁺ expliquent l'ultrasonification aqueuse et, à haute température, le solvant ne se comporte pas de manière inerte. Ce problème peut être résolu en utilisant un solvant à faible pression de vapeur, ce qui réduit leur concentration dans la phase vapeur de la sonication. Le choix du solvant est donc très important dans le cas de l'utilisation de bain de nettoyage par ultrasons [207].

I.2.5.d. Effet de la température :

La température dans la synthèse sonochimique est un facteur fondamental pour déterminer la complexité des réactions chimiques soumises à l'irradiation ultrasonique. Le processus de cavitation crée des régions localisées de température et de pression élevées. La conséquence de ces conditions extrêmes est l'accélération des taux de réaction par l'activation accrue des espèces chimiques. Les températures élevées associées à la cavitation facilitent la

rupture des liaisons chimiques, ce qui affecte la sélectivité des voies de réaction et la distribution des produits [208].

Cependant, à des températures élevées, l'activité sonochimique est fortement réduite dès que la température dépasse un certain seuil. L'une des raisons de cette réduction est l'augmentation de la pression de vapeur de la quantité de gaz à l'intérieur des bulles, qui affecte l'impulsion. De même, la pression affecte l'activité ultrasonique en modifiant le seuil de cavitation, qui dépend linéairement de la pression dans certaines conditions [209].

I.2.6. Les avantages et les inconvénients de la sonochimie :

I.2.6.a. Les avantages :

La méthode sonochimique présente également certains inconvénients qui sont décrits ci-dessous [210] :

- Temps de réaction réduits
- Le processus sonochimique utilise les ultrasons pour générer de la chaleur, ce qui élimine la nécessité d'une énergie thermique préexistante pour initier la réaction.
- Amélioration des taux de réaction : Le procédé sonochimique permet d'obtenir des rendements plus élevés du produit souhaité.
- Production de particules avec une distribution uniforme et propre.
- Efficacité énergétique : les ondes ultrasoniques génèrent un chauffage local intense et des pressions élevées qui favorisent les réactions chimiques pouvant être obtenues avec moins d'énergie.
- Augmentation de la solubilité.
- La méthode sonochimique est compatible avec d'autres techniques.

I.2.6.b. Les inconvénients

Cependant, la méthode sonochimique présente également certains inconvénients qui sont décrits ci-dessous [210] :

- L'équipement utilisé pour la sonication peut être relativement coûteux.
- Des précautions appropriées sont nécessaires pour assurer la sécurité des opérateurs et de l'environnement du laboratoire.

- Contrôle minutieux des conditions de réaction : En effet, une augmentation significative de la température ou de la pression peut avoir un effet négatif sur le déroulement de la réaction.

II. Techniques de caractérisation :

II.1. Diffraction des rayons X :

La diffractométrie des rayons X (Figure II-1) est une méthode d'analyse physico-chimique, elle est utilisée pour caractériser la matière cristallisée (minéraux, céramique, produits organiques cristallisés, des couches minces, métaux) [211,212].



Figure II-1. Photographie d'un diffractomètre de type XPERT-PRO

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X fournit des informations sur la structure cristalline (phases présentes dans le composé à travers les pics enregistrés, les paramètres de la maille, les orientations des cristaux) et d'autres paramètres structuraux (taille moyenne des grains, contraintes et défauts des cristaux) [213].

Le principe fondamental de la diffraction des rayons X (DRX) repose sur l'émission de rayons X vers un échantillon de solides cristallins, suivie de la diffraction des rayons dans

toutes les directions conformément à la loi de Bragg. Dans ce processus, des rayons X sont générés au moyen d'un tube à rayons X et dirigés vers l'échantillon cristallin. Les rayons X diffractés sont ensuite recueillis. Le point central de la diffraction des rayons X réside dans l'angle formé entre les rayons incidents et les rayons diffractés (Figure II-2).

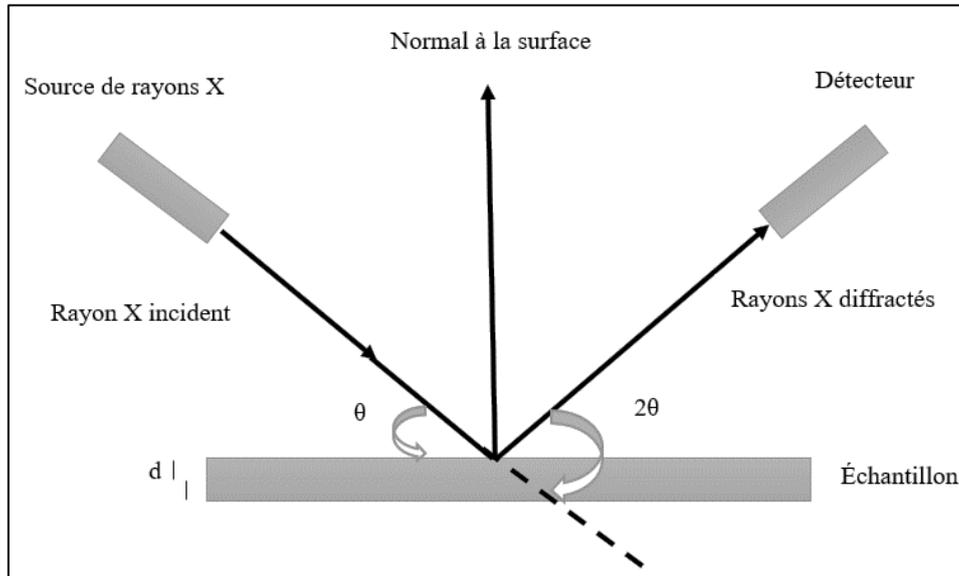


Figure II-2. Schéma démontre le principe de base de la DRX

Le faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon est détecté par le détecteur qui se déplace à une vitesse angulaire constante. Les plans de réseau dans les échantillons de poudres ou les solides cristallins sont disposés de manière aléatoire avec une variété d'orientations potentielles [214]. Un schéma de diffraction typique du matériau est obtenu par diffraction des rayons X. Le principe fondamental de la DRX est représenté sur la figure II-II.

Dans la figure II-II, le rayon incident a un angle (θ) avec une distance d qui rend les longueurs de chemin entre les différents chemins de lumière. Ce phénomène peut être analysé par l'équation (1) de Bragg [215].

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

Où :

- n : l'ordre de diffraction (1, 2, 3 ...)
- d : la distance entre les plans des atomes dans le cristal (la distance interréticulaire),
- θ : l'angle de diffraction (angle de Bragg),
- λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

Dans le cas du diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons, il est nécessaire de préparer l'échantillon sous forme d'une poudre, puis de le placer dans un porte-échantillon (la figure II-3).



Figure II-3. Port échantillon poudre

L'échantillon est bombardé par les rayons X. Les résultats de l'exposition des rayons X des échantillons sont présentés sous forme des spectres où l'intensité I est représentée en fonction de 2θ .

II.2. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une méthode efficace pour identifier les éléments chimiques. La spectroscopie Raman, comme d'autres techniques spectroscopiques, identifie les interactions spécifiques de la lumière avec les matériaux. En particulier, cette approche utilise la présence de la diffusion Stokes et anti-Stokes pour analyser la structure moléculaire. Lorsque la lumière est proche de l'infrarouge ou du visible, elle interagit avec une molécule et les nombreuses formes de diffusion peuvent se produire [216]. Trois d'entre elles sont illustrées par le diagramme énergétique représenté sur la Figure II-4.

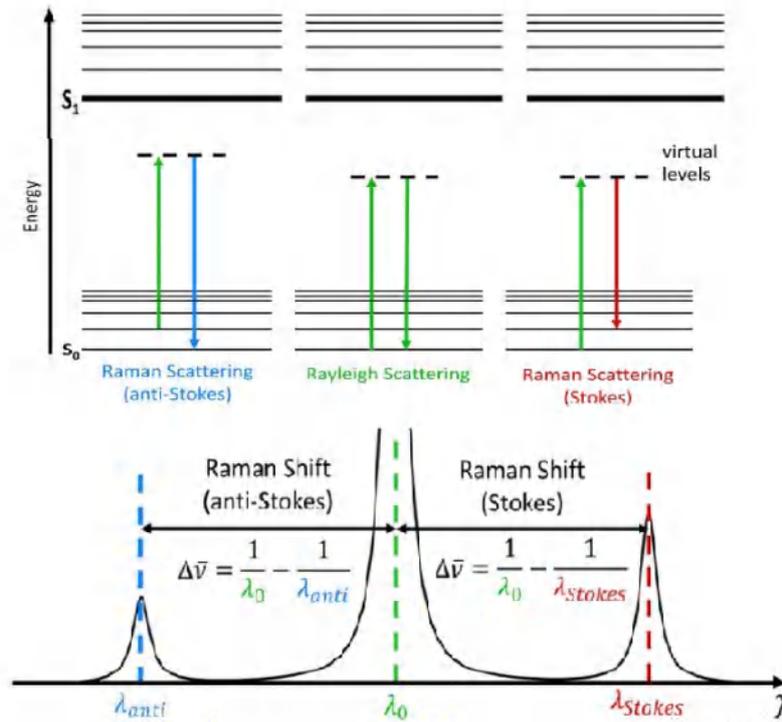


Figure II-4. Représentation schématique des processus de diffusion Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes [217]

Un photon incident d'énergie $h\nu$ fait passer la molécule d'un état vibratoire à un des nombreux états virtuels entre l'état fondamental et le premier état électronique dans les trois formes de diffusion. Le type de diffusion détecté est déterminé par la façon dont la molécule se détend après l'excitation [218].

La spectroscopie Raman étudie la structure chimique d'un matériau et fournit des informations sur [219-221] :

- L'identité et la structure chimique
- Le polymorphisme et la phase
- La déformation/contrainte intrinsèque
- L'impuretés et la contamination
- L'orientation des molécules (polarisation)
- L'étude des forces inter et intra moléculaires (liaisons hydrogènes)

Les spectres Raman sont obtenus en allumant un échantillon avec un faisceau laser de haute intensité et en faisant passer la lumière diffusée à travers un spectromètre. Le décalage Raman est la différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée. Le spectre

obtenu représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction du nombre d'ondes du décalage Raman (Cm^{-1}).

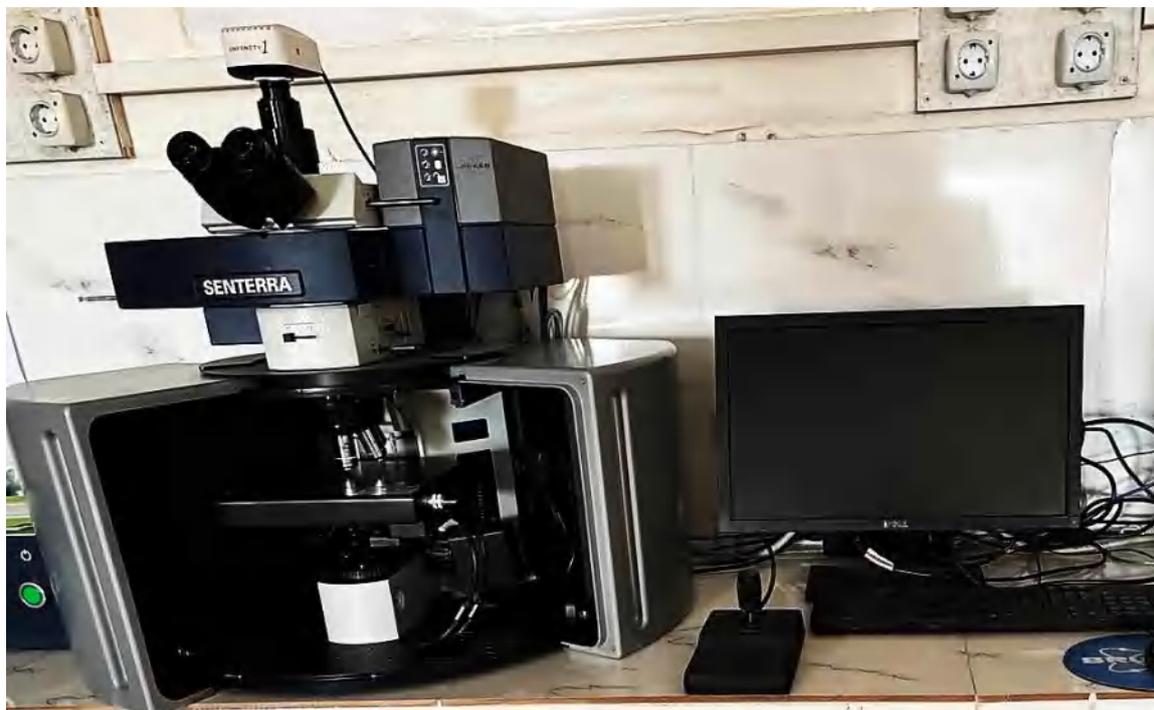


Figure II-5. Photo d'un montage spectroscopie Raman de type SENTERRA

Au cours de notre étude, la technique de spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier les modes de vibration existants dans les échantillons, en plus de connaître la différence de ces modes de vibration en termes de l'intensité ou du nombre d'onde, de la différence des concentrations des substances qui composent les échantillons. Les mesures ont été réalisées par un appareil de type SENTERRA. La figure II-5 montre l'équipement de la spectroscopie Raman utilisé, avec une source laser He-Ne (633 nm) dans la gamme des fréquences vibratoires attendues, dans une gamme de nombres d'onde de 100 à 800 Cm^{-1} .

II.3. Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique puissante utilisée pour étudier les vibrations moléculaires. Elle repose sur l'interaction du rayonnement infrarouge avec l'échantillon pour fournir des informations sur sa composition chimique [222,223]. La lumière infrarouge est photogénique et son énergie correspond aux transitions vibratoires atomiques. Les atomes des composés chimiques bougent et vibrent constamment de différentes manières : il y a six modes de vibrations différents :

élongations symétriques et antisymétriques, déformation avec le cisaillement, balancement, torsion et rotation plane [225].

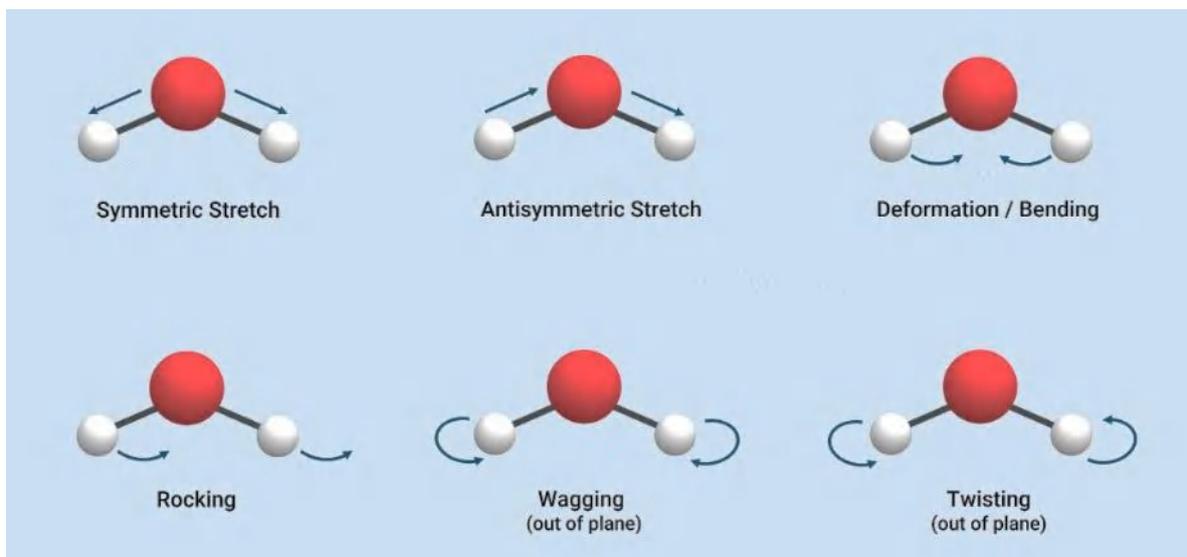


Figure II-6. Les différents types de vibrations en spectroscopie infrarouge [225]

Le principe de base de la spectroscopie FTIR est mesurée par l'absorption ou l'émission de lumière infrarouge en fonction de la longueur d'onde [226]. Un équipement FTIR typique s'utilise comme une moyenne pour moduler le faisceau infrarouge entrant afin de créer un interféromètre qui permet d'encoder des informations sur les propriétés de l'échantillon. Un traitement mathématique ultérieur utilisant une transformation de Fourier, ce qui transforme la figure d'interférence (Interferogramme) en forme d'un spectre, ce qui représente la puissance d'entrée ou de sortie de la figure en fonction de la fréquence [227].

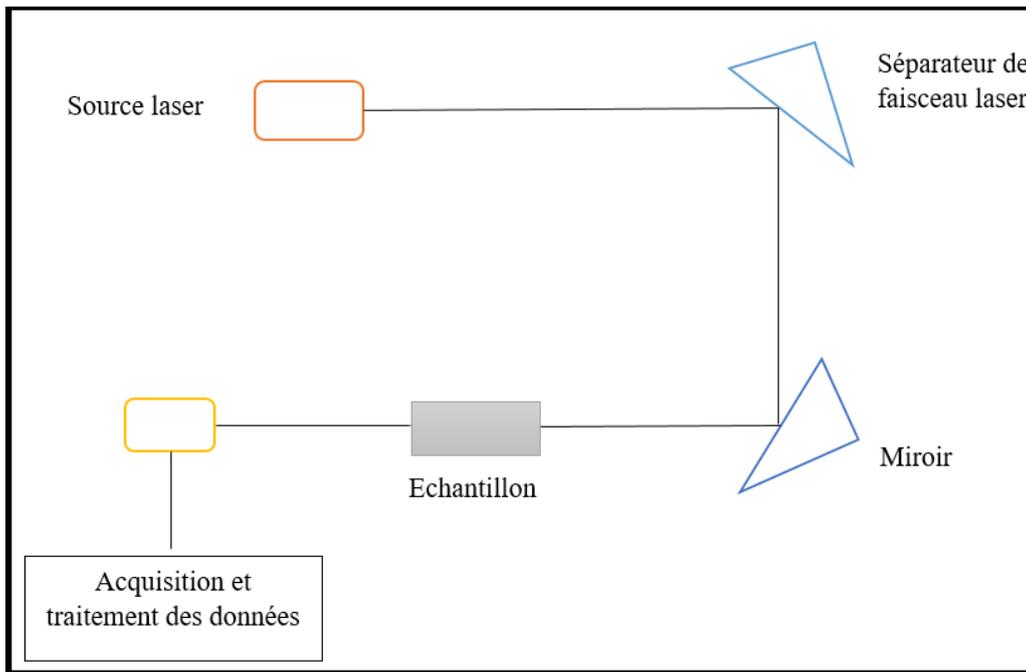


Figure II-7. Principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge [227]

Pour les mesures de nos échantillons, un instrument Jasco FT/130 IR-6300 (Figure II-8) a été utilisé pour effectuer des mesures de spectroscopie FTIR. Le spectre FTIR qui en résulte fournit une identification unique de l'échantillon, qui peut être utilisée pour identifier ses propriétés en matière de fonctionnement. Le spectre FTIR est composé de groupes et de structures atomiques et fournit des informations détaillées sur les interactions et la structure moléculaires.

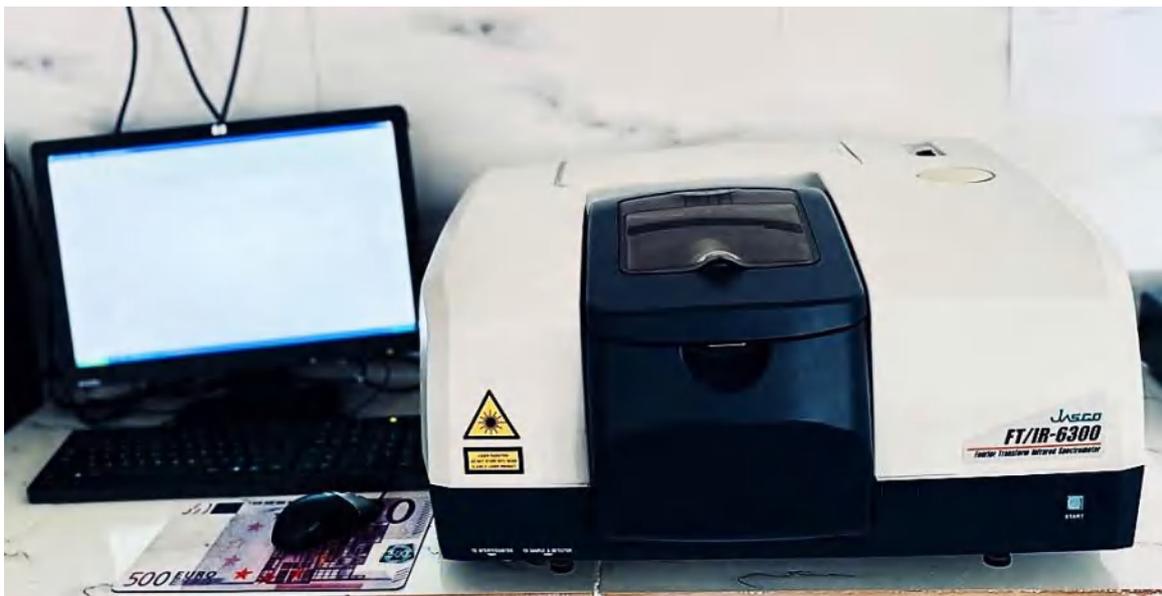


Figure II-8. Photo d'un montage spectroscopie infrarouge de type Jasco

II.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDS) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode efficace pour obtenir des images à haute résolution de la surface des matériaux solides [228]. Le MEB est constitué essentiellement d'un canon à électron, d'une colonne électronique, d'un port-échantillon et des détecteurs capables d'analyser les rayonnements émis par le matériau (Figure II-9 (a)) [229]. Le principe du MEB repose sur l'interaction des électrons avec l'échantillon (interaction électron-matière). L'échantillon est exposé au faisceau d'électrons à haute énergie (Figure II-9). Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui contiennent des informations sur la topographie, la morphologie, la composition, la chimie, l'orientation des grains, les informations cristallographiques, etc., d'un matériau [230].

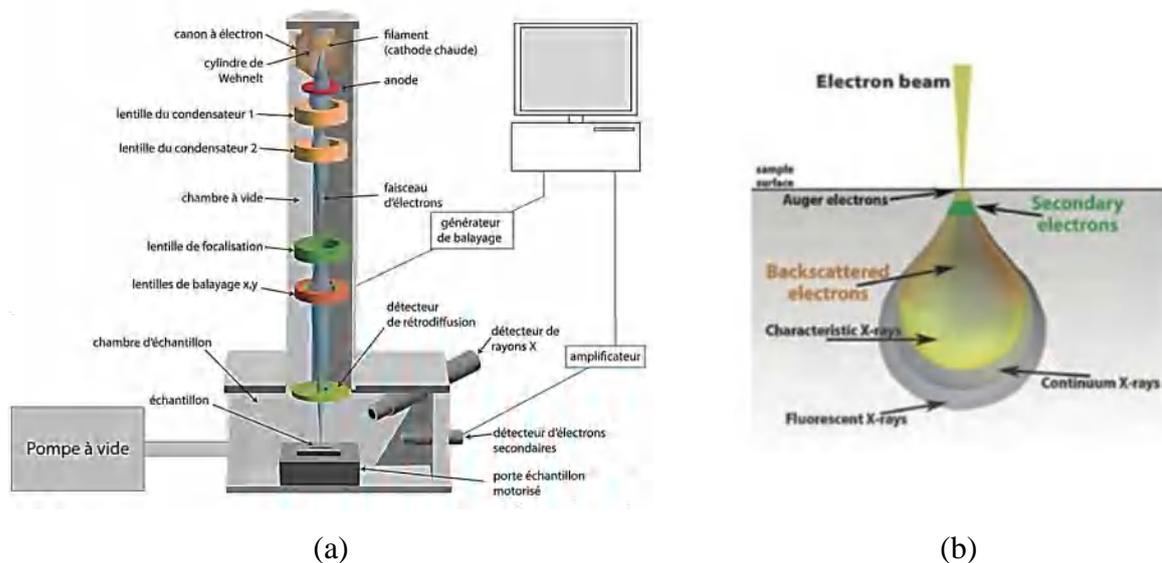


Figure II-9. (a) Schéma de principe de fonctionnement de MEB, (b) Différents niveaux de pénétration des électrons à travers l'échantillon [229]

La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDS) est une combinaison de la microscopie électronique à balayage et est basée sur l'énergie des photons émis lorsque les électrons sont excités d'un niveau d'énergie externe à un niveau d'énergie inférieur. Les photons sont ensuite analysés et comptés en fonction de leur énergie. Cette énergie est caractéristique des transitions électroniques, ça veut dire d'une espèce chimique particulière [229].

Dans le cas des poudres analysées dans ce travail. Elles ont été placées sur le port-échantillon, puis recouvertes d'une fine couche d'or afin d'obtenir des images de haute qualité,

et ensuite transférées dans la chambre du microscope de type ZEISS Gemini 300 (Figure II-10).



Figure II-10. Photo d'un montage Microscope Electronique à Balayage (MEB) type ZEISS

II.5. La photoluminescence :

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique puissante pour l'étude des matériaux, elle fournit des informations précieuses sur leurs propriétés électroniques et optiques. La méthode est basée sur le rayonnement émis par un atome ou une molécule à la suite d'une transition électronique d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur. Chaque atome ou molécule possède un spectre d'émission spécifique.

La figure II-11 montre le montage expérimental pour la photoluminescence. L'échantillon est excité de manière générique sur plusieurs longueurs. Le laser He-Ne a une longueur d'onde de 633 nm (20 mW), et le laser He-Cd a une longueur d'onde de 325 nm, qui est utilisée pour les mesures de photoluminescence continue. Pour les mesures résolues dans le temps, des lasers YAG à double largeur d'impulsion (532 nm) et à triple largeur d'impulsion (355 nm) avec un temps de répétition de 10 ns à 10 Hz ont été utilisés. La luminescence a été mesurée, la lumière produite par l'échantillon a été ajustée [231].

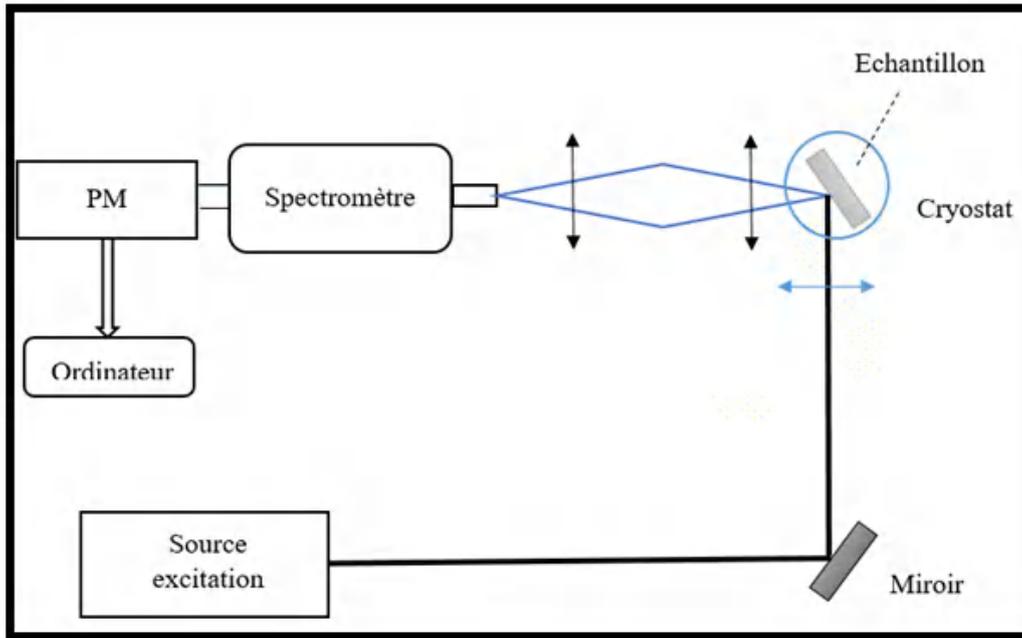


Figure II-11. Schéma de principe d'un montage de photoluminescence

Pour nos échantillons, nous avons utilisé un spectromètre photoluminescence de type (FL3-DFX-iHR 320, Fluorolog, HORIBA), (figure II-12), avec une source laser (He-Ne) à une longueur d'onde de 633 nm. Les résultats de l'exposition de photoluminescence des échantillons sont présentés sous forme de spectres ou d'intensité (I) en fonction de la longueur d'onde (λ).



Figure II-12. Photo d'un montage de photoluminescence

II.6. Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique thermo analytique qui mesure la différence entre la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un échantillon et celle d'une référence en fonction de la température [232].

Le principe de la DSC consiste à mesurer le flux de chaleur associé aux transitions physiques et chimiques au sein d'un échantillon lorsqu'il subit des changements de température contrôlés. L'échantillon et un matériau référence subissent généralement des traitements thermiques identiques lors d'une expérience DSC et la différence de flux thermique entre les deux est enregistrée. Un thermogramme, produit en traçant ce flux de chaleur en fonction de la température, fournit des informations importantes sur différentes propriétés des matériaux [233].

La DSC fournit une multitude d'informations sur le comportement d'un matériau dans différentes conditions de température. Les paramètres clés dérivés de l'analyse DSC comprennent l'identification des transitions de phase, telles que la fusion et la cristallisation, et la détermination des températures associées et de la capacité thermique spécifique [234]. Ces informations aident les chercheurs à comprendre la stabilité thermodynamique, la pureté et la composition des matériaux.



Figure II-13. Photo d'un montage de DSC

Dans cette étude, nous utilisons un calorimètre différentiel à balayage (DSC, DSC 25, TA Instruments), (Figure II-13). Il est facile à utiliser, il nécessite de petites quantités d'échantillons (~10 mg), fonctionne de 30 à 550 °C, et mesure la capacité thermique spécifique en fonction de la température (ou du temps) dans des conditions atmosphériques contrôlées.

CHAPITRE III :

Préparation des échantillons

I. Introduction

Cette étude se concentre sur la synthèse et la caractérisation des composés intermétalliques nanostructurés à base de Mg, Zn et Co par voie sonochimique, en variant les fractions molaires de Mg et de Co pour observer leur impact sur les propriétés des matériaux obtenus. La méthode sonochimique a été choisie comme une technique de synthèse en raison de son efficacité à produire des nanostructures bien contrôlées et bien définies. Dans la première étape, six échantillons ont été préparés avec différentes fractions molaires de Mg et Co ; Mg : Zn : Co : (1 : 1 : 1), (1 : 1 : 2), (1 : 1 : 3), (2 : 1 : 1), (3 : 1 : 1), (2 : 1 : 2). Dans la deuxième étape, les échantillons présentant des caractéristiques physiques et chimiques optimales pour le stockage solide de l'hydrogène sont sélectionnés. Cette sélection est basée sur des critères rigoureux visant à identifier les matériaux les plus prometteurs en termes de capacité de stockage et de stabilité chimique. Des expérimentations seront alors menées afin d'évaluer la viabilité de ces échantillons pour le stockage d'hydrogène, notamment en mesurant leur capacité d'absorption et de désorption d'hydrogène dans les échantillons sélectionnés, ainsi que leur performance dans des conditions environnementales variées.

Cette approche globale permet une étude détaillée des propriétés structurales, morphologiques, optiques et thermiques des matériaux synthétisés. Les résultats obtenus permettront d'établir une corrélation entre les propriétés physiques et chimiques des échantillons et leur aptitude au stockage solide d'hydrogène, facilitant ainsi le développement de solutions de stockage efficaces et sûres.

Les chapitres suivants présentent en détail la procédure de synthèse et les méthodes de caractérisation, ainsi que les tests de stockage d'hydrogène des échantillons obtenus.

II. Préparation des échantillons :

La préparation des échantillons par la voie sonochimique comprend plusieurs étapes. Tout d'abord, une masse m_1 (g) de chlorure de magnésium hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), une masse m_2 (g) de chlorure de zinc (ZnCl_2), et une masse m_3 (g) de chlorure de cobalt (II) hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été choisies, ces composés étant les précurseurs chimiques essentiels des éléments Mg, Zn et Co. Les matériaux ont été achetés chez BIOCHEM Chemopharma (Montreal, Quebec). Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique élevée et ont été utilisés sans traitement supplémentaire. Un échantillon de contrôle (Mg : Zn : Co) avec une fraction molaire de (1 : 1 : 1), (voir tableau II-1) est d'abord dissous dans 50 ml d'eau ultra pure, obtenu à l'aide

CHAPITRE III : Préparation des échantillons

d'un système de purification de l'eau. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes à une température de 60 °C. Pour compléter le mécanisme de réaction et pour obtenir une grande homogénéité du mélange, la solution est soumise à une sonication pendant 15 minutes à une fréquence de 20 kHz et une puissance acoustique de 1500 W. Une sonde ultrasonique (Sonics Vibra Cell Ultrasound, modèle VCX 1500) a été utilisée à 50 % d'amplitude pour former une suspension colloïdale aqueuse stable (Figure II-1).



Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**I-1.** Photo montrant la synthèse de l'échantillon (S1) à l'aide d'un sonde ultrasonique

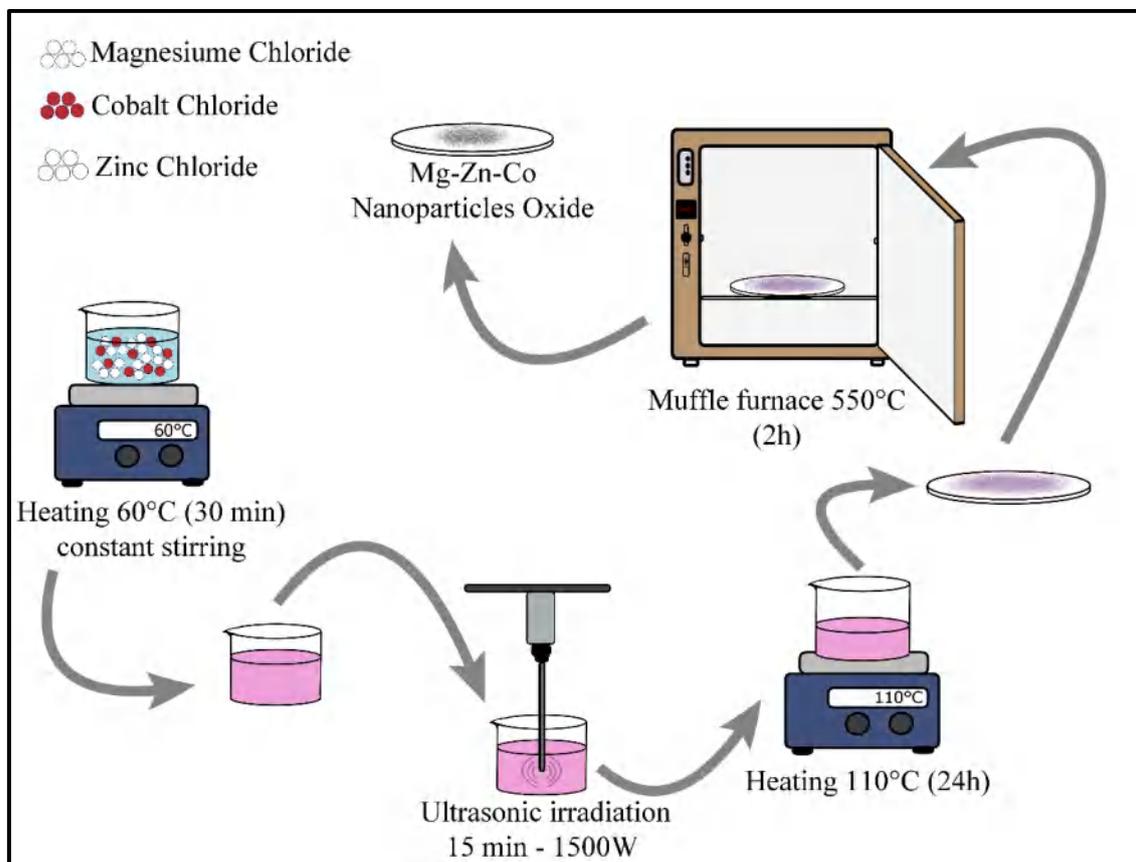
Ensuite, le mélange a été séché pendant 24 heures à 110 °C pour former une poudre afin d'éliminer les molécules d'eau liées. Enfin, la poudre séchée est calcinée pendant 2 heures dans un four à moufle (Figure II-2) à 550 °C (rampe de température de 5 °C/min) afin d'obtenir les produits finaux avec une taille de particule contrôlée, une bonne stœchiométrie et avec une bonne pureté.

CHAPITRE III : Préparation des échantillons



Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **I-2.** Photo du four à moufle utilisé pour la calcination des échantillons

Les étapes de la préparation sont résumées et bien détaillées ci-dessous dans la figure II-3.



CHAPITRE III : Préparation des échantillons

Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**I-3.** Schéma résumé la synthèse de l'échantillon (S1) à l'aide d'un sonde ultrasonique

En suivant le même protocole expérimental, cinq échantillons avec différentes compositions de Mg et de Co sont préparés, comme indiqué dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Fraction molaire de la composition des échantillons ternaires

Samples	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Mg:Zn:Co	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 1 : 3	2 : 1 : 1	3 : 1 : 1	2 : 1 : 2

CHAPITRE IV :

Caractérisation des échantillons préparés

I. Caractérisation des échantillons préparés :

I.1. Caractérisation structurale et morphologique :

I.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

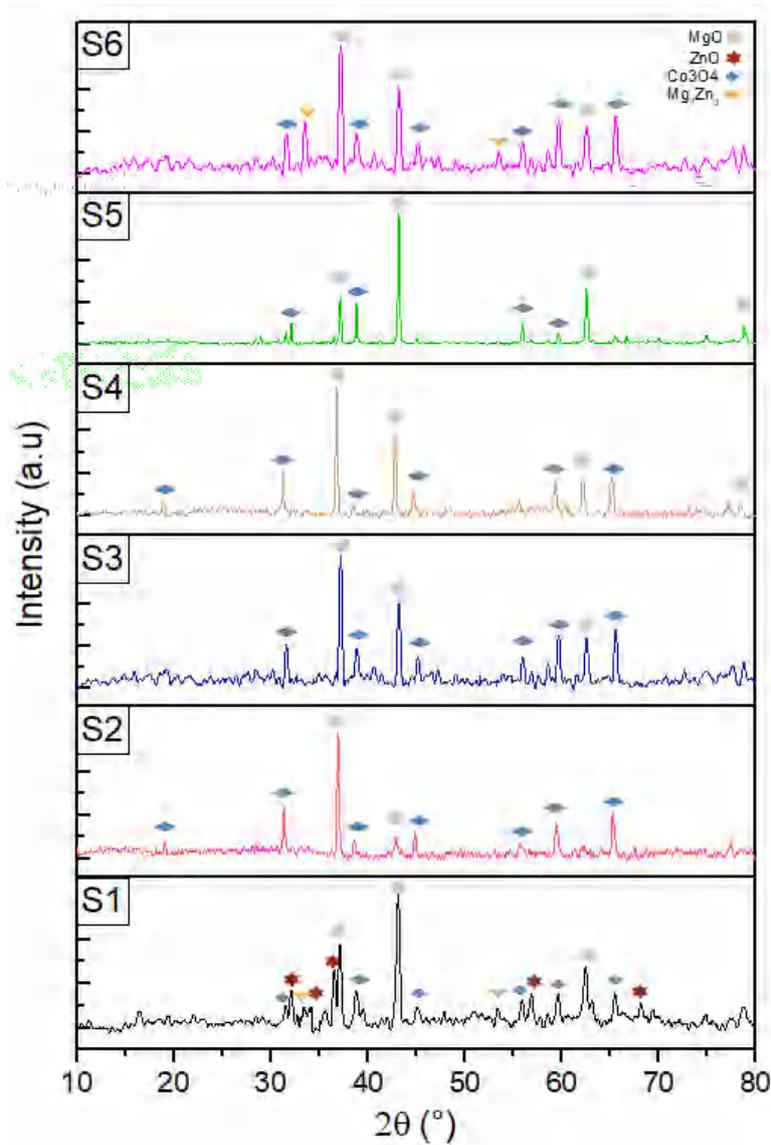


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1. Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons préparés

La figure I-1 montre les spectres DRX obtenus pour les différents échantillons préparés. À l'aide d'un diffractomètre de type XPERT-PRO, pour étudier les variations des liaisons de valence et de conduction au sein des échantillons. Les conditions d'analyse ont été fixées à 45 KV et 40 mA, avec une plage de 2θ allant de 10 à 80 $^{\circ}$, les mesures ont été réalisées à une température de 25 $^{\circ}$ C.

Les diagrammes de DRX présentent plusieurs pics qui confirment la présence d'une structure multi-phase. Les résultats obtenus mettent principalement en évidence deux structures multi-phases : (1) trois structures composées d'oxydes métalliques : l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) et (2) une structure binaire (Mg-Zn).

Les pics situés à $2\theta = 37.2^\circ, 43.2^\circ, 62.4^\circ, \text{ et } 78.8^\circ$ correspondent à un système cubique monophasé de MgO, correspondant respectivement aux plans (111), (200), (220) et (222). (JCPDS 75-1525). De plus, le diagramme de DRX révèle la présence des nanoparticules de ZnO appartenant à la structure hexagonale de Wurtzite, avec des pics à $2\theta = 31.5^\circ, 34.7^\circ, 36.6^\circ, 56.9^\circ \text{ et } 68.2^\circ$, correspondant respectivement aux plans (10), (002), (101), (110), et (112). (JCPDS 75-1536 et 74-0534). En ce qui concerne la structure Co₃O₄ (cubique), elle est identifiée par des pics apparaissant à $2\theta = 19.1^\circ, 31.4^\circ, 38.8^\circ, 45.1^\circ, 45.1^\circ, 55.9^\circ, 59.6^\circ \text{ et } 65.4^\circ$, qui sont indexés sur les plans (111), (220), (222), (400), (422), (511) et (440), respectivement. (JCPDS 74-1656 et 80-1537).

En ce qui concerne la structure métal-métal (Mg-Zn), la phase Mg₇Zn₃ est détectée avec une très faible quantité à $2\theta = 33.4^\circ \text{ et } 51.8^\circ$, indexée aux plans (521) et (800), respectivement. (JCPDS 08-0269).

La présence des trois phases métalliques (MgO, ZnO, et Co₃O₄) était évidente dans tous les échantillons préparés sans exception. Cependant, des variations dans les proportions relatives et des intensités de pics caractéristiques ont été observées, correspondant au composé prédominant dans chaque échantillon. Il est important de noter que l'orientation cristallographique de tous les échantillons était alignée sur la phase d'oxyde de magnésium (MgO), avec les plans (111) et (200).

En ce qui concerne la phase Mg₇Zn₃, les spectres DRX montrent la formation de cette phase en quantités réduites à la première (S1) et la dernière (S6) échantillons, caractérisées par les rapports molaire 1 : 1 : 1 et 2 : 1 : 2 de Mg, Zn, et de Co. L'équimolaire des éléments a instigué une rivalité paritaire entre les composés pour l'occupation de la matrice, où la quantité de chaque composé s'avérait équivalente. Le seuil thermique requis à l'initiation de phase Mg₇Zn₃ se trouve sujet à une variabilité conditionnelle, liée à la méthodologie synthétique spécifique ainsi qu'aux paramètres de traitement appliqués. En règle générale, cependant, l'apparition de la phase Mg₇Zn₃ s'observe couramment à des températures dépassant 300 °C. Dans le contexte

de notre investigation, le traitement de recuit à 550 °C a été adéquat pour induire sa manifestation. D'autre part, des spécimens affichant une gradation croissante de concentrations en Mg et Co ont exhibé une compétition exacerbée pour la croissance et la stabilité, entretenant une dualité entre les phases Co_3O_4 et MgO aux dépens des phases ZnO et Mg_7Zn_3 , comme certifié par l'analyse DRX.

Pour une analyse plus approfondie des spectres de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons nanocomposites étudiés, la taille des cristallites propres à chaque échantillon a été évaluée. Le degré de cristallinité a été déterminé en calculant le rapport entre la surface sous le pic de diffraction caractéristique de la phase cristalline et celle de la composante amorphe. La taille des cristallites a été estimée à l'aide de la méthode de Scherrer, en utilisant l'expression suivante.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Où D est la taille des cristallites, K facteur de forme sans dimension (0.9), λ est la longueur d'onde des rayons X (1.5406 Å), θ représente l'angle de Bragg, et β est la largeur à mi-hauteur maximale (FWHM) [235]. Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau suivant :

Tableau II-1. La taille moyenne des cristallites et le degré de cristallinité des échantillons synthétisé par la méthode sonochimie

Echantillons	La taille des cristallites D(nm)	Degré de cristallinité d (%)
S1	46.88	44.18
S2	32.19	36.14
S3	38.04	53.33
S4	30.22	32.52
S5	64.64	29.75
S6	43.67	45.42

En comparant les échantillons synthétisés avec l'échantillon de base (S1 avec la même quantité de substance, 1 :1 :1), lorsque les fractions molaires de Co et de Mg augmentent (comme pour les échantillons S2 et S4), la taille des cristallites (D) diminue en même temps que le degré de cristallinité. Ceci est dû à la compétition de formation entre les phases ZnO et MgO contre la phase Co_3O_4 pour l'échantillon S2. Le même comportement est observé pour les phases ZnO et Co_3O_4 contre la phase MgO pour l'échantillon S4. Pour l'échantillon S3, la

fraction molaire de Co étant élevée, on observe une augmentation simultanée de la taille des cristallites et du degré de cristallinité. L'explication la plus logique de ce comportement est que la formation prédominante de la phase Co_3O_4 par rapport aux deux autres phases (MgO et ZnO).

Concernant l'échantillon S5, qui a un nombre de moles élevé de Mg, présente le comportement opposé à celui de l'échantillon S4. Plus précisément, la taille des cristallites de l'échantillon S5 augmente tandis que le degré de cristallinité diminue. Ceci est dû au phénomène d'agglomération (croissance de la phase MgO) et à la température de calcination. Cependant, si cette température est suffisante pour bien cristalliser les phases oxydes métalliques ZnO et Co_3O_4 , elle reste un peu faible pour assurer une cristallisation complète du MgO [236]. D'autre part, dans l'échantillon S6, où les fractions molaires de Co et de Mg sont augmentées simultanément, la taille des cristallites diminue légèrement, tandis que le degré de cristallinité montre une légère augmentation par rapport à l'échantillon S1. Ainsi, l'équilibre entre les quantités de Mg et de Co conduit à la séparation et à la formation de deux phases (MgO et Co_3O_4), ce qui donne une structure plus stable. La figure I-2 montre la variation de la taille des cristallites et du degré de cristallinité en fonction de la concentration de Co et Mg.

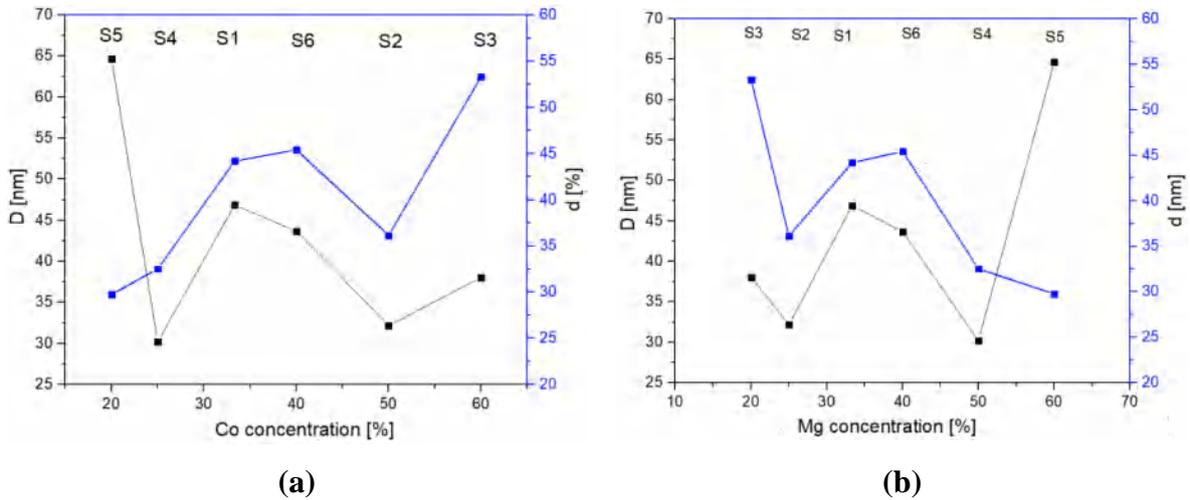


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-2. Variation de la taille des cristallites et du degré de cristallinité en fonction (a) de la concentration de Co et (b) de la concentration de Mg.

D'après la discussion ci-dessus, les spectres DRX complétés par l'analyse cristallographique confirment la formation de différentes phases cristallines du nanomatériau correspondant à MgO, ZnO, et Co₃O₄. Ces résultats suggèrent que la compétition entre composés de croissance et de stabilisation joue un rôle critique dans la formation et la distribution des différentes phases dans nos échantillons. En contrôlant soigneusement les quantités de Mg et de Co et en modifiant les conditions de traitement, nous pouvons manipuler la composition et la distribution de ces phases.

I.1.2. La spectroscopie Raman :

Les spectres Raman des échantillons sont présentés dans la figure I-3, tandis que les positions exactes des pics mesurés sont indiquées dans le tableau I-2. La spectroscopie Raman fournit les modes vibrationnels inhérents à la composition moléculaire des échantillons. Les positions de référence Raman pour MgO sont données à 242 cm⁻¹ et 706 cm⁻¹[237], et pour Mg(OH)₂ à 152 cm⁻¹ [238]. Quant à la phase Co₃O₄, ses pics standard typiques sont situés à 195 cm⁻¹, 477 cm⁻¹, 519 cm⁻¹, 616 cm⁻¹, et 684 cm⁻¹ [239].

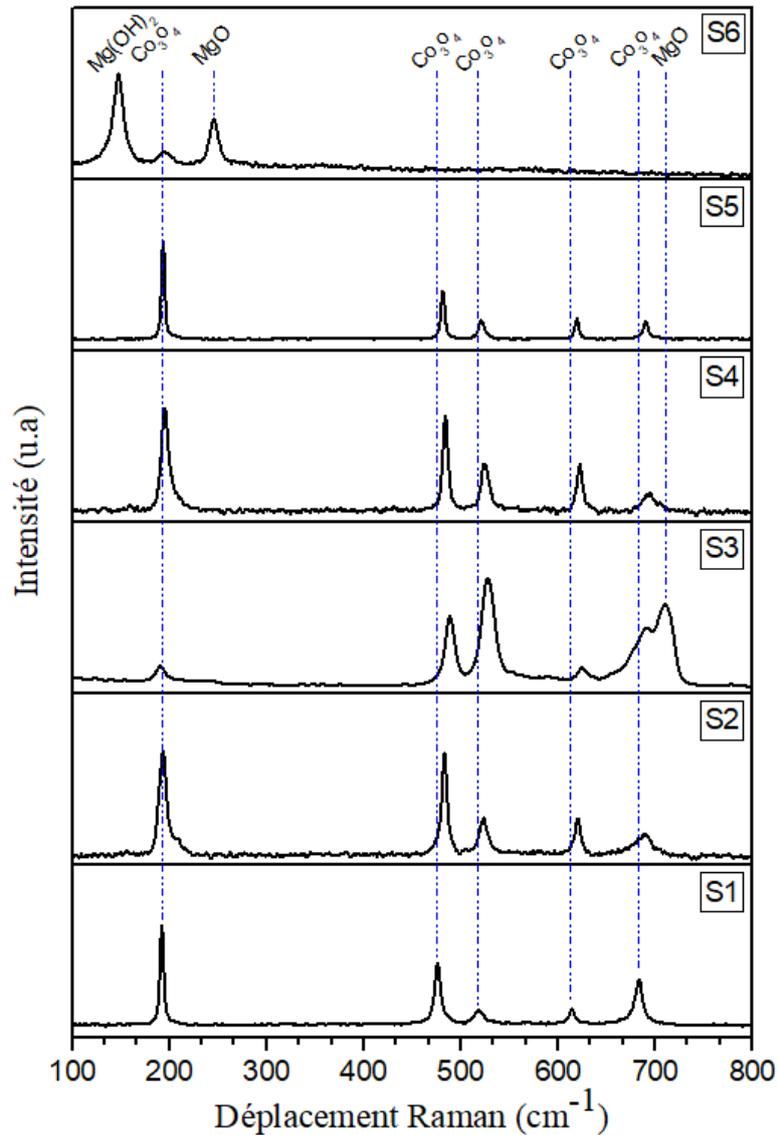


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-3. Les spectres Raman des échantillons préparés

Sur la base des positions de référence précédemment décrites, les pics Raman confirment la présence des phases Co_3O_4 et MgO . Cependant, la phase MgO ne se manifeste pas de manière significative dans les spectres Raman, ce qui suggère que sa contribution aux modes vibrationnels du système est relativement faible. Il est important de souligner que la spectroscopie Raman peut ne pas être sensible à tous les modes vibrationnels présents dans les échantillons [240], ce qui pourrait expliquer l'absence de signaux associés à d'autres phases, telles que ZnO et MgO .

Tableau III-2. Les pics observés dans les spectres Raman

Echantillons	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)							
S1	-	192.29	-	476.04	517.25	614.75	683.60	-
S2				483.33	523.30	620.71	689.22	
S3				488.89	526.77	624.49	690.56	710.3
S4				484.55	523.30	621.91	691.58	-
S5				480.90	520.88	619.52	690.40	
S6	147.60	-	246.59	-				-

Le déplacement observé des nombres des pics Raman dans la figure I-3 confirme l'effet du Co₃O₄, du MgO et du ZnO sur les modes vibrationnels du système des échantillons (S2, S3, S4, S5, et S6) comparé à l'échantillon de base (S1). Ces positions se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés (La figure I-4), ce qui est accord avec le DRX de la déformation par compression [241]. Il convient également de noter que le déplacement vers des nombres plus élevés à une autre composante concerne le confinement des vibrations cristallines (le confinement des phonons), ce phénomène joue un rôle important dans les propriétés physiques du matériau [242].

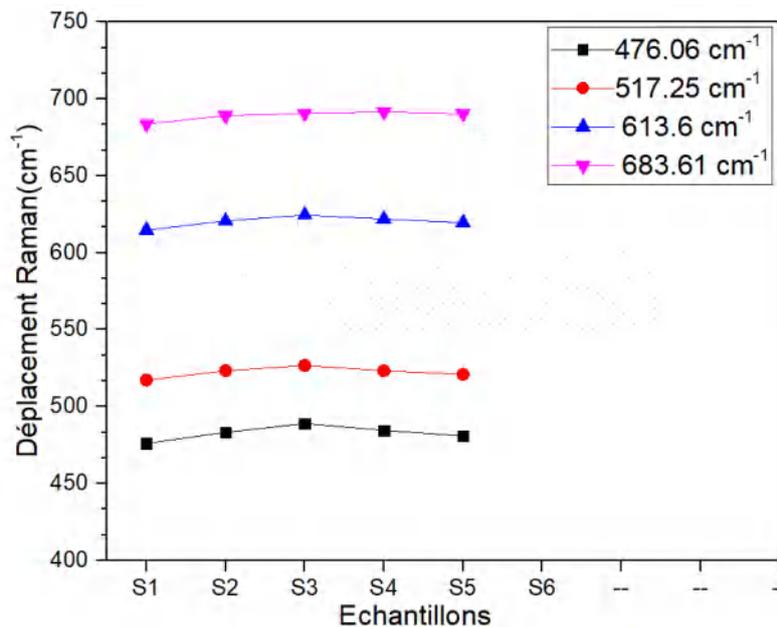


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-4. Déplacement des pics Raman des échantillons étudiés

I.1.3. La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) :

La figure I-5 montre les spectres FTIR des échantillons ternaires synthétisés obtenus avec un instrument Jasco FT/130 IR-6300, dans la gamme des nombres d'ondes entre (470-4000) cm^{-1} , représentant les bandes d'absorption des structures chimiques. Le pic à 3440 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement symétrique et asymétrique de la bande O-H (bande d'hydrogène) du groupe hydroxyle sur la surface solide. Ce pic est moins marqué dans l'échantillon S1 que dans les autres échantillons. En outre, tous les spectres montrent un pic à 2360 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement de la bande C-O. On pense que ce pic est dû à la présence de molécules de carbone et d'oxygène dans l'atmosphère environnante, tandis que le pic à 1640 cm^{-1} est lié à la vibration d'étirement symétrique de la liaison C=O (carbonyle) [243-245].

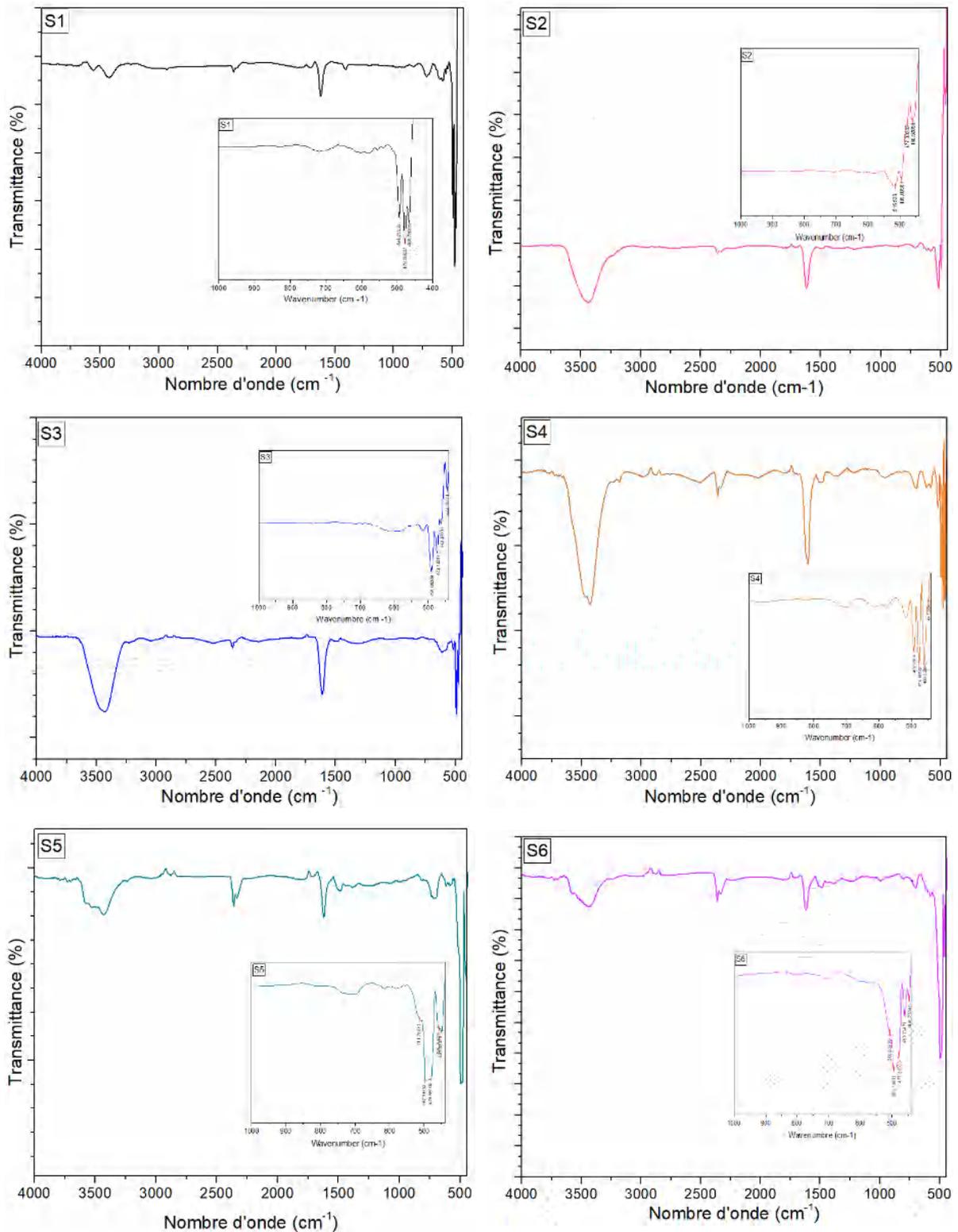


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-5. Spectres FTIR des échantillons étudiés

Il est bien connu que les bandes métal-oxygène (M-O) sont observées dans la gamme de longueurs d'onde 400-800 cm^{-1} . D'après les spectres, on observe deux pics nets identifiés à 680 cm^{-1} et 580 cm^{-1} , correspondant respectivement aux modes de vibration d'étirement Co^{2+} -

O et Co^{3+} -O. Ces deux pics sont attribués aux sites tétraédrique et octaédrique de la structure spinelle des nanoparticules de Co_3O_4 [246]. Trois pics apparaissent aux longueurs d'onde d'absorption de 447 cm^{-1} , 480 cm^{-1} et 610 cm^{-1} correspondant à la phase ZnO de la vibration d'étirement Zn-O [236,237]. Les pics spectraux observés aux longueurs d'onde de 490 cm^{-1} et 518 cm^{-1} sont dus à l'étirement Mg-O [247,248]. Il est important de noter que les modes vibrationnels varient en fonction de l'intensité de la composition ou la concentration des substances dans les échantillons. La seule bande métal-métal (M-M) trouvée dans toutes les structures correspond à la bande Mg-Zn à une longueur d'onde de 484 cm^{-1} [249]. En accord avec la discussion ci-dessus, l'analyse FTIR fournit des preuves de la présence des groupes fonctionnels attendus dans les échantillons étudiés.

I.1.4. Microscope électronique a bailliage :

La morphologie des échantillons synthétisés a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de la marque (MEB, ZEISS Gemini 300, Allemagne). Les figures I-6 et I-7 montrent les micrographies MEB des échantillons des nanocomposites ternaires étudiés.

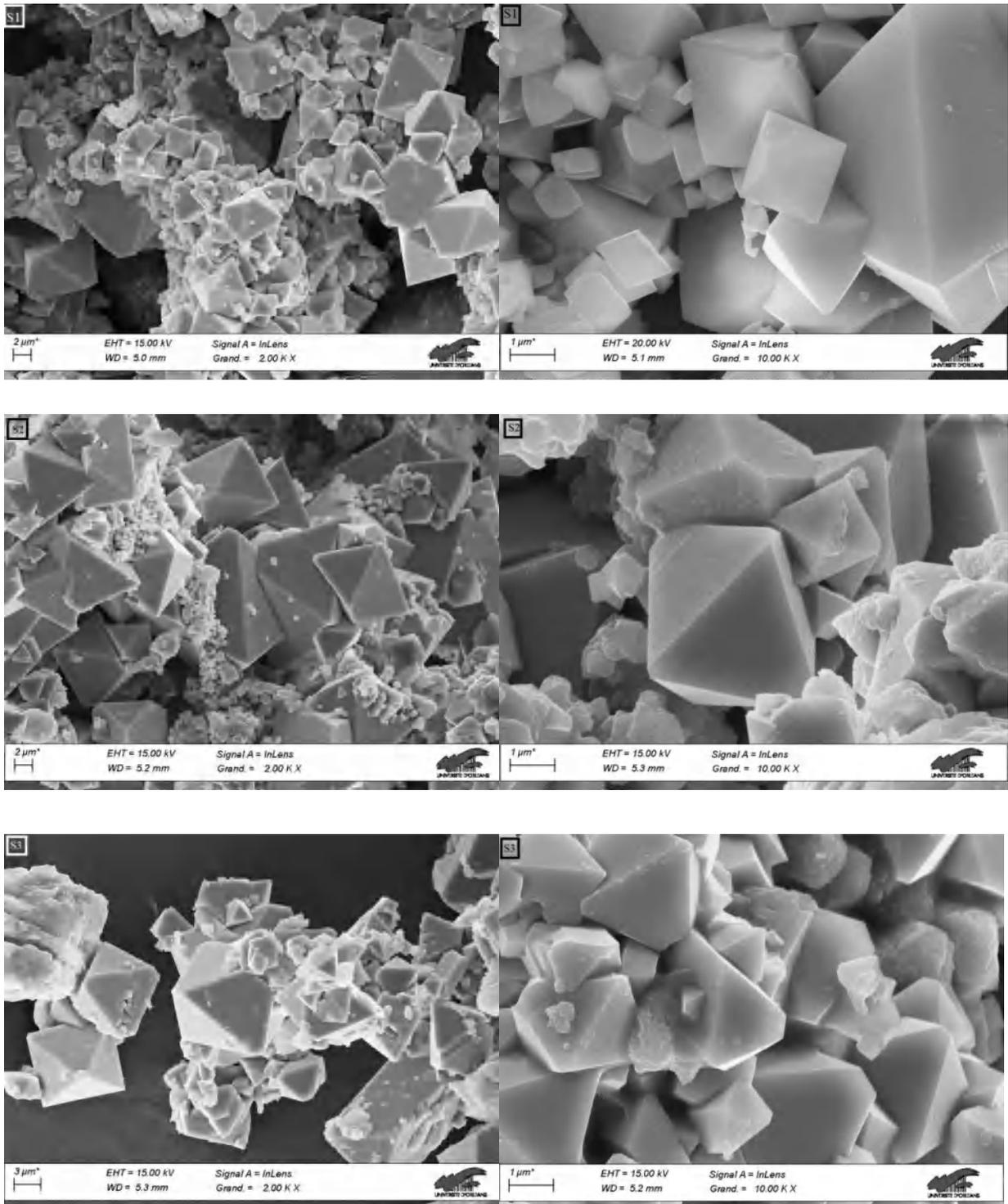


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-6. Images MEB des échantillons préparés

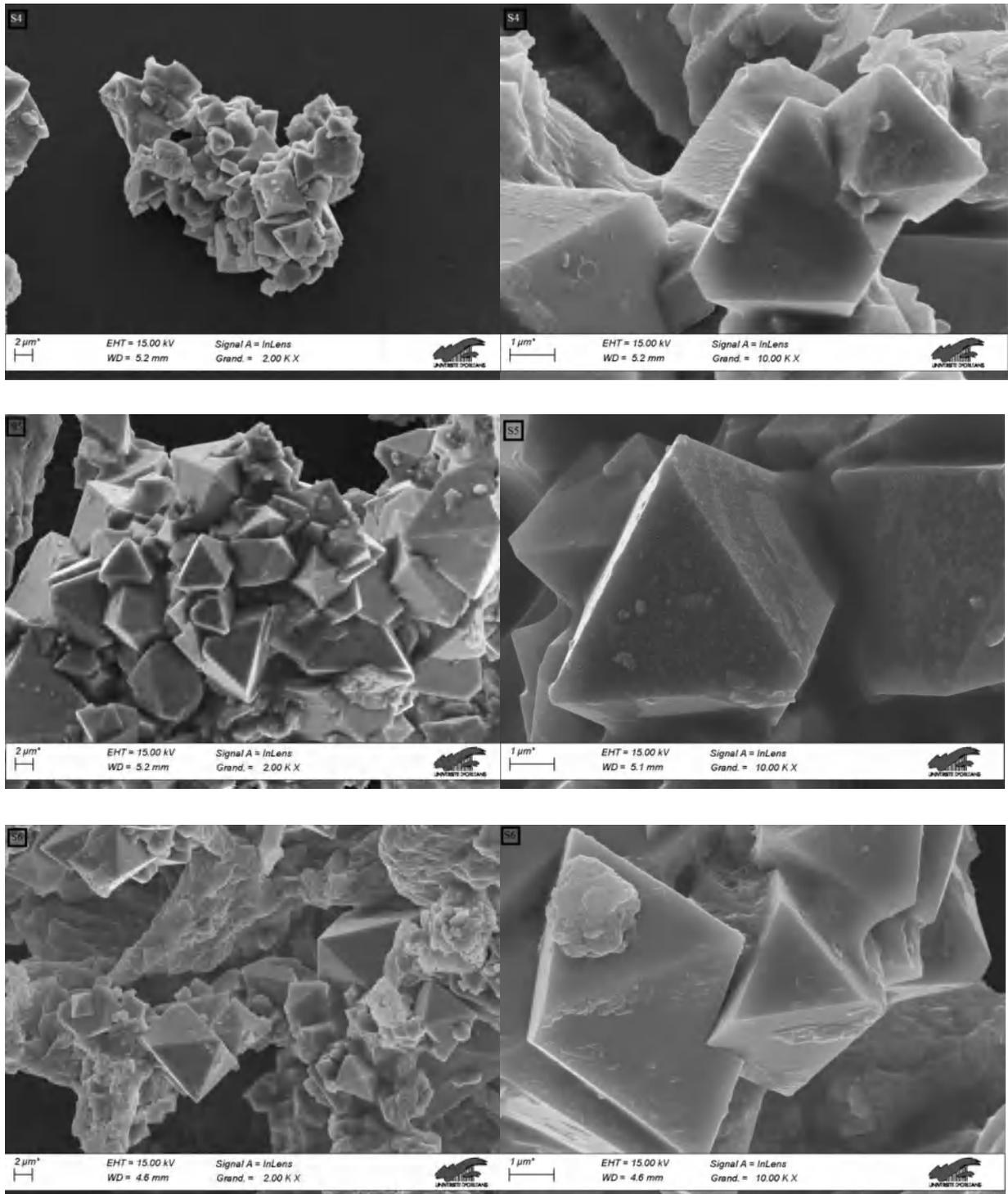


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-7. Images MEB des échantillons préparés

Les micrographies révèlent la présence de deux morphologies distinctes : octaédrique et sphérique, la première étant prédominante avec des tailles variables dans tous les échantillons. L'octaèdre est une forme particulière résultant de l'arrangement spécifique des atomes de métal et d'oxygène, dans lequel six atomes d'oxygène occupent les sommets de l'octaèdre, tandis

qu'un atome de métal est situé en son centre [250]. Cette morphologie s'explique par la dominance des structures cristallines de Co_3O_4 et MgO dans les échantillons, qui sont présentes en concentrations plus élevées que la phase ZnO [251,252].

La prédominance de la forme octaédrique est par ailleurs favorisée par des conditions de faible pH dans la solution initiale, une caractéristique commune à tous les échantillons synthétisés [253]. Les agglomérations de particules observées sont attribuées à des limitations de leur taille relative, résultant des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline se produisant pendant le traitement thermique [254]. Il est supposé que la température de réaction, particulièrement au début de la nucléation, joue un rôle crucial dans la détermination de la taille finale des particules.

I.1.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :

Les résultats de l'analyse EDS sont présentés dans la figure I-8, montrant les pourcentages massiques et atomiques des éléments Mg, Zn, Co et O obtenus à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, ZEISS Gemini 300, Allemagne). Les résultats révèlent une concentration relativement faible de Zn par rapport à celle de Co et Mg. Cette faible concentration de Zn, mise en évidence par l'analyse EDS, confirme la présence limitée d'oxyde de zinc (ZnO), en accord avec les analyses DRX et Raman discutées précédemment. Par ailleurs, l'analyse EDS révèle une proportion importante de Co, avec des variations dépendant des ratios de synthèse initiaux. Ces observations expliquent la formation prédominante d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) dans tous les échantillons, ce qui suggère que les conditions de synthèse favorisent sa présence dominante.

Les analyses MEB et EDS montrent également que, bien que les échantillons S1 et S6 présentent une concentration similaire en Co et Mg (Figure I-9), les résultats MEB confirment les observations DRX concernant la taille réduite des grains. On peut en conclure que les échantillons avec une concentration plus élevée en Co présentent une meilleure cristallinité par rapport à ceux enrichis en Mg, une différence attribuée à la température de cristallisation spécifique des différentes phases [236].

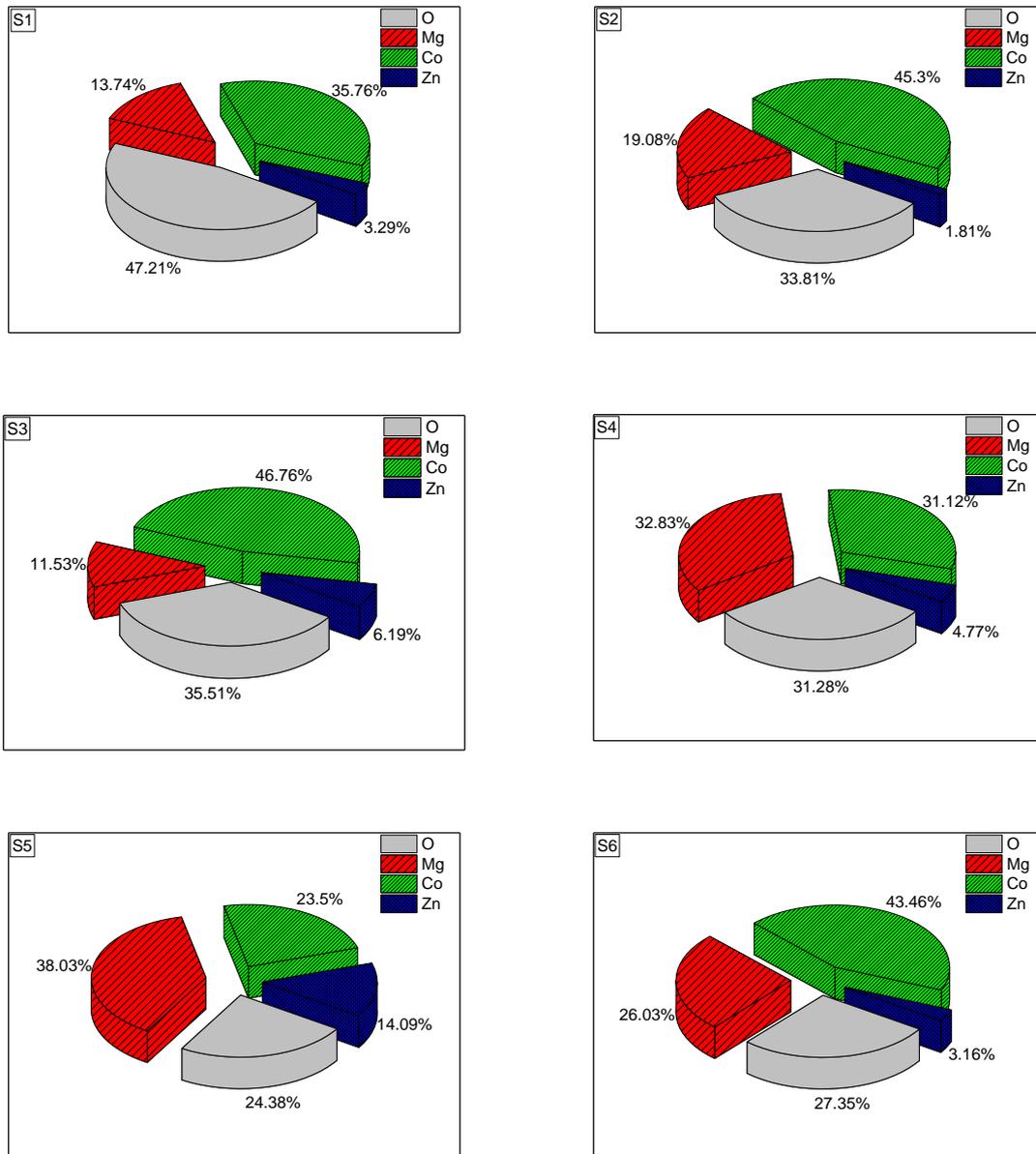


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-8. Résultats EDS pour les échantillons des étudiés

I.2. Caractérisation optique :

I.2.1. Spectroscopie photoluminescence :

La photoluminescence des échantillons d'oxydes de Mg-Zn-Co est illustrée à la figure I-9, obtenus par un appareil photoluminescence de type (FL3-DFX-Ihr320, Fluorolog, HORIBA – France) sur la plage de longueur de 350-800 nm, avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

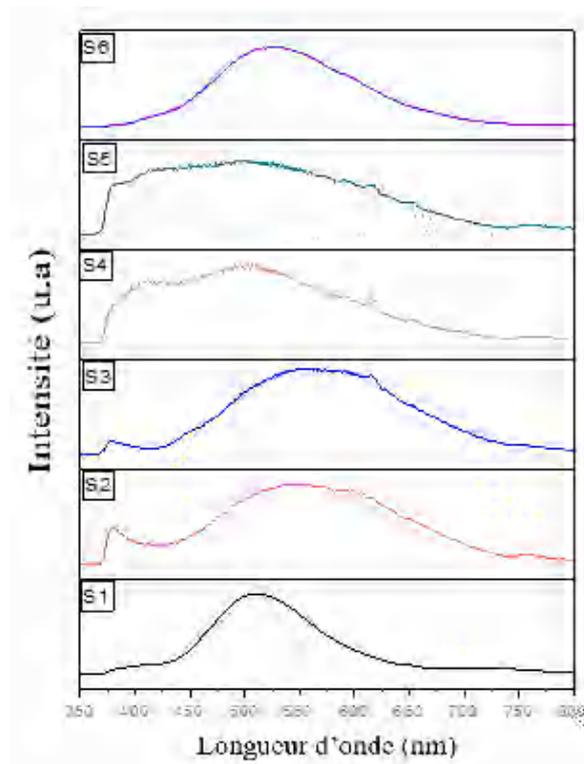


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-9. Spectre de photoluminescence des échantillons étudiés

Les spectres d'émission révèlent des performances de luminescence distinctes selon les échantillons. Le spectre PL de l'échantillon de référence S1 présente deux bandes d'émission. La première, située autour de 388 nm, correspond à l'émission d'excitation entre un électron proche de la bande de conduction et un trou dans la bande de valence (émission ultraviolette). La seconde est une large bande d'intensité élevée dans la région verte, localisée à 510 nm. Cette bande de luminescence verte est généralement attribuée à des lacunes d'oxygène [255]. Une évolution des émissions UV et vertes est observée dans l'échantillon S6, qui contient une proportion plus élevée d'ions Mg et Co. Les positions des émissions UV et du barycentre vert sont respectivement décalées de 388 à 414 nm et de 510 à 518 nm. Ce décalage peut s'expliquer par l'effet des ions Co et Mg, qui consomment les ions d'oxygène disponibles et réduisent la concentration en oxygène interstitiel dans le matériau. Il est également important de noter que la bande de luminescence verte, située autour de 488 nm, a été fréquemment observée dans l'ensemble des échantillons étudiés.

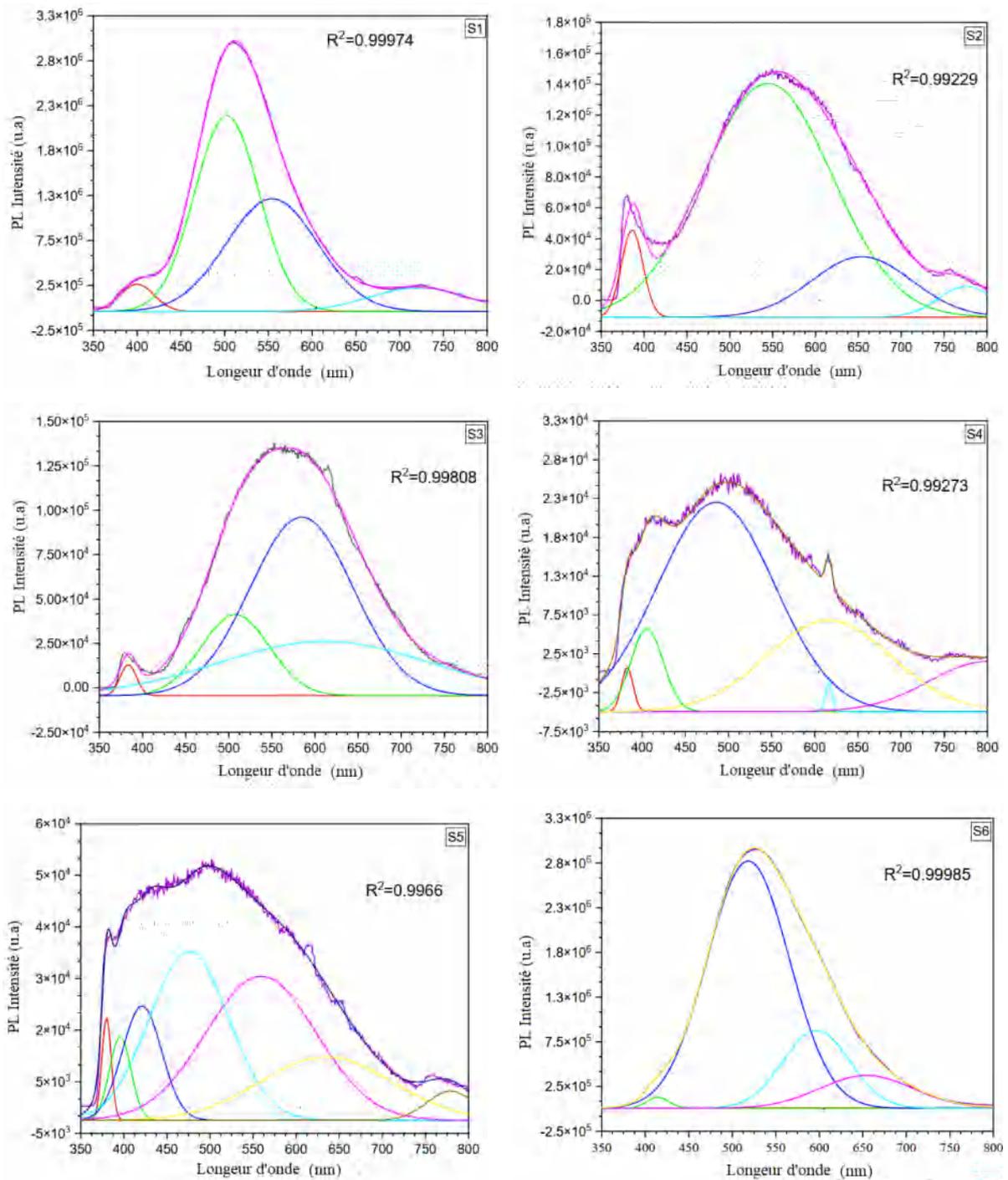


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. -10. Spectres de photoluminescence par déconvolution des échantillons préparés

Pour analyser les spectres de photoluminescence, la figure I-10 présente la déconvolution des pics pour les échantillons étudiés. Les échantillons ayant une forte concentration de Mg (S4 et S5) montrent des pics correspondant à l'émission bleue, située autour de 416 nm, et à l'émission verte, localisée à 559 nm, caractéristiques du MgO [256]. De

même, pour les échantillons S2 et S3, riches en Co, une émission verte est observée à 554 nm pour S2, décalée à 584 nm pour S3, ce qui est attribué au transfert de charge entre les ions O^{2-} à Co^{3+} [257]. Par ailleurs, les pics autour de 600 nm sont associés à une émission jaune [258]. Cependant, l'incorporation de Co et de Mg dans la structure entraîne une diminution de l'intensité des bandes PL, ce qui est présenté dans les échantillons 2, 3, 4 et 5. Les ions Co et Mg consomment les ions O subsistants et diminuent la concentration d'oxygène interstitiel [259,260].

Les spectres de photoluminescence des échantillons montrent que les défauts de la nanostructure contribuent de manière significative aux bandes d'émission vertes étudiées. Les propriétés de stockage de l'hydrogène découvertes dans le cadre de la nanostructure [261]. Sur la base de ces résultats, il est évident que les échantillons 3 et 5 présentent le plus haut degré de distorsion et ont le plus grand degré de contrôle sur le stockage de l'hydrogène parmi les échantillons testés.

I.3. Caractérisation thermique :

I.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage :

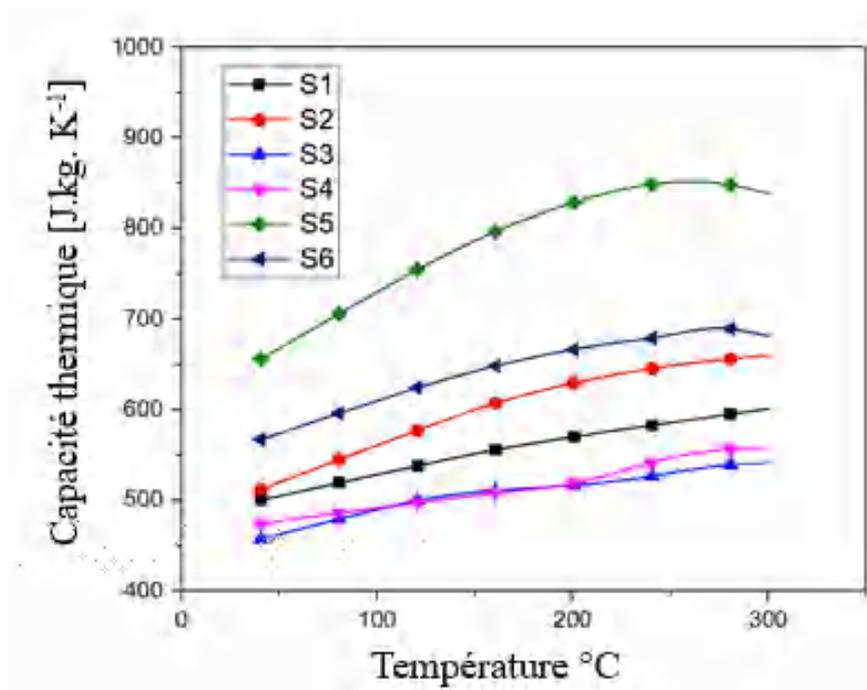


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-11. Evaluation de la capacité thermique des échantillons préparés

La figure I-11 montre l'évaluation de la capacité thermique en fonction de la température pour chaque nanocomposite. Il apparaît clairement que les différents échantillons suivent presque le même comportement, quelle que soit la configuration du matériau. Ceci est dû à leur similitude en termes de phases formées au sein de la structure. D'un point de vue global, on observe que la capacité thermique de tous les échantillons augmente avec la température. La forme de variation de la capacité thermique est presque la même que celle attendue pour l'échantillon S5, pour lequel une forte pente positive est enregistrée. Cela pourrait être lié à la teneur élevée en phase MgO. En revanche, l'échantillon S3 présente une pente plus faible que les autres échantillons. Cela est dû à la forte phase Co₃O₄. On peut conclure de ce qui précède que l'augmentation de la capacité thermique est cohérente avec l'augmentation de la concentration en MgO. L'effet inverse est obtenu pour la concentration en Co₃O₄. Ceci est certainement dû à la différence de capacité thermique entre les matériaux Mg et Co, la capacité thermique du Mg étant presque trois fois plus élevée que celle du Co.

Afin de comparer les capacités thermiques obtenues des échantillons avec celle du contrôle, la capacité thermique moyenne est calculée pour chaque échantillon (Tableau I-3). La capacité thermique de S5 est 40 % plus élevée que celle de S1, tandis que celle de S3 est 9 % plus basse que celle de S1. Enfin, on peut conclure que plus la molarité de Mg est élevée, plus la capacité thermique est importante. Cette caractéristique a pu être combinée avec l'évolution de la conductivité thermique et de la densité en fonction de la température pour tous les échantillons afin d'évaluer quel est l'échantillon le plus intéressant en termes de stabilité thermique. Pour ce faire, la diffusivité thermique de chaque échantillon a été calculée sur la base de mesures de conductivité thermique et de densité. Ces mesures visent à compléter la caractérisation thermique en termes de prévision du comportement thermique des nanocomposites dans le cadre des processus d'absorption/désorption.

Les résultats montrent que l'échantillon S3 pourrait être le meilleur échantillon du point de vue du transfert de chaleur. Avec une telle composition, la distribution de la température à l'intérieur de la matrice d'hydrure pourrait être uniforme. En outre, la propagation de la chaleur est plus rapide, ce qui crée des conditions favorables pour les cycles d'absorption/désorption. Il convient de noter que la caractérisation thermique réalisée ici doit être confirmée en testant le processus d'absorption/désorption d'échantillon synthétique.

Tableau I-3. Capacité thermique moyenne et diffusivité thermique des échantillons synthétisés

Echantillons	Capacité thermique moyenne [J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]	Diffusion thermique moyenne [mm ² .s ⁻¹]
S1	556.03	0.28
S2	603.10	0.35
S3	508.35	0.59
S4	515.04	0.43
S5	786.86	0.34
S6	644.54	0.48

CHAPITRE V :

Tests de stockage d'hydrogène

I. Introduction :

Le phénomène de l'hydruration, observé pour la première fois par Thomas Graham [262], est un aspect crucial de la science des matériaux, en particulier dans le domaine du stockage de l'hydrogène. Graham a remarqué que la pression de l'hydrogène dans un réservoir contenant du palladium imperméable à l'eau diminuait à la pression ambiante, mettant ainsi en évidence la capacité des métaux à absorber l'hydrogène. Cette observation fondamentale a ouvert la voie à une compréhension plus approfondie du comportement des matériaux hydrides. Les informations sur ces propriétés sont généralement caractérisées par des isothermes pression-composition-température (PCT). Ces isothermes décrivent en détail les différentes étapes du processus d'insertion des atomes d'hydrogène dans les interstitiels du réseau cristallin, mettant en évidence la dépendance de la pression d'équilibre par rapport à la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbé à différentes températures constantes [263]. Un certain nombre de modèles, soit mathématiques [264], soit physiques, ont été proposés pour reproduire et expliquer ce comportement caractéristique des hydrures [265,266]. Ces modèles sont tous basés sur l'occupation des sites du rideau par l'hydrogène [265,267].

Les réactions d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques conduisent à des échanges d'énergie thermique qui sont cruciaux pour leur utilisation dans le stockage de l'hydrogène. Ces échanges d'énergie sont inextricablement liés aux paramètres thermodynamiques, en particulier l'enthalpie et l'entropie de l'hydrure. Une caractérisation précise de ces quantités est essentielle pour comprendre et quantifier les couplages thermiques requis. Elle est essentielle pour comprendre et quantifier les couplages thermiques requis pour une mise en œuvre efficace du stockage d'hydrogène dans un système donné.

Ce chapitre présente la cinétique et la méthode utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques des nanocomposites d'hydrures métalliques. En explorant ces aspects fondamentaux, nous visons à fournir une base solide pour la conception et l'optimisation des systèmes de stockage d'hydrogène basés sur les hydrures métalliques.

II. Les différents types de caractéristiques PCT :

Les méthodes utilisées pour déterminer la quantité de gaz adsorbé par un solide poreux peuvent généralement être divisées en deux groupes distincts : celles qui mesurent la quantité de gaz retirée de la phase gazeuse (méthode volumétrique) et celles qui mesurent la capacité de stockage d'un matériau adsorbant pour un gaz (méthode gravimétrique) [268]. L'analyse de la forme de courbe isotherme et de son modèle d'hystérésis donnent des informations précieuses sur les mécanismes de physisorption dans les pores. Sing et al [269] classent les isothermes d'adsorption généralement en six types (types I à VI) (figure II-1 (a)) avec quatre types de modèles d'hystérésis (H1 à H4) (figure II-1 (b)).

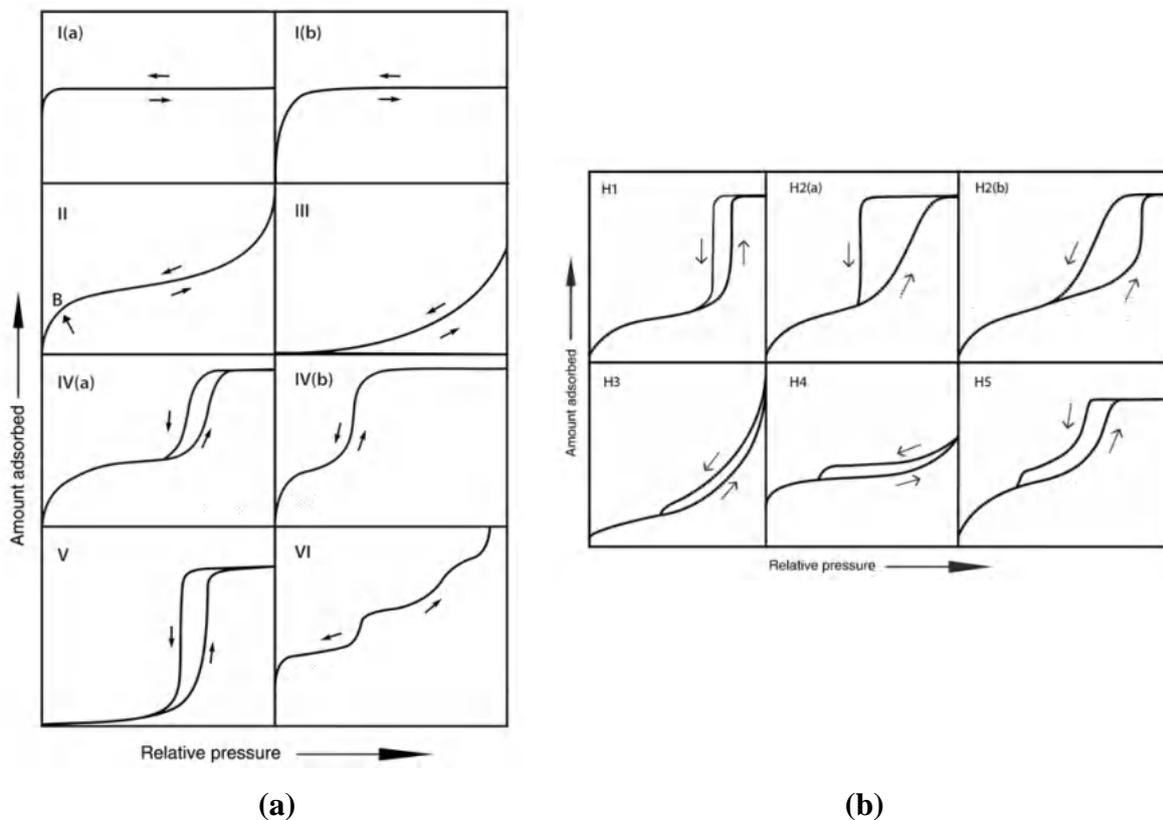


Figure II-1. Les différentes formes caractéristiques des PCTs [268]

- **L'isotherme de type I** : caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé ; le long plateau indique une faible formation de multicouches. L'adsorption est limitée à 1 ou 2 couches.
- **Les isothermes de type II et III** : sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait premièrement en monocouches puis en multicouches.

CHAPITRE V : Tests de stockage d'hydrogène

- **Les isothermes de types IV et V** : sont associés aux adsorbants méso-poreux, représentant une adsorption multicouche.

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a établi une classification originale des boucles d'hystérésis, en les divisant en quatre types principaux (H1 à H4), illustrés dans la figure I-1(b). Cette classification est basée sur la forme et les caractéristiques de la boucle d'hystérésis, qui peuvent être interprétées en fonction de la structure du matériau poreux [269,270].

- Type H1 : présente un minimum et une boucle étroite et raide, indiquant une distribution étroite de mésopores uniformes.
- Type H2 : En combinaison avec des structures de pores plus complexes, les effets de réseau sont plus prononcés. La distinction entre H2(a) et H2(b) est basée sur la distribution de la taille des pores, ou la taille de l'hystérésis est proportionnelle à la taille des pores.
- Type H3 : Le réseau de pores est constitué de macropores. Ceux-ci ne sont pas complètement remplis de condensats.
- Types H4 : ce type est souvent observé pour les adsorbant microporeux avec des feuilles plus ou moins rigides.
- Type H5 : Il est associé à des pores structurés qui contiennent à la fois des mésopores ouverts et des mésopores partiellement bloqués.

III. Description de processus de stockage d'hydrogène :

Pour les essais de pression-composition-température (PCT), l'équipement PCT-Pro, fabriqué par SERAM, détaillant de dix composants distincts : (1) une chambre climatique, (2) un réservoir d'hydrure, (3) un circuit pour le transport de chaleur, (4) une conduite d'hydrogène, (5) un PC pour la surveillance du système, (6) une carte d'acquisition, (7) un système de chauffage/refroidissement, (8) un capteur thermocouple de type K, (9) une pompe à vide, ainsi que des vannes et un débitmètre. Ce système est conçu pour la régulation et la mesure de divers paramètres opérationnels, notamment la température de l'hydrure, la pression de l'hydrogène, et le débit massique. Ce système est illustré dans la figure III-1. Le matériau est chargé dans le porte-échantillon pour tester l'hydrogénation des échantillons étudiés.

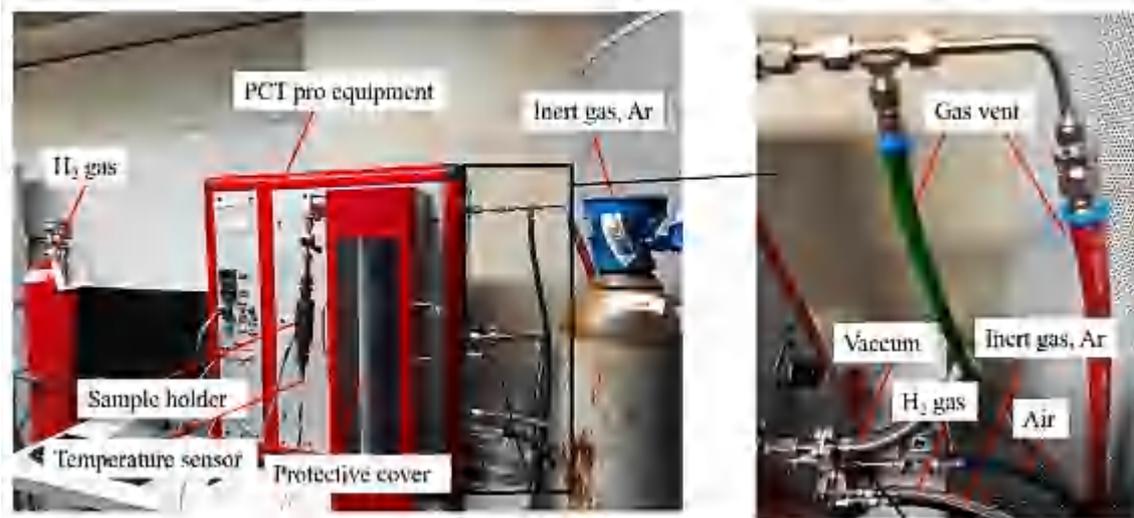


Figure III-1. L'équipement PCT-Pro de SERARAM utilisé pour le teste de stockage [271]

III.1. Propriétés d'activation :

Avant la procédure PCT, le matériau subit quatre cycles d'absorption/désorption pour examiner la première étape d'hydrogénation des nanocomposites (échantillon 3) : qui contient une fraction molaire élevée de cobalt, appelée ici « étape d'activation », à 60 bars et à 2 températures (Tableau III-1 et III-2), dans une atmosphère d'hydrogène pour l'activation, comme indiqué dans les graphiques d'activation (figure III-2 et figure III-3).

Tableau III-1. Paramètres expérimentaux pour la première hydrogénation de matériau

Masse de l'échantillon	Température	Pression d'H ₂
~2g	60 °C	60 bars

La courbe d'activation présentée dans la figure III-2 met en évidence deux phases distinctes : une phase d'extraction d'hydrogène et une phase de rééquilibrage. Cette observation est cohérente avec les mécanismes d'adsorption et de désorption d'hydrogène dans les matériaux poreux. Lors de la phase d'extraction d'hydrogène, la pression diminue en raison de l'adsorption d'hydrogène par le matériau. Cette diminution de pression est proportionnelle à la quantité d'hydrogène adsorbé. La symétrie des pics observés dans la courbe d'activation indique une réversibilité du processus d'adsorption/désorption [272-274].

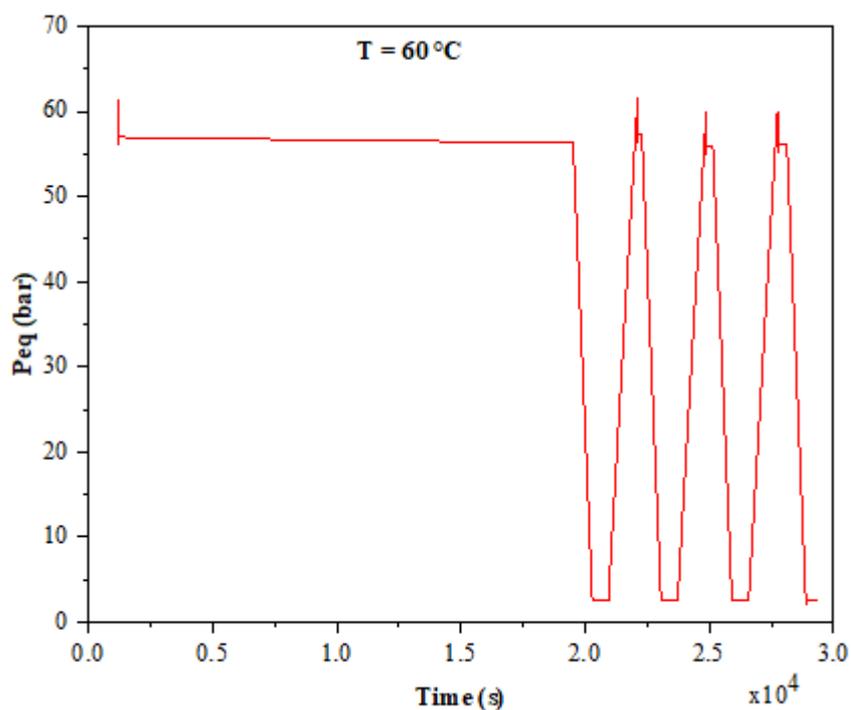


Figure III-2. Graphe 1 d'activation avant PCT (60 °C, H₂ 60 bars)

La phase de rééquilibrage correspond à la désorption progressive de l'hydrogène du matériau. Cette désorption peut être due à une diminution de la pression dans le réacteur ou à une augmentation de la température. La courbe d'activation montre que la pression dans le réacteur se stabilise au cours de cette phase, indiquant un équilibre entre l'adsorption et la désorption d'hydrogène [272-274]. Ce processus a été répété quatre fois, ce qui a donné lieu à quatre cycles d'activation.

Tableau III-2. Paramètres expérimentaux pour la deuxième hydrogénation de matériau

Masse de l'échantillon	Température	Pression d'H ₂
~2g	100 °C	60 bars

L'analyse comparative des courbes d'activation présentées dans les figure III-2 et III-3 met en évidence une asymétrie dans la largeur des pics, traduisant les variations de la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le matériau. Cette observation est particulièrement notable dans la différence de largeur entre le premier pic, associé au premier cycle d'activation ($T=100\text{ °C}$), et les pics suivants. Un pic intense d'une forme pointue dans le premier pic indique un taux de diffusion plus élevé de l'hydrogène au sein de matériaux [272,275]. En revanche, le deuxième pic est plus

CHAPITRE V : Tests de stockage d'hydrogène

large, ce qui suggère un ralentissement de la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. Cette variation de la vitesse de diffusion est en corrélation avec la cinétique de réaction observée au cours des troisième et quatrième cycles d'activation [272,275]. Cela suggère que la température a un effet sur la mobilité de l'hydrogène dans le matériau et, par conséquent, sur la quantité d'hydrogène absorbée.

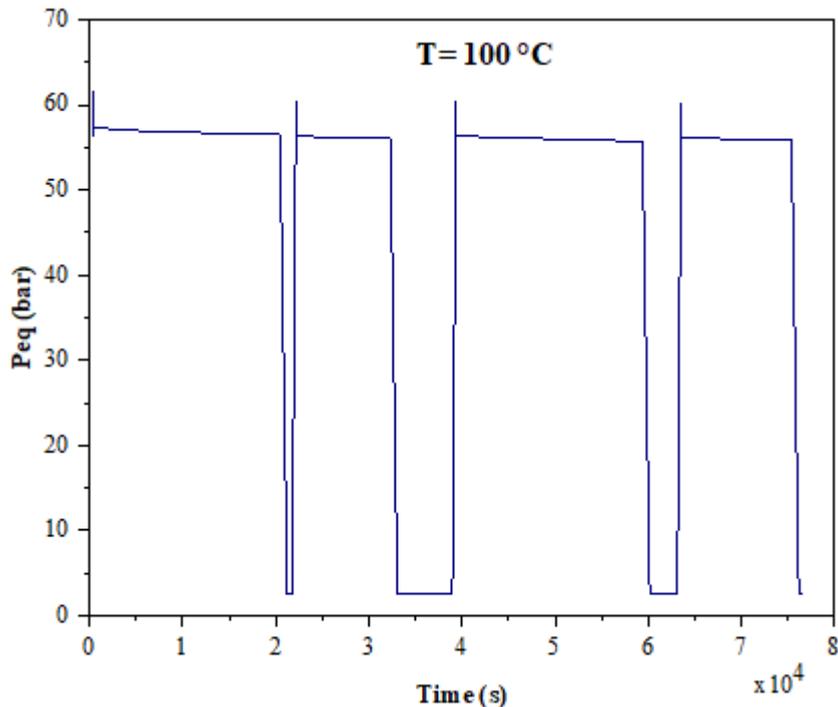


Figure III-3. Graphe 2 d'activation avant PCT (100 °C , H_2 60 bar)

Les variations de la pression à l'intérieur du matériau au cours des différents cycles d'adsorption/désorption sont représentées dans les figures III-2 et III-3. Les mesures des quantités d'hydrogène absorbé et désorbé par le matériau ont été réalisées à une température de 60 °C (figure III-4 (a)) et à une température de 100 °C (figure III-4 (b)). Les pics d'adsorption dans ces spectres d'activation indiquent les points où l'hydrogène est adsorbé dans le matériau.

D'après la figure III-4 (a), on observe que le matériau absorbe des quantités différentes à chaque cycle : $1,53\text{ wt } \%$ pour le cycle 1, $1,61\text{ wt } \%$ pour le cycle 2 et $1,49\text{ wt } \%$ pour le cycle 3. Il est remarquable que ces quantités ne sont pas stables malgré la similitude des pics d'activation. Cette instabilité peut être attribuée au fait que la température était légèrement basse pour stimuler de manière complète et uniforme les réactions d'absorption.

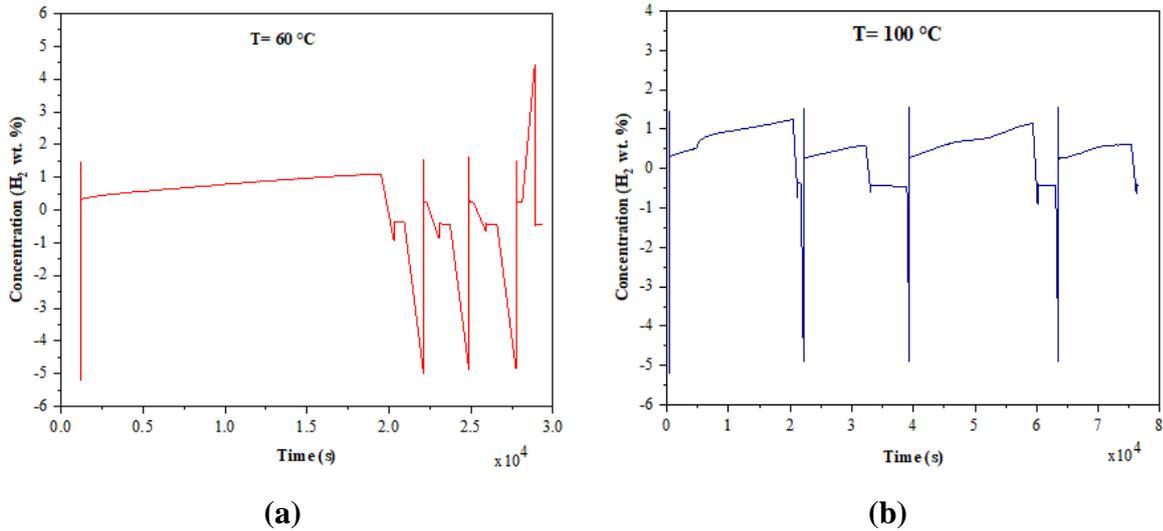


Figure III-4. La variation de concentration d'H₂ wt %, en fonction du temps à : (a) T= 60 °C et (b) T=100 °C

En revanche, les quantités d'absorption dans le matériau à T = 100 °C sont presque identiques pour tous les cycles, avec une valeur de 1,55 wt % pour chaque cycle d'activation. Ceci suggère que la température de 100 °C était adéquate pour stimuler de manière optimale le matériau.

III.2. Détermination de la pression d'équilibre :

Les paramètres de la procédure PCT sont définis comme suit : ΔP (changement de pression) est maintenu à 60 bars, avec Δt (durée) fixé à 120 minutes pour l'absorption et 20 minutes pour la désorption. La procédure PCT débute alors. Initialement, la pression d'hydrogène augmente graduellement de 0 à ΔP , entraînant une absorption d'hydrogène par les nanocomposites et une légère diminution de la pression. L'absorption cesse soit lorsque Δt s'écoule, soit lorsque le taux d'absorption atteint une limite prédéfinie. Ensuite, la pression est augmentée de 1 ΔP à 2 ΔP , initiant un nouveau cycle d'adsorption. Ces étapes sont répétées itérativement jusqu'à ce que la pression atteigne la limite de pression spécifiée. A la fin de chaque cycle d'absorption, le logiciel enregistre les données pour générer la courbe PCT (figure III-5) complète. Les paramètres spécifiques de la procédure PCT sont les suivants : $\Delta P = 2$ bars, $\Delta t = 60$ minutes, le taux limite = 0.01 wt %/min, et la pression limite = 8 bars.

La pression d'équilibre joue un rôle crucial dans la modulation de la cinétique de réaction de l'hydrogène avec un matériau. En effet, cette pression détermine la concentration d'hydrogène

CHAPITRE V : Tests de stockage d'hydrogène

adsorbé à la surface du matériau, qui a aussi influencé la vitesse des réactions chimiques impliquant l'hydrogène [276].

Dans cette étude, nous avons mené une analyse de l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de deux paramètres : la concentration d'hydrogène et la température. Cette analyse nous a permis de mieux comprendre l'influence de ces paramètres sur la cinétique de réaction et d'obtenir des informations précieuses pour l'optimisation des processus d'adsorption et de désorption d'hydrogène.

Les isothermes d'absorption de matériau, représentées dans la figure III-5 à deux températures ($T = 60\text{ °C}$ et $T = 100\text{ °C}$), révèlent des caractéristiques distinctes. La première caractéristique qui peut être remarquée sur ce spectre est la capacité d'absorption atteinte par le matériau qui est d'environ 0.2 wt % et 0.55 wt % à $T = 60\text{ °C}$ et $T = 100\text{ °C}$ respectivement. Ces résultats confirment une augmentation de capacité d'adsorption d'hydrogène dans le matériau avec l'évolution de la température.

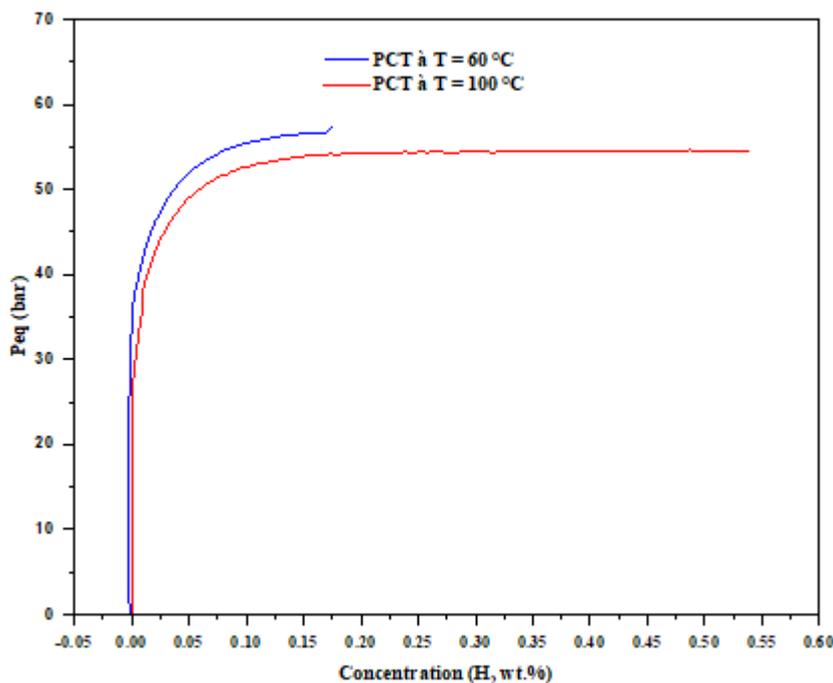


Figure III-5. Isothermes (P-C-T) des nanocomposites Mg-Zn-Co

Les courbes des isothermes sont identiques, illustrant deux phases distinctes, α et $\alpha+\beta$, démontrant la dépendance de la pression d'équilibre à la fois de la concentration d'hydrogène du composé et de la température. Au cours du processus d'absorption observé, une phase initiale α est identifiée, caractérisée par une augmentation rapide de la pression d'équilibre en fonction de la concentration. Les sites d'adsorption sont progressivement saturés dans cette phase, ce qui

CHAPITRE V : Tests de stockage d'hydrogène

reflète l'adsorption initiale. À partir d'une valeur critique de la concentration, la pression d'équilibre devient essentiellement constante, ce qui marque la transition vers la phase $\alpha+\beta$. Cette phase indique la saturation des sites d'adsorption disponibles, où un équilibre entre l'adsorption et la désorption est atteint, conduisant à la stabilité de la pression d'équilibre.

IV. Conclusion :

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer la capacité d'absorption d'hydrogène des nanocomposites préparés. Les résultats obtenus démontrent l'efficacité de l'échantillon étudié dans le stockage d'hydrogène, mettant en évidence le rôle crucial de l'étape d'activation dans la préparation d'échantillon pour le stockage d'hydrogène. En effet, certains matériaux nécessitent un nombre important de cycles d'activation pour atteindre un niveau de performance adéquat. Cependant, dans le cas présent, un nombre restreint de cycles (4 cycles) s'est avéré suffisant pour préparer l'échantillon et stabiliser son efficacité pour les applications de stockage d'hydrogène.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Les travaux de cette thèse se concentrent sur deux objectifs principaux : d'une part, la synthèse et la caractérisation de composés intermétalliques nanostructurés à base de Mg, Zn et Co par voie sonochimique ; d'autre part, l'évaluation de leur efficacité en tant que candidats potentiels pour le stockage solide d'hydrogène. Pour atteindre ces objectifs, des précurseurs chimiques, notamment les chlorures de magnésium, de zinc et de cobalt, ont été utilisés pour la synthèse des échantillons. Ces derniers ont ensuite été soumis à une caractérisation approfondie afin de déterminer leurs propriétés structurales, optiques et thermiques. Les techniques de caractérisation employées incluent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par spectroscopie de photoluminescence (PL) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier et de confirmer les phases cristallines présentes dans les échantillons synthétisés. Les résultats ont mis en évidence la formation de diverses phases métal-oxygène (M-O), notamment MgO, ZnO et Co₃O₄, ainsi qu'une phase métal-métal (M-M) Mg₇Zn₃. Par ailleurs, l'application de la méthode de Debye-Scherrer pour le calcul de la taille des cristallites a révélé des dimensions nanométriques, comprises entre 30 nm et 64 nm.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier les modes de vibration des matériaux ainsi que leur dépendance à la fraction molaire de Mg et de Co. Cette technique a mis en évidence des déplacements des pics de vibration, attribués à un phénomène de compression lié à la composition des échantillons. Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a permis d'identifier les groupes fonctionnels et les modes de liaison chimiques présents dans les échantillons étudiés.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été employé pour observer la morphologie des échantillons, révélant une structure octaédrique de la surface dans toutes les phases cristallines.

L'analyse de photoluminescence a fourni des informations sur les propriétés optiques des nanocomposites, mettant en évidence des émissions dans les domaines vert, bleu et ultraviolet, avec une prédominance des émissions vertes.

Enfin, les mesures de capacité thermique et de diffusivité thermique ont permis de caractériser les propriétés thermiques des échantillons. Certains échantillons ont présenté des

CONCLUSION GENERALE

valeurs élevées pour ces paramètres, ce qui pourrait être crucial pour leur utilisation en tant que matériaux de stockage d'hydrogène.

Des essais d'hydrogénation ont été réalisés pour évaluer l'efficacité du stockage d'hydrogène dans les matériaux préparés. Les résultats montrent que l'échantillon présentant une fraction molaire élevée de cobalt (échantillon 3) démontre une capacité de stockage notable, atteignant 0,55 wt %. Ces résultats confirment la viabilité et l'efficacité de ces matériaux en tant que candidats prometteurs pour le stockage solide d'hydrogène.

REFERENCES

Références :

- [1] Lehtola, T., Zahedi, A. (2019). Solar energy and wind power supply supported by storage technology: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 35, 25–31. Doi: 10.1016/j.seta.2019.05.013
- [2] C. general au développement durable, service de l'observation et des statistiques. Datalab, essentiel / ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer. En charge des relations internationales sur le climat. ISSN 2557-8510.
- [3] Pielecha, I., Cieślik, W., Szalek, A. (2018). The use of electric drive in urban driving conditions using a hydrogen powered vehicle – Toyota mirai. *Combustion engines*. 172(1), 51-58. Doi: 10.19206/ce-2018-106
- [4] Sery, J., Leduc, P. (2022). Fuel cell behavior and energy balance on board a Hyundai Nexa. *International Journal of Engine Research*. 23(5):709-720. Doi:10.1177/14680874211059046
- [5] Tonelli, D. (2024). Techno-economic and resource assessment of electrolytic hydrogen and ammonia production.
- [6] Gronier, T., Maréchal, W., Gibout, S., Geissler, C. (2022). Relevance of Optimized Low-Scale Green H₂ Systems in a French Context: Two Case Studies. *Energies*, 15(10), 3731. Doi:10.3390/en15103731
- [7] Zhao, W., Stasko, R. (2019). The Present Status of Hydrogen Technologies and Project Deployments in Ontario and Canada with an Overview of Global H₂ Activities.
- [8] Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O., Maity, S. (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 443–462. Doi: 10.1016/j.rser.2013.02.019
- [9] Sazelee, N. A., Ismail, M. (2021). Recent advances in catalyst-enhanced LiAlH₄ for solid-state hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 9123–9141. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.208

REFERENCES

- [10] Vajeeston, P., Ravindran, P., Kjekshus, A., Fjellvåg, H. (2005). Theoretical modeling of hydrogen storage materials: Prediction of structure, chemical bond character, and high-pressure behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 377–383. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.03.109
- [11] Song, M. Y., Yim, C.-D., Bae, J.-S., Mumm, D. R., Hong, S.-H. (2008). Preparation by gravity casting and hydrogen-storage properties of Mg–23.5wt.%Ni–(5, 10 and 15wt.%)La. *Journal of Alloys and Compounds*, 463(1-2), 143–147. Doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.079
- [12] Li, Z., Liu, X., Jiang, L., Wang, S. (2007). Characterization of Mg–20wt% Ni–Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1869–1874. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.022
- [13] Mojica Sanchez, J. P., ZARATE LOPEZ, T. I. I., Flores, J. M., Reyes-Gómez, J., Pineda-Urbina, K., Gómez-Sandoval, Z. (2019). Magnesium Oxides Clusters as Promising Candidates for Hydrogen Storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Doi:10.1039/c9cp05075b
- [14] Sangsefidi, F. S., Salavati-Niasari, M. (2017). Thermal decomposition synthesis, characterization and electrochemical hydrogen storage characteristics of Co₃O₄–CeO₂ porous nanocomposite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 20071–20081. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.127
- [15] Guo, C., He, P., Cui, R., Shen, Q., Yang, N., Zhao, G. (2019). Electrochemical CO₂ Reduction Using Electrons Generated from Photoelectrocatalytic Phenol Oxidation. *Advanced Energy Materials*, 9(18), 1900364. Doi:10.1002/aenm.201900364
- [16] Turnau, S., Mignot, C. S., Mostert, C., Bringezu, S. (2020). Material or fuel: comparative cradle-to-grave climate and material footprint analysis for the use of methanol from recycled CO₂. *Green Chemistry*. Doi:10.1039/d0gc02946g
- [17] Salehabadi, A., Ahmad, M. I., Ismail, N., Morad, N., Enhessari, M. (2020). Energy, Society and the Environment. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*. Doi:10.1007/978-981-15-4906-9

REFERENCES

- [18] Kracke, F., Deutzmann, J. S., Gu, W., Spormann, A. M. (2020). In situ electrochemical H₂ production for efficient and stable power-to-gas electromethanogenesis. *Green Chemistry*, 22(18), 6194–6203. Doi:10.1039/d0gc01894e
- [19] Zuo, X., Chang, K., Zhao, J., Xie, Z., Tang, H., Li, B., Chang, Z. (2016). Bubble-template-assisted synthesis of hollow fullerene-like MoS₂ nanocages as a lithium-ion battery anode material. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(1), 51–58. Doi:10.1039/c5ta06869j
- [20] Zeng, Q., Lai, Y., Jiang, L., Liu, F., Hao, X., Wang, L., Green, M. A. (2020). Integrated Photorechargeable Energy Storage System: Next-Generation Power Source Driving the Future. *Advanced Energy Materials*, 1903930. Doi:10.1002/aenm.201903930
- [21] Niaz, S., Manzoor, T., Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457–469. Doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011
- [22] Suzuki, S. (Ed.). (2013). *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. InTech. doi: 10.5772/3377
- [23] Sun, Y., Shen, C., Lai, Q., Liu, W., Wang, D.-W., Aguey-Zinsou, K.-F. (2018). Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. *Energy Storage Materials*, 10, 168–198. Doi: 10.1016/j.ensm.2017.01.010
- [24] Lehtola, T., Zahedi, A. (2019). Solar energy and wind power supply supported by storage technology: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 35, 25–31. Doi: 10.1016/j.seta.2019.05.013
- [25] Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., Khalilpour, K. R. (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109620. Doi: 10.1016/j.rser.2019.109620
- [26] Hydrogen: A Clean, Flexible Energy Carrier. (2023). Energy.gov. Accessed: Sep. 17
- [27] Simbolotti, G. (2006). Hydrogen Production and Storage: R&D Priorities and Gaps. International Energy Agency (IEA). <http://www.iea.org/publications/freepublications/>

REFERENCES

- [28] Barbir, F. (2005). PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5), 661–669. Doi: 10.1016/j.solener.2004.09.003
- [29] Zeng, K., Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307–326. Doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002
- [30] Aricò, A. S., Siracusano, S., Briguglio, N., Baglio, V., Di Blasi, A., Antonucci, V. (2012). Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(2), 107–118. Doi:10.1007/s10800-012-0490-5
- [31] Ni, M., Leung, M., Leung, D. (2008). Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9), 2337–2354. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048
- [32] Kadier, A., Simayi, Y., Abdeshahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427–443. Doi: 10.1016/j.aej.2015.10.008
- [33] Fang, W., Ding, C., Chen, L., Zhou, W., Wang, J., Huang, K., ... Wang, J. (2024). Review of hydrogen storage technologies and the crucial role of environmentally friendly carriers. *Energy & Fuels*, 38(15), 13539-13564. Doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c01781
- [34] Attia, N. F., Elashery, S. E., Nour, M. A., Policicchio, A., Agostino, R. G., Abd-Ellah, M., ...Oh, H. (2024). Recent advances in sustainable and efficient hydrogen storage nanomaterials. *Journal of Energy Storage*, 100, 113519. Doi: 10.1016/j.est.2024.113519
- [35] Kumar, N., Lee, S. Y., Park, S. J. (2024). Advancements in hydrogen storage technologies: A comprehensive review of materials, methods, and economic policy. *Nano Today*, 56, 102302. Doi: 10.1016/j.nantod.2024.102302
- [36] Sarkar, A., Banerjee, R. (2005). Net energy analysis of hydrogen storage options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8), 867–877. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2004.10.021

REFERENCES

- [37] Ferasso, C.A. (Nov. 28, 2024). Desempenho de baterias níquel-ferro em baixas temperaturas e na geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando eletrólito hidróxido de potássio composto com líquido iônico. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/277270>
- [38] Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157–172. doi:10.1007/s00114-004-0516-x
- [39] Kumar, S., Nanan-Surujbally, A., Sharma, D. P., Pathak, D. (2024). Hydrogen safety/standards (national and international document standards on hydrogen energy and fuel cell). In *Towards Hydrogen Infrastructure* (pp. 315-346). Elsevier. Doi :10.1016/B978-0-323-95553-9.00011-X
- [40] Kleszcz, S., & Assadi, M. (2023, December). Hydrogen safety considerations: Mitigating risks and securing operations in enclosed spaces. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1294, No. 1, p. 012057). IOP Publishing. Doi :10.1088/1757-899X/1294/1/012057
- [41] Subramaniam, A. (2024). Current and future of the hydrogen economy. In *Towards Hydrogen Infrastructure* (pp. 465-478). Elsevier. Doi:10.1016/B978-0-323-95553-9.00062-5
- [42] Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157–172. Doi:10.1007/s00114-004-0516-x
- [43] (a) Hydrogen Newsletter. (2024). progress and problems in hydrogen storage methods. Jan. 29. (b) Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395–408. Doi: 10.1016/j.rser.2004.05.005
- [44] Rizo, P. (2018). Mg/transition-metal nanomaterials for efficient hydrogen storage (Doctoral dissertation, Université Paris-Est)
- [45] Barthélémy, H. (2012). Hydrogen storage – Industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22), 17364–17372. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.121

REFERENCES

- [46] Rivard, E., Trudeau, M., Zaghbi, K. (2019). Hydrogen Storage for Mobility: A Review. *Materials*, 12(12), 1973. Doi:10.3390/ma12121973
- [47] Barthelemy, H., Weber, M., Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254–7262. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.178
- [48] Durbin, D. J., Malardier-Jugroot, C. (2013). Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34), 14595–14617. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.058
- [49] Mori, D., Hirose, K. (2009). Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4569–4574. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.115
- [50] P. Rizo, Mg/transition-metal nanomaterials for efficient hydrogen storage
- [51] Ahluwalia, R. K., Peng, J. K. (2008). Dynamics of cryogenic hydrogen storage in insulated pressure vessels for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4622–4633. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.090
- [52] Barthélémy, H. (2012). Hydrogen storage – Industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22), 17364–17372. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.121
- [53] Schüth, F. (2009). Challenges in hydrogen storage. *The European Physical Journal Special Topics*, 176(1), 155–166. Doi:10.1140/epjst/e2009-01155-x
- [54] Lochan, Rohini C.; Head-Gordon, Martin. (2006). Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: The role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(12), 1357–1370. Doi :10.1039/B515409J
- [55] Klontzas, E., Tylianakis, E., Froudakis, G. E. (2011). On the Enhancement of Molecular Hydrogen Interactions in Nanoporous Solids for Improved Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2(14), 1824–1830. doi:10.1021/jz2005368

REFERENCES

- [56] Schmitz, B., Müller, U., Trukhan, N., Schubert, M., Férey, G., Hirscher, M. (2008). Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials. *ChemPhysChem*, 9(15), 2181–2184. Doi :10.1002/cphc.200800463
- [57] Boateng, E., Chen, A. (2020). Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Materials Today Advances*, 6, 100022. Doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100022
- [58] Rönnebro, E. C. E., Majzoub, E. H. (2013). Recent advances in metal hydrides for clean energy applications. *MRS Bulletin*, 38(06), 452–458. Doi :10.1557/mrs.2013.132
- [59] Huang, Y., Cheng, Y., Zhang, J. (2021). A Review of High Density Solid Hydrogen Storage Materials by Pyrolysis for Promising Mobile Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(7), 2737–2771. Doi: 10.1021/acs.iecr.0c04387
- [60] Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., Gayathri, V. (2019). Hydrogen Storage in Carbon Materials - A Review. *Energy Storage*. Doi :10.1002/est.2.35
- [61] Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., Sayed, E. T. (2021). Application of graphene in energy storage device – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110026. Doi: 10.1016/j.rser.2020.110026
- [62] Tozzini, V., Pellegrini, V. (2013). Prospects for hydrogen storage in graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(1), 80–89. Doi :10.1039/c2cp42538f
- [63] Ghosh, A., Subrahmanyam, K. S., Krishna, K. S., Datta, S., Govindaraj, A., Pati, S. K., Rao, C. N. R. (2008). Uptake of H₂ and CO₂ by Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(40), 15704–15707. Doi:10.1021/jp805802w
- [64] Wang, L., Stuckert, N. R., Yang, R. T. (2010). Unique hydrogen adsorption properties of graphene. *AIChE Journal*, 57(10), 2902–2908. Doi :10.1002/aic.12470
- [65] Srinivas, G., Zhu, Y., Piner, R., Skipper, N., Ellerby, M., Ruoff, R. (2010). Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*, 48(3), 630–635. Doi : 10.1016/j.carbon.2009.10.003
- [66] Parambath, V. B., Nagar, R., Sethupathi, K., Ramaprabhu, S. (2011). Investigation of Spillover Mechanism in Palladium Decorated Hydrogen Exfoliated Functionalized

REFERENCES

- Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15679–15685. Doi :10.1021/jp202797q
- [67] Du, A., Zhu, Z., Smith, S. C. (2010). Multifunctional Porous Graphene for Nanoelectronics and Hydrogen Storage: New Properties Revealed by First Principle Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(9), 2876–2877. Doi :10.1021/ja100156d
- [68] Zhu, X., Yang, M., Yue, R., Zhang, D., Li, F., Wang, D., Ma, L. (2024). Effect of co-doping graphene and anthracite on hydrogen storage of Mg/MgH₂. *Solid State Sciences*, 147, 107385. Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107385
- [69] Khadilkar, P., Samudre, N. S., Krishnamurty, S. (2024). Quasi-molecular hydrogen storage capacity of graphene quantum dots: A dispersion corrected DFT study. *Journal of Energy Storage*, 84, 110833. Doi : 10.1016/j.est.2024.110833
- [70] Liu, M., Li, R., Wang, J., Wang, H., Zhang, Y., Zhang, R., Li, X. (2022). Strength and fracture behaviors of ultralong carbon nanotubes with defects. *Carbon*, 199, 300-317. Doi: 10.1016/j.carbon.2022.08.022
- [71] Kausar, A., Ahmad, I. (2024). Highpoints of carbon nanotube nanocomposite sensors— A review. *e-Prime-Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 100419. Doi: 10.1016/j.prime.2024.100419
- [72] Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377–379. Doi:10.1038/386377a0
- [73] Yang, R. T. (2000). Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes—revisited. *Carbon*, 38(4), 623–626. Doi :10.1016/s0008-6223(99)00273-0
- [74] Hou, P., Yang, Q., Bai, S., Xu, S., Liu, M., Cheng, H. (2002). Bulk Storage Capacity of Hydrogen in Purified Multiwalled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(5), 963–966. Doi:10.1021/jp0136112
- [75] Erüinal, E., Ulusal, F., Aslan, M. Y., Güzel, B., Üner, D. (2018). Enhancement of hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes with palladium doping prepared
-

REFERENCES

- through supercritical CO₂ deposition method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10755–10764. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2017.12.058
- [76] Yang, L., Yu, L. L., Wei, H. W., Li, W. Q., Zhou, X., Tian, W. Q. (2019). Hydrogen storage of dual-Ti-doped single-walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2960–2975. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.028
- [77] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883–891. Doi:10.1016/0008-6223(95)00017-8
- [78] Ren, G. (2024, November 14). carbon nanotube. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube>
- [79] Aquaportail. (Feb. 16, 2024). Nanotube : définition et explications. <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/7108/nanotube>
- [80] Barghi, S. H., Tsotsis, T. T., Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1390–1397. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2013.10.163
- [81] El-Eskandarany, M. S., Al-Nasrallah, E., Banyan, M., Al-Ajmi, F. (2018). Bulk nanocomposite MgH₂ / 10 wt% (8Nb₂O₅/2Ni) solid-hydrogen storage system for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.189
- [82] Lu, H., Li, J., Lu, Y., Chen, Y. A., Xie, T., Zhou, X., Li, Q., Pan, F. (2022). ZrO₂@ Nb₂CT_x composite as the efficient catalyst for Mg/MgH₂ based reversible hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(90), 38282-38294. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.013
- [83] Effect of multi-wall carbon nanotubes supported nano-nickel and TiF₃ addition on hydrogen storage properties of magnesium hydride. (Feb. 16, 2024). *ScienceDirect*.
- [84] Su, W., Zhu, Y., Zhang, J., Liu, Y., Yang, Y., Mao, Q., Li, L. (2016). Effect of multi-wall carbon nanotubes supported nano-nickel and TiF₃ addition on hydrogen storage properties of magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 669, 8–18. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.253
-

REFERENCES

- [85] Sankaran, M., Viswanathan, B., Srinivasamurthy, S. (2008). Boron substituted carbon nanotubes—How appropriate are they for hydrogen storage? *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 393–403. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2007.07.042
- [86] Pitt, M. P., Vullum, P. E., Sørby, M. H., Emerich, H., Paskevicius, M., Buckley, C. E., Walmsley, J.C., Holmestad, R., Hauback, B. C. (2012). Hydrogen Absorption Kinetics of the Transition-Metal-Chloride-Enhanced NaAlH₄ System. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(27), 14205–14217. Doi :10.1021/jp3042654
- [87] Mao, J. F., Yu, X. B., Guo, Z. P., Liu, H. K., Wu, Z., Ni, J. (2009). Enhanced hydrogen storage performances of NaBH₄–MgH₂ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1-2), 619–623. Doi: 10.1016/j.jallcom.2009.01.012
- [88] Fullerene C60 Molecule.svg. (2024, January 12). Wikipédia Commons.
- [89] Fullerene C70. (2024, septembre 25). Wikipédia, l'encyclopédie libre.
- [90] (a) Shanbogh, P. P., Sundaram, N. G. (2015). Fullerenes revisited. *Resonance*, 20(2), 123–135. Doi:10.1007/s12045-015-0160-0 / (b) Fullerene C80. (2024). Wikipédia, l'encyclopédie libre.
- [91] Dodziuk, H. (2006). Reply to the “Comment on ‘Modelling complexes of H₂ molecules in fullerenes’ by H. Dodziuk [Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 39]” by L. Turker and S. Erkoç. *Chemical Physics Letters*, 426(1-3), 224–225. Doi: 10.1016/j.cplett.2006.05.054
- [92] Yildirim, T., Íñiguez, J., Ciraci, S. (2005). Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C₆₀. *Physical Review B*, 72(15). Doi :10.1103/physrevb.72.153403
- [93] Shin, W. H., Yang, S. H., Goddard, W. A., Kang, J. K. (2006). Ni-dispersed fullerenes: Hydrogen storage and desorption properties. *Applied Physics Letters*, 88(5), 053111. Doi :10.1063/1.2168775
- [94] Wang, Y., Luo, K., Ye, W., Du, S., Francisco, J. S., Yin, J., Gao, P. (2019). Mg@C₆₀ nano-lamellae and its 12.50 wt% hydrogen storage capacity. *international journal of hydrogen energy*, 44(29), 15239-15245. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.104

REFERENCES

- [95] Barrer, R. M. (1985). Synthesis of Zeolites. Zeolites Synthesis, Structure, Technology and Application, Proceedings of an International Symposium, Organized by the “Boris Kidrič” Institute of Chemistry, Ljubljana, on Behalf of the International Zeolite Association, 1–26. Doi:10.1016/s0167-2991(08)65264-7
- [96] Flanigen, E. M., Jansen, J. C., & van Bekkum, H. (Eds.). (1991). Introduction to zeolite science and practice. Elsevier. eBook ISBN : 9780080887111
- [97] Hai, T., Alenizi, F. A., Mohammed, A. H., Chauhan, B. S., Al-Qargholi, B., Metwally, A. S. M., & Ullah, M. (2023). Machine learning-aided modeling of the hydrogen storage in zeolite-based porous media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 145, 106848. Doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.106848
- [98] Coq, B., Basset, J. M., Philippe Caullet, P., De Bellefon, C., Daturi, M., Denicourt-Nowicki, A., Galarneau, A., Gerardin, C., Granger, P., Khodakov, A. y. (2010). Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène. *L'Actualité Chimique*. 338-339. pp.64-73. (hal-00527955)
- [99] Dong, J., Wang, X., Xu, H., Zhao, Q., Li, J. (2007). Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4998–5004. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.009
- [100] Czarna-Juszkiewicz, D., Cader, J., Wdowin, M. (2020). From coal ashes to solid sorbents for hydrogen storage. *Journal of Cleaner Production*, 122355. Doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122355
- [101] Vitillo, J. G., Ricchiardi, G., Spoto, G., Zecchina, A. (2005). Theoretical maximal storage of hydrogen in zeolitic frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(23), 3948. Doi:10.1039/b510989b
- [102] Langmi, H. W., Walton, A., Al-Mamouri, M. M., Johnson, S. R., Book, D., Speight, J. D., Edwards, P. P., Gameson, I., Anderson, P.A., Harris, I. R. (2003). Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 710–715. Doi :10.1016/s0925-8388(03)00368-2
- [103] Mathey, F., Sevin, A. (2000). *Chimie moléculaire des éléments de transition, Un dialogue entre théorie et expérience*. ISBN: 978-2-7302-0714-0
-

REFERENCES

- [104] Lalaymia Y. (2019). Notions De Chimie Organométallique. Cours XI. Université Batna-2. https://staff.univ-batna2.dz/sites/default/files/lalaymia_youcef/files/cours_xi_-_notions_de_chimie_organometallique_-_20192020.pdf?m=1592676121
- [105] Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D.-W. (2011). Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 782–835. Doi :10.1021/cr200274s
- [106] Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., Li, J. (2013). Synthesis and hydrogen storage studies of metal–organic framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(29), 13104–13109. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.163
- [107] Eddaoudi, M. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, 295(5554), 469–472. Doi :10.1126/science.1067208
- [108] Gómez-Gualdrón, D. A., Wang, T. C., García-Holley, P., Sawelewa, R. M., Argueta, E., Snurr, R. Q., ... Farha, O. K. (2017). Understanding Volumetric and Gravimetric Hydrogen Adsorption Trade-off in Metal–Organic Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(39), 33419–33428. Doi:10.1021/acsami.7b01190
- [109] Gupta, A., Baron, G. V., Perreault, P., Lenaerts, S., Ciocarlan, R.-G., Cool, P., ... Denayer, J. F. M. (2021). Hydrogen Clathrates: Next Generation Hydrogen Storage Materials. *Energy Storage Materials*, 41, 69–107. Doi : 10.1016/j.ensm.2021.05.044
- [110] Li, W.-J., Tu, M., Cao, R., Fischer, R. A. (2016). Metal–organic framework thin films: electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(32), 12356–12369. Doi :10.1039/c6ta02118b
- [111] Ley, M., Meggouh, M., Moury, R., Peinecke, K., Felderhoff, M. (2015). Development of Hydrogen Storage Tank Systems Based on Complex Metal Hydrides. *Materials*, 8(9), 5891–5921. Doi :10.3390/ma8095280
- [112] Zhang, T., Miyaoka, H., Miyaoka, H., Ichikawa, T., Kojima, Y. (2018). Review on Ammonia Absorption Materials: Metal Hydrides, Halides, and Borohydrides. *ACS Applied Energy Materials*, 1(2), 232–242. Doi:10.1021/acsaem.7b00111

REFERENCES

- [113] Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K. L. (2002). Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature*, 420(6913), 302–304. Doi:10.1038/nature01210
- [114] Fernández Albanesi, L., Arneodo Larochette, P., Gennari, F. C. (2013). Destabilization of the LiNH₂–LiH hydrogen storage system by aluminum incorporation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28), 12325–12334. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2013.07.030
- [115] Garroni, S., Santoru, A., Cao, H., Dornheim, M., Klassen, T., Milanese, C., Gennar, F., Pistidda, C. (2018). Recent Progress and New Perspectives on Metal Amide and Imide Systems for Solid-State Hydrogen Storage. *Energies*, 11(5), 1027. Doi :10.3390/en11051027
- [116] Wang, J., Li, H.-W., Chen, P. (2013). Amides and borohydrides for high-capacity solid-state hydrogen storage—materials design and kinetic improvements. *MRS Bulletin*, 38(06), 480–487. Doi :10.1557/mrs.2013.131
- [117] Milanese, C., Jensen, T. R., Hauback, B. C., Pistidda, C., Dornheim, M., Yang, H., L. Lombardo, L., Zuettel, A., Filinchuk, Y., Ngene, P., de Jongh, P. E., Buckley, C. E., Dematteis, E. M., Baricco, M. (2018). Complex hydrides for energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.208
- [118] Shukla, V., Bhatnagar, A., Singh, sweta, Soni, P. K., Verma, S. K., Yadav, T. P., Shaz, M.A., Srivastav, O. N. (2019). Dual borohydride (Li and Na borohydride) catalyst/additive together with intermetallic FeTi for optimization of hydrogen sorption characteristics of Mg(NH₂)₂/2LiH. *Dalton Transactions*. Doi :10.1039/c9dt02270h
- [119] Wu, C., Cheng, H.-M. (2010). Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides. *Journal of Materials Chemistry*, 20(26), 5390. Doi :10.1039/b926880d
- [120] Barthelemy, H., Weber, M., Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254–7262. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.178
- [121] Wang, K., Kang, X., Ren, J., Wang, P. (2016). Nanostructured Graphite-Induced Destabilization of LiBH₄ For Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 242–247. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.175

REFERENCES

- [122] Gao, J., Ngene, P., Herrich, M., Xia, W., Gutfleisch, O., Muhler, M., de Jong, K. P., de Jongh, P. E. (2014). Interface effects in NaAlH₄-carbon nanocomposites for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(19), 10175–10183. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.188
- [123] Wang, K., Kang, X., Ren, J., Wang, P. (2016). Nanostructured Graphite-Induced Destabilization of LiBH₄ For Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 242–247. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.175
- [124] Rusman, N. A. A., Dahari, M. (2016). A Review On the Current Progress of Metal Hydrides Material for Solid-State Hydrogen Storage Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12108–12126. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.244
- [125] Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A., Jensen, C. M. (2007). Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews*, 107(10), 4111–4132. Doi:10.1021/cr0501846
- [126] Wenger, D., Polifke, W., Schmidt-Ihn, E., Abdel-Baset, T., Maus, S. (2009). Comments on solid state hydrogen storage systems design for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6265–6270. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2009.05.072
- [127] Pohlmann, C., Röntzsch, L., Hu, J., Weißgärber, T., Kieback, B., Fichtner, M. (2012). Tailored heat transfer characteristics of pelletized LiNH₂-MgH₂ and NaAlH₄ hydrogen storage materials. *Journal of Power Sources*, 205, 173–179. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.064
- [128] Baldé, C. P., Hereijgers, B. P. C., Bitter, J. H., de Jong, K. P. (2006). Facilitated Hydrogen Storage in NaAlH₄ Supported on Carbon Nanofibers. *Angewandte Chemie*, 118(21), 3581–3583. Doi:10.1002/ange.200504202
- [129] Soyama, J., Martins Triques, M. R., Leiva, D. R., Jorge Junior, A. M., Pereira da Silva, E., Pinto, H. C., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., Botta, W. J. (2016). Hydrogen storage in heavily deformed ZK60 alloy modified with 2.5 wt.% Mn addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4177–4184. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.036

REFERENCES

- [130] Latroche, M. (2004). Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage☆. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 517–522. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.08.037
- [131] Sakintuna, B., Lamaridarkrim, F., Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121–1140. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022
- [132] Aoyagi, H., Aoki, K., Masumoto, T. (1995). Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg₂Ni and LaNi₅. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2), 804–809. Doi :10.1016/0925-8388(95)01721-6
- [133] Demircan, A., Demiralp, M., Kaplan, Y., Mat, M., Veziroglu, T. (2005). Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in – reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14), 1437–1446. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.02.002
- [134] Chen, Y., Sequeira, C., Chen, C., Wang, X., Wang, Q. (2003). Metal hydride beds and hydrogen supply tanks as minitype PEMFC hydrogen sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(3), 329–333. Doi :10.1016/s0360-3199(02)00064-2
- [135] Corré, S., Bououdina, M., Fruchart, D., Adachi, G. (1998). Stabilisation of high dissociation pressure hydrides of formula La_{1-x}Ce_xNi₅ (x=0–0.3) with carbon monoxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 99–104. Doi:10.1016/s0925-8388(98)00283-7
- [136] Lu, D., Li, W., Hu, S., Xiao, F., & Tang, R. (2006). Uniform nanocrystalline AB₅-type hydrogen storage alloy: Preparation and properties as negative materials of Ni/MH battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(6), 678–682. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2005.07.006
- [137] Bououdina, M., Soubeyroux, J.L., de Rango, P., Fruchart, D. (2000). Phase stability and neutron diffraction studies of the laves phase compounds Zr(Cr_{1-x}Mo_x)₂ with 0.0 ≤ x ≤ 0.5 and their hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(11), 1059–1068. Doi:10.1016/s0360-3199(99)00087-7

REFERENCES

- [138] Bououdina, M., Grant, D., Walker, G. (2006). Review on hydrogen absorbing materials— structure, microstructure, and thermodynamic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 177–182. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.049
- [139] Bernauer, O., Töpler, J., Noréus, D., Hempelmann, R., Richter, D. (1989). Fundamentals and properties of some Ti/Mn based Laves phase hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14(3), 187–200. Doi :10.1016/0360-3199(89)90053-0
- [140] Ćirić, K. D., Kocjan, A., Gradišek, A., Koteski, V. J., Kalijadis, A. M., Ivanovski, V. N., ... Stojić, D. L. (2012). A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti–Fe–Ni intermetallics – Behind substitution of iron by nickel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10), 8408–8417. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.047
- [141] Rusman, N. A. A., Dahari, M. (2016). A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12108–12126. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2016.05.244
- [142] Edalati, K., Shao, H., Emami, H., Iwaoka, H., Akiba, E., Horita, Z. (2016). Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(21), 8917–8924. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.146
- [143] Nakamura, Y., Akiba, E. (2000). New hydride phase with a deformed FCC structure in the Ti–V–Mn solid solution–hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds*, 311(2), 317–321. Doi :10.1016/s0925-8388(00)01148-8
- [144] Nakamura, Y., Oikawa, K., Kamiyama, T., Akiba, E. (2001). Crystal structure of two hydrides formed from a Ti–V–Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction — a NaCl structure and a CaF₂ structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 316(1-2), 284–289. Doi :10.1016/s0925-8388(00)01503-6
- [145] Nakamura, Y., Akiba, E. (2002). Hydriding properties and crystal structure of NaCl-type mono-hydrides formed from Ti–V–Mn BCC solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 345(1-2), 175–182. Doi :10.1016/s0925-8388(02)00434-6

REFERENCES

- [146] Westlake, D. G. (1983). Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations. *Journal of the Less Common Metals*, 90(2), 251–273. Doi :10.1016/0022-5088(83)90075-9
- [147] Planté, D. (2013). Elaboration d'un alliage métallique de structure cubique centrée pour le stockage portatif de l'hydrogène. (NNT : 2013GRENY077)
- [148] Pundt, A., Kirchheim, R. (2006). HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects. *Annual Review of Materials Research*, 36(1), 555–608. Doi : 10.1146/annurev.matsci.36.090804.094451
- [149] Mütschele, T., Kirchheim, R. (1987). Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium. *Scripta Metallurgica*, 21(2), 135–140. Doi :10.1016/0036-9748(87)90423-6
- [150] Stuhr, U., Wipf, H., Udovic, T. J., Weißmüller, J., Gleiter, H. (1995). Inelastic neutron scattering study of hydrogen in nanocrystalline Pd. *Nanostructured Materials*, 6(5-8), 555–558. Doi:10.1016/0965-9773(95)00119-0
- [151] Asakuma, Y., Miyauchi, S., Yamamoto, T., Aoki, H., Miura, T., (2003). Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(5), 529–536. Doi :10.1016/s0360-3199(02)00136-2
- [152] Bérubé, V., Radtke, G., Dresselhaus, M., Chen, G. (2007). Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. *International Journal of Energy Research*, 31(6-7), 637–663. Doi :10.1002/er.1284
- [153] Ranjeh, M., Masjedi-Arani, M., Amiri, O., Salavati-Niasari, M. (2020). $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{LiMnBO}_3/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ternary nanocomposites: Pechini synthesis, characterization and photocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. Doi : 10.1016/j.ijhydene.2020.05.147
- [154] Karkeh-Abadi, F., Ghiyasiyan-Arani, M., Salavati-Niasari, M. (2022). Effect of Mg-Zn-Mo-O nanoparticles supported on carbon quantum dot and graphitic carbon nitride for improving electrochemical hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 921, 166120. Doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166120

REFERENCES

- [155] Alasmar, E. (2018). Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux ; Université Libanaise). (NNT : 2018BORD0023)
- [156] Lima, E. C., Gomes, A. A., Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *Journal of Molecular Liquids*, 113315. Doi : 10.1016/j.molliq.2020.113315
- [157] Latroche, M. (2004). Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage☆. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 517–522. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.08.037
- [158] Zeaiter, A. (2017). Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d'hydrogène. Application à l'amélioration des performances d'un réservoir à hydrures métalliques (Doctoral dissertation, Université Bourgogne Franche-Comté). (NNT : 2017UBFCD007)
- [159] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. (2013). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press.
- [160] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Salzberg, H. W. (1967). Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(11), 279C. Doi :10.1149/1.2426447
- [161] Chabane, D. (2017). Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM (Doctoral dissertation, Université Bourgogne Franche-Comté). (NNT : 2017UBFCA010)
- [162] Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395–408. Doi: 10.1016/j.rser.2004.05.005
- [163] Wang, J., Wu, S., Suo, X.-K., Liao, H. (2019). The Processes for Fabricating Nanopowders. *Advanced Nanomaterials and Coatings by Thermal Spray*, 13–25. Doi :10.1016/b978-0-12-813870-0.00002-4

REFERENCES

- [164] Suryanarayana, C., Prabhu, B. (2007). Synthesis of Nanostructured Materials by Inert-Gas Condensation Methods. *Nanostructured Materials*, 47–90. Doi :10.1016/b978-081551534-0.50004-x
- [165] Nisar, S., Sadique, S., Kazerooni, E. G., Majeed, U., Shehzad, M. R. (2019). Physical and chemical techniques to produce nano fertilizers. *Int. J. Chem. Biochem. Sci*, 15, 50-57. ISSN :2226-9614
- [166] Delogu, F., Gorrasi, G., Sorrentino, A. (2017). Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progress in Materials Science*, 86, 75–126. Doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.01.003
- [167] Thambiliyagodage, C., Wijesekera, R. (2022). Ball milling—a green and sustainable technique for the preparation of titanium based materials from ilmenite. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100236. Doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100236
- [168] Zhu, S. S., Kan, H. M., Feng, X. J., Zhang, N., Sun, H. (2016, June). The preparation method of aluminum-magnesium alloys. In *2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering (AME 2016)* (pp. 299-305). Doi:10.2991/ame-16.2016.50
- [169] Dincel, Ö., Şimşek, İ., Özyürek, D. (2021). Investigation of the wear behavior in simulated body fluid of 316L stainless steels produced by mechanical alloying method. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 24(1), 35-40. Doi: 10.1016/j.jestch.2020.12.001
- [170] Savrai, R. A., Morozova, A. N. (2021). A review of studies in the field of production of coatings on metals by means of mechanical alloying. *Surfaces and Interfaces*, 27, 101451. Doi : 10.1016/j.surfin.2021.101451
- [171] Kim, Y.-M., Kim, K.-H., Kim, B., Choi, H. (2016). Size and morphology manipulation of nickel nanoparticle in inductively coupled thermal plasma synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 824–831. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.136
- [172] Er, M. (2019). Synthesis of silver nanoparticles using a plasma-liquid process (Doctoral dissertation, Université Sorbonne Paris Cité). (NNT : 2019USPCD001)

REFERENCES

- [173] Wang, S., Feng, J., Liu, G. (2013). Application of seasonal time series model in the precipitation forecast. *Mathematical and Computer Modelling*, 58(3-4), 677–683. Doi : 10.1016/j.mcm.2011.10.034
- [174] Silva, R., Cadorin, L., Rubio, J. (2010). Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. *Minerals Engineering*, 23(15), 1220–1226. Doi: 10.1016/j.mineng.2010.08.016
- [175] Dehghanhadikolaei, A., Ansary, J., Ghoreishi, R. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proc. Nat. Res. Soc*, 2(1), 02008-02029. Doi : 10.11605/j.pnrs.201802008
- [176] Mackenzie, J. D. (1988). Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 162–168. Doi :10.1016/0022-3093(88)90013-0
- [177] CHOY, K. (2000). Vapor processing of nanostructured materials. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, 533–577. Doi:10.1016/b978-012513760-7/50015-0
- [178] Dharmadasa, I. M., Haigh, J. (2006). Strengths and Advantages of Electrodeposition as a Semiconductor Growth Technique for Applications in Macroelectronic Devices. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1), G47. Doi :10.1149/1.2128120
- [179] Myung, N. V., Nobe, K. (2000). Electrodeposition of Ni/Cu multilayers. *Plating and surface finishing*, 87(6), 125-133.
- [180] Booking, C. (1988). Laser enhanced and high speed jet selective electrodeposition. *Transactions of the IMF*, 66(1), 50–54. Doi:10.1080/00202967.1988.11870804
- [181] Neralla, S. (Ed.). (2016). *Chemical Vapor Deposition: Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*. Doi:10.5772/61559
- [182] Podrezova, L. V., Porro, S., Cauda, V., Fontana, M., Cicero, G. (2013). Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis. *Applied Physics A*, 113(3), 623–632. Doi :10.1007/s00339-013-7838-5
- [183] Besmann, T. M., Stinton, D. P., Lowden, R. A. (1988). *Chemical Vapor Deposition Techniques*. *MRS Bulletin*, 13(11), 45–51. Doi :10.1557/s0883769400063910

REFERENCES

- [184] Dion, J. L. (2008). Les Sonoréacteurs Dans L'industrie : Une Avancée Décisive ! *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(4), 359-363.
- [185] Henglein, A. (1987). Sonochemistry: Historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 25(1), 6–16. Doi :10.1016/0041-624x (87)90003-5
- [186] Introduction. (2016). *Sonochemistry*. World Scientific (Europe), 1–11. Doi :10.1142/9781786341280_0001
- [187] Bari, A. H., Chawla, A., Pandit, A. B. (2017). Sono-crystallization kinetics of K₂SO₄: Estimation of nucleation, growth, breakage and agglomeration kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 196–203. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.09.018
- [188] Copithorne-Crainey, C. W., Armstrong, F. J., Bussemaker, M., Lee, J. (2021). Use of enantiomeric properties of sodium chlorate to assess primary and secondary nucleation under sonication. *Ultrasonics sonochemistry*, 79, 105763. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105763.
- [189] Ashokkumar, M., Lee, J., Kentish, S., Grieser, F. (2007). Bubbles in an acoustic field: An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(4), 470–475. Doi : 10.1016/j.ultsonch.2006.09.016
- [190] Ashokkumar, M. (2011). The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 864–872. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.01
- [191] Altay, R., Sadaghiani, A. K., Sevgen, M. I., Şişman, A., Koşar, A. (2020). Numerical and Experimental Studies on the Effect of Surface Roughness and Ultrasonic Frequency on Bubble Dynamics in Acoustic Cavitation. *Energies*, 13(5), 1126. Doi :10.3390/en13051126
- [192] Mitome, H. (2001). Micro Bubble and Sonoluminescence. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 1, No. 5B), 3484–3487. Doi:10.1143/jjap.40.3484
- [193] Chen, D., Sharma, S. K., & Mudhoo, A. (Eds.). (2011). *Handbook on applications of ultrasound: sonochemistry for sustainability*. CRC press. ISBN : 9781439842072

REFERENCES

- [194] The Physics of Markets. (Jan. 11, 2024). Synergy of Cavitation and Financial Bubbles,” Catalyst Insights. Accessed.
- [195] Suslick, K. S. (2003). Sonoluminescence and Sonochemistry. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 363–376. Doi:10.1016/b0-12-227410-5/00953-4
- [196] LEIGHTON, T. (2007). What is ultrasound? *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 93(1-3), 3–83. Doi: 10.1016/j.pbiomolbio.2006.07.026
- [197] Hussein, E. M., Khairou, K. S. (2014). Sonochemistry: Synthesis of bioactive heterocycles. *Review Journal of Chemistry*, 4(3), 221–251. Doi :10.1134/s2079978014030030
- [198] Montaña, A. M., Grima, P. M. (2000). Effective, Safe, and Inexpensive Microscale Ultrasonic Setup for Teaching and Research Labs. *Journal of Chemical Education*, 77(6), 754. Doi :10.1021/ed077p754
- [199] De La Calle, I., Cabaleiro, N., Lavilla, I., Bendicho, C. (2009). Analytical evaluation of a cup-horn sonoreactor used for ultrasound-assisted extraction of trace metals from troublesome matrices. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 64(9), 874–883. Doi: 10.1016/j.sab.2009.07.004
- [200] Kozmus, G., Zevnik, J., Hočevar, M., Dular, M., Petkovšek, M. (2022). Characterization of cavitation under ultrasonic horn tip–Proposition of an acoustic cavitation parameter. *Ultrasonics sonochemistry*, 89, 106159. Doi : 10.1016/j.ultsonch.2022.106159
- [201] Kanthale, P., Ashokkumar, M., Grieser, F. (2008). Sonoluminescence, sonochemistry (H₂O₂ yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(2), 143–150. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.03.003
- [202] Gharat, N., Rathod, V. K. (2013). Ultrasound assisted enzyme catalyzed transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 900–905. Doi : 10.1016/j.ultsonch.2012.10.011
- [203] Sutkar, V. S., Gogate, P. R. (2009). Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 26–36. Doi: 10.1016/j.cej.2009.07.021

REFERENCES

- [204] Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., Mitome, H. (2003). A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(3), 149–156. Doi :10.1016/s1350-4177(03)00084-1
- [205] Keck, A., Gilbert, E., Köster, R. (2002). Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions. *Ultrasonics*, 40(1-8), 661–665. Doi:10.1016/s0041-624x(02)00195-6
- [206] Mason, T. (1993). Sonochemistry - a technology for tomorrow. Poster session presented at National Highlights of Chemical Science and Technology, London, United Kingdom.
- [207] Okoli, C. U., Kuttiyiel, K. A., Cole, J., McCutchen, J., Tawfik, H., Adzic, R. R., Mahajan, D. (2018). Solvent effect in sonochemical synthesis of metal-alloy nanoparticles for use as electrocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 427–434. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.049
- [208] Mason, T. J. (1996). *Advances in sonochemistry*. Elsevier. ISBN : 1-55938-793-9
- [209] Barchouchi, A. (2020). Réactivité sonochimique à l'interface solide-liquide (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes). (NNT : 2020GRALI036)
- [210] Pathan, I. R., Patel, M. K. (2023). A comprehensive review on the synthesis and applications of Schiff base ligand and metal complexes: A comparative study of conventional heating, microwave heating, and sonochemical methods. *Inorganic Chemistry Communications*, 111464. Doi : 10.1016/j.inoche.2023.111464
- [211] SERNA, F., LAGNEAU, J., CARPENTIER, J. M. (2014). La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques.
- [212] Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), 154–160. Doi :10.4236/wjnse.2012.23020
- [213] Fatimah, S., Ragadhita, R., Al Husaeni, D. F., Nandiyanto, A. B. D. (2022). How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method. *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 2(1), 65-76. Doi :10.17509/ajse. V2i1.37647

REFERENCES

- [214] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. Doi:10.1080/10408347.2014.949616
- [215] James, R. W. (1963). The Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. *Solid State Physics*, 53–220. Doi:10.1016/s0081-1947(08)60592-5
- [216] Raja, P. M. V., Barron, A. R. (2022, August 28). Raman Spectroscopy. Rice University. <https://chem.libretexts.org/@go/page/55879>
- [217] Granite. (Dec. 12, 2023). What is Raman Spectroscopy? Raman Spectroscopy Principle. Edinburgh Instruments. <https://www.edinst.com/fr/blog/what-is-raman-spectroscopy/>
- [218] Reymond-Laruinaz, S. (2014). Biomolécules et systèmes nanostructurés: Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS) (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne). (NNT : 2014DIJOS023)
- [219] Kobor, D. (2005). Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux.
- [220] Abdi, F., Fontana, M. D., Aillerie, M., Bourson, P. (2006). Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties. *Applied Physics A*, 83(3), 427–434. Doi :10.1007/s00339-006-3565-5
- [221] Kostritskii, S. M., Bourson, P., Aillerie, M., Fontana, M. D., Kip, D. (2005). Quantitative evaluation of the electro-optic effect and second-order optical nonlinearity of lithium tantalate crystals of different compositions using Raman and infrared spectroscopy. *Applied Physics B*, 82(3), 423–430. Doi:10.1007/s00340-005-2046-4
- [222] Theophanides, T. (Ed.). (2012). *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech. Doi:10.5772/2055
- [223] Thompson, J.M. (2018). *Infrared Spectroscopy (1st ed.)*. Jenny Stanford Publishing. Doi:10.1201/9781351206037
- [224] DALIBART, M., SERVANT, L. (2000). *Spectroscopie dans l'infrarouge. Techniques d'analyse*. Doi:10.51257/a-v3-p2845

REFERENCES

- [225] Bruker. (Dec. 14, 2023). Guide de la spectroscopie IRTF. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [226] Burns, D.A., & Ciurczak, E.W. (2001). Handbook of Near-Infrared Analysis (2nd ed.). CRC Press. Doi :10.1201/9781003042204
- [227] Vial, B. (2013). Étude de résonateurs électromagnétiques ouverts par approche modale. Application au filtrage multispectral dans l'infrarouge (Doctoral dissertation, Ecole Centrale Marseille).
- [228] Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. Handbook of Materials Characterization, 113–145. Doi :10.1007/978-3-319-92955-2_4
- [229] Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (Vol. 2018, pp. 7-9). ISSN 1454 – 8003
- [230] Smith, K. C. A., Oatley, C. W. (1955). The scanning electron microscope and its fields of application. British Journal of Applied Physics, 6(11), 391–399. Doi :10.1088/0508-3443/6/11/304
- [231] Harhira, A. (2007). Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : Approche expérimentale et modélisation (Doctoral dissertation, Université de Metz). (tel-00467591)
- [232] Gu, B., Burgess, D. J. (2014). Polymeric Materials in Drug Delivery. Natural and Synthetic Biomedical Polymers, 333–349. Doi :10.1016/b978-0-12-396983-5.00021-1
- [233] Menczel, J. D., Grebowicz, J. (2023) The Handbook of Differential Scanning Calorimetry. Butterworth-Heinemann. Doi :10.1016/C2015-0-05607-6
- [234] Odlyha, M. (2003). The Applications of Thermoanalytical Techniques to The Preservation of Art and Archaeological Objects. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, 47–96. Doi :10.1016/s1573-4374(03)80006-7

REFERENCES

- [235] Fatimah, S., Ragadhita, R., Al Husaeni, D. F., Nandiyanto, A. B. D. (2022). How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method. *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 2(1), 65-76. Doi :10.17509/ajse. V2i1.37647
- [236] Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mazuki, M. Z., Takriff, M. S., Jahaya, S. S. (2017). One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO_x free hydrogen and nanocarbon. *Applied Catalysis B : Environmental*, 218, 298–316. Doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.070
- [237] Daoudi, K., El-Helali, S., Othmen, Z., Suleiman, B. M., Tsuchiya, T. (2020). Microstructure and electrical transport mechanisms of the Ca-doped LaMnO₃ films grown on MgO substrate. *Journal of Materiomics*, 6(1), 17–23. Doi : 10.1016/j.jmat.2019.10.002
- [238] Soniya, S. R., Nair, V. M. (2016). Synthesis and characterization of nanostructured Mg(OH)₂ and MgO. *Int. J. Sci. Res*, 5, 197-203. Doi: 10.21275/v5i2.NOV161071
- [239] Tang, W., Xiao, W., Wang, S., Ren, Z., Ding, J., Gao, P.-X. (2018). Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co₃O₄ nanocrystal aggregates through chemical leaching: A comparative study with Pt and Pd based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 585–595. Doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.075
- [240] Ferrari, A. C., Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246. Doi :10.1038/nnano.2013.46
- [241] Kukucska, G., Koltai, J. (2017). Theoretical Investigation of Strain and Doping on the Raman Spectra of Monolayer MoS₂. *Physica Status Solidi (b)*, 254(11), 1700184. Doi:10.1002/pssb.201700184
- [242] Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Dohčević-Mitrović, Z., Popović, Z. V. (2006). Effects of Confinement, Strain and Nonstoichiometry on Raman Spectra of Anatase TiO₂ Nanopowders. *Materials Science Forum*, 518, 101–106. Doi:10.4028/www.scientific.net/msf.518.101
- [243] Karkeh-Abadi, F., Ghiyasiyan-Arani, M., Salavati-Niasari, M. (2022). Effect of Mg-Zn-Mo-O nanoparticles supported on carbon quantum dot and graphitic carbon nitride for

REFERENCES

- improving electrochemical hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 921, 166120. Doi:10.1016/j.jallcom.2022.166120
- [244] Abdallah, A. M., Awad, R. (2019). Study of the Structural and Physical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. Doi :10.1007/s10948-019-05296-1
- [245] Vijayalakshmi, U., Chellappa, M., Anjaneyulu, U., Manivasagam, G., Sethu, S. (2015). Influence of Coating Parameter and Sintering Atmosphere on the Corrosion Resistance Behavior of Electrophoretically Deposited Composite Coatings. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(1), 95–106. Doi :10.1080/10426914.2015.1070424
- [246] Valerio, T. L., Maia, G. A. R., Gonçalves, L. F., Viomar, A., Banczek, E. do P., Rodrigues, P. R. P. (2019). Study of the Nb₂O₅ Insertion in ZnO to Dye-sensitized Solar Cells. *Materials Research*, 22(suppl 1). Doi :10.1590/1980-5373-mr-2018-0864
- [247] Chen, P.-J., Wu, C.-H., Shen, P., Chen, S.-Y. (2013). Structure/surface and optical property modifications of MgO powder by Q-switched laser pulses in water. *Applied Physics A*, 116(2), 823–830. Doi :10.1007/s00339-013-8169-2
- [248] Mohammad Shafiee, M. R., Kargar, M., Ghashang, M. (2018). Characterization and low-cost, green synthesis of Zn²⁺ doped MgO nanoparticles. *Green Processing and Synthesis*, 7(3), 248–254. Doi :10.1515/gps-2016-0219
- [249] Kumari, S., Thakur, P., Singh, S., Thakur, A. (2023). A detailed structural analysis, morphological and optical study of Mg-Zn nano ferrite. *Materials Today: Proceedings*, 73, 233-236. Doi : 10.1016/j.matpr.2022.07.201
- [250] Zhang, W., Sun, A., Pan, X., Han, Y., Zhao, X., Yu, L., Zuo, Z., Suo, N. (2020). Magnetic transformation of Zn-substituted Mg-Co ferrite nanoparticles: hard magnetism→soft magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166623. Doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166623
- [251] Ikhuoria, E. U., Omorogbe, S. O., Sone, B. T., Maaza, M. (2018). Bioinspired shape controlled antiferromagnetic Co₃O₄ with prism like-anchored octahedron morphology: A facile green synthesis using *Manihot esculenta* Crantz extract. *Science and Technology of Materials*. Doi: 10.1016/j.stmat.2018.02.003
-

REFERENCES

- [252] Sainudeen, S. S., Asok, L. B., Varghese, A., Nair, A. S., Krishnan, G. (2017). Surfactant-driven direct synthesis of a hierarchical hollow MgO nanofiber–nanoparticle composite by electrospinning. *RSC Advances*, 7(56), 35160–35168. Doi :10.1039/c7ra05812h
- [253] Xiao, X., Liu, X., Zhao, H., Chen, D., Liu, F., Xiang, J., Hu, Z., Li, Y. (2012). Facile Shape Control of Co₃O₄ and the Effect of the Crystal Plane on Electrochemical Performance. *Advanced Materials*, 24(42), 5762–5766. Doi :10.1002/adma.201202271
- [254] Gupta, R. K., Sinha, A. K., Raja Sekhar, B. N., Srivastava, A. K., Singh, G., Deb, S. K. (2011). Synthesis and characterization of various phases of cobalt oxide nanoparticles using inorganic precursor. *Applied Physics A*, 103(1), 13–19. Doi :10.1007/s00339-011-6311-6
- [255] R., S., Jebasingh, J. A., S., M. V., Stanley, P. K., Ponmani, P., Shekinah, M. E., Vasanthi, J. (2021). Excellent Photocatalytic degradation of Methylene Blue, Rhodamine B and Methyl Orange dyes by Ag-ZnO nanocomposite under natural sunlight irradiation. *Optik*, 231, 166518. Doi : 10.1016/j.ijleo.2021.166518
- [256] Niu, H., Yang, Q., Yu, F., Tang, K., Zhou, W. (2006). Simple Synthesis of Single-crystalline Nanoplates of Magnesium Oxide. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 19(5), 438–442. Doi :10.1360/cjcp2006.19(5).438.5
- [257] Anandha Babu, G., Ravi, G., Hayakawa, Y., Kumaresavanji, M. (2015). Synthesis and calcinations effects on size analysis of Co₃O₄ nanospheres and their superparamagnetic behaviors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 375, 184–193. Doi: 10.1016/j.jmmm.2014.09.062
- [258] Li, S., Zhang, X., Yan, B., Yu, T. (2009). Growth mechanism and diameter control of well-aligned small-diameter ZnO nanowire arrays synthesized by a catalyst-free thermal evaporation method. *Nanotechnology*, 20(49), 495604. Doi :10.1088/0957-4484/20/49/495604
- [259] Sharmila, M., Abdul Kader, S. M., Jain Ruth, D. E., Veera Gajendra Babu, M., Bagyalakshmi, B., Ananth Kumar, R. T., Padiyan, D. P., Sundarakannan, B. (2015). Effect of cobalt substitution on the optical properties of bismuth ferrite thin films.

REFERENCES

- Materials Science in Semiconductor Processing, 34, 109–113. Doi : 10.1016/j.mssp.2015.01.047
- [260] Manikandan, A., Judith Vijaya, J., John Kennedy, L., Bououdina, M. (2013). Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method. Journal of Molecular Structure, 1035, 332–340. Doi: 10.1016/j.molstruc.2012.11.007
- [261] Ahmad, M., Rafi-ud-Din, Pan, C., Zhu, J. (2010). Investigation of Hydrogen Storage Capabilities of ZnO-Based Nanostructures. The Journal of Physical Chemistry C, 114(6), 2560–2565. Doi :10.1021/jp100037u
- [262] Chaise, A., de Rango, P., Marty, P., Fruchart, D., Miraglia, S., Olivès, R., Garrier, S. (2009). Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. International Journal of Hydrogen Energy, 34(20), 8589–8596. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.112
- [263] Kleperis, J., Wójcik, G., Czerwinski, A., Skowronski, J., Kopczyk, M., Beltowska-Brzezinska, M. (2001). Electrochemical behavior of metal hydrides. Journal of Solid State Electrochemistry, 5(4), 229–249. Doi:10.1007/s100080000149
- [264] NASRALLAH, S. (1997). Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. International Journal of Hydrogen Energy, 22(1), 67–76. Doi :10.1016/s0360-3199(96)00039-0
- [265] Lacher, J. R. (1937). A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 161(907), 525–545. Doi:10.1098/rspa.1937.0160
- [266] Lototsky, M. V., Yartys, V. A., Marinin, V. S., Lototsky, N. M. (2003). Modelling of phase equilibria in metal–hydrogen systems. Journal of Alloys and Compounds, 356-357, 27–31. Doi:10.1016/s0925-8388(03)00095-1
- [267] Beerli, O., Cohen, D., Gavra, Z., Mintz, M. H. (2003). Sites occupation and thermodynamic properties of the $TiCr_{2-x}Mn_x-H_2$ ($0 \leq x \leq 1$) system: statistical thermodynamics analysis. Journal of Alloys and Compounds, 352(1-2), 111–122. Doi :10.1016/s0925-8388(02)01155-6
-

REFERENCES

- [268] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10). Doi :10.1515/pac-2014-1117
- [269] Lykiema, J. (1984). Prepared for publication by the Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data Consisting of KSW SING (UK, Chairman); DH EVERETT (UK); RAW HAU L (FRG); L. Moscou (*Netherlands*), 17.
- [270] Babaa, M. R. (2004). Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Université Henri Poincaré, Nancy-I. <NNT : 2004NAN10239>
- [271] Liu, Y., Chabane, D., Elkedim, O. (2024). Optimization of LaNi₅ hydrogen storage properties by the combination of mechanical alloying and element substitution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 53, 394-402. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.038
- [272] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. (2013). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press. ISBN : 9780080970363
- [273] Chabane, D. (2017). Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM. (NNT : 2017UBFCA010)
- [274] L. Schlappbach, L., Züttel, A. (2008). Hydrogen-storage materials for mobile applications. ISBN:3540699252
- [275] Gregg, S. J., Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, surface Area and Porosity. ISBN:9780123009562
- [276] Lu, Y., Wang, H., Liu, J., Ouyang, L., Zhu, M. (2018). Destabilizing the dehydrating thermodynamics of MgH₂ by reversible intermetallics formation in Mg–Ag–Zn ternary alloys. *Journal of Power Sources*, 396, 796–802. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.060

تخليق وتوصيف مركبات بين فلزية ذات بنية نانومترية لتخزين وتحويل الهيدروجين

ملخص:

إن تخزين الهيدروجين بطريقة بسيطة وفعالة ضمن حجم ووزن مقبولين للتطبيقات الموجودة لا يزال تحديًا كبيرًا. هناك العديد من العوائق العلمية والتكنولوجية التي تعرقل تطوير حل عملي. واحدة من المقاربات الواعدة تتمثل في تطوير مواد مسامية جديدة تعتمد على المعادن أو السبائك. يمكن لهذه المواد أن تستغل آليات الامتزاز والامتصاص للهيدروجين لتحقيق سعات تخزين أعلى. الهدف الرئيسي من دراستنا هو تخليق وتوصيف مركبات جديدة من السبائك المعدنية الفلزية ذات بنية نانومترية، اين تعتمد هذه الأخيرة على المغنيسيوم (Mg)، والزنك (Zn)، والكوبالت (Co) باستخدام تقنية الكيمياء الصوتية، مع تغيير النسب المولية للمغنيسيوم والكوبالت لتقييم تأثيرها على المواد المحضرة حيث تأكيد وجود مراحل بلورية مختلفة بعد النتائج، بعد اتمام إجراء التوصيف الفيزيائي-الكيميائي لتقييم الخصائص الهيكلية والبصرية والحرارية لهذه العينات. أكدت نتائج حيود الأشعة السينية وجود (DRX) المراحل المؤكسدة MgO و ZnO و Co₃O₄ وكذلك المرحلة الثنائية-Mg-Zn. وحددت كل من أطيف رامان و FTIR الأنماط الاهتزازية ووفرت معلومات حول المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية الموجودة في العينات. كشف المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) عن مورفولوجيا ثمانية الأوجه للجسيمات النانوية بأحجام متوسطة مختلفة. وأبرز التحليل باستخدام اطيف التآلق الضوئي (PL) انتشار الحرارة سلوكا حراريا مميزا مع انبعاثات خضراء وزرقاء وفوق بنفسجية، مع كون الانبعاثات الخضراء هي الأكثر شيوعاً للمواد (DSC). أخيراً، تم استخدام قياسات السعة الحرارية والانتشارية الحرارية لدراسة الخصائص الحرارية للعينات. كان الهدف الثاني من هذه الأطروحة هو تقييم كفاءة تخزين الهيدروجين في المواد المحضرة. كشفت النتائج أن العينة المدروسة أظهرت كفاءة تخزين معقولة للهيدروجين، وخاصة المادة المحضرة التي تحتوي على نسبة مئوية موليّة عالية من الكوبالت (العينة 3)، بسعة تخزين تبلغ 0.55 WT%. تؤكد نتائج الدراسة أن هذه المواد يمكن استخدامها كمرشحين محتملين لتخزين الهيدروجين الصلب.

الكلمات المفتاحية: التخزين الصلب للهيدروجين، مركب بين فلزي، الكيمياء الصوتية، الامتزاز، الانتزاز

Synthesis and characterization of nanostructured intermetallic compounds for the storage and conversion of hydrogen

Abstract

Hydrogen storage in a simple and efficient manner, within an acceptable volume and weight for existing applications, remains a significant challenge. Several scientific and technological barriers hinder the development of a viable solution. One promising approach involves the development of new porous materials based on metals or alloys. These materials could leverage the mechanisms of hydrogen adsorption and absorption to achieve higher storage capacities. The primary goal of our study is to synthesize and characterize new nanostructured intermetallic compounds based on Mg, Zn, and Co using a sonochemical method, varying the molar fractions of Mg and Co to evaluate their impact on the resulting materials. Physicochemical characterization was carried out to assess the structural, optical, and thermal properties of these samples. X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of oxidized phases MgO, ZnO, Co₃O₄, and the binary phase Mg-Zn. Raman and FTIR spectroscopy identified vibrational modes and provided information on the functional groups and chemical bonds present in the samples. Scanning electron microscopy (SEM) revealed an octahedral morphology of the nanoparticles with varying average sizes. Photoluminescence (PL) spectroscopy analysis highlighted green, blue, and ultraviolet emissions, with green emissions being the most prominent. Finally, measurements of thermal capacity and thermal diffusivity were used to study the thermal properties of the samples. The secondary objective of this thesis was to evaluate the hydrogen storage efficiency of the prepared materials. The obtained results show that the studied sample exhibits reasonable hydrogen storage efficiency, particularly the material prepared with a high molar fraction of cobalt (sample 3), with a storage capacity of 0.55 wt%. The study's findings confirm that these materials have potential as candidates for solid hydrogen storage.

Keywords: Solid hydrogen storage, Intermetallic compound, Sonochemistry, Adsorption, Desorption



Safia HARRAT

Synthèse et caractérisation de composés intermétalliques nanostructurés pour le stockage et la conversion de l'hydrogène

Thèse

**En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat de troisième cycle**

Résumé

Le stockage d'hydrogène d'une manière simple et efficace dans un volume et un poids acceptable pour des applications embarquées reste un défi majeur. Plusieurs verrous scientifiques et technologiques entravent le développement d'une solution viable. L'une des approches prometteuses consiste à développer des nouveaux matériaux poreux à base de métaux ou d'alliages. Ces matériaux pourraient exploiter les mécanismes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène pour obtenir des capacités de stockage plus élevées. Le but principal de notre étude est de synthétiser et de caractériser des nouveaux composés intermétalliques nanostructurés à base de Mg, Zn et Co par voie sonochimique, en variant les fractions molaires de Mg et de Co afin d'évaluer leur impact sur les matériaux obtenus. La caractérisation physicochimique a été effectuée afin d'évaluer les propriétés structurales, optiques et thermiques de ces échantillons. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la présence des phases oxydées MgO, ZnO, Co₃O₄ et la phase binaire Mg-Zn. La spectroscopie Raman et FTIR ont identifié les modes vibrationnels et fourni des informations sur les groupes fonctionnels et les bandes chimiques présents dans les échantillons. Le microscope électronique à balayage (MEB) a révélé une morphologie octaédrique des nanoparticules avec différentes tailles moyennes. L'analyse par spectroscopie photoluminescence (PL) a mis en évidence des émissions vertes, bleues et ultraviolettes, les émissions vertes étant les plus fréquentes. Enfin, les mesures de capacité thermique et de diffusivité thermique ont été utilisées pour étudier les propriétés thermiques des échantillons. Le second objectif de cette thèse était d'évaluer l'efficacité de stockage de l'hydrogène dans les matériaux préparés. Les résultats obtenus révèlent que l'échantillon étudié présente une efficacité de stockage d'hydrogène raisonnable, notamment le matériau préparé contenant une fraction molaire élevée de cobalt (échantillons 3), avec une capacité de stockage de 0,55 wt %. Les résultats de l'étude confirment que ces matériaux peuvent être utilisés comme candidats potentiels pour le stockage solide d'hydrogène.

Mots clés : Stockage solide d'hydrogène, Composé intermétallique, Sonochimie, Adsorption, Désorption.

Directeur de thèse : Mounir SAHLI – **Université :** Frères Mentouri - Constantine 1

Année Universitaire : 2023-2024