

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences
en Physique

Spécialité : Physique Energétique

THEME

**Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites
à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène.**

Par

Mounir SAHLI

Soutenu le : .../.../2015

Devant le jury :

Président :	S.HAMAMDA	Prof. Univ des freres Mentouri de Constantine
Rapporteur :	N.BELLEL	Prof. Univ des freres Mentouri de Constantine
Co-Rapporteur :	K.CHETEHOUNA	MC-HDR. INSA Centre Val de Loire (France)
Examineurs :	T.BOUFENDI	Prof. Univ des freres Mentouri de Constantine
	N.GASCOIN	Prof. INSA Centre Val de Loire (France)
	S.BOUDEBOUS	Prof. Université de Constantine 3

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes parents qui irriguent mon grand amour et mon
respect ;*

*Ma femme, qui m'a beaucoup aidé à devenir ce que je suis
et pour sa présence à mes côtés ;*

Mes enfants Mohamed Ikbal, Maram Insaf et Chiraz ;

Mes frères et sœurs ;

*La mémoire de mon parent Mabrouk (Yazid) victime de
terrorisme ;*

*Mes professeurs, qui m'ont aidé à améliorer mes
connaissances en me donnant informations et conseils ;*

Mes amis et tous ceux qui me sont chers.

Remerciement

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué dans sa partie de préparation des échantillons au sein du Laboratoire de « Physique Energétique » de l'Université des Frères Mentouri Constantine alors que la partie de caractérisation physico-chimique a été effectuée au laboratoire PRISME (UPRES EA 4229) de l'Université d'Orléans et de l'INSA Centre Val de Loire sur le Campus de Bourges (France).

A travers ces quelques lignes, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur BELLEL Nadir, professeur au département de Physique de la Faculté des sciences exactes de l'université des Frères Mentouri Constantine et mon directeur de thèse, pour sa disponibilité, pour les conseils, pour les orientations et l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail et aussi pour ses qualités scientifiques et humaines, sa patience, ces compétences.

J'exprime ma gratitude à Monsieur CHETEHOUNA Khaled, Maître de conférences - HDR à l'INSA Centre Val de Loire, Campus de Bourges, Directeur du département "Maîtrise des Risques Industriels", le codirecteur de ce travail pour ses précieux conseils, pour sa disponibilité et pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats. Il a toujours pris le temps de m'écouter et de donner son avis à travers le Skype et le Viber.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Hamamda Smail, professeur au département de Physique de la faculté des sciences exactes de l'université des Frères Mentouri Constantine pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Nicolas GASCOIN, professeur des universités à INSA Centre Val de Loire, Campus de Bourges (France), qui a accepté de se déplacer pour participer à mon jury, malgré ses nombreuses obligations.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs Boufendi Toufik, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine, Boudebous Saadoun Professeur à l'université Constantine 3, qui ont accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements spéciales sont adressés à Monsieur François FAUBERT, Maître de Conférences en Physique, Université d'Orléans - Chef du Département Mesures Physiques de

l'IUT de Bourges (France) de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour tous les moyens mis à ma disposition pour mener à bien ce travail.

Table des matières

Table des matières	1
Liste des figures	6
Liste des tableaux	10
Liste des abréviations et notations	12
Introduction générale	17
<u>Chapitre 1 : Généralités et état de l'art sur le stockage d'hydrogène</u>	
I. Introduction :	23
II. Stockage d'hydrogène à l'état gazeux :	24
III. Stockage d'hydrogène Sous forme liquide :	28
IV. Stockage sous forme solide :	30
A. Les différents systèmes solides pour le stockage de l'hydrogène :	30
1. Les matériaux à haute surface spécifique :.....	30
2. Les hydrures chimiques :.....	36
3. Stockage sous forme d'hydrures métalliques :.....	38
B. Les composites à base de magnésium :	39
<u>Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'élaboration de matériaux et Dispositif développé</u>	
I. Introduction	42
II. Les différentes techniques d'élaboration de matériaux	43
A. Techniques physique	43
1. Evaporation thermique.....	43
2. Ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition).....	44
3. Pulvérisation cathodique (PVD).....	45
B. Techniques mécaniques	49
C. Techniques chimiques	51
1. Les réactions en phase vapeur (CVD).....	51
2. Réaction en milieu liquide/solide.....	52
III. L'électrodéposition	54

A. Principe	54
B. Mécanismes d'électrodéposition	56
1. Le transfert de masse.....	56
2. Le transfert de charge.....	56
3. Formation de dépôt.....	57
C. Loi de TAFEL	58
D. Electrodeposition de terres rares	59
E. Electrodeposition de métaux alcalins et alcalino-terreux :	59
F. Description de l'appareil	60
G. Préparation des échantillons	60
H. Etudes paramétriques envisagées	61
I. Conclusion	61
<u>Chapitre 3 : Techniques expérimentales de caractérisation de matériaux</u>	
I. Introduction	63
II. Microscopie électronique à balayage (MEB)	63
A. Principe	63
B. Appareillage	65
III. Diffraction des rayons X (DRX)	66
A. Principe	66
B. Appareillage	68
IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	69
A. Principe	69
B. Appareillage	71
<u>Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et discussion</u>	
I. Effet de la tension	73
A. But de l'étude	73
B. Conditions opératoires	73

C. Résultats et discussion	73
1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
2. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS).....	76
3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	77
4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	78
II. Effet de la concentration	79
A. But de l'étude	79
B. Conditions opératoires	79
C. Résultats et discussion	79
1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
2. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS).....	80
3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	81
4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	83
III. Effet de la nature de la cathode	85
A. But de l'étude	85
B. Conditions opératoires	85
C. Résultats et discussion	85
1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
2. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS).....	87
3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	88
4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	89
IV. Conclusion	89
<u>Chapitre 5 : Mise au point d'un réacteur</u>	
I. Introduction	91
II. Les méthodes conventionnelles de mesure	91
A. La méthode volumétrique	91
B. La méthode gravimétrique	93

C. La méthode chromatographique.....	93
III. Dispositifs dédiés à l'étude de stockage de H₂.....	95
A. Montage d'un réacteur.....	95
1. Processus d'absorption de l'hydrogène.....	95
2. Propriétés d'Ab/Désorption d'hydrogène.....	97
3. Paramètres à prendre en considération lors de l'Absorption de l'hydrogène.....	97
IV. Conclusion.....	98
Conclusion générale.....	100
Références Bibliographiques.....	102

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Energie requise pour la compression par rapport à la quantité d'énergie stockée (10% du PCI).....	25
Figure 2 : Illustrations du 4 ^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie..	25
Figure 3 : Illustrations du 4 ^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie..	25
Figure 4 : Illustrations du 4 ^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie..	26
Figure 5 : Illustrations du 4 ^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie..	26
Figure 6 : Analyse comparée de l'indice de performance de différents types de réservoirs.....	26
Figure 7 : Véhicule « HydroGen3 Compressed 700 » développé par General Motors équipé d'un système de stockage d'hydrogène comprimé.....	27
Figure 8 : Photos de microsphères de verre pour le stockage d'hydrogène à l'état gazeux.....	27
Figure 9 : Diagramme de phase de l'hydrogène.....	28
Figure 10 : Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide développé par Magna Steyr.....	29
Figure 11 : Véhicule développé par BMW (« Hydrogen 7 series ») équipé d'un système de stockage d'hydrogène liquide.....	29
Figure 12 : Classification des éléments de stockage solide d'hydrogène.....	30
Figure 13 : Représentations du diamant.Source spécifiée non valide.....	31
Figure 14 : Représentation du graphite.Source spécifiée non valide.....	32
Figure 15 : Représentation d'un fullerène C ₆₀ .Source spécifiée non valide.....	32
Figure 16 : Représentation d'un fullerène C ₇₀ . Source spécifiée non valide.....	33
Figure 17 : Représentation d'un fullerène C ₈₀	33
Figure 18 : Nanotube de carbone monocouche SWCNT.....	33
Figure 19 : Nanotube de carbone multicouches MWCNT.....	34
Figure 20 : Exemple de la structure d'une zéolithe.....	35
Figure 21 : Schéma de la structure d'une zéolithe (MIL-101).....	35
Figure 22 : Evaporation thermique par effet joule.....	43
Figure 23 : Evaporation thermique par arc électrique.....	44
Figure 24 : Représentation schématique du procédé de dépôt par ablation laser.....	45
Figure 25 : Système de pulvérisation cathodique diode.....	46
Figure 26 : Système de pulvérisation cathodique Triode.....	47

Figure 27: Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron..	49
Figure 28: Schéma du principe de broyage des poudres ; (a) : Fracture ; (b): Soudage; (c) : La poudre agglomérée.....	50
Figure 29: Le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits.....	53
Figure 30: La distribution des charges et la variation du potentiel à l'intérieur de la double couche électrique.....	57
Figure 31: Schémas des trois modes de croissance : (a) Croissance 2D (mécanisme Frank Van der Merwe, (b) Croissance 3D (mécanisme Volmer Weber) et (c) Croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme Stranski Krastanov).....	58
Figure 32: Illustrations de l'installation expérimentale d'électrodéposition :	60
Figure 33: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.....	65
Figure 34: Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.....	66
Figure 35: Principe de la loi de BraggSource spécifiée non valide.....	67
Figure 36 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.....	68
Figure 37: Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.....	69
Figure 38: Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.....	70
Figure 39: Photographie de l'appareil FTIR.....	71
Figure 40: Images MEB des poudres déposées en fonction de la tension.....	74
Figure 41: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons pour différentes tensions.....	77
Figure 42: Spectres obtenus par FTIR des poudres préparées pour différentes tensions	78
Figure 43: Images MEB des poudres déposées en fonction de la concentration et la tension.....	80
Figure 44: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons pour différentes tensions en fonction de la concentration massique de La.....	82
Figure 45: Spectres obtenus par FTIR des poudres préparées pour différentes concentrations et tensions.....	84
Figure 46: Images MEB des poudres déposées en fonction de la nature de la cathode	86
Figure 47: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons pour différentes cathodes.....	88

Figure 48: Spectres obtenus par FTIR des poudres préparées pour différentes cathodes	89
Figure 49: Représentation schématique de l'appareil volumétrique.....	92
Figure 50: Dispositif PCT-Pro (a) Photographie et (b) Schéma.....	94
Figure 51: Isothermes pression- composition pour un système idéal et droite de Van't Hoff correspondante.....	96

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1: Quelques propriétés physico-chimiques de l'hydrogène.....	23
Tableau 2: Comparaison entre l'hydrogène gazeux à l'état libre et comprimé.....	24
Tableau 3: Caractéristiques et propriétés de quelques matériaux poreux de stockage d'hydrogène.	36
Tableau 4: Propriétés physiques de quelques borohydrures.....	37
Tableau 5: Classification de quelques procédés en fonction de la voie de synthèse...	42
Tableau 6: Potentiels normaux des couples RE^{III}/RE^0	59
Tableau 7: Potentiels normaux des couples M^I/M^0 et M^{II}/M^0	59
Tableau 8: Les compositions élémentaires en pourcentages de poids en fonction de la tension.	76
Tableau 9: Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques en fonction de la concentration de La et la tension.....	81
Tableau 10: Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques en fonction de la nature de la cathode	87

Liste des abréviations et notations

Liste des abréviations et notations

A_{red} : Activité de l'espèce réductrice

at.% : Pourcentage atomique

A_{ox} : Activité de l'espèce oxydante

C : carbone

°C : Degré Celsius

C_p : Chaleur spécifique

C_v : Chaleur spécifique

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

DC : Courant continu (Direct Current)

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire de famille {hkl} d'un cristallin (en nm)

DRX : Diffraction des rayons X

DWNT: double-walled carbon nanotube

ETR: Rare earth (Terres rares)

IR-MOF: iso-reticular metal-organic frameworks

LTCVD: Low Temperature Chemical Vapor Deposition

LAZER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

MOCVD : Dépôt chimique organométallique en phase vapeur

MWCNT : nanotube de carbone multicouches (Multi Wall Carbon Nano Tube)

MOF: metal-organic frameworks

Mn^+ : cation métallique

MIL : Material Institute Lavoisier

NTC : nanotube de carbone

P : Pression

PACVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

PCS : Pouvoir calorifique supérieur

PCP : Porous Coordination Polymers

PDF : Powder Diffraction File

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

PEPVD : Dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma

PLD: Ablation laser (Pulsed Laser Deposition)

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

RF: Radio Fréquence (Radio Frequency)

Sol-gel : Solution-gélification

SWCNT : nanotube de carbone monocouche (Single Wall Carbon Nano Tube)

SWNT: (Single-walled carbon nanotube)

ZMOF: zeolitic metal-organic frameworks

JCPDS: Joint Committee for Powder Diffraction Standards

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

SEM : Scanning Electron Microscopy

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

PCT : Pression-Composition-Température

T: Température

TNT : Trinitrotoluène

Z : Numéros atomiques

HTCVD: High Temperature Chemical Vapor Deposition

E : Le potentiel appliqué

E_0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode

E_0^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard

F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

M : Masse molaire

N : Constante d'Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹)

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans le processus électrochimique

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

RF : Rendement de courant

It : Quantité d'électricité traversant la cellule (C)

ρ : Masse volumique

e_0 : Charge de l'électron (1,6 .10⁻¹⁹ C)

$\vec{\nabla} C_i$: Gradient de concentration

J_i^d : La densité de flux

ΔE : La surtension ($E - E_0$)

α : Coefficient de transfert de charge

F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

I_0 : La densité de courant d'échange

I : La densité de courant effective

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X en DRX

K_α : Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K

hkl : Indices de Miller

θ_{hkl} : Angle auquel apparaît le pic dans un spectre de diffraction X (en °)

n : L'ordre de diffraction.

eV: Electron-volt

V : Volts

wt.% : pourcentage massique

Introduction générale

Introduction générale :

Le secteur énergétique est l'un des domaines les plus importants de nos jours. La production énergétique mondiale actuelle est principalement issue des méthodes de génération conventionnelles qui utilisent les combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz et le charbon. Or, ces ressources sont limitées et approchent de l'épuisement à cause de la demande continue due à la croissance démographique mondiale et à l'émergence économique des pays en voie de développement. La flambée des prix des combustibles fossiles que connaît le monde actuel en est un résultat concret. Néanmoins, les énergies renouvelables telles que les énergies solaires, éoliennes, et maritimes sont pénalisées par leur intermittence et fournissent une densité d'énergie moins intéressante que celle des énergies fossiles.

C'est pour cette raison que le stockage d'énergie est très important pour assurer une fourniture énergétique optimale et régulière. Malheureusement l'électricité qui est le vecteur énergétique le plus attractif de nos jours, souffre de l'insuffisance des performances actuelles des moyens de stockage. La situation est d'autant plus inquiétante du point de vue environnemental. En effet, lors de ces dernières années, les changements climatiques liés au réchauffement de la planète sont de plus en plus notables. La cause en est l'accroissement de l'émission des gaz à effet de serre tels que le CO₂. Pour surmonter cette problématique, le développement de nouveaux matériaux avancés pour le stockage des énergies alternatives s'est avéré primordial.

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre et sa combustion dans l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus importante que les sources énergétiques conventionnelles [1]. Par ailleurs, l'absence de carbone permet d'éviter toute émission de CO₂ ce qui fait de l'hydrogène un vecteur d'énergie propre, renouvelable et hautement énergétique [2]. L'hydrogène a toutefois deux sérieux inconvénients qui doivent être résolus : la production en masse et le stockage.

Malgré l'abondance de l'élément sur Terre, l'hydrogène à l'état pur est rare. La production d'hydrogène est donc nécessaire et se fait actuellement de façon majoritaire par vaporeformage d'hydrocarbures. Cette méthode reste un facteur important de pollution, en raison des rejets massifs de CO₂ engendrés. De nombreuses études en cours portent sur des méthodes de production plus propres et moins coûteuses, parmi lesquelles on peut citer le reformage des bioalcools et de la biomasse ou la production

biologique (par des algues et bactéries), la production à partir de l'eau par électrolyse, par réduction chimique, ou encore par la chaleur (thermolyse).

Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène est lié au fait qu'il soit le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique ($89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$ à 273 K). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide [3-4]. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est aujourd'hui stocké sous des pressions de 200 à 700 bars. Il peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à de grands réservoirs de 10 000 L. Les réservoirs doivent être conçus avec un métal résistant à la corrosion et aux sollicitations mécaniques. Cette technique présente des inconvénients comme : (i) la faible densité volumétrique, (ii) la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées. Enfin la technologie de tous les auxiliaires (les vannes, les capteurs, les détendeurs,...) doit être adaptée à ces hautes pressions. Notons toutefois que c'est ce mode de stockage qui est utilisé actuellement pour la plupart des démonstrations grand public.

Pour le deuxième mode de stockage, l'hydrogène est refroidi à -253 °C et devient liquide ce qui lui confère une plus grande densité énergétique. Toutefois, ce mode de stockage requiert une grande quantité d'énergie pour le refroidissement (25% de l'énergie de combustion de l'hydrogène). D'importants développements technologiques ont été réalisés pour maîtriser le stockage de l'hydrogène à une température aussi basse. En effet, pour éviter les pertes thermiques par convection, le réservoir a une double paroi, avec entre les deux parois un espace contenant des super isolants ou de l'air liquide (l'un des meilleurs pouvoirs isolants). Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20 K et une pression de 1 bar est de $71,1 \text{ kg/m}^3$ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression.

Ces deux méthodes (sous pression et liquide) présentent d'importants problèmes de sécurité, liés d'une part au stockage sous pression, et d'autre part au haut potentiel explosif de l'hydrogène dans l'air (autour de 4% en volume).

Un troisième mode de stockage est le stockage solide dans les hydrures métalliques. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. Les hydrures métalliques ont une densité énergétique proche de celle de l'essence. Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux (V, Pd, Mg ...) ou de composés intermétalliques qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques et créer des liaisons chimiques. L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur. Comme toutes les méthodes, elle présente aussi quelques inconvénients : la densité énergétique est encore limitée (140 kg/m^3), la cinétique de remplissage est lente à basse température, le coût est élevé pour certains métaux (V, Zr, terres rares).

Depuis une dizaine d'années, le magnésium suscite un regain d'intérêt certain. Il représente un bon candidat potentiel pour le stockage de l'hydrogène, comme le démontrent les nombreuses études et publications parues sur ce sujet. Le magnésium présente en effet des avantages importants. Le fait d'être un élément léger ($Z=12$; $M=24,31$; $\rho=1,71 \text{ g.cm}^{-3}$) lui permet d'avoir une bonne capacité massique 7,6%. De surcroît, il est abondant dans la nature (huitième élément dans la croûte terrestre) et de ce fait peu coûteux. Le magnésium est très malléable, ductile, mais peu tenace. Il possède la plus faible densité, un grand rapport rigidité/densité comme il est naturellement respectueux de l'environnement [5-9]. L'utilisation du magnésium s'est également retrouvée limitée du fait de sa très forte réactivité chimique et son potentiel électrochimique négatif de $-2,34 \text{ V}$ [10].

Compte tenu de ses piètres propriétés mécaniques et de sa faible tenue à la corrosion, le magnésium ne peut pas être utilisé à l'état pur en tant que matériau de structure. D'où la nécessité de l'allier à d'autres éléments afin d'optimiser ces deux caractéristiques fondamentales. Les alliages de magnésium possèdent une excellente coulabilité due à leur haute fluidité à l'état liquide et leur usinabilité est excellente.

Cependant, ils peuvent présenter une forte microporosité et une taille de grain élevée, facteurs néfastes pour les propriétés mécaniques. De plus, leur soudage avec d'autres éléments métalliques est très difficile.

Les terres rares (ETR) sont, contrairement à ce que suggère leur appellation, assez répandus. On les appelle des terres « rares » parce qu'elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables. Les ETR se retrouvent dans la plupart des applications courantes en raison de leurs propriétés chimiques et physiques uniques. Ils sont une composante importante de nombreux matériaux de pointe, surtout dans les secteurs de la haute technologie et de l'énergie verte, où une performance robuste, une durabilité et de faibles émissions de CO₂ sont si importantes. En effet, la présence de terres rares permet d'améliorer la passivation du magnésium comme ils permettent d'obtenir des alliages avec des propriétés mécaniques intéressantes ainsi qu'une tenue à la corrosion acceptable [11-14]. Le lanthane, comme il a la propriété de former des liaisons réversibles avec les atomes d'hydrogènes conduisant à la formation d'hydruure métallique [15], est élu d'être le métal à allier au magnésium pour notre étude.

Cette thèse porte sur l'élaboration des matériaux composites à base du magnésium (Mg) et du lanthane (La) destinés au stockage solide d'hydrogène. Les poudres composites ont été élaborées par un procédé d'électrodéposition au sein du Laboratoire de « Physique Energétique » de l'Université des Frères Mentouri Constantine alors que la caractérisation physico-chimique a été effectuée au laboratoire PRISME (UPRES EA 4229) de l'Université d'Orléans et de l'INSA Centre Val de Loire sur le Campus de Bourges (France). Les influences de deux paramètres tels que le voltage et les proportions de Mg et La ont été examinées soigneusement lors de cette thèse de doctorat.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Un premier chapitre décrit les différentes formes de stockage d'hydrogène suivi d'une étude comparative. Le deuxième chapitre décrit les modes d'élaboration de matériaux et présente le dispositif expérimental utilisé comme il donne un aperçu sur les études paramétriques envisagées. Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales de caractérisation. Les résultats expérimentaux sont exposés dans le quatrième s chapitre qui a pour objectif la caractérisation de matériaux. Ainsi, le cinquième chapitre porte sur la mise au point

d'un réacteur qui permet d'étudier le stockage d'hydrogène solide. Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art sur le stockage d'hydrogène

I. Introduction :

L'hydrogène, dans son état gazeux, est inflammable, très explosif et avec une densité extrêmement faible. Il possède un domaine d'inflammabilité dans l'air de 4% à 75% (de 4% à 85% dans l'oxygène gazeux et de 4.1% à 89 % dans le chlore gazeux) [16], une énergie minimale d'inflammation est de 0.02 mJ (13 fois inférieure à celle du Propane). Par contre, sa température d'auto inflammation est de 585°C, la vitesse de combustion dans l'air à la pression atmosphérique et la température ambiante est entre 2.65 et 3.25 m/s. [17]

Le tableau suivant présente quelques propriétés physico-chimiques de l'hydrogène :

Propriété	Valeur numérique
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	10 800 kJ/Nm ³ 119 930 kJ/kg (gaz naturel 50 020 kJ/kg) 3.00 kWh/Nm ³ 33.33 kWh/kg
PCS (Pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12 770 kJ/Nm ³ 141 860 kJ/kg 3.55 kWh/Nm ³ 39.41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3K	1.34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273K	0.08988 kg/Nm ³ (gaz naturel 0.6512 kg/Nm ³)
Densité liquide à 20.3K	70.79 kg/m ³
Chaleur spécifique (Cp)	14 266 J/kg.K (293K)
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/kg.K
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/(m.K)
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g 3.92kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079
Constante du gaz	4 124.5 J/kg.K
Température de solidification	14.01K
Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)	20.268K
Température critique	33.30K
Température d'auto inflammation dans l'air	858K (gaz naturel 813K)
Température de flamme dans l'air à 300K	2 318K (gaz naturel 2 148K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75 (gaz naturel 5.3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6.3-13.5)

Energie minimale d'inflammation (μJ)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (kg de TNT/m ³ de gaz)	2.02 (gaz naturel 7.03)
Surpression de détonation (mélange stœchiométrique)	14.7 bars (gaz naturel 16.8 bars)
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm ² /s (gaz naturel 0.16)
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 km/s (gaz naturel 1.8 km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29.53% (gaz naturel 9.48%)

Tableau 1 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'hydrogène. [18]

Donc ces limitations dans son utilisation viennent de la difficulté de le transporter et de le **stocker** avec une densité énergétique dans des conditions économiques acceptables et de sécurité satisfaisante.

Il existe plusieurs technologies de stockage de l'hydrogène :

II. Stockage d'hydrogène à l'état gazeux :

Actuellement le stockage d'hydrogène à l'état gazeux sous forme comprimée est le plus utilisé. Il peut être stocké sous deux formes différentes :

Soit à basse et moyenne pression de l'ordre de 200 bars pour des applications nomades comme étalon utilisé pour le calibrage de certains appareils, ou à haute et à très haute pressions de 350 à 700 bars qui consiste à utiliser des microsphères en verre ou des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à de grands réservoirs de 10 000 L.

Le tableau suivant présente une comparaison entre l'hydrogène gazeux à l'état libre et comprimé.

	P (bar)	T (K)	Cm (%)	Cv (g/dm³)
Gaz libre	1,013	293	-	0,084
Gaz comprimé Moyenne pression	220	298	1,5	15
Gaz comprimé Haute pression	350 700	298 298	4 ~ 5 5 ~ 6	24 40

Tableau 2: Comparaison entre l'hydrogène gazeux à l'état libre et comprimé. [19]

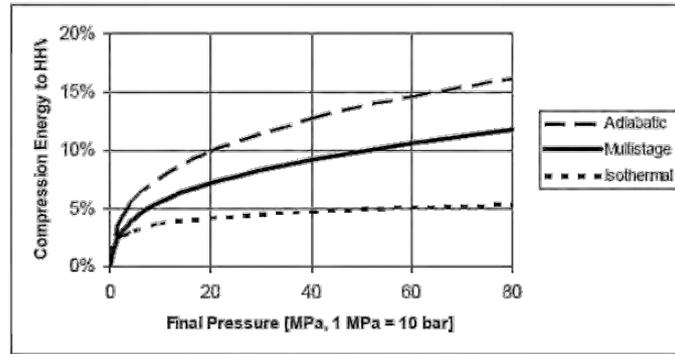


Figure 1 : Energie requise pour la compression par rapport à la quantité d'énergie stockée (10% du PCI). [19]

Cette technique présente des inconvénients tels que :

- Un coût global élevé ;
- Une faible densité volumétrique ;
- Une perte en énergie de l'ordre de 10% ;
- Un problème de sécurité.

Pour stocker l'hydrogène dans des réservoirs, il existe quatre types : [20-21]

1^{er} type : réservoir métallique sous forme cylindrique ;



Figure 2 : Illustrations du 4^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie

2^{ème} type : réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine ;

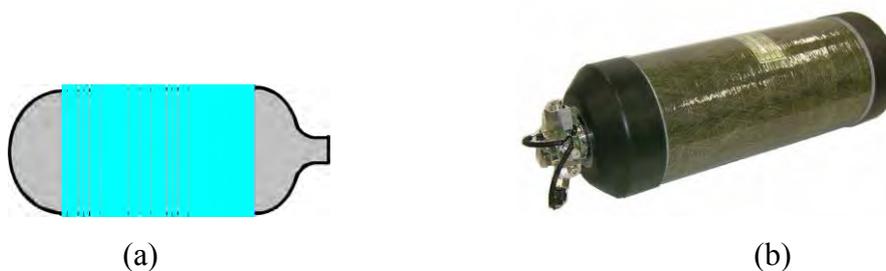


Figure 3 : Illustrations du 4^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie

3^{ème} type : réservoir formé d'une enveloppe métallique pour renfermer l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique ;



Figure 4 : Illustrations du 3^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie

4^{ème} type : réservoir formé d'une enveloppe non métallique pour renfermer l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.



Figure 5 : Illustrations du 4^{ème} type des réservoirs : (a) schéma et (b) photographie

Cette figure représente une comparaison de l'indice de performance de différents types de réservoirs.

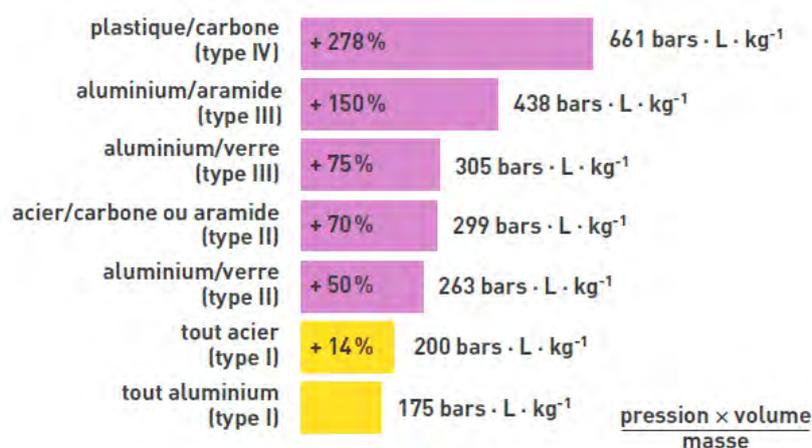


Figure 6 : Analyse comparée de l'indice de performance de différents types de réservoirs. [22]



Figure 7 : Véhicule « HydroGen3 Compressed 700 » développé par General Motors équipé d'un système de stockage d'hydrogène comprimé. [23]

Mais pour stocker l'hydrogène dans des microsphères en verre, il faut remplir ces microsphères avec de l'hydrogène par infiltration à haute pression (350 à 700 bars) et à température élevée (environ 300°C). Ensuite, sont refroidies à la température ambiante et transférées dans le réservoir du véhicule qui est à basse pression. Enfin, ces microsphères sont chauffées à une température entre 200°C et 300°C pour une libération contrôlée de H₂ [24-25].

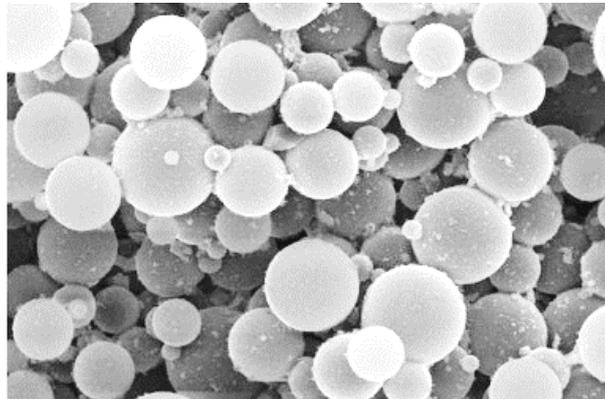


Figure 8 : Photos de microsphères de verre pour le stockage d'hydrogène à l'état gazeux. [26]

III. Stockage d'hydrogène Sous forme liquide :

En janvier 1884 Sigismond Wroblewski, de l'Université de Cracovie, réussit la première expérience sur liquéfaction de l'hydrogène. Il constate que le gaz refroidi dans un tube de verre capillaire au point d'ébullition de l'oxygène, et rapidement détendu de 100 à 1 atmosphère [27], et c'est l'écossais James Dewar après plusieurs essais infructueux réussit, le 12 mai 1898, à liquéfier l'hydrogène et récupérer 20 centimètres cubes de ce liquide en un bain statique stable. [28-29]

Dans des conditions de température compris entre 10 K et 30 K et de pression entre 0.01 et 10 MPa, L'hydrogène peut prendre la forme liquide comme il est montré dans le diagramme de phase de l'hydrogène présenté sur la Figure suivante.

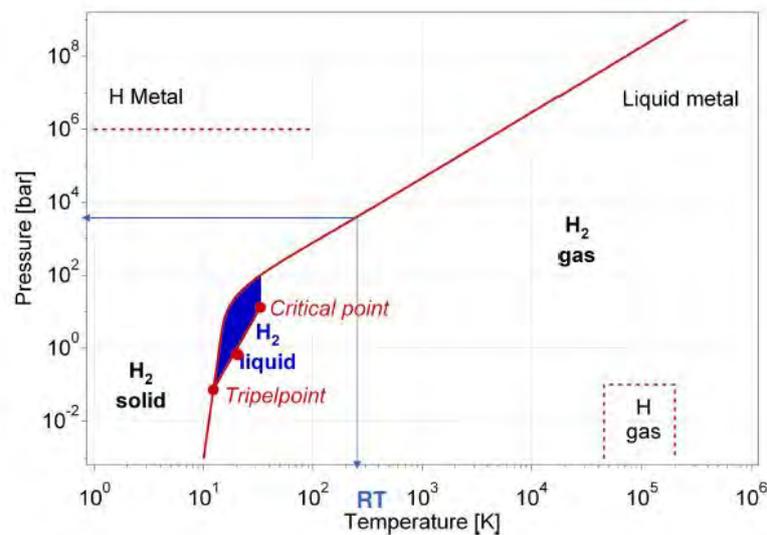


Figure 9 : Diagramme de phase de l'hydrogène. [30]

Les procédés les plus simples de liquéfaction s'appuient sur les cycles de Linde ou de Joule-Thompson. La liquéfaction par le cycle de Linde exige un refroidissement préalable au moyen d'azote liquide ou bien l'utilisation d'une turbine pour refroidir la vapeur à haute pression. Le cycle de Claude ainsi que celui de Haylandt sont aussi utilisés ; ils utilisent des échangeurs de chaleur supplémentaires et de turbines pour diminuer le travail de liquéfaction.

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide nécessite des réservoirs cryogéniques performants. Le réservoir a souvent deux parois séparées par un espace pour éviter les pertes thermiques par convection. Cet espace peut être sous vide ou composé de matériaux super-isolants ou enfin rempli d'air liquide. Ces réservoirs ont une forme généralement sphérique afin de minimiser le rapport surface sur volume et

réduire du même coup le transfert de chaleur et en acier mais des matériaux composites sont développés afin de l'alléger.

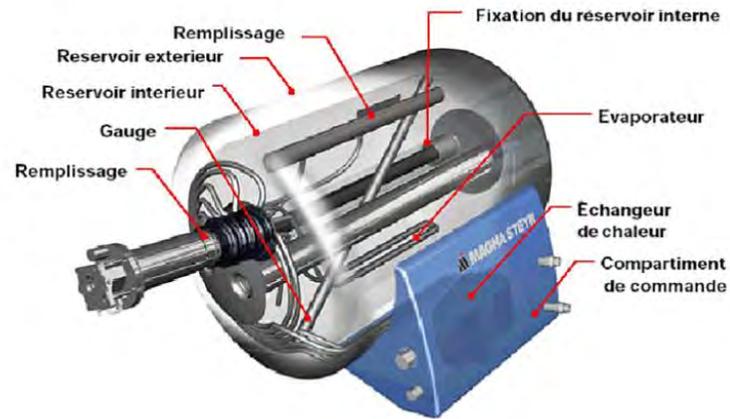


Figure 10 : Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide développé par Magna Steyr. [31]

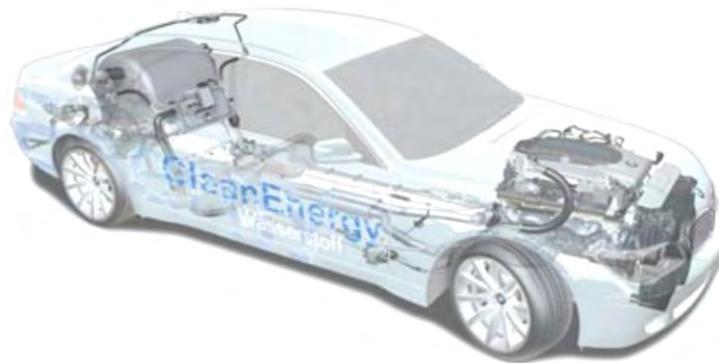


Figure 11 : Véhicule développé par BMW (« Hydrogen 7 series ») équipé d'un système de stockage d'hydrogène liquide. [32]

Cette technique est totalement maîtrisée, notamment pour des applications spatiales ou de stockage stationnaire (hôpitaux, station-service). Malgré la capacité volumique soit certes importante, mais cette technologie présente deux grands inconvénients. Le premier est que l'énergie de liquéfaction est très élevée (elle demande environ 30% de l'énergie de l'hydrogène utilisable). Le second est la conservation de l'hydrogène (la très faible température de refroidissement est -253 °C).

IV. Stockage sous forme solide :

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide, consiste à conserver l'hydrogène au sein d'un autre matériau via des fortes liaisons (chimisorption : l'hydrogène moléculaire s'absorbe par combinaison chimique réversible avec les atomes composants le matériau métallique) ou des faibles liaisons (physisorption : adsorption de l'hydrogène à la surface du solide sous l'effet de forces intermoléculaires) [33].

Le stockage d'hydrogène solide peut être classé sous plusieurs formes suivant l'organigramme présenté sur la figure suivante :

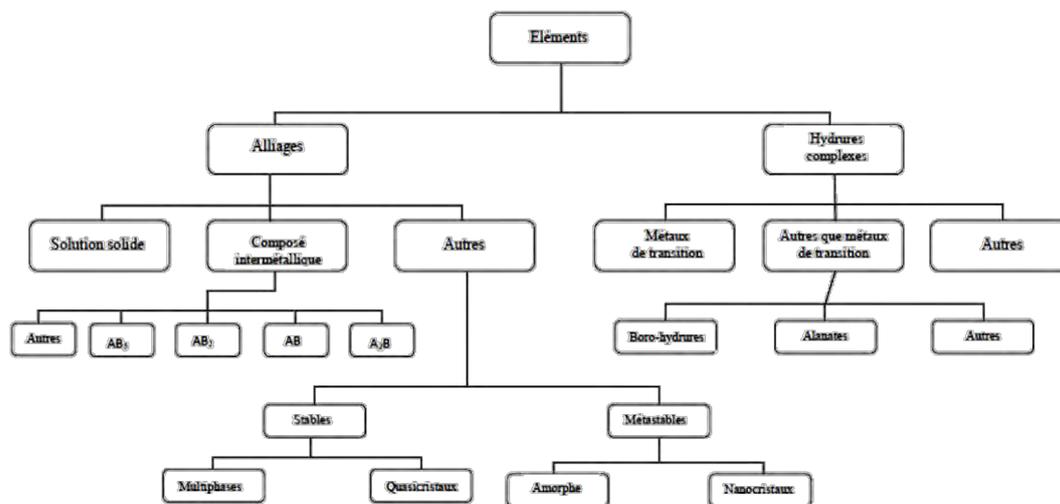


Figure 12: Classification des éléments de stockage solide d'hydrogène. [34]

A. Les différents systèmes solides pour le stockage de l'hydrogène :

1. Les matériaux à haute surface spécifique :

Où la quantité d'hydrogène stockée est proportionnelle à la surface spécifique du matériau. L'hydrogène est physisorbé sur des substrats poreux ou laminaires via des liaisons faibles de type Van der Waals. Parmi ces matériaux :

a) Les nanostructures de carbone :

Le carbone existe à l'état naturel sous trois formes multiples allotropiques. Les formes les plus connues sont le diamant, le graphite. En 1985 Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, ont découvert une nouvelle forme allotropique du carbone appelée les fullerènes ou buckminsterfullerènes [35], puis la découverte des nanotubes par Iijima [36].

La structure de la forme allotropique diamant est montrée sur la figure suivante. La distance de la liaison carbone-carbone C-C est de 1.514 Å. Le diamant peut se transformer en graphite mais la réaction est extrêmement lente en conditions standards. Il peut se trouver à l'état naturel, synthétisé ou fabriqué par CVD (Chemical Vapor Deposition). Le diamant possède également une autre forme cristalline métastable de structure hexagonale dénommée Ionsdaléite.

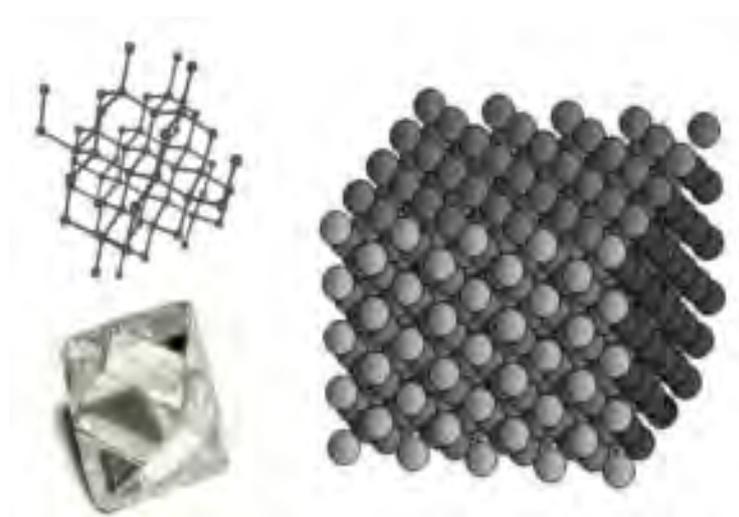


Figure 13: Représentations du diamant. [37]

La forme graphite se trouve sous la forme du solide noir de structure cristallographique hexagonale, comme il peut se trouver aussi sous la forme rhomboédrique avec un empilement ABCABC. Dans ce cas il est plus instable que la forme hexagonale. Dans les perspectives d'avenir, le graphite naturel possédant d'excellentes propriétés physiques et chimiques, sont coût relativement bas et surtout les nouveaux domaines d'applications d'avenir prometteurs (nanomatériaux, élément absorbant,...) font que le graphite sera encore de plus en plus utilisé et la demande sur le produit continuera d'être croissante.



Figure 14: Représentation du graphite. [38]

La troisième forme allotropique du carbone regroupe les structures de type fullerènes. Ces molécules ont été nommées fullerènes en hommage à l'architecte Buckminster Fuller, célèbre pour ses constructions géodésiques. Les fullerènes sont également appelés « Buckyballs » en raison de leur ressemblance avec un ballon de football. Le C_{60} est une molécule sphérique de rayon 3.55\AA (voir figure 15), il est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones et possède 30 doubles liaisons très réactives.

Le fullerène C_{70} est constitué de 12 pentagones et 25 hexagones et ne possède que 10 doubles liaisons réactives positionnées aux pôles de la molécule (voir figure 16). Le fullerène C_{80} est composé de 30 hexagones et 12 pentagones (voir figure 17).

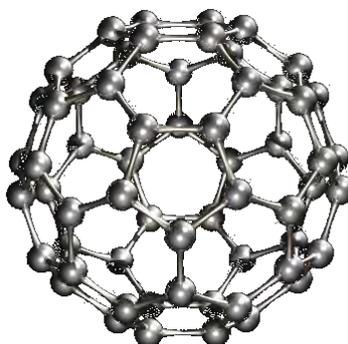


Figure 15: Représentation d'un fullerène C_{60} . [39]

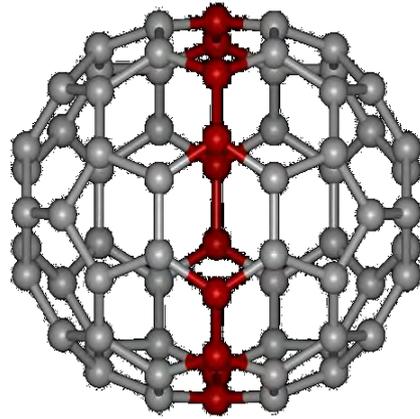


Figure 16: Représentation d'un fullerène C₇₀. [40]

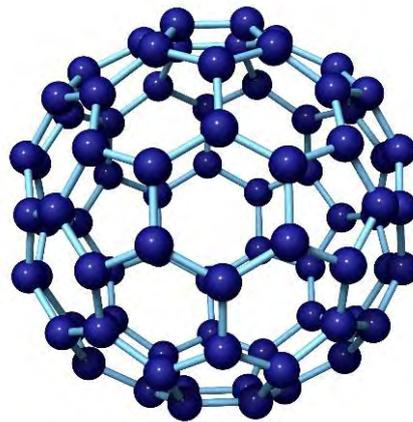


Figure 17 : Représentation d'un fullerène C₈₀. [41]

Si on continue dans l'opération de rajout de carbone, on obtient un fullerène allongé en forme de tube de dimension nanométrique qu'on appelle **nanotube de carbone monocouche SWCNT** (Single Wall Carbon Nano Tube) (figure 18). Lorsqu'il s'agit de plusieurs nanotubes imbriqués l'un dans l'autre, on parle de **nanotube de carbone multicouches MWCNT** (Multi Wall Carbon Nano Tube) (Figure 19).

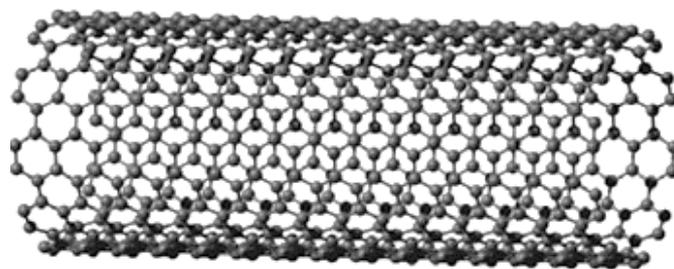


Figure 18: Nanotube de carbone monocouche SWCNT. [42]

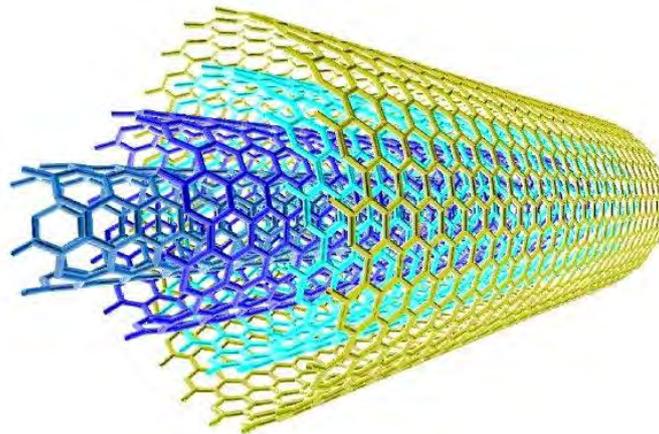


Figure 19: Nanotubes de carbone multicouches MWCNT. [43]

Plusieurs études de simulations effectuées sur la capacité de stockage de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone montrent que les nanotubes de carbone mono-paroi SWNT en corde large peuvent stocker l'hydrogène à une densité gravimétrique comprise entre 0.4 et 0.9 % massique [44-46] mais pour les SWNT isolés cette densité est comprise entre 1.3 et 1.8% massique [44] [47].

b) Les zéolithes :

Le nom de zéolithes (ou « pierre qui bout », du grec zein : "bouillir" et lithos : "pierre") à cette famille de minéraux étranges [48]. Ce sont des matériaux microporeux cristallins généralement des complexes aluminosilicates et des aluminophosphates (appelés zéotypes) avec des tailles de pores contrôlées varie entre 0.5 et 1.5 nm et avec surface spécifique moyenne de 910 m²/g. elles présentent des propriétés de physiosorption intéressantes pour le stockage des gaz avec une bonne stabilité chimique, un faible coût et une facilité de fonctionnalisation. Cependant, leur capacité de stockage en poids est faible.

Les zéolithes sont utilisées dans un domaine d'applications plus large : dans l'élimination de cations dans les eaux potables et usées, dans l'agriculture et l'aquaculture grâce à la propriété d'échange cationique ; comme des matériaux de stockage et restitution d'énergie ; des catalyseurs dans les réactions chimiques ainsi pour adsorption/désorption des liquides et des gaz.

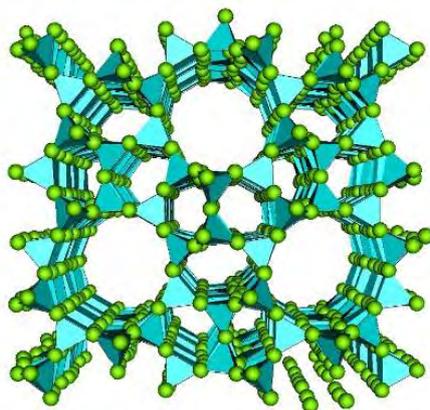


Figure 20: Exemple de la structure d'une zéolithe. [49]

c) Les structures organométalliques :

Ces matériaux comprennent les MOFs (metal-organic frameworks), les MILs (Materials Institute Lavoisier), les IR-MOFs (iso-reticular MOFs), les ZMOFs (zeolitic MOFs) et les PCPs (porous coordination polymers). Ce type de matériaux est caractérisé par une importante surface spécifique, une modulation des paramètres variée, une flexibilité, une robustesse et une faible densité. Qui le qualifie d'être un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène.

La figure 20 illustre une représentation de la cage poreuse MIL-101 qui a été inventé par le professeur Gérard Férey, physico-chimiste des solides et des matériaux, de l'université de Versailles- Saint-Quentin [50] .

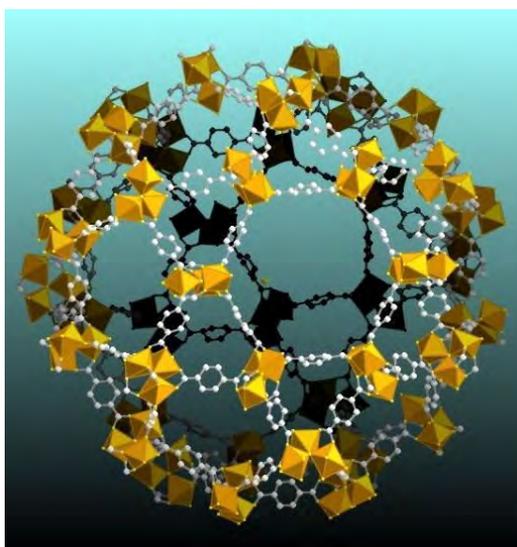


Figure 21: Schéma de la structure d'une zéolithe (MIL-101). [51]

Le tableau suivant présente quelques matériaux poreux de stockage d'hydrogène avec leurs caractéristiques (surface, porosité et capacité massique de stockage d'H₂).

Matériau	Surface (m ² /g)	Porosité (cm ³ /g)	Capacité d'H ₂	
			wt(%)	Kg/l
Carbone poreux	3150	1.95	6.9	-
NTC	1160	-	3.8	-
Zéolithe	670	-	2.2	0.031
MOF	2200	0.89	6.1	0.039
PIM	1050	0.40	2.7	-

Tableau 3: Caractéristiques et propriétés de quelques matériaux poreux de stockage d'hydrogène. [52-57]

2. Les hydrures chimiques :

Les hydrures chimiques sont des candidats potentiels pour le stockage d'hydrogène avec une capacité massique élevée (de l'ordre de 10%) [58-59], ils sont caractérisés par la formation des liaisons chimiques entre l'hydrogène et l'aluminium pour former les alanates ($[AlH_4]^-$), et l'azote pour former les amidures ($[NH_2]^-$) ou le bore pour former les borohydrures ($[BH_4]^-$).

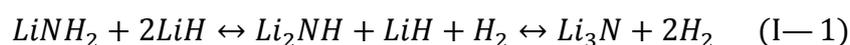
a) Les alanates :

Ils contiennent des liaisons ioniques entre un complexe anionique $[AlH_{(n+3)}]^{n-}$ et un cation métallique M^{n+} (alcalin : Li⁺, Na⁺, K⁺, ou alcalino-terreux : Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺). Comme ils peuvent être dopés par des certains métaux de transition (Ti, Fe, ...). Ces composés inorganiques sont capables d'adsorber et de désorber 5,6 % en masse d'hydrogène (exemple l'alanate de sodium (NaAlH₄)) [60-61]. Mais la haute température de désorption, la réhydrogénation qui demande des conditions de pression et de température élevées limitent l'utilisation de ces matériaux.

b) Les amidures :

La formation de liaisons covalentes azote -hydrogène par formation successivement d'imidures (groupement $\text{NH}^2\sim$), puis d'amidures (groupement $\text{NH}_2\sim$), permet en effet d'absorber de grandes quantités d'hydrogène.

A titre d'exemple l'amidure de lithium (LiNH_2) est connu depuis 1910, il est caractérisé par une capacité massique théorique de 12% [62]. Il réagit avec l'hydrure LiH pour former le nitrure de lithium, selon l'équation suivante : [63]



Mais il reste non avantageux comme étant un matériau de stockage de l'hydrogène à cause de problème de sécurité (en présence de l'eau devient un produit explosif) et non réversible.

c) Les borohydrures :

Le premier composé métal-borohydrure est $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ qui a été préparé en 1939 par Schlesinger et al suite à une réaction entre triméthyle d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$) et le diborane (B_2H_6) suivant l'équation suivante [64].



Exemple le borohydrure de lithium (LiBH_4) qui est un bon candidat pour le stockage d'hydrogène (avec capacité de 18% en masse). Mais, les conditions opératoires de synthèse sont sévères (650°C sous 150 bars d' H_2) et sa température de désorption est élevée (470°C)

Le tableau 4 présente quelques propriétés physiques des complexes borohydrures les plus connus.

	Molecular weight (g mol^{-1})	Melting point ($^\circ\text{C}$)	Start of decomposition ($^\circ\text{C}$)	Hydrogen content (wt.%)
LiBH_4	21.8	275	320	18.4
NaBH_4	37.8	505	450	10.6
KBH_4	53.9	585	584	7.4
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	38.6	—	—	20.7
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	53.9	—	320	14.8
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	69.8	—	360	11.5
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	71.4	-64	~ 40	16.8

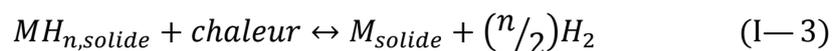
Tableau 4: Prpriétés physiques de quelques borohydrures. [65]

3. Stockage sous forme d'hydrures métalliques :

La formation du premier hydrure a été observée en 1866 par Thomas Graham avec du palladium [66]. Par la suite, il a été découvert la possibilité de faire réagir de l'hydrogène gazeux de manière réversible avec d'autres composés intermétalliques.

Par trois liaisons différentes (ioniques, covalentes et métalliques), les métaux peuvent former avec l'hydrogène des hydrures métalliques ou l'hydrogène atomique occupe des sites interstitiels ou substitutionnels. Selon la nature des forces de ces liaisons, ces composés intermétalliques sont généralement constitués d'un élément « A » formant un hydrure stable et d'un élément « B » formant un hydrure instable et peuvent être classés dans deux grandes familles : réversible et irréversible.

Les hydrures métalliques réversibles peuvent subir une réaction réversible de la forme suivante :



Exemples des hydrures métalliques réversibles :

- AB_5 (par exemple $LaNi_5$ qui présente une capacité massique maximale de 1,49 % et une capacité massique réversible de 1.28%) ;
- AB_2 (capacité massique d' H_2 réversible de 1.3 %) ;
- AB (par exemple $TiFe$ qui présente une capacité massique maximale de 1.8 % et une capacité massique réversible de 1.5%) ;
- A_2B (par exemple Mg_2Ni présente une capacité massique maximale de 3.6 % et une capacité massique réversible de 3.3%).
- AB_3, A_2B_7 .

Les composés métalliques qui réagissent avec l'hydrogène le font selon un mécanisme qui peut se décomposer en cinq étapes :

- Adsorption de l'hydrogène gazeux à la surface ;
- Réduction d'éventuelles couches de passivation d'oxydes, de nitrures ou sulfures
- Dissociation de l'hydrogène ;
- Absorption(ou chimisorption) des atomes d'hydrogène en surface de l'échantillon ;
- Diffusion de l'hydrogène vers le cœur du matériau, les H migrent de proche en proche avec une fréquence de saut dépendant de la température (loi de Fick), cette étape

est réversible ce qui permet aux entités H de déplacer dans un sens ou dans l'autre en fonction de la température et de la pression.

Mais ces matériaux sont toutefois défavorisés par :

- Une faible densité qui abaisse fortement la capacité volumique de stockage ;
- Difficultés de synthèse ;
- Une pression élevée d'hydrogène (50 – 100 bar) ;
- Une basse température de stockage.

B. Les composites à base de magnésium :

Depuis ces dernières décennies, le magnésium suscite un regain d'intérêt certain. Il représente un bon candidat potentiel pour le stockage de l'hydrogène, comme le démontrent les nombreuses études et publications parues sur ce sujet. Le magnésium présente en effet des avantages importants. Le fait d'être un élément léger ($Z=12$; $M=24,31$; $\rho=1,71\text{g.cm}^{-3}$) lui permet d'avoir une bonne capacité massique 7,6%. De surcroît, il est abondant dans la nature (huitième élément dans la croûte terrestre) et de ce fait peu coûteux. Le magnésium est très malléable, ductile, mais peu tenace. Il possède la plus faible densité, un grand rapport rigidité/densité comme il est naturellement respectueux de l'environnement [67-71]. L'utilisation du magnésium s'est également retrouvée limitée du fait de sa très forte réactivité chimique et son potentiel électrochimique négatif de -2,34 V [72].

Compte tenu de ses piètres propriétés mécaniques et de sa faible tenue à la corrosion, le magnésium ne peut pas être utilisé à l'état pur en tant que matériau de structure. D'où la nécessité de l'allier à d'autres éléments afin d'optimiser ces deux caractéristiques fondamentales. Les alliages de magnésium possèdent une excellente coulabilité due à leur haute fluidité à l'état liquide et leur usinabilité est excellente. Cependant, ils peuvent présenter une forte microporosité et une taille de grain élevée, facteurs néfastes pour les propriétés mécaniques. De plus, leur soudage avec d'autres éléments métalliques est très difficile.

Les terres rares (ETR) sont, contrairement à leur appellation, assez répandus dans la nature [73]. On les appelle des terres « rares » parce qu'elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables. Les ETR se retrouvent dans la plupart des applications courantes en raison de leurs propriétés chimiques et physiques

uniques. Ils sont une composante importante de nombreux matériaux de pointe, surtout dans les secteurs de la haute technologie et de l'énergie verte, où une performance robuste, une durabilité et de faibles émissions de CO₂ sont si importantes. En effet, la présence de terres rares permet d'améliorer la passivation du magnésium comme ils permettent d'obtenir des alliages avec des propriétés mécaniques intéressantes ainsi qu'une tenue à la corrosion acceptable [74-77]. Le lanthane, comme il a la propriété de former des liaisons réversibles avec les atomes d'hydrogènes conduisant à la formation d'hydrure métallique [78], est élu d'être le métal à allier au magnésium pour notre étude.

Chapitre 2

Techniques expérimentales d'élaboration de matériaux
et Dispositif développé

I. Introduction

L'élaboration des nanomatériaux repose sur deux approches différentes soit par : une approche ascendante appelée « **bottom-up** » qui consiste à élaborer les nanoparticules bloc par bloc jusqu'à construire une structure avec une taille déterminée, ou une approche descendante appelée « **top-down** » qui consiste à prendre un bloc de grand format et de réduire sa taille pour atteindre une structure nanométrique.

Il existe plusieurs procédés d'élaboration des nanomatériaux qui peuvent être classés en fonction de la voie de synthèse utilisée dans trois grandes familles : physique, chimique ou mécanique.

Les techniques mécaniques et physiques sont utilisées usuellement par l'industrie par contre les techniques chimiques sont encore à l'état de recherche au niveau du laboratoire.

Cette classification est présentée sur le tableau suivant [79-88] :

Voie de synthèse	Procédés d'élaboration
Physique	<ul style="list-style-type: none"> • Evaporation thermique : - Par effet joule - Par arc électrique - Ablation laser • Pulvérisation cathodique (PVD) : - Diode (DC, RF) - Triode (DC, RF) - Magnétron - Avec anode polarisée
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction en phase vapeur (CVD) • Réaction en milieu liquide/solide : - Technique sol-gel (spin-coating et dip-coating) - électrodéposition
Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> • Broyage à haute énergie • Consolidation et densification

Tableau 5: Classification de quelques procédés en fonction de la voie de synthèse.

II. Les différentes techniques d'élaboration de matériaux

A. Techniques physique

1. Evaporation thermique

a) Evaporation par effet joule

La technique la plus ancienne, l'évaporation consiste à chauffer le matériau par l'effet Joule qui va se déposer sur les substrats. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en tungstène dans laquelle passe un courant alternatif de 0 à 400 A avec une basse tension de 0 à 5 V qui va alors recouvrir la pièce qui est généralement positionnée dans la partie haute de l'enceinte sous vide. Afin d'évaporer le matériau à un point de fusion plus élevé, un bombardement d'électrons est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau.

Cette technique possède également quelques inconvénients :

- Elle est mal adapté aux dépôts réfractaires : on ne peut pas déposer les matériaux qui nécessitent une température d'évaporation plus élevée que le matériau qui constitue une source plus de 2000° C ;
- Dépôts poreux et non uniformes puisque lorsqu'on chauffe sous vide un composé chimique, il arrive souvent qu'on provoque sa décomposition thermique avant d'avoir atteint la température d'évaporation ;
- Difficultés de déposer des alliages.

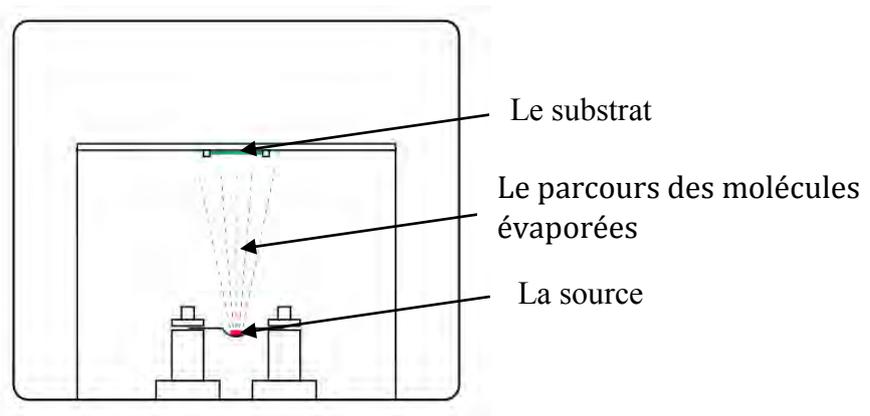


Figure 22 : Evaporation thermique par effet joule.

b) Evaporation par arc électrique

Cette technique permet d'évaporer une grande quantité de matière. Elle se caractérise par un arc électrique dont le courant est très important et dont la tension est faible. La diffusion des vapeurs de la cible se fait à travers différents milieux tels que le vide, le gaz réactif ou le plasma [89].

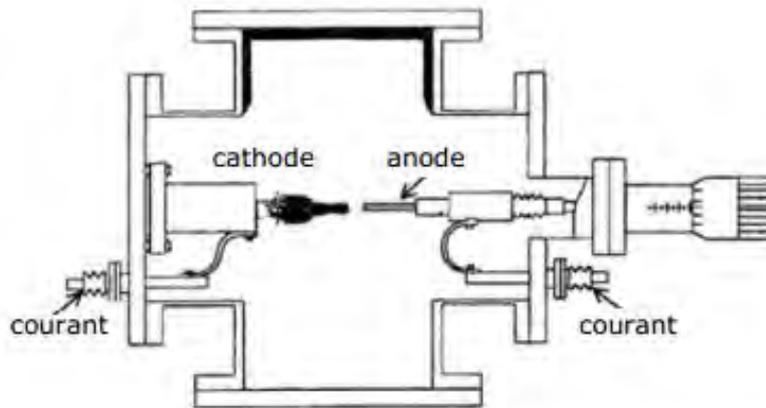


Figure 23 : Evaporation thermique par arc électrique [90]

2. Ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition)

Le terme LAZER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) a été énoncé en 1959 par Gould. Premier laser est développé en 1960 par Maiman [91]. En 1962, Brech et Cross montrent qu'il est possible d'éjecter des atomes d'une cible solide en l'irradiant par un faisceau laser [92-93].

Son principe est assez simple : un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ

favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de $1\ \mu\text{m}$ nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

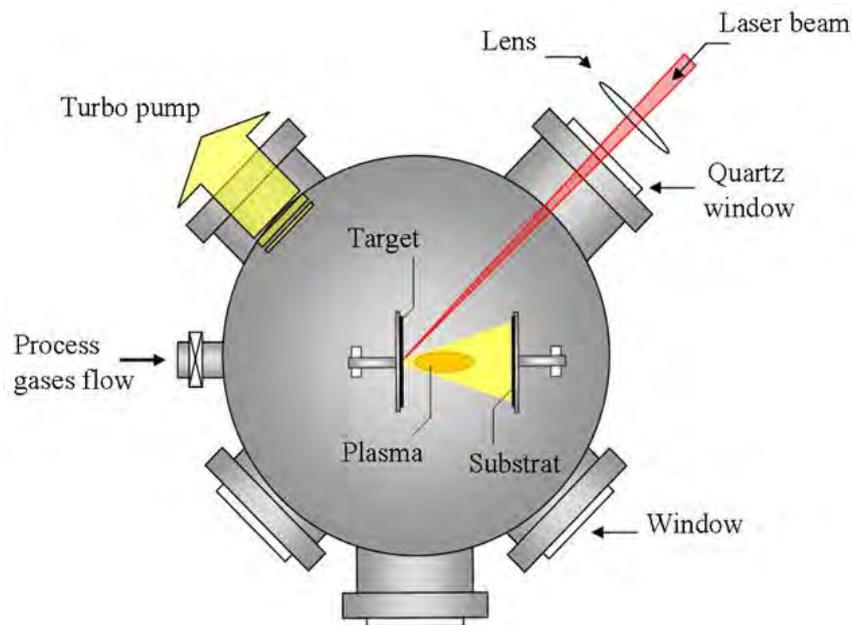


Figure 24: Représentation schématique du procédé de dépôt par ablation laser. [94]

3. Pulvérisation cathodique (PVD)

a) Pulvérisation cathodique diode

Le phénomène de pulvérisation a été découvert par William Robert Grove et nommé « désintégration cathodique » en 1852 [95], il a été ensuite renommé « pulvérisation cathodique » en 1921 par John Thompson.

Le principe de base est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat. Cette technique a été utilisée depuis 1964 pour pré-aérer des alliages de métaux sous basse pression.

La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer, possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages et composés réfractaires.

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un "gaspillage" d'une grande partie du matériau cible, plus une faible vitesse de dépôt et dépôts non uniformes.

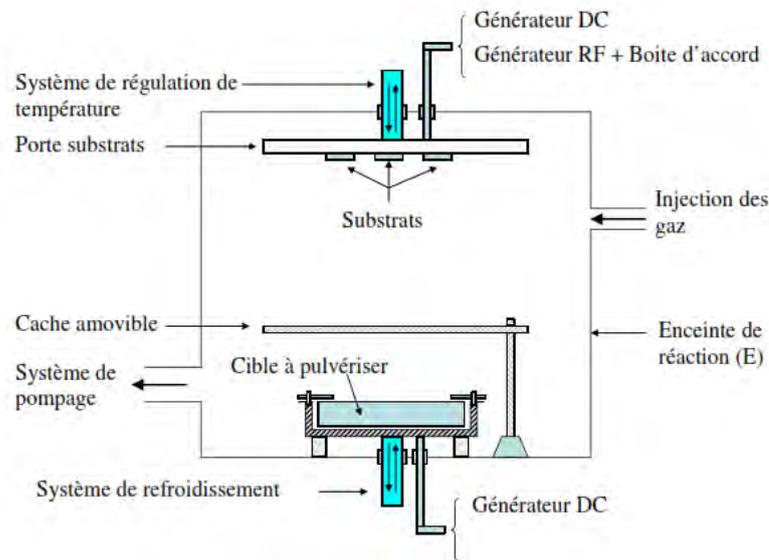


Figure 25: Système de pulvérisation cathodique diode. [96]

b) Pulvérisation cathodique triode

Pour élever le rendement de pulvérisation, on ajoute une troisième anode sous forme d'un filament en tungstène chauffé par effet joule ($T = 2500\text{ °C}$). Par un champ électrique, les électrons créés sont accélérés et provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz d'argon, par la suite la vitesse de pulvérisation croît (vitesse de dépôt de l'ordre de $2\mu\text{m/h}$).

Cette technique permet de réduire la pression de travail et /ou réduire la puissance d'alimentation du plasma par la cible.

La décharge dans cette technique peut être entretenue à une pression plus faible que dans le système diode DC (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} torr), ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz utilisé pour former le plasma.

Cette technique présente des inconvénients, et notamment, une vitesse de pulvérisation inhomogène (plus importante du côté du filament) ce qui implique une inhomogénéité dans l'épaisseur du film déposé. Le système est présenté dans la figure suivante.

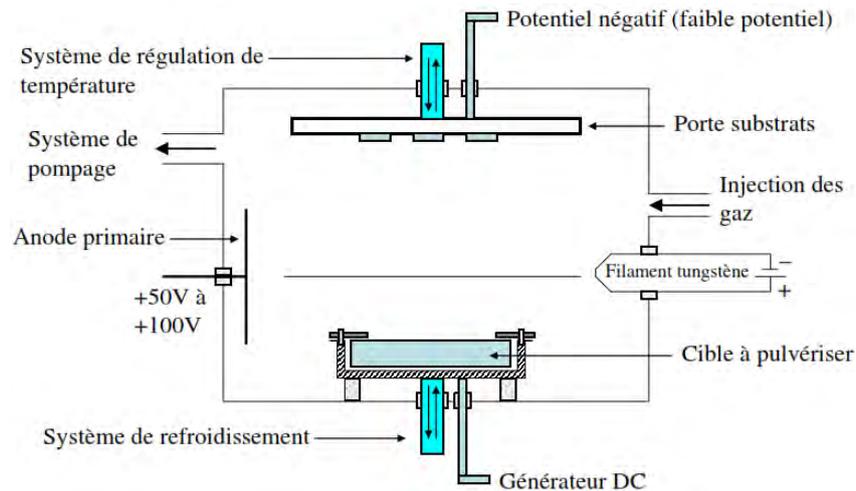


Figure 26 : Système de pulvérisation cathodique Triode. [96]

Les principaux modes de polarisation d'une cible sont les suivants :

(1) La polarisation en courant continu ou DC (Direct Current)

Le procédé diode D.C est une méthode classique pour réaliser une décharge par l'application d'une tension continue entre deux électrodes au contact d'un gaz. La différence de potentiel V est appliquée au travers d'une résistance de charge R par un générateur de force électromotrice V_0 . En faisant varier R et V on modifie le courant électrique qui passe dans le gaz.

La pulvérisation cathodique diode DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'utiliser une pression très élevée (10^{-1} ou 10^{-2} torr) pour entretenir une décharge stable.

(2) La polarisation radio fréquence RF

Le système de pulvérisation cathodique en mode RF (radiofréquence) présente la même structure que la pulvérisation DC, mais un champ électrique alternatif à haute fréquence remplace le champ électrique. La tension d'attraction des ions est donc alternative.

Le générateur RF est couplé capacitivement à l'électrode par un adaptateur d'impédance (boite d'accord : deux capacités réglables et une inductance fixe) qui est adaptée manuellement ou automatiquement afin de coupler le maximum de puissance RF au plasma. En effet, la sortie du générateur RF a une impédance de 50 Ω . L'impédance de la décharge (plasma + réacteur) est bien plus importante et varie selon les conditions du procédé.

c) Pulvérisation cathodique magnétron

L'effet magnétron, confinant les électrons près de la surface de la cible, grâce à la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique, est découvert par Penning à la fin des années 1930. Cet effet est ensuite développé par Penfold et Thornton dans les années 1970. La pulvérisation magnétron présente un grand nombre d'avantages : possibilité de réaliser tous les métaux et leur alliage, vitesse de pulvérisation importante (suffisante pour microélectronique), bonne uniformité des dépôts sur des substrats plats, bonnes propriétés des films obtenus (pureté, densité, microstructure et adhérence sur substrats) et une bonne reproductibilité.

La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel dans différents domaines d'application en microélectronique, en optique, en traitement de surface.

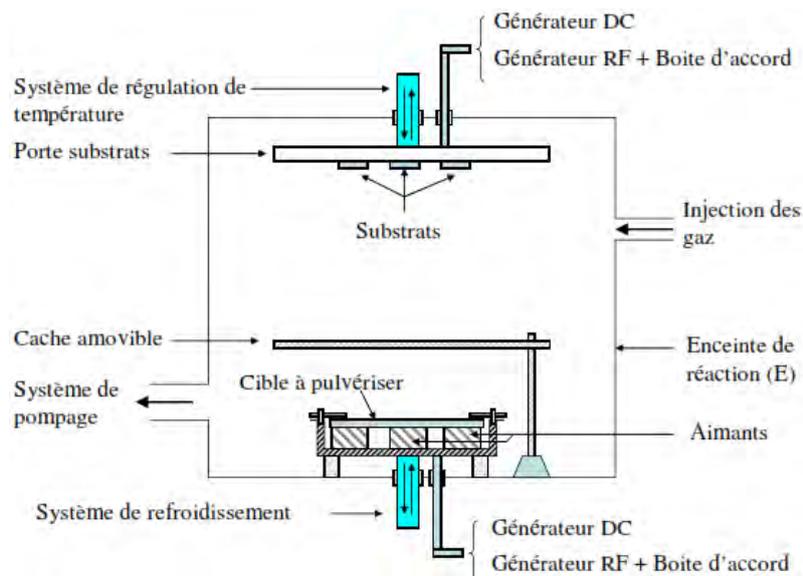


Figure 27: Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

[96]

B. Techniques mécaniques

Dans la littérature anglo-saxonne, deux termes sont utilisés pour désigner la technique du broyage à haute énergie. La mécanosynthèse (Mechanical alloying) est un puissant procédé permettant l'élaboration des poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires [97-98]. Parallèlement à la mécanosynthèse « directe », le broyage mécanique (Mechanical grinding) consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène [98].

Lors du broyage à haute énergie et à chaque collision, les grains de poudres (environ 1000 particules) sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis sous l'effet de la pression sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées, avec accompagnement d'un durcissement et d'une augmentation locale de la température qui peut induire des transformations de phases.

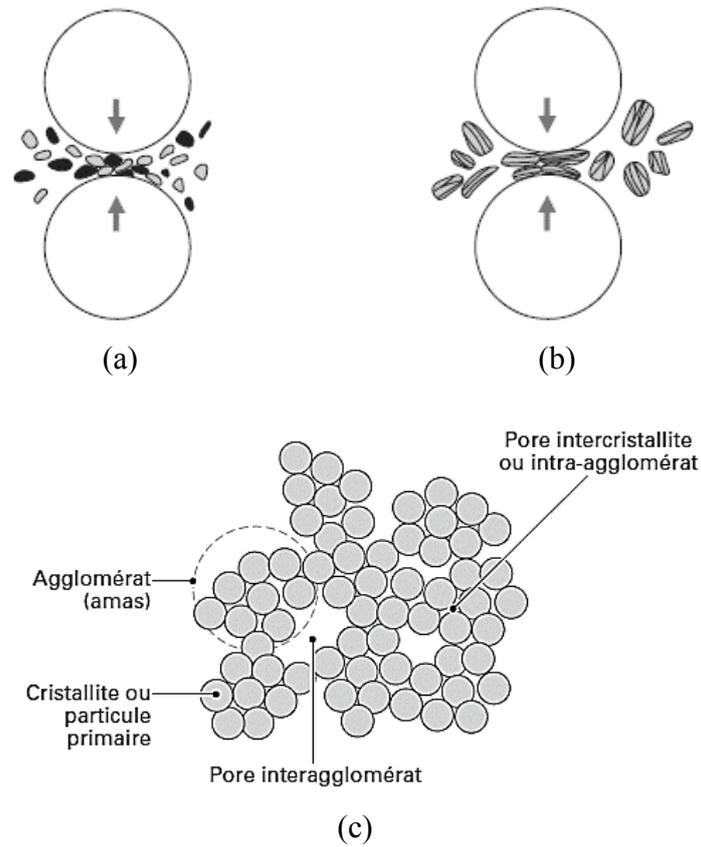


Figure 28 : Schéma du principe de broyage des poudres ; (a) : Fracture ; (b) : Soudage ; (c) : La poudre agglomérée [99]

C. Techniques chimiques

1. Les réactions en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) [100-101], en anglais appelées « Chemical Vapor Deposition », impliquent, comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Cette technique est apparemment simple d'utilisation mais le contrôle de la composition et de la granulométrie est difficile.

Plusieurs types de techniques CVD sont distinguées selon que le substrat est chauffé à très haute température (High Temperature Chemical Vapor Deposition : HTCVD), à basse température comme la température ambiante par exemple (Low Temperature Chemical Vapor Deposition : LTCVD), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques (MOCVD).

Cette technique présente un certain nombre d'avantages et d'Inconvénients :

Les avantages sont :

- Grande vitesse de dépôt : peut atteindre 1000 à 10 000 angströms par minute
- Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie, de la structure cristalline et de l'orientation de croissance qui peuvent être ajustés par contrôle des paramètres de dépôt ;
- Recouvrement uniforme de formes complexes et creuses ;
- Obtention à températures relativement basses de composés réfractaires ;
- Permet des dépôts de haute pureté moyennant une purification poussée des précurseurs ;
- Possibilité de modification de surface par bombardement par des espèces de haute énergie (PACVD).

Les Inconvénients sont :

- Le substrat doit être chauffé, même si la température est généralement modérée (800 à 1000 °C), elle peut excéder les tolérances du substrat (déformation, transition de phase, décarburation des aciers, diffusion de dopants dans les composants

électroniques). Une voie de recherche active consiste à rechercher des précurseurs qui réagissent à plus basse température ;

- Agressivité toxicité et/ou instabilité à l'air des précurseurs d'où difficulté de manipulation. Même chose pour les produits de réaction qui peuvent attaquer le substrat, provoquant porosité, mauvaise adhérence et contamination du dépôt ;

- Essentiellement un procédé d'équilibre : les phases métastables obtenues par des procédés comme le sputtering ne peuvent pas être reproduit par la CVD ;

- La désorption entraîne une porosité.

2. Réaction en milieu liquide/solide

a) Technique sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation, en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

Cette technique permet d'élaborer une grande diversité des matériaux avec grande pureté et homogénéité et sous diverses formes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes, et films ou couches minces. [102-103]

Les avantages du procédé sol-gel sont :

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles ;

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;

- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau ;

- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

Les limites du procédé sol gel sont :

- Temps de processus longs et coût élevé des précurseurs alcoxydes ;

- Maîtrise délicate du procédé ;

- Manipulation d'une quantité importante de solvants.

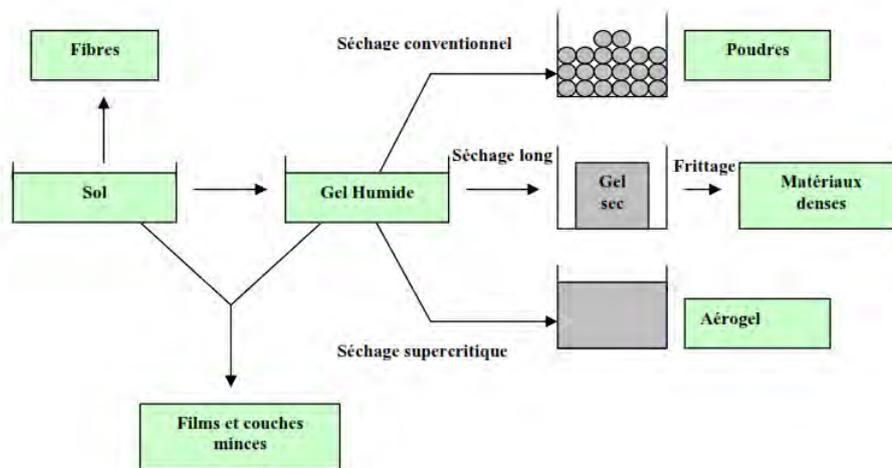


Figure 29: Le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits. [103]

b) Dépôts par voie électrochimique

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. On s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbones,..) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu...).

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électroniques et ioniques) lors du transfert de charge composé de un ou plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôts métalliques, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction.

Les traitements de surface par voie électrochimique sont nombreux car l'électrochimie permet de bien contrôler la nature et la qualité du dépôt. Ce dépôt de métal (nickel, zinc, or...) de quelques micromètre d'épaisseur joue un rôle esthétique ou de protection contre la corrosion. Elles permettent aussi l'élaboration des matériaux (tel que le Nickel-fer), de propriétés magnétiques et électroniques intéressantes et sont

ainsi utilisés comme composants électriques (industries électroniques). Les méthodes électrochimiques peuvent aussi servir à la restauration d'objets anciens.

C'est ce mode d'élaboration que nous avons retenu pour réaliser les dépôts de l'alliage Mg-La. Cette étude va donc être portée par la technique d'électrodéposition [104] en milieu aqueux.

III. L'électrodéposition

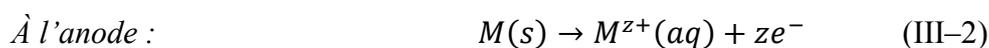
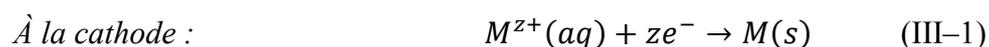
Depuis plusieurs années, les méthodes de dépôt faisant appel à l'électrochimie sont en voie d'expansion. L'électrodéposition a pour avantages d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et formes).

En fonction de l'état physique et chimique de l'électrolyte (organique, aqueux,...) on distingue plusieurs types d'électrodéposition mais les techniques en milieux aqueux restent les plus utilisées car ces techniques ne nécessitent pas de conditions extrêmes de températures ni de densités de courant élevées.

A. Principe

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple :

La solution électrolytique contient des ions métalliques du matériau à déposer. La réaction consiste à réduire ces ions métalliques à l'aide d'électrons amenés par la source de courant. Par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique, qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode) et peut s'écrire de façon générale :



L'équilibre entre les espèces présentes est déterminé par la loi de Nernst et dépend du potentiel standard de réduction par rapport à l'électrode à hydrogène du métal choisi.

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} \quad (\text{III-3})$$

où :

E_0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode ;

E_0^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard (activités des espèces oxydantes et réductrices égales à l'unité) ;

R : Constante molaire des gaz parfaits ;

F : Constante de Faraday ;

T : Température absolue ;

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans le processus électrochimique ;

A_{ox} : Activité de l'espèce oxydante ;

A_{red} : Activité de l'espèce réductrice.

Lorsque le potentiel appliqué est inférieur à celui de Nernst E_0 , il y a réduction de l'ion métallique en solution et le dépôt du métal sur l'électrode. Cette différence de potentiel est appelée la surtension et exprimée par la relation suivante :

$$\eta = E - E_0 \quad (\text{II-4})$$

Où E : Le potentiel appliqué,

E_0 : Le potentiel d'équilibre de l'électrode.

La surtension est plus importante lorsque le potentiel appliqué est plus cathodique.

La loi de Faraday exprime la relation qui lie la quantité d'électricité traversant une cellule d'électrolyse à l'amplitude des réactions se produisant aux interfaces électrodes-électrolyte :

$$P = R_F \frac{M}{n N.e_0} It \quad (\text{II-5})$$

où :

P : Masse de constituant mise en jeu au cours de la réaction (g) ;

R_F : Rendement de courant ;

M : Masse molaire du constituant (g) ;

It : Quantité d'électricité traversant la cellule (C) ;

n : Nombre d'électrons- grammes échangés lors de la réaction ;

N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$ pour une mole ;

e_0 : Charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

B. Mécanismes d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition peut être décrit par les trois étapes suivantes :

1. Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs influent sur la vitesse de transfert des espèces qui devient lente :

- La migration qui est une force due à la différence de potentiel entre les électrodes ;

$$(F = qE) \quad (\text{II-6})$$

- La diffusion : une force due au gradient de la concentration (loi de Fick) ;

$$J_i^d = -D_i \vec{\nabla} C_i \quad (\text{II-7})$$

où : D_i (en Cm^2/S), $\vec{\nabla} C_i$: gradient de concentration et J_i^d : est la densité de flux). [105]

- La convection : transport hydrodynamique qui dépend de la viscosité du milieu. [105]
[106]

2. Le transfert de charge

Le transfert de charges entre l'électrolyte et l'électrode s'effectue à travers une double couche électrique (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 \AA , considérée comme un condensateur) et les ions situés dans cette double couche subissent des interactions de type Van Der Waals conduisant à une physisorption ou des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption.

La distribution des charges et la variation du potentiel à l'intérieur de la double couche électrique sont présentées sur la figure suivante :

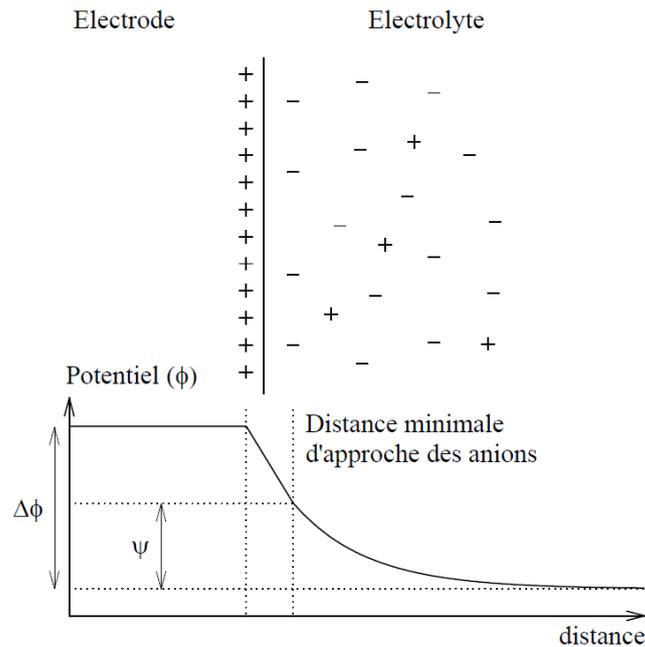


Figure 30: La distribution des charges et la variation du potentiel à l'intérieur de la double couche électrique [107].

3. Formation de dépôt

Au cours de cette étape l'adatom obtenu diffuse à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Pour formation des cristaux se fait en deux phases indépendamment l'une de l'autre, la germination et la croissance des germes. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera sous forme de petits cristaux. [108]

Les étapes élémentaires lors de la croissance électrochimique sont généralement classées en trois catégories [109] :

- Croissance 2D (mécanisme Frank Van der Merwe : le film mouille parfaitement la surface, avec formation d'une première monocouche. La croissance suit ensuite un processus de dépôt plan atomique par plan atomique.
- Croissance 3D (mécanisme Volmer Weber) : Après la formation des germes critiques, ceux-ci se développent de manière 3D. La couverture complète de la surface du substrat nécessite de déposer plusieurs plans atomiques.
- Croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme Stranski Krastanov). Le premier plan atomique recouvre la surface selon un processus 2D. Au-delà la croissance devient 3D.

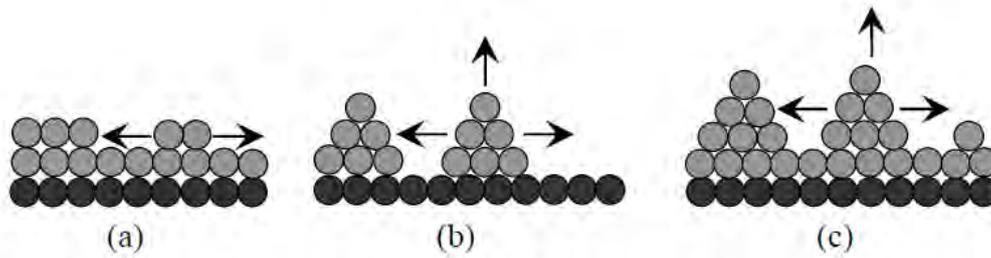


Figure 31: Schémas des trois modes de croissance : (a) Croissance 2D (mécanisme Frank Van der Merwe), (b) Croissance 3D (mécanisme Volmer Weber) et (c) Croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme Stranski Krastanov).

C. Loi de TAFEL

La loi de Tafel c'est une loi empirique qui relie la surtension entre les électrodes à la densité de courant. Elle est exprimée par :

$$\Delta E = a + b \ln i \quad (\text{II-8})$$

Avec :

ΔE : La surtension = $E - E_0$

a et b : des paramètres caractéristiques de la réaction et des électrodes

Elle peut être écrite sous la forme suivante :

$$\Delta E = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{I_0} \quad (\text{II-9})$$

où : R : La constante universelle des gaz parfaits,

T : La température absolue,

α : Le coefficient de transfert de charge,

F : La constante de Faraday,

I_0 : La densité de courant d'échange,

i : La densité de courant effective.

Si la densité de courant augmente, on s'éloigne du E_0 ce qui résulte une augmentation de la polarisation et par la suite l'augmentation du nombre de germe. Si la densité de courant est très faible le dépôt obtenu est mat (gros cristaux).

D. Electrodeposition de terres rares

En milieu aqueux l'électrodeposition des éléments de type terres rares (Scandium, Yttrium, Lanthane, Cérium, Praséodyme, Néodyme, Prométhium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium et Lutécium) est impossible, leurs potentiels de dépôt étant bien inférieurs au potentiel de réduction des ions hydronium (H_3O^+ ou H^+) en dihydrogène.

Potentiels normaux (vs ENH) des couples RE^{III}/RE^0								
Sc^{3+}/Sc	Y^{3+}/Y	La^{3+}/La	Ce^{3+}/Ce	Pr^{3+}/Pr	Nd^{3+}/Nd	Pm^{3+}/Pm	Sm^{3+}/Sm	Eu^{3+}/Eu
-2,077	-2,372	-2,379	-2,336	-2,353	-2,323	-2,3	-2,304	-1,991
Gd^{3+}/Gd	Tb^{3+}/Tb	Dy^{3+}/Dy	Ho^{3+}/Ho	Er^{3+}/Er	Tm^{3+}/Tm	Yb^{3+}/Yb	Lu^{3+}/Lu	
-2,279	-2,28	-2,295	-2,33	-2,331	-2,323	-2,319	-2,319	

Tableau 6: Potentiels normaux des couples RE^{III}/RE^0 . [110]

E. Electrodeposition de métaux alcalins et alcalino-terreux :

Les potentiels normaux des couples redox des métaux alcalins (M^I/M^0) et alcalino-terreux (M^{II}/M^0) ne permettent pas de déposer ces éléments en milieu aqueux sous leur forme élémentaire.

Potentiels normaux (V vs ENH) des couples M^I/M^0					
Li^+/Li	Na^+/Na	K^+/K	Rb^+/Rb	Cs^+/Cs	Fr^+/Fr
-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,02	-2,90
Potentiels normaux (V vs ENH) des couples M^{II}/M^0					
Be^{2+}/Be	Mg^{2+}/Mg	Ca^{2+}/Ca	Sr^{2+}/Sr	Ba^{2+}/Ba	Ra^{2+}/Ra
-1,85	-2,37	-2,87	-2,90	-2,91	-2,80

Tableau 7 : Potentiels normaux des couples M^I/M^0 et M^{II}/M^0 . [110]

F. Description de l'appareil

Les expériences d'électrodéposition ont été réalisées dans une chambre d'électrolyse cylindrique d'un volume interne de 36,64 mL. Les dimensions internes du récipient en plexiglas sont de 1,8 cm de rayon et de 3,6 cm de hauteur. La plaque de cathode et le fil de l'anode sont séparés de 2,2 cm et relié à une source d'alimentation conventionnelle. Le dépôt obtenu est raclé à partir de la plaque de cathode, séché pendant 1 h à 110 ° C, broyé manuellement dans un mortier en marbre et soumis à d'autres analyses.

Une plaque de cathode de cuivre et une anode en fil de tungstène ont été utilisées pour assurer le dépôt de l'alliage Mg-La. Les valeurs de tension sélectionnées pour étudier leurs effets sur les caractéristiques des alliages Mg-La étaient de 3 à 6 V. Les expériences d'électrodéposition ont été effectuées, à température ambiante, pendant 2 à 8 h selon la tension utilisée. La figure 32 montre une photographie et une vue schématique du dispositif expérimental décrit.

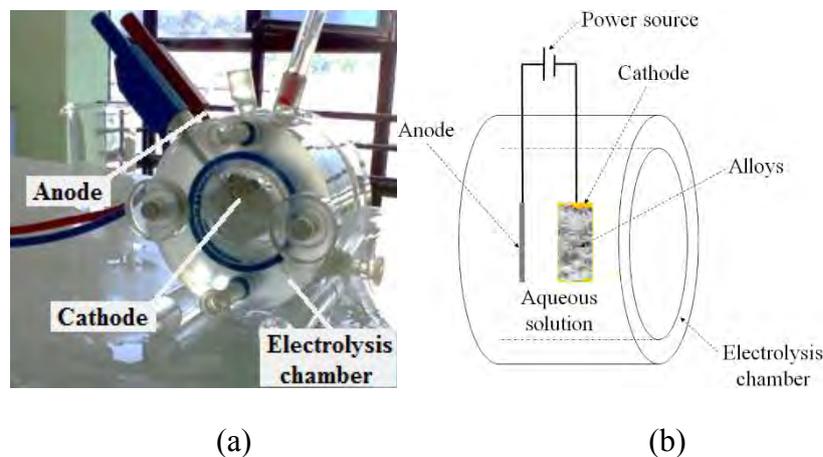


Figure 32: Illustrations de l'installation expérimentale d'électrodéposition : (a) photographie et (b) schéma.

G. Préparation des échantillons

Le chlorure de magnésium hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de lanthane hexahydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été employés comme reçu par "Merck Groupe". Les solutions ont été préparées dans de l'eau désionisée, obtenus à partir d'un système déminéralisateur "Medica Lab Elga". Une masse m_a de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et une masse m_b de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans 34 ml d'eau ultra-pure à la température

ambiante (23 °C). Les solutions aqueuses obtenues avec un pH=6 ont été préparées pour le procédé d'électrodéposition.

H. Etudes paramétriques envisagées

Comme première étude, nous allons étudier l'influence de la tension. En effet, nous avons commencé par une gamme de tension réduite de 3 à 4 V et ceci pour bien cerner le changement des caractéristiques qui va être expliqué par les différentes techniques physico-chimiques. Ensuite, il s'est avéré que nous devons élargir la gamme de tension et d'aller jusqu'à 10 V, chose qui est logique pour bien traiter ce sujet.

Comme seconde étude, nous allons étudier l'influence de la concentration massique des éléments Mg et La pour différentes tensions. La question qui se pose est quel élément doit avoir la plus grande concentration en terme massique pour obtenir un matériau de bonnes propriétés. Est-ce que ces éléments doivent avoir la même concentration ? Plusieurs questions se posent, et ceci va être résolu dans le chapitre suivant.

Comme dernière étude, nous avons travaillé avec 3 cathodes différentes lors des expériences d'électrodéposition. Et ceci pour but de savoir l'influence de la cathode sur les dépôts obtenus.

I. Conclusion

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons présenté, dans un premier temps, les modes d'élaboration de matériaux et ceci a pour but d'expliquer le choix de la technique utilisée dans notre étude. Dans un second temps, nous avons bien décrit le principe, l'appareil et les produits utilisés. Après avoir élaboré les matériaux, il faut par la suite étudier leurs caractéristiques et cela en utilisant différents analyses physico-chimiques qui vont être l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Techniques expérimentales de caractérisation de
matériaux

I. Introduction

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour caractériser les poudres obtenues par électrodéposition :

Dans le cadre de cette étude, plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser les poudres obtenues par électrodéposition. Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques

II. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

Les électrons secondaires : sont des électrons initialement sont liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.

- Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode

d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La Figure 33 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

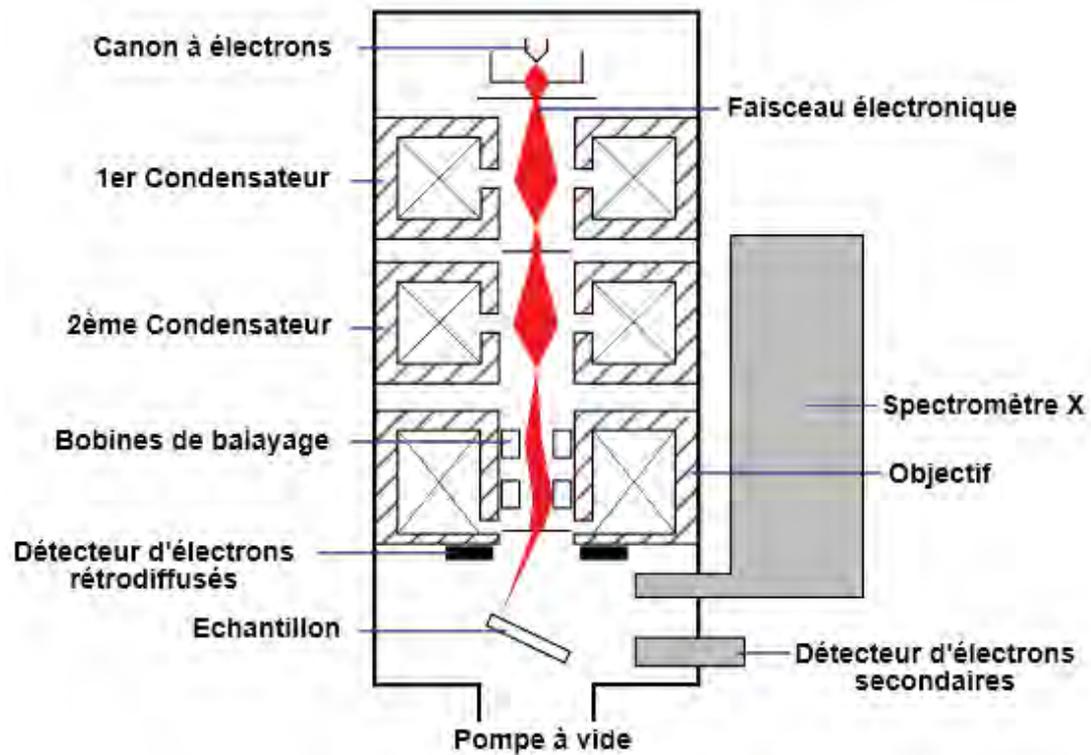


Figure 33 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [111].

B. Appareillage

La figure 34 présente une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé. Le microscope est un (MEB, LEO 1455 VP, tension d'accélération de 20 kV) à une distance de travail de 15 mm équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDS, Inca X - sight, Oxford Instrument). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports en aluminium.



Figure 34 : Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.

III. Diffraction des rayons X (DRX)

A. Principe

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) [112]. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 \AA (rayons X durs) et 50 \AA (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (III-1) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{III-1)}$$

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire

θ_{hkl} : L'angle d'incidence des rayons X

n : L'ordre de diffraction.

La figure 35 illustre le principe de la Loi de Bragg.

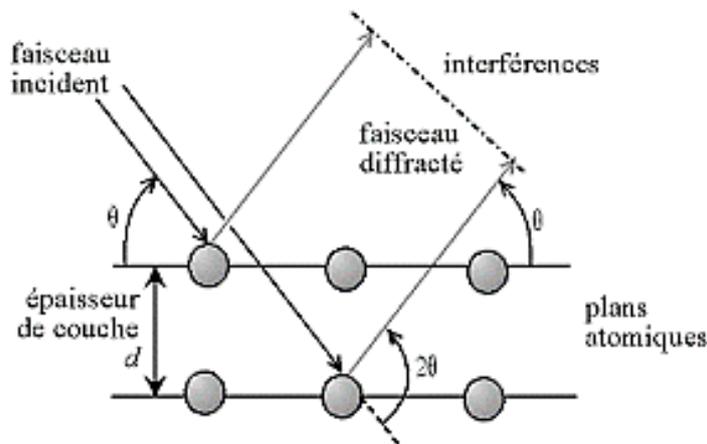


Figure 35 : Principe de la loi de Bragg [113].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire (III-2) :

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin\theta_{hkl} \quad \text{(III-2)}$$

La Figure 36 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double,

2ω . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage (θ , 2θ).

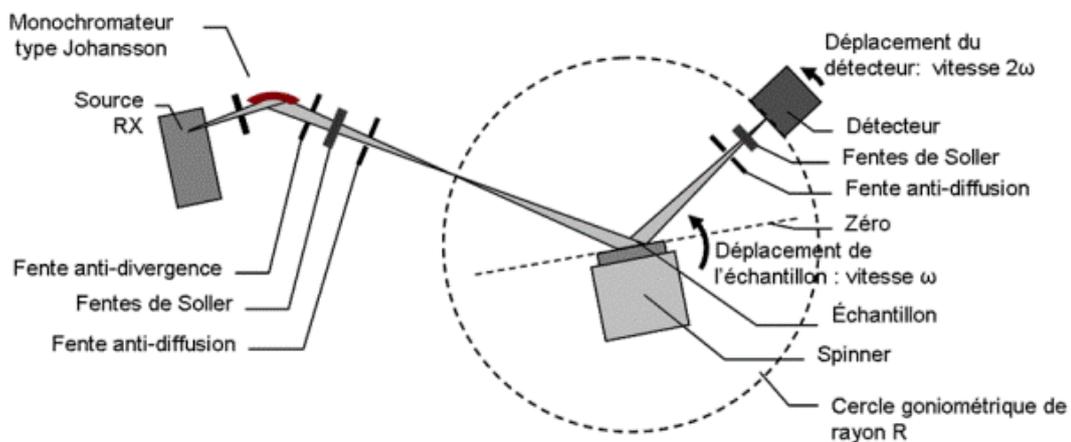


Figure 36 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [115].

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

B. Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert (Figure 37). Le diffractomètre utilise un montage θ - θ en géométrie Bragg-Brentano. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$; 40 kV, 30 mA). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 15 s/pas. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium.



Figure 37 : Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.

IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

A. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant exposer cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces

bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

La figure 38 présente un schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR. Une source IR émettant un rayonnement polychromatique couvrant une gamme de 7800 cm^{-1} à 350 cm^{-1} , ce dernier frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons IR se reflètent et se recombinaient avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences IR voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

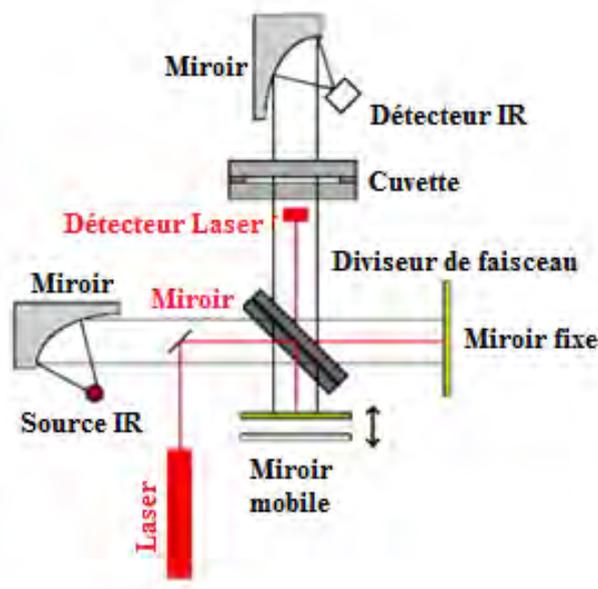


Figure 38 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, un interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement minimale de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge.

Le signal collecté par le spectrophotomètre est ensuite transformé à l'aide d'un logiciel adapté en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier). Il est possible de soumettre l'échantillon à plusieurs balayages pour minimiser le bruit de l'appareil.

B. Appareillage

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des échantillons d'alliages a été réalisée avec un spectromètre FT-IR Nicolet 380 (Figure 39). Tous les spectres ont été collectés à la résolution de 4 cm^{-1} dans la plage de 4000 à 500 cm^{-1} .

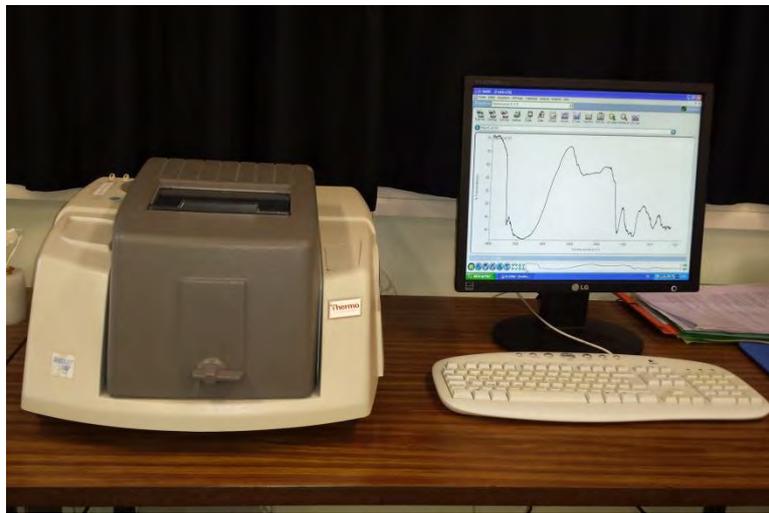


Figure 39 : Photographie de l'appareil FTIR.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux et discussion

I. Effet de la tension

A. But de l'étude

Le but principal de cette étude est de caractériser les alliages magnésium-lanthane élaborés par la technique d'électrodéposition, validé auparavant dans des travaux antérieurs [115]. Nous allons présenter les résultats obtenus en appliquant une tension variant de 3 à 10 V.

B. Conditions opératoires

Une masse de 16,24 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et une masse de 4,32 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans 34 ml d'eau ultra-pure à la température ambiante (23 °C).

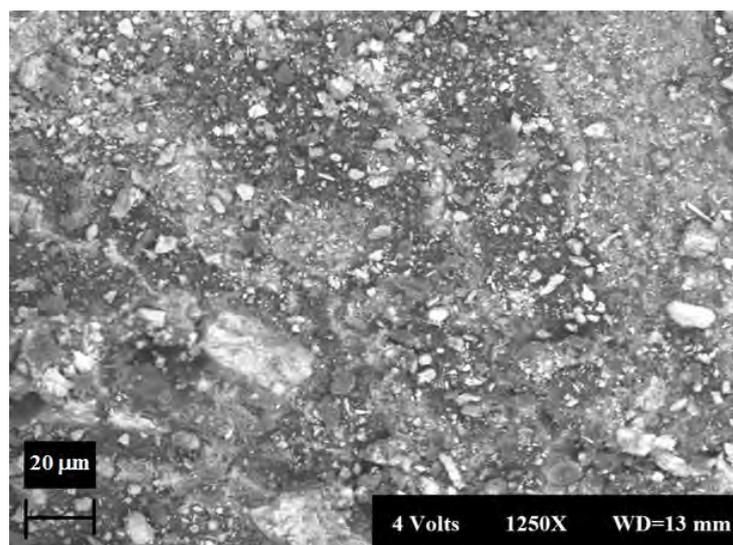
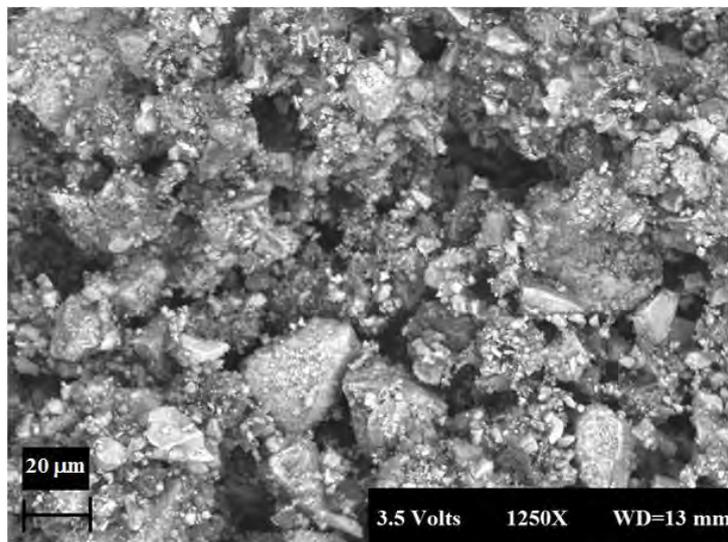
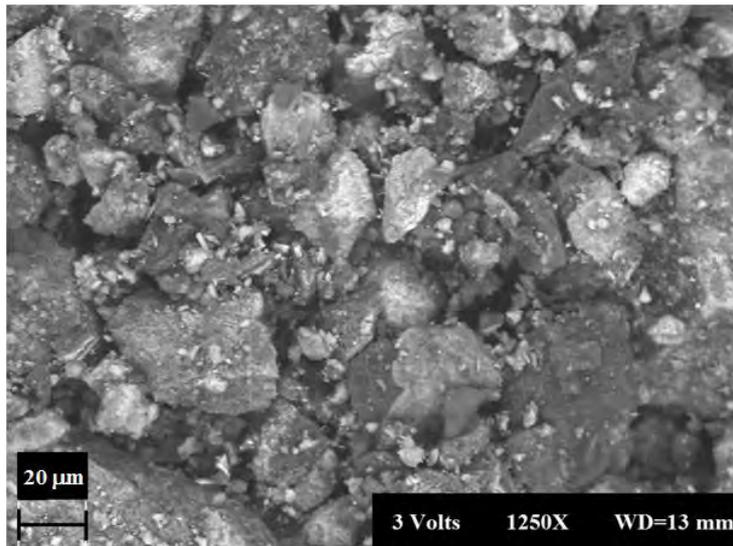
C. Résultats et discussion

L'effet de la tension sur la caractérisation physico-chimique des alliages Mg-La est étudié. Six valeurs de tension (3 ; 3,5 ; 4 ; 6 ; 8 et 10) ont été choisies pour réaliser cette étude paramétrique. Cette section traite les résultats obtenus par MEB, EDS, DRX et FTIR en fonction de la tension.

1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation topographique des poudres par microscope électronique à balayage (MEB) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité, la forme des agrégats de la substance analysée. Ces informations sont représentées respectivement sur la figure 40.

Les images du MEB montrent la formation des structures chimiques avec une distribution hétérogène sur les surfaces des différents échantillons. Lorsque la tension augmente, la morphologie de surface de l'alliage Mg-La change. En effet, la taille des agrégats diminue avec l'augmentation de la tension, ce qui va permettre d'augmenter la surface réactive, aider à la diffusion de l'hydrogène et améliorer la cinétique de sorption [116-117]. Des observations similaires ont été rapportés par Ou et al. [118] pour l'étude de l'effet de la tension d'électrodéposition sur les propriétés structurales des revêtements préparés CaP sur le magnésium ZK60.



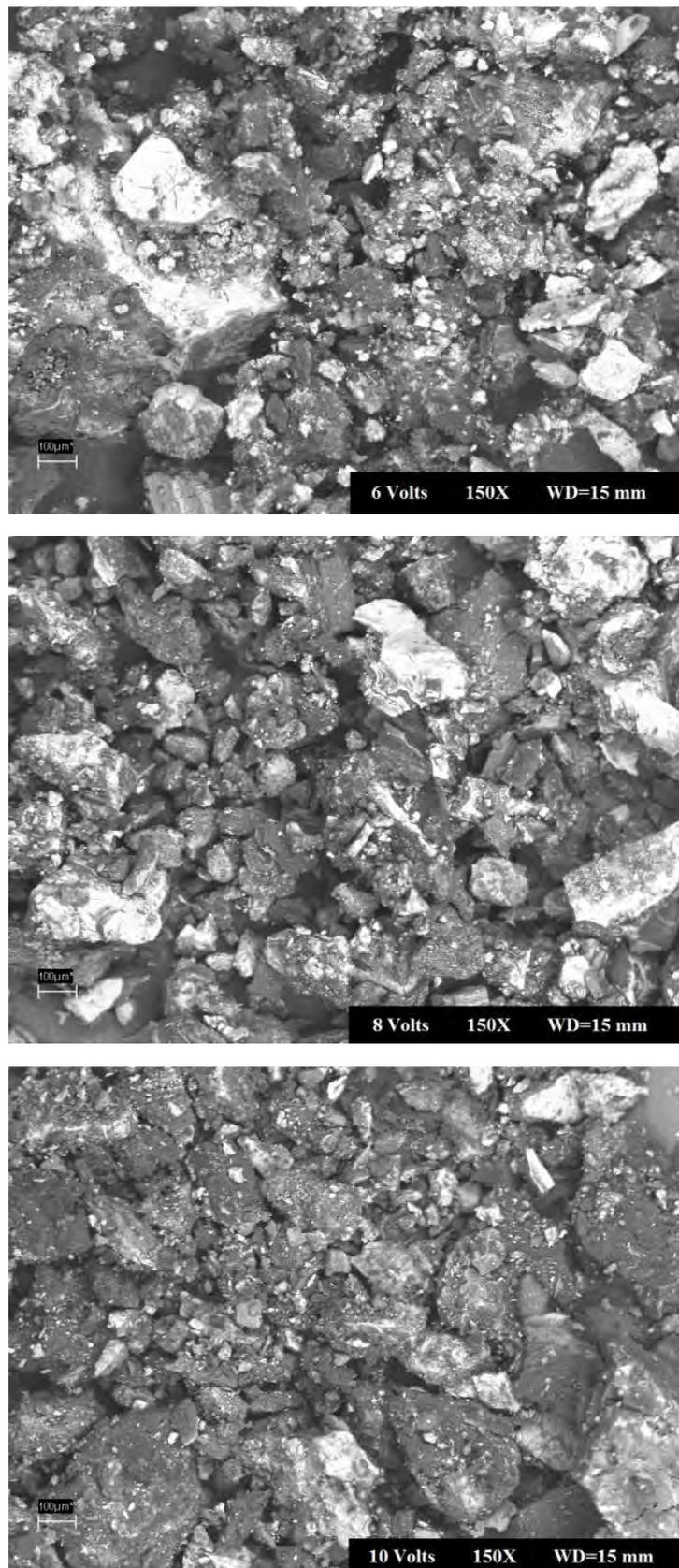


Figure 40 : Images MEB des poudres déposées en fonction de la tension.

2. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

Les résultats des analyses EDS présentés dans le tableau 8 donne les compositions élémentaires des différents alliages Mg-La. Ces résultats illustrent clairement la présence d'oxygène, de magnésium, de lanthane et de très peu de chlore dans les trois échantillons étudiés. Les éléments O, Mg, La et Cl sont dans les poudres déposées à cause de l'électrolyte utilisé dans les expériences d'électrodéposition. Comme nous pouvons le voir d'après ce tableau, les alliages Mg-La sont caractérisés par des teneurs élevées en lanthane (31,5 à 51,4 w.%) et d'oxygène (de 24,9 à 40,7 w.%). La quantité de magnésium varie de 11,3 à 21,9 w.%. Tandis que celui du chlore varie très légèrement de 4,7 à 8,9 w.% en fonction de la tension. Il est à noter que pour toutes les analyses EDS que les pourcentages en poids de magnésium et de l'oxygène ont augmenté alors que celui de lanthane a diminué avec l'augmentation de la tension de 3 à 4 V. Ceci peut être expliqué par le rôle de la tension dans le processus d'électrolyse, qui présente la force d'entraînement de la réaction. En effet, une tension accrue augmente essentiellement la vitesse de réaction ce qui favorise la circulation des ions O^{2-} et l'oxydation du Mg. La même tendance a été observée par Wang et al. [119] pour l'étude du dépôt électrochimique de magnésium à partir du liquide ionique analogue sur la base de diméthylformamide. Il a également été démontré par Tang et al. [120] pour l'étude de l'effet de tension sur la production électrochimique de poudres de carbone de CO_2 dans le sel fondu avec une anode inerte.

Elément [massique %]	3 V	3,5 V	4 V	6V	8V	10V
Oxygène	32,4	33,2	40,7	35,8	34,8	24,9
Magnésium	11,3	12,4	21,1	12,1	21,9	19
Chlore	4,9	4,7	6,7	8,9	8,2	6,3
Lathane	51,4	49,7	31,5	43,2	35,1	49,8

Tableau 8 : Les compositions élémentaires en pourcentages de poids en fonction de la tension.

3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les différentes phases de la poudre préparée se distinguent clairement sur la figure 41 par le biais des diffractogrammes de DRX pour les quatre valeurs de la tension de dépôt électrolytique. Selon la base de données JCPDS, deux pics caractéristiques significatives sont détectées, ce qui indique l'existence de l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de l'hydroxyde de lanthane ($\text{La}(\text{OH})_3$). Comme nous pouvons le voir sur cette figure, les pics à l'angle de diffraction 2θ de $18,6^\circ$, $35,8^\circ$, $37,9^\circ$, $50,8^\circ$, $58,7^\circ$ et $62,1^\circ$ sont associés à $\text{Mg}(\text{OH})_2$, alors que ceux à 2θ de $15,6^\circ$, $27,9^\circ$, $39,3^\circ$, $46,8^\circ$, $48,5^\circ$ et $54,9^\circ$ sont attribués à $\text{La}(\text{OH})_3$. On peut observer que les intensités des pics de la phase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diminuent jusqu'à atteindre leurs minima à 3,5 V, augmentent lorsque la tension augmente à 4 V et puis diminuent en augmentant la tension à 6 V. Nous pouvons conclure que la phase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ présente un comportement non monotone. En ce qui concerne la phase $\text{La}(\text{OH})_3$, nous pouvons voir que les intensités des pics de diffraction des rayons X augmentent avec l'augmentation de la tension à 4 V et puis diminuent en augmentant la tension à 6 V. En effet, l'augmentation de la tension a un effet sur les ions de transfert dans le mécanisme d'oxydation conduisant à une augmentation du montant de $\text{La}(\text{OH})_3$. Un phénomène similaire a été mis en évidence par Lin et al. [121] pour ZrN dans l'étude de l'effet de tension sur la structure et les propriétés de couches minces Zr-Ge-N. Il a également été exposé par Pan et al. [122] pour CaF_2 dans l'étude de l'effet de tension sur la microstructure des revêtements céramiques fabriqués sur magnésium ZK60.

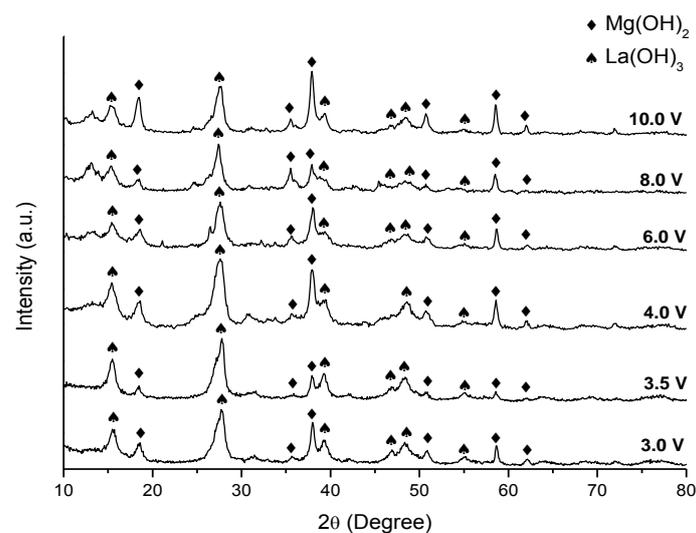


Figure 41 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons pour différentes tensions

4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

En plus des analyses ci-dessus, l'étude de la spectroscopie FTIR est primordiale pour la confirmation de la structure des poudres préparées. La Figure 42 présente les spectres FTIR des alliages Mg-La dans la gamme de 4000-500 cm^{-1} pour les six valeurs de la tension d'électrodéposition : 3 ; 3,5 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 V. Nous pouvons voir sur cette figure un pic pointu et fort à 3696 cm^{-1} qui correspond à des vibrations et l'étirement des liaisons OH en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tel que rapporté par Jianjun et al. [123] et Gray-Munro et Strong [124]. La bande centrée à 3606 cm^{-1} est attribuée pour le mode d'étirement de OH^- en hydroxyde de lanthane(III) [125] [126]. La bande à 1640 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxyle dans l'eau [125] [127]. Les deux autres bandes distinctes à environ 1434 cm^{-1} et 1048 cm^{-1} peuvent être associées à des vibrations d'étirement asymétriques du groupe carbonate, qui proviennent de la réaction des poudres déposées avec le CO_2 de l'air au cours de la spectroscopie de l'analyse FTIR [123] [125] [127]. En ce qui concerne l'effet de la tension sur les différentes bandes détectées, il faut noter qu'il existe une augmentation de la valeur de transmittance avec l'augmentation de la tension pour les bandes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{La}(\text{OH})_3$. La même tendance a été observée dans les bandes de 3100 à 3600 cm^{-1} pour l'étude de l'effet de la tension de polarisation sur la structure des revêtements nanocomposites constitués d'une phase nanocristalline de carbure et d'une matrice amorphe de a-C:H [128]. Pour la bande de l'eau et celles du groupe CO_3^{2-} , nous pouvons voir que les valeurs de facteur de transmission diminuent lorsque la tension augmente pour atteindre leurs minima à 3,5 V, puis augmentent jusqu'à 6 V.

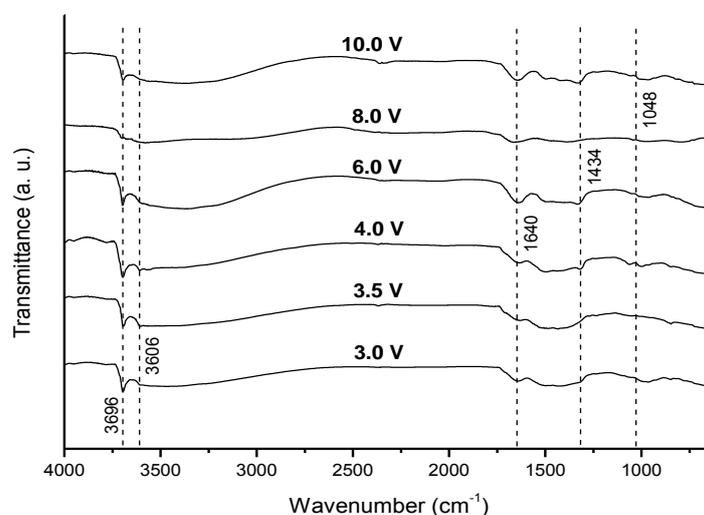


Figure 42: Spectres obtenus par FTIR des poudres préparées pour différentes tensions

II. Effet de la concentration

A. But de l'étude

L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de la concentration sur les alliages magnésium-lanthane élaborés par électrodéposition.

B. Conditions opératoires

Une masse m_a de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et une masse m_b de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ont été dissoutes dans 34 ml d'eau ultra-pure à la température ambiante (23 °C). L'effet de la concentration a été réalisée en faisant varier la concentration de La de 20 à 60% en poids avec un pas de 20. Les différents échantillons ont été préparés sous les trois valeurs de tension différentes : 6, 8 et 10V.

Les pourcentages donnés correspondent aux quantités massiques de l'élément dans le produit utilisé.

C. Résultats et discussion

L'effet de la concentration sur la caractérisation physico-chimique des alliages Mg-La est étudié. Cette section traite les résultats obtenus par EDS, MEB, DRX et FTIR sous différentes tensions et concentrations.

1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 43 montre les images SEM d'échantillons pour différentes tensions en fonction de la concentration de La. Deux types d'agrégats peuvent être clairement distingués; ceux qui ont une couleur sombre et d'autres claires. Les agrégats sombres sont attribués à la phase de magnésium [129] [130] et ceux lumineux sont affectés à la lanthane [131]. La répartition des éléments Mg et La n'est pas uniforme en raison de la structure chimique des poudres hétérogènes. La figure montre également lorsque la tension augmente, la croissance des germes formés vont augmenter et leur nombre tend à diminuer pour chaque pourcentage de La en poids. En effet, l'augmentation de la densité de courant (à savoir la diminution de la tension dans la présente étude) conduit à un éloignement à partir de la tension d'équilibre selon la loi de Tafel. Il en résulte une augmentation de la polarisation et donc une augmentation du nombre de graines. Pour chaque valeur de tension, l'augmentation du pourcentage en poids de La accroît la concentration des ions électroactifs conduisant à une diminution de la vitesse de

germination. Par conséquent, la croissance des germes formés tend à augmenter permettant l'agrégation des grosses graines pour une teneur plus élevée de La.

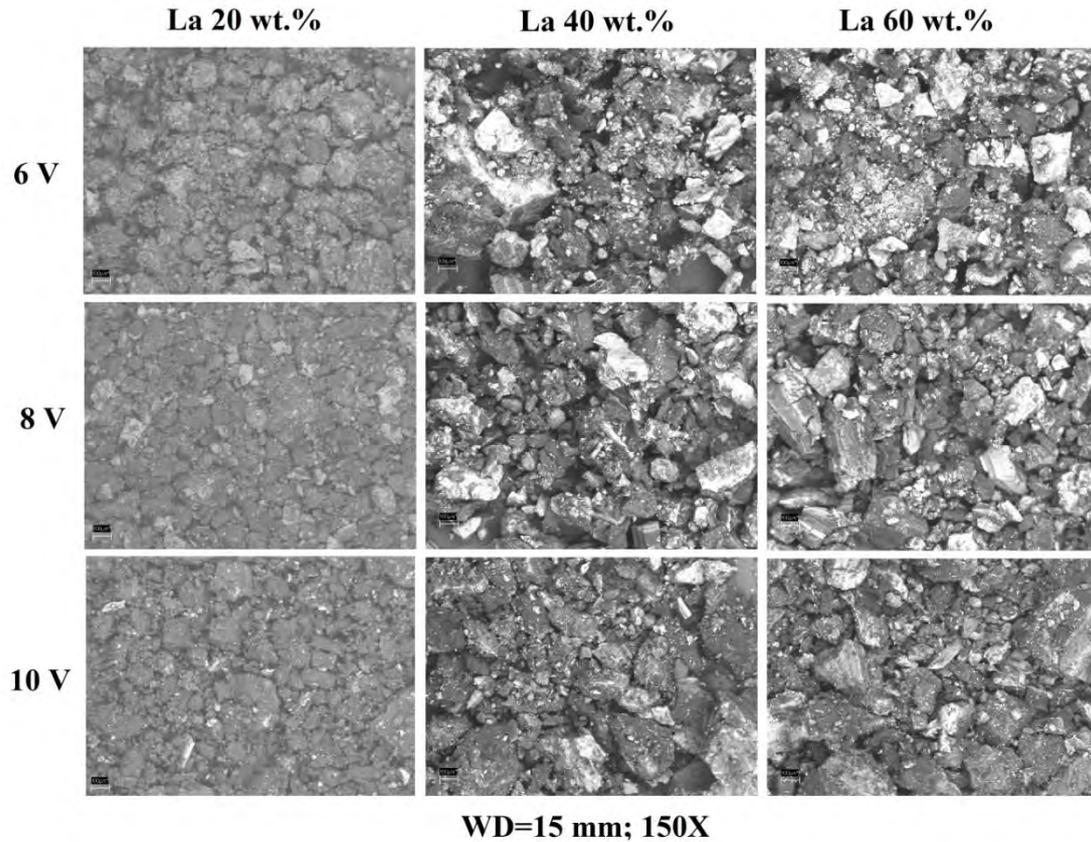


Figure 43 : Images MEB des poudres déposées en fonction de la concentration et la tension.

2. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

Les résultats EDS présentés dans le tableau 9 sont calculés comme la moyenne de trois mesures sur trois domaines différents, effectuée en utilisant le mode spot, afin d'obtenir les compositions atomiques élémentaires des différentes poudres. Ces résultats montrent clairement la présence d'oxygène, de magnésium et de lanthane provenant de l'électrolyte utilisé. Comme nous pouvons le voir d'après ce tableau, tous les échantillons sont caractérisés par des teneurs élevées en oxygène (de 51 à 74,2 at.%). À l'exception de la proportion de La de 20 wt.% à 6V, les pourcentages atomiques de Mg sont toujours supérieurs à ceux de La. Ces pourcentages atomiques varient de 12 à 30,6% pour le magnésium et 5,4 à 24% pour le lanthane. Pour la plupart des analyses EDS, nous pouvons voir que les pourcentages atomiques de O, Mg et La ont un comportement non monotone avec l'augmentation de la tension et le pourcentage en

poids de La. Ceci peut être expliqué par l'interaction entre la tension (qui présente la force d'entraînement de la réaction) et les effets de la composition de l'électrolyte dans le procédé d'électrolyse.

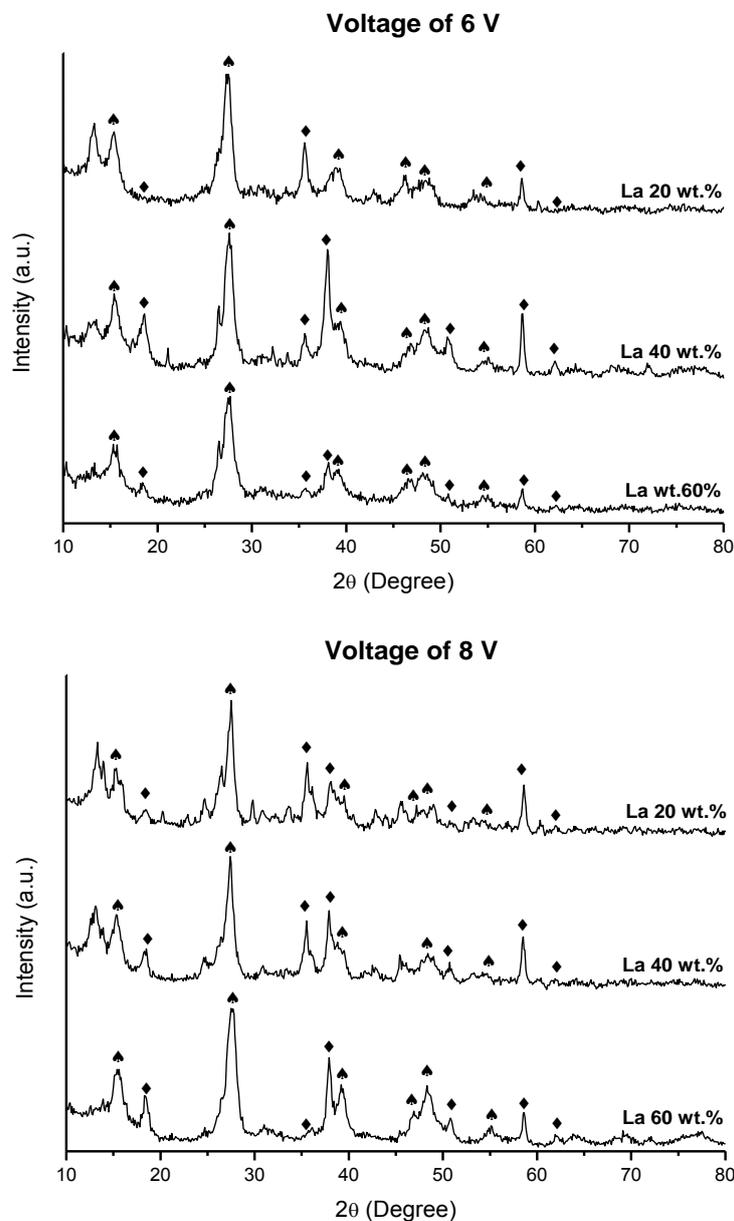
Elément	Pourcentage atomique [%]		
	La 20 wt. %	La 40 wt. %	La 60 wt. %
Tension de 6 V			
Oxygène	69,2	74,2	51,0
Magnésium	12,0	15,3	25,0
Lanthane	18,8	10,5	24,0
Tension de 8 V			
Oxygène	69,5	62,6	69,4
Magnésium	25,1	22,9	25,1
Lanthane	5,4	14,5	5,5
Tension de 10 V			
Oxygène	57,7	62,6	67,6
Magnésium	30,6	22,9	22,4
Lanthane	11,7	14,5	10,0

Tableau 9 : Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques en fonction de la concentration de La et la tension

3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure 44 présente les diffractogrammes de DRX pour les trois échantillons, de concentration différente de La, préparés sous différentes tensions. Nous trouvons toujours l'existence de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) et de l'hydroxyde de lanthane ($La(OH)_3$). Comme nous pouvons le voir sur cette figure, les pics de diffraction 2θ angle de $18,6^\circ$; $35,8^\circ$; $37,9^\circ$; $50,8^\circ$; $58,7^\circ$ et $62,1^\circ$ sont associés à $Mg(OH)_2$, alors que ceux à 2θ de $15,6^\circ$; $27,9^\circ$; $39,3^\circ$; $46,8^\circ$; $48,5^\circ$ et $54,9^\circ$ sont attribuées à $La(OH)_3$. Pour les pourcentages en poids de La de 20 et 40%, il peut être

observé que toutes les intensités maximales de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ diminuent avec l'augmentation de la tension jusqu'à atteindre un minimum à 8 V, puis augmentent lorsque la tension augmente à 10 V. Une tendance similaire a été observée pour pratiquement toutes les intensités des pics de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour la proportion de La de 40 wt.%. Nous pouvons également voir que, pour les pourcentages en poids de La de 20 et 60%, la plupart des intensités des pics de la phase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ augmentent en augmentant la tension d'électrodéposition. Le même comportement est exposé concernant la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ pour un pourcentage en poids de La de 60%.



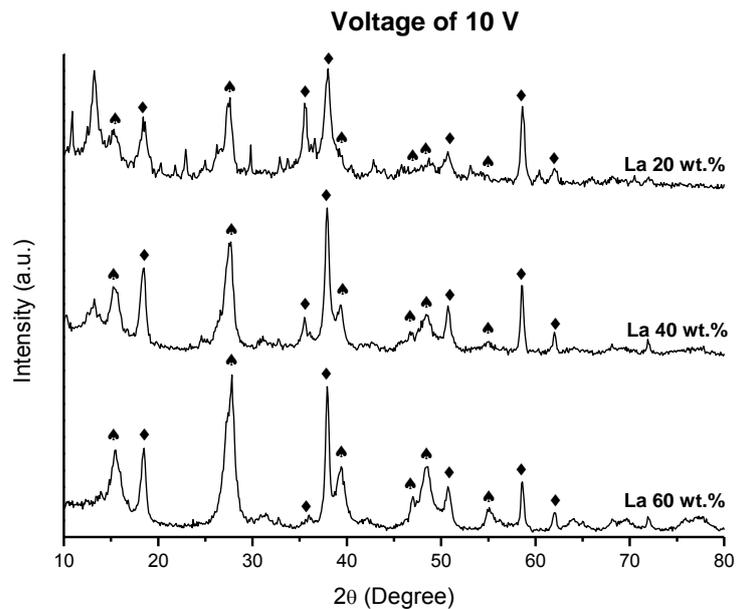
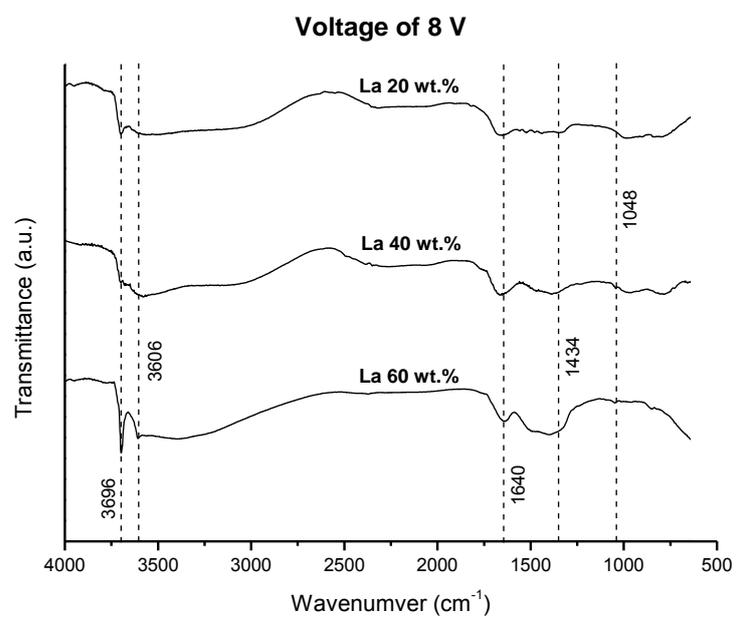
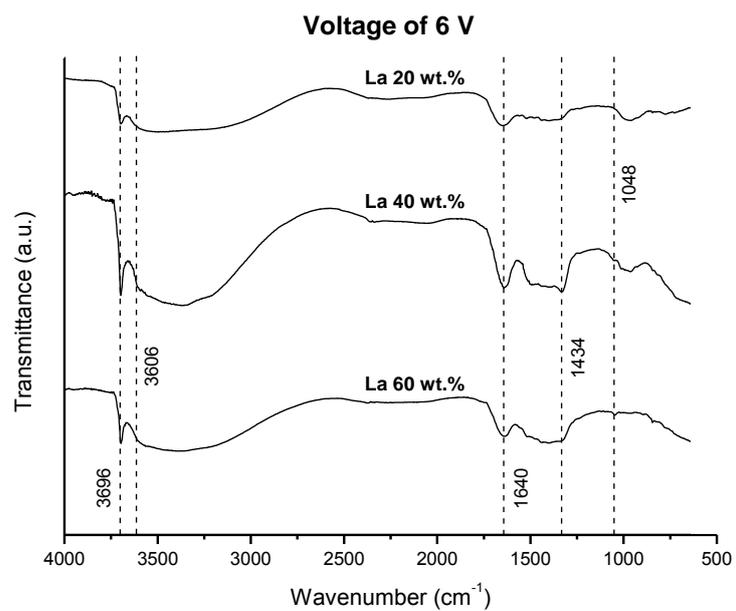


Figure 44 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons pour différentes tensions en fonction de la concentration massique de La

4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR confirme la présence des deux phases trouvées par DRX. Nous rappelons que le pic aigu à 3696 cm^{-1} correspond à des vibrations et l'étirement des liaisons OH en $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la bande centrée à 3606 cm^{-1} est attribuée pour le mode d'étirement de OH^- en $\text{La}(\text{OH})_3$, la bande à 1640 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxyle dans l'eau et les deux autres bandes distinctes à environ 1434 cm^{-1} et 1048 cm^{-1} peuvent être associées à des vibrations d'étirement asymétriques du groupe carbonate. En ce qui concerne l'effet de concentration à 6 V sur les différentes bandes détectées, il faut noter qu'il existe une augmentation de la valeur de transmittance avec l'augmentation de pourcentage de La en poids pour les bandes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$, H_2O et CO_2 . Des tendances similaires ont été également remarquées pour les bandes de l'eau et du groupe CO_3^{2-} à 10 V. Les comportements non-monotones à 8 V, caractérisé par une phase de décroissance dans la gamme de concentration de La de 20-40 wt.% et une augmentation dans celle de 40-60 wt.%, ont été observées pour toutes les bandes détectés. Pour les phases $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{La}(\text{OH})_3$, nous pouvons voir également que les valeurs de transmission augmentent dans la gamme de La de 20-40 wt.% et diminuent dans celle de 40-60 wt.% à une tension de 10 V.



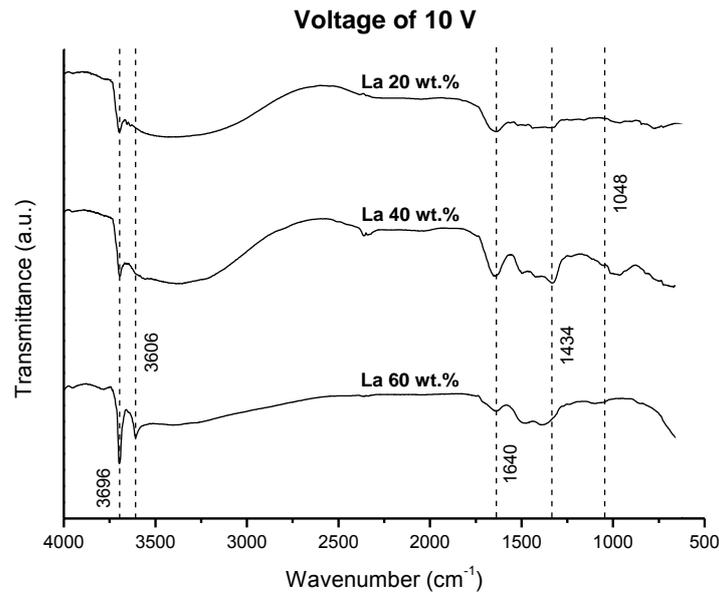


Figure 45 : Spectres obtenus par FTIR des poudres préparées pour différentes concentrations et tensions

III. Effet de la nature de la cathode

A. But de l'étude

L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de la nature de la cathode sur les caractéristiques des poudres magnésium-lanthane élaborées par électrodéposition.

B. Conditions opératoires

Pour les concentrations massiques de Mg et La (respectivement 60 et 40%), des expériences ont été réalisées en utilisant 3 cathodes différentes (cuivre, graphite et un alliage de l'aluminium et le chrome). La tension appliquée est 6V.

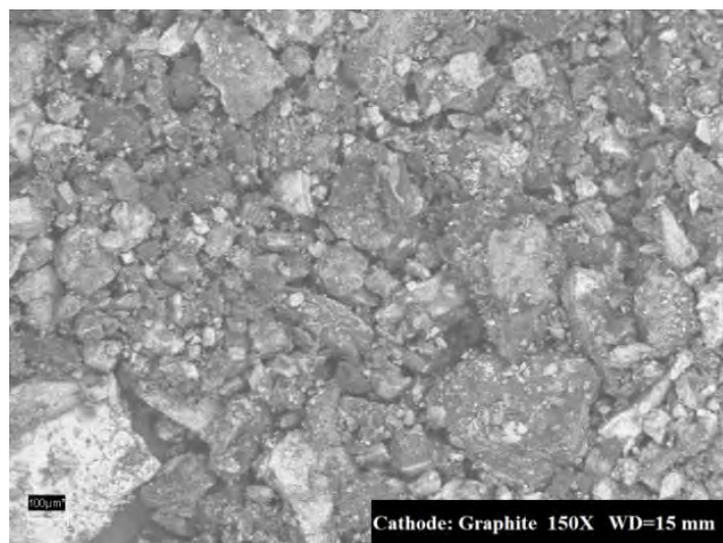
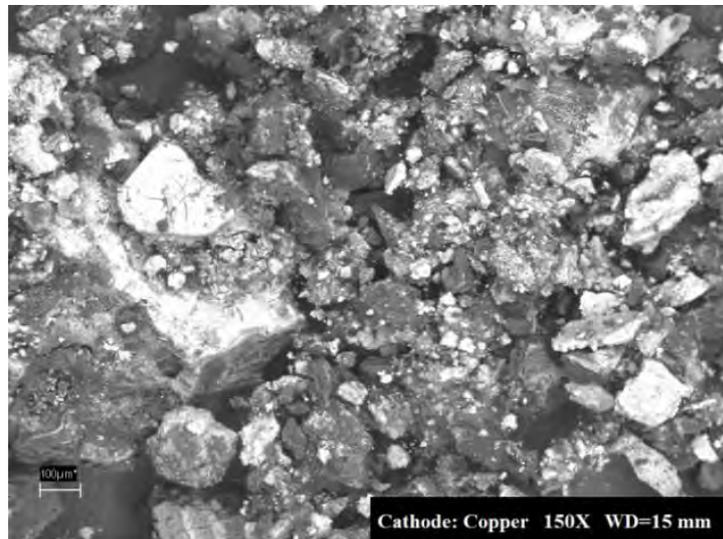
C. Résultats et discussion

L'effet de la cathode sur la caractérisation physico-chimique des poudres Mg-La est étudié. Cette section traite les résultats obtenus par EDS, MEB, DRX et FTIR.

1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

D'après la Figure 46, nous observons que la nature de la cathode influence la taille des agrégats ainsi que la répartition des éléments. En effet, la cathode de graphite et celle de cuivre permettent d'obtenir des particules plus fines qu'en utilisant l'alliage

Al-Cr. De surcroît, les images MEB montrent la formation des structures chimiques hétérogènes sur les surfaces des différents échantillons.



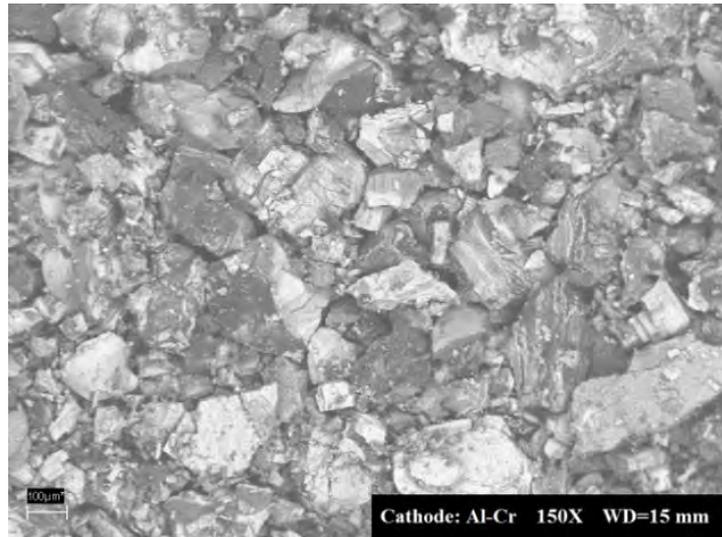


Figure 46 : Images MEB des poudres déposées en fonction de la nature de la cathode.

2. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

Le Tableau 10 représente la composition élémentaire en pourcentages atomiques des poudres obtenues par électrodéposition. Ces résultats montrent clairement la présence d'oxygène, de magnésium, de lanthane et du chlore provenant de l'électrolyte utilisé. Comme nous pouvons le voir, le dépôt obtenu en utilisant la cathode Al-Cr se caractérise par la plus grande teneur en Mg (24 at.%), suivi de celle obtenu par le graphite (22,6 at.%) et finalement celle obtenu par le cuivre.

Elément [atomique %]	Cuivre	Graphite	Al-Cr
Oxygène	68,2	66	62,6
Magnésium	14,1	22,6	24
Chlore	8,1	4,9	4,7
Lanthane	9,6	6,5	8,7

Tableau 10 : Les compositions élémentaires en pourcentages atomiques en fonction de la nature de la cathode

3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de DRX pour les trois échantillons sont présentés sur la figure 47. Nous trouvons toujours l'existence de l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de l'hydroxyde de lanthane ($\text{La}(\text{OH})_3$). Les intensités des pics de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ atteignent leurs maximum en utilisant la cathode Al-Cr. La cathode de cuivre favorise les intensités des pics de la phase $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

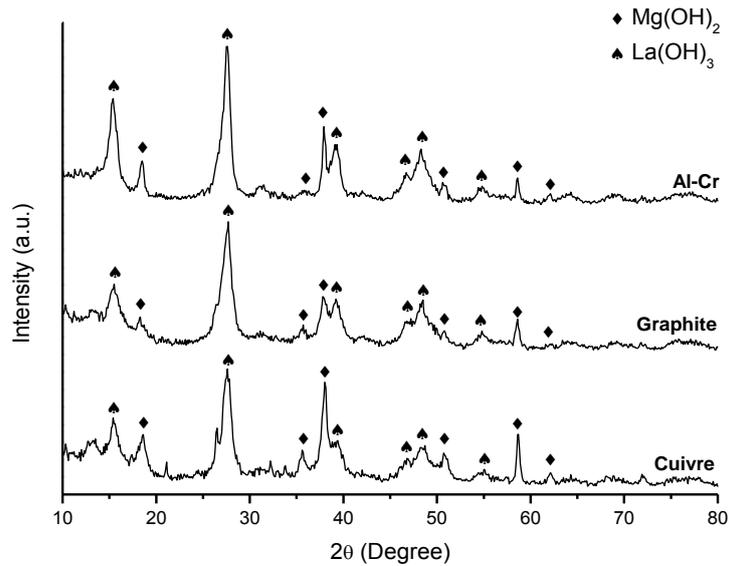


Figure 47 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons pour différentes cathodes

4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres obtenus par FTIR sont présentés sur la figure 48. Nous trouvons toujours les bandes citées dans les études précédentes.

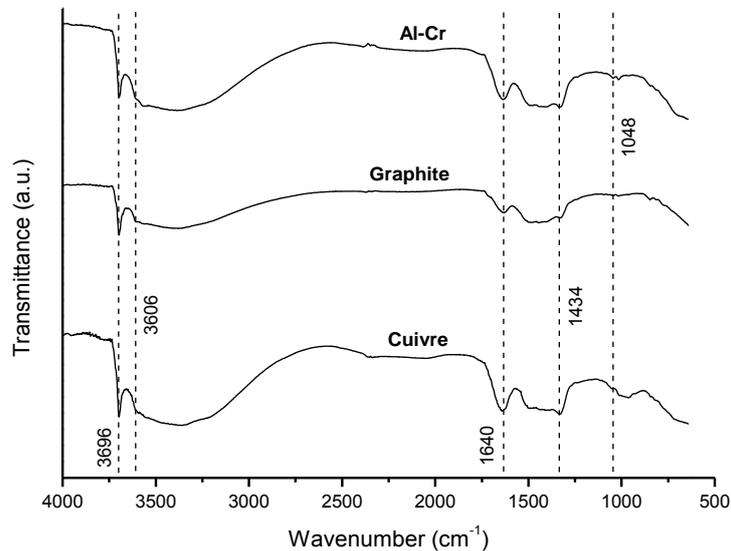


Figure 48: Spectres obtenus par FTIR des poudres préparées pour différentes cathodes

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les techniques de caractérisation utilisées durant notre travail et ceci pour connaître les propriétés structurales et morphologiques de nos poudres. Ensuite, nous avons présenté les résultats des trois études paramétriques, qui sont l'influence de la tension, de la concentration et de la nature de la cathode sur les caractéristiques des poudres Mg-La obtenues par électrodéposition.

Chapitre 5

Mise au point d'un réacteur

I. Introduction

Après avoir élaboré et caractérisé les poudres magnésium-lanthane, il reste effectivement de savoir si ces matériaux vont être capable d'absorber/désorber l'hydrogène. Dans ce chapitre, les méthodes conventionnelles de mesure vont être présentées. Un autre paragraphe va être consacré aux dispositifs dédiés au stockage d'hydrogène. Finalement, le processus d'absorption de l'hydrogène ainsi que ses propriétés d'Ab/Désorption seront exposés brièvement.

II. Les méthodes conventionnelles de mesure

Il existe trois méthodes traditionnelles pour mesurer les isothermes d'absorption ou d'adsorption des gaz par les solides : volumétrique, gravimétrique et chromatographique [132]. Elles permettent de mesurer les quantités de gaz absorbé par le solide. Les deux premières sont dites de type statique, tandis que la dernière est dynamique.

A. La méthode volumétrique

La méthode volumétrique utilise les données de pression, de volume et de température pour le calcul de la quantité de gaz absorbé par le solide. Elle est valable tant pour la mesure des données d'équilibre gaz-solide dans le cas de gaz purs aussi bien que dans le cas de mélanges de gaz. C'est une méthode très utilisée. En effet, la plupart des résultats rapportés dans la littérature sont obtenues par la méthode volumétrique. De plus, cette méthode opère sur une large gamme de pression (jusqu'à 6,8 MPa) et de température (jusqu'à 800 K).

Puisque la méthode volumétrique est la plus utilisée, nous décrivons la procédure de mesure. Avant le début des mesures, les volumes de la boucle de circulation et de la cellule d'absorption sont déterminés en utilisant de l'hélium ; ces volumes serviront lors de la détermination de la quantité du gaz absorbée. Un micromètre volumétrique permet de mesurer ces deux volumes.

Nous opérons de la façon suivante : la cellule d'absorption est fermée, une certaine quantité d'hélium est introduite dans la boucle de circulation, le volume du

micromètre est V_1 et la pression est P_1 . Ensuite, on amène le volume du micromètre à V_2 , la pression devient P_2 et le volume de la boucle de circulation peut être déduit à partir de la relation suivante :

$$V_d = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{P_1 - P_2} \quad (\text{V.1})$$

On procède de la même façon pour déterminer le volume de la cellule d'absorption.

Une fois les deux volumes déterminés, on continue de la manière suivante : une quantité d'absorbant de masse connue est d'abord chargée à l'intérieur de la cellule d'absorption et est ensuite activée sous haute température, qui peut atteindre jusqu'à 800 K selon l'échantillon étudié, et sous un vide poussé.

Afin de construire l'isotherme d'absorption pour un gaz pur, une certaine quantité de ce gaz est introduite dans la boucle de circulation et la mesure de la pression et de la température sont prises. On ouvre ensuite la cellule d'absorption et on laisse le gaz y pénétrer. Après que l'équilibre soit établi, on mesure à nouveau la pression et la température qui vont permettre de déduire la quantité de gaz qui est demeuré à l'état gazeux. La différence entre la quantité de gaz initiale et la quantité restante donne alors le nombre de moles absorbées. La composition du gaz absorbée est obtenue à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse.

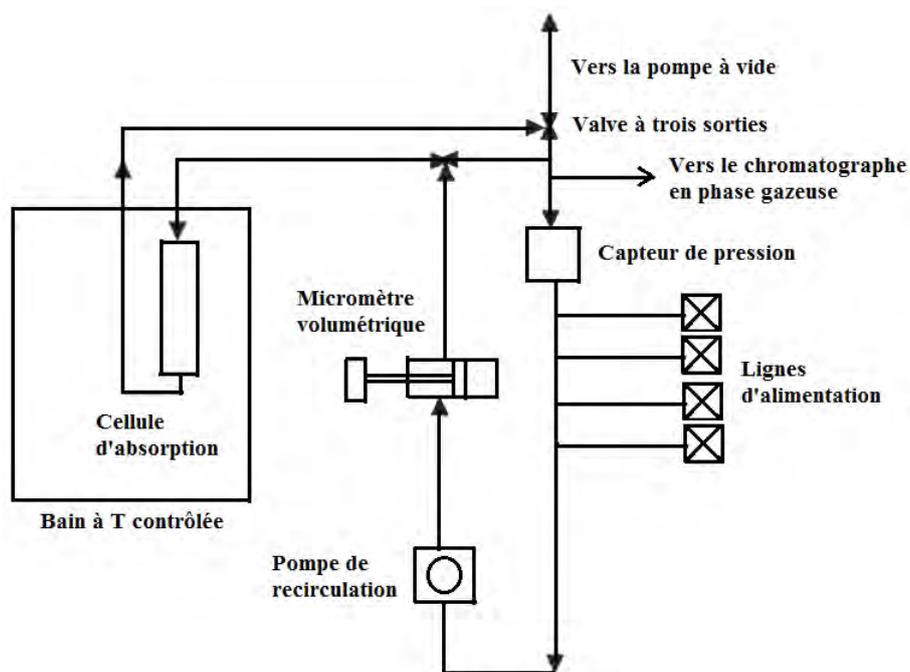


Figure 49: Représentation schématique de l'appareil volumétrique

B. La méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique utilise une microbalance pour déterminer la quantité de gaz absorbée à partir de son poids. Elle est rapide, exacte et applicable sur une vaste gamme de pression et de température mais seulement pour les gaz purs. Elle n'est pas adéquate pour les mélanges de gaz car leur composition ne peut être déterminée qu'à partir de leur masse seulement. A haute pression, cette méthode ne donne pas des valeurs exactes à cause des erreurs lors de la lecture des résultats. Ici aussi, le volume libre de la cellule contenant l'absorbant avec de l'hélium est déterminé avant le début des mesures. La masse totale du gaz contenu dans la cellule est calculée à partir de la différence du poids de la cellule vide et celui de la cellule remplie de gaz. La quantité absorbée est déduite de la différence entre le poids total et celui du gaz qui reste à l'état gazeux. Ce dernier ne peut être calculé par mesure directe, il est déduit à partir du produit de la densité du gaz par le volume libre de la cellule. Puisque la densité ne peut être calculée qu'avec d'autres données de température et de pression, il faut conclure que la méthode gravimétrique ne peut fonctionner de façon indépendante. Il faut de plus remarquer que cette méthode est particulièrement peu adaptée à la mesure des isothermes d'absorption de l'hydrogène étant donné la très faible densité de ce gaz.

C. La méthode chromatographique

La méthode chromatographique est aussi rapide, mais l'interprétation de ses données peut être difficile. De considérables désaccords entre les résultats obtenus par cette méthode et ceux obtenus par les méthodes statiques ont d'ailleurs été rapportés. Lorsqu'on veut mesurer l'absorption d'un gaz par un absorbant en utilisant la méthode chromatographique dans sa forme la plus simple, on fait entrer un débit connu du gaz à étudier, qui va être mélangé avec un gaz porteur inerte à l'intérieur d'une colonne contenant une quantité connue d'absorbant. On mesure ensuite à la sortie de la colonne, la concentration du gaz jusqu'à ce que celle-ci soit égale à la concentration à l'entrée. On peut déterminer à partir de cette courbe (la concentration du gaz à la sortie en fonction du temps) le nombre de molécules absorbées. On peut par la suite mesurer la désorption en injectant du gaz porteur à l'entrée de la colonne et en mesurant comment la concentration du gaz diminue avec le temps. Cette méthode peut être précise mais elle présente le désavantage de demander l'insertion de quantités connues d'absorbant dans de petites colonnes et l'utilisation d'autres appareils pour analyser le gaz.

III. Dispositifs dédiés à l'étude de stockage de H₂

D'après les recherches bibliographiques que nous avons faites, l'ab/désorption de H₂ s'effectue dans un dispositif PCT-Pro fourni par la société Setaram basé sur le principe de Sievert. Il s'agit d'une méthode volumétrique, c'est-à-dire la mesure de la pression du gaz permet de connaître à la fois la pression d'équilibre et la quantité absorbée.

Un échantillon à une pression et un volume connu est relié à un réservoir de volume et de pression connue à travers une vanne d'isolement. L'ouverture de la vanne d'isolement permet d'établir un nouvel équilibre. La sorption du gaz est déterminée par la différence de pression mesurée réelle (P_f) en fonction de la pression calculée (P_c).

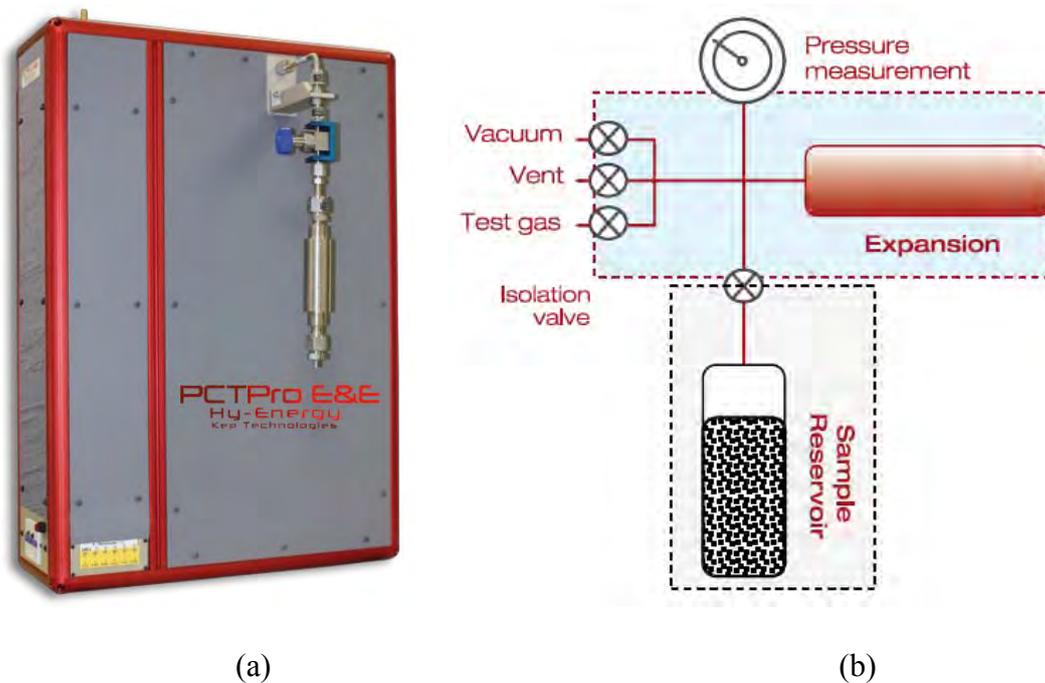


Figure 50: Dispositif PCT-Pro (a) Photographie et (b) Schéma.

A. Montage d'un réacteur

Pour pouvoir monter le dispositif nécessaire, il faut tout d'abord comprendre le processus et les propriétés d'absorption/désorption de l'hydrogène ainsi que les paramètres mises en jeu.

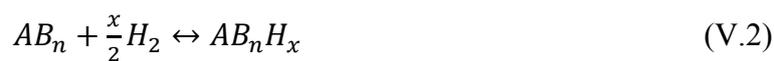
1. Processus d'absorption de l'hydrogène :

Le mécanisme d'hydruration [133] peut se décomposer en cinq étapes :

- Adsorption du dihydrogène gazeux en surface.
- Activation : réduction d'éventuelles couches de passivation (oxydes, nitrures, sulfures).
- Dissociation du dihydrogène en hydrogène atomique.
- Absorption des atomes d'hydrogène en surface de l'échantillon : formation de l'hydrure métallique monocouche en surface.
- Diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Les H⁻ migrent de proche en proche avec une fréquence de saut dépendant de la température (en accord avec la première loi de Fick). Cette dernière étape est réversible, ce qui permet aux entités H⁻ de se déplacer dans un sens ou dans l'autre en fonction de la température et de la pression.

Suivant ce mécanisme d'hydruration, les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau métallique.

La stabilité thermodynamique de l'hydrure métallique est caractérisée par des courbes Pression-Composition-Température (PCT). Ces courbes isothermes permettent de suivre l'évolution de la réaction d'hydruration (équation V.2) en traçant l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction de la concentration en hydrogène dans l'hydrure.



Une courbe PCT théorique est présentée en Figure 51. Cette courbe s'explique grâce à la règle des phases :

$$V = n - r + f - \phi \quad (V.3)$$

Où :

- V représente la variance, c'est-à-dire le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système ;
- n est le nombre d'espèces chimiques en présence ;
- r est le nombre de relations indépendantes entre les espèces ;

- f est le nombre de facteurs influençant l'équilibre (ici la température et la pression) ;
- ϕ est le nombre de phases.

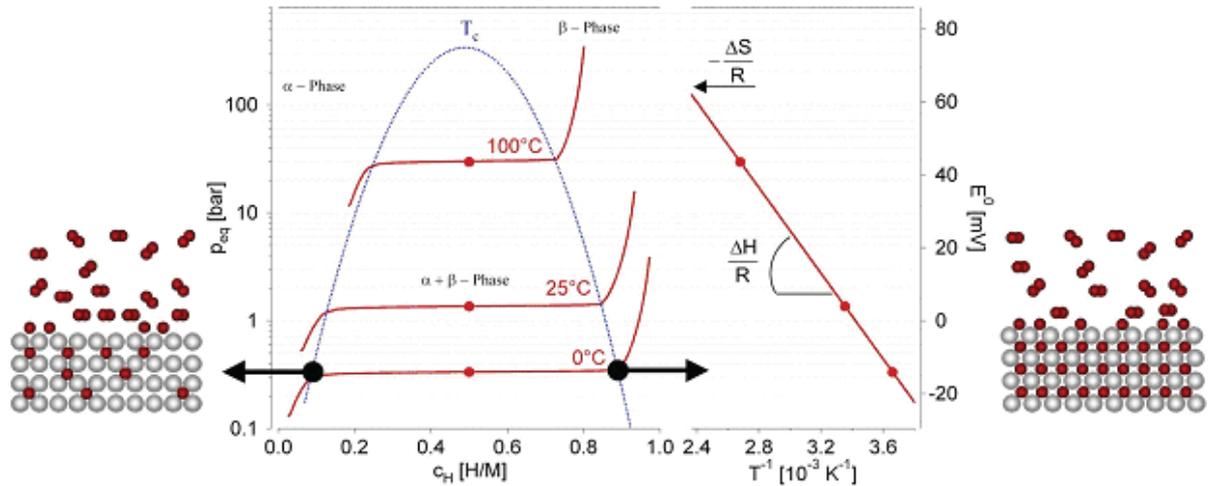


Figure 51: Isothermes pression- composition pour un système idéal et droite de Van't Hoff correspondante.

Sur la Figure 51, on observe trois domaines distincts pour une isotherme :

1) Une première branche montante qui correspond au passage en solution solide de l'hydrogène, en d'autres termes une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé intermétallique. Cette phase est appelée *phase a*. Deux espèces chimiques sont présentes : l'hydrogène et l'intermétallique, ainsi que deux phases : un gaz et un solide. Aucune constante d'équilibre indépendante ne lie ces deux phases ($V=2$). A température constante, $V=1$ et donc la pression et la composition varient simultanément.

2) Un plateau (appelé palier de pression) pour lequel la pression ne varie pas avec la concentration et qui correspond à l'équilibre entre la phase α et la phase hydrure β , saturée en hydrogène. La pression correspondante à ce palier est appelée pression d'équilibre (à la température T). Cette fois-ci, trois espèces (α , β , H_2) ainsi que trois phases (deux solides et un gaz) sont présentes, et une relation lie les espèces chimiques ($\alpha + H_2 \leftrightarrow \beta$). Par conséquent, la variance vaut 0 à une température constante : la composition varie et la pression reste constante, jusqu'à la disparition totale de la phase α .

3) Une seconde branche montante dans laquelle la phase α a disparu au profit de la phase β qui continue à s'enrichir en hydrogène lorsque la pression augmente, jusqu'à saturation. Il s'agit donc d'une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure.

2. Propriétés d'Ab/Désorption d'hydrogène :

La réaction d'absorption de l'hydrogène dans le matériau est exothermique (dégagement de chaleur). La réaction de désorption (libération de l'hydrogène) est quant à elle endothermique (apport de chaleur nécessaire). En général pour absorber de l'hydrogène à une température donnée, on injecte du gaz dihydrogène à une pression supérieure à la pression d'équilibre de formation de l'hydrure tout en évacuant la chaleur produite. La vitesse de remplissage d'un réservoir dépend de l'efficacité de l'échange thermique de refroidissement. Au contraire, pour libérer de l'hydrogène, on se place en dépression par rapport à la pression d'équilibre de la réaction tout en apportant de la chaleur.

3. Paramètres à prendre en considération lors de l'Absorption de l'hydrogène :

L'effet de la température sur le procédé d'absorption d'hydrogène est compliqué, car une température plus élevée favorise la réaction d'absorption d'hydrogène, cependant la pression d'équilibre augmente également, ce qui ralentit la réaction. Afin de garantir la rapidité d'absorption d'hydrogène, la pression utilisée doit être maintenue suffisamment plus élevée que la pression d'équilibre. Ceci est montré par Jiao et al. [134] qui ont développé un modèle mathématique pour étudier les effets des conditions de fonctionnement sur les propriétés d'absorption d'hydrogène dans un réservoir contenant l'hydrure métallique LaNi_5 .

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les méthodes conventionnelles de mesure utilisés pour l'étude de la sorption des gaz. Ensuite nous avons exposé des dispositifs qui servent au stockage d'hydrogène solide. Pour clore, le processus d'ab/désorption est mentionné pour comprendre son mécanisme.

Conclusion générale

La présente étude porte sur la synthèse des poudres magnésium-lanthane élaborés par le processus d'électrodéposition. La caractérisation de ces poudres a été faite par le biais des techniques physico-chimiques qui permettent de déterminer la composition élémentaire, les caractéristiques morphologiques ainsi que l'identification des phases.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence de la tension sur les caractéristiques des dépôts obtenus. Les différents résultats concernant le comportement des poudres déposés en fonction de la tension sont en accord avec celles des revêtements à base de magnésium dans la littérature.

Ensuite, nous avons procédé par la même démarche pour étudier l'effet de la concentration massique de lanthane en fonction de différentes valeurs de tension.

Comme dernière étude, nous avons étudié l'effet de la nature de la cathode et cela en utilisant 3 plaques différentes lors des expériences d'électrodépositions qui sont ; le cuivre, le graphite et l'alliage d'aluminium et de chrome.

Dans la prochaine étape de ce travail, nous allons étudier une large gamme de tension d'électrodéposition et l'effet de la nature de la cathode. De surcroît, nous envisageons d'étudier le stockage d'hydrogène dans les poudres préparés à travers les deux processus, absorption et désorption.

Comme un point final, cette étude est un travail préliminaire pour s'enquérir sur l'utilisation des échantillons obtenus en tant que matériaux potentiels pour le stockage de l'hydrogène.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] B. Ham, A. Junkaew, R. Arróyave, J. Park, H.-C. Zhou, D. Foley, S. Rios, H. Wang, X. Zhang, Size and stress dependent hydrogen desorption in metastable Mg hydride films, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 2597-2607, 2014.
- [2] M. Jehan, D. Fruchart, McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems, *J. Alloys Compd.*, vol. 580, pp. S343-S348, 2013.
- [3] Sharad D. Patil, M. Ram Gopal, Analysis of a metal hydride reactor for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 942-951, 2013.
- [4] B. Zahiri-Sabzevar, Bi-metallic Catalyst for Hydrogen Sorption of Magnesium Hydride, *chez Phd thesis*, Alberta, 2012.
- [5] L. Zhou, K. Nakata, J. Liao, T. Tsumura, Microstructural characteristics and mechanical properties of non-combustive Mg-9Al-Zn-Ca magnesium alloy friction stir welded joints, *Materials & Design*, vol. 42, pp. 505-512, 2012.
- [6] X. Yuan, G. Sheng, J. Luo, J. Li, Microstructural characteristics of joint region during diffusion-brazing of magnesium alloy and stainless steel using pure copper interlayer, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, vol. 23, pp. 599-604, 2013.
- [7] A. Tharumarajah, P. Koltun, Is there an environmental advantage of using magnesium components for light-weighting cars?, *J. Cleaner Production*, vol. 15, pp. 1007-1013, 2007.
- [8] N. Hort, Y. Huang, D. Fechner, M. Störmer, C. Blawert, F. Witte, C. Vogt, H. Drücker, R. Willumeit, K.U. Kainer, F. Feyerabend, Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg-RE alloys, *Acta Biomater.*, vol. 6, pp. 1714-1725, 2010.
- [9] Q.S. Zhao, Y.N. NuLi, Y.S. Guo, J. Yang, J. L. Wang, Reversibility of electrochemical magnesium deposition from tetrahydrofuran solutions containing pyrrolidinyll magnesium halide, *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 6530-6535, 2011.

-
- [10] F. Rosalbino, E. Angelini, S. De Negri, A. Saccone, S. Delfino, Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg–Al–RE alloys (RE = Ce, Er), *Intermetallics* , vol. 14, pp. 1487-1492, 2006.
- [11] S. Gavras, M.A. Easton, M.A. Gibson, S. Zhu, J.F. Nie, Microstructure and property evaluation of high-pressure die-cast Mg–La-rare earth (Nd, Y or Gd) alloys, *J. Alloys Compd.* , vol. 597 , pp. 21-29, 2014.
- [12] Y.B. Kang, L. Jin, P. Chartrand, A.E. Gheribi, K. Bai, P. Wu, Thermodynamic evaluations and optimizations of binary Mg-light Rare Earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm) systems, *Calphad* , vol. 38, pp. 100-116, 2012.
- [13] F.A. Mirza, D. Chen, D. Li, X. Zeng, A modified Johnson-Cook constitutive relationship for a rare-earth containing magnesium alloy, *J. Rare Earths* , vol. 31, pp. 1202-1207, 2013.
- [14] H. Bayani, E. Saebnoori, Effect of rare earth elements addition on thermal fatigue behaviors of AZ91 magnesium alloy, *J. Rare Earths* , vol. 27, pp. 255-258, 2009.
- [15] L.Z. Ouyang, Y.J. Xu, H.W. Dong, L.X. Sun, M. Zhu, Production of hydrogen via hydrolysis of hydrides in Mg–La system, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 9671–9676, 2009.
- [16] Centre canadien d'hygiène et de sécurité, Les gaz comprimés et leurs dangers : Réponses SST, [En ligne]. Available: <http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/compressed/compress.html>. [Accès le 15 Juillet 2015].
- [17] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, New York: Wiley, pp. 631, 1992.
- [18] AFHYPAC , Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène, Mémento de l'Hydrogène Fiche 1-2, mars 2013.
- [19] Ulf Bossel, Baldur Eliasson, Gordon Taylor, The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?, 15 April 2003.

-
- [20] K. Mori et D. Hirose, Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles, In Proceedings World Hydrogen Technologies Convention, 2007.
- [21] LEMTA NANCY, LCMTR THIAIS et LMARC BESANCON, LEMTA Projet SOLHY : Analyse et développement d'une SOLution HYbride combinant les voies solide et gazeuse pour le stockage d'hydrogène, Action concertée énergie CNRS - Ministère de la Recherche, 2006.
- [22] Clefs CEA –N°(50/51), hiver 2004-2005.
- [23] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Wbi>. [Accès le Mai 2015].
- [24] T. Riis, G. Sandrock, Ø. Ulleberg, P. Vie, Hydrogen Storage - Gaps and Priorities, International Energy Agency, 2005.
- [25] T. Toufik, Composées à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène, chez thèse doctorat, Université de Bordeaux, soutenue le 31 janvier 2014.
- [26] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UzF>. [Accès le mai 2015].
- [27] Extrait des Comptes Rendus de l'académie des Sciences. J. de Phys., 3^o série, t. VII., Juillet 1898.
- [28] J. Dewar, Preliminary Note on the Liquefaction of Hydrogen and Helium, Proceedings of the Royal Society of London, vol. 63, pp. 256-258, 1898.
- [29] J. Dewar, Collected Papers of Sir James Dewar, L. Dewar (Cambridge University Press), p. 678, 1927.
- [30] W. B. Leung, N. H. March, and H. Motz, Primitive phase diagram for hydrogen, Physics Letters , vol. 56A, n°: 16, pp. 425-426, 1976.
- [31] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UzE>. [Accès le mai 2015].
- [32] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Wb6>. [Accès le mai 2015].
- [33] B. Christophe, Hydrogène, Technique de l'ingénieur, n° : 1J6368.

-
- [34] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 293–295, p. 877–888, 20 December 1999.
- [35] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀-Buckminsterfullerene, *Nature*, vol. 318, n°: 16042, pp. 162-163, 1985.
- [36] S. Iijima, Helical microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, vol. 354, n° : 16348, pp. 56-58, 1991.
- [37] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Uzm>. [Accès mai 2015].
- [38] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Uzk>. [Accès mai 2015].
- [39] [En ligne]. Available: <http://www.webelements.com/carbon/>. [Accès mai 2015].
- [40] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Uzi>. [Accès mai 2015].
- [41] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/20cN>. [Accès Mai 2015].
- [42] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Uzs>. [Accès mai 2015].
- [43] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UzC>. [Accès mai 2015].
- [44] K.A. Williams, and P.C. Eklund, Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 320, pp. 352-358, 2000.
- [45] F. Darkrim, D. Levesque, High Adsorptive of opened carbon nanotubes at 77 K, *J. Phy. Chem. B*, vol. 104, pp. 6773-6776, 2000.
- [46] Q. Wang, J. K. Johnson, Molecular simulation of hydrogen adsorption in single walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 577-586, 1999.
- [47] V. V. Simonyan, P. Diep, J. K. Johnson, Molecular simulation of hydrogen adsorption in charged single-walled carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.*, vol. 111, pp. 9778-9783, 1999.

- [48] Mark E. Davis, Raul F. Lobo, Zeolite and molecular sieve synthesis, *Chem. Mater.*, vol. 4, n°: 14, pp. 756–768, 1992.
- [49] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1WjM>. [Accès mai 2015].
- [50] M. Latroche, S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.S. Chang, S.H. Jung & G. Ferey, Hydrogen storage in the giant pores of Metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, pp. 8227-8231, 2006.
- [51] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1Wc4>. [Accès mai 2015].
- [52] Yang Z., Xia Y., Mokaya R., Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 1673–1679, 2007.
- [53] Poirier E., Chahine R., Bénard P., Cossement D., Lafi L., Mélançon E., Bose T. K., Désilets S., Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures, *Applied Physics A*, vol. 78, pp. 961–967, 2004.
- [54] Langmi H. W., Book D., Walton A., Johnson S. R., Al-Mamouri M. M., Speight J. D., Edwards P. P., Harris I. R., Anderson P. A., Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404, pp. 637–642, 2005.
- [55] Lin X., Jia J., Zhao X., Thomas K. M., Blake A. J., Walker G. S., Champness N. R., Hubberstey P., Schröder M., High H₂ adsorption by co-ordination framework materials, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 7358–7364, 2006.
- [56] Budd P., Butler A., Selbie J., Mahmood K., McKeown N. B., Ghanem B., Msayib K., Book D., Walton A., The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 1802–1808, 2007.
- [57] W. Gavin, *Solid-state hydrogen storage Materials and chemistry*, Washington: CRC Press, 2008.

-
- [58] S-I Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chemical reviews*, vol. 170, pp. 4111-4132, 2007.
- [59] Fermín Cuevas, Junxian Zhang, Annick Percheron-Guégan, Stockage réversible de l'hydrogène dans les alanates,» *Techniques de l'Ingénieur*, n°: RE 111.
- [60] Orimo, S.I., Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Zuttel, C.M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 4111-4132, 2007.
- [61] C.M. Jensen, K.J. Gross, Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material, *Appl. Phys. A*, vol. 72, pp. 213–219., 2001.
- [62] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature*, vol. 420, pp. 302-304, 2002.
- [63] L. Pall, Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium: Etude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d'hydrogénation), *These doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*, 2012.
- [64] Schlesinger, H.I., Sanderson, R.T., and Burg, A.B., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 61, pp. 536, 1939.
- [65] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage New Materials for Future Energy Storage*, Germany: WILEY-VCH, 2010.
- [66] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, vol. 156, pp. 399–439, 1866.
- [67] L. Zhou, K. Nakata, J. Liao, T. Tsumura, Microstructural characteristics and mechanical properties of non-combustive Mg–9Al–Zn–Ca magnesium alloy friction stir welded joints, *Materials & Design*, vol. 42, pp. 505-512, 2012.
- [68] X. Yuan, G. Sheng, J. Luo, J. Li, Microstructural characteristics of joint region during diffusion-brazing of magnesium alloy and stainless steel using pure copper interlayer, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, vol. 23, pp. 599-604, 2013.

-
- [69] A. Tharumarajah, P. Koltun, Is there an environmental advantage of using magnesium components for light-weighting cars?, *J. Cleaner Production*, vol. 15, pp. 1007-1013, 2007.
- [70] N. Hort, Y. Huang, D. Fechner, M. Störmer, C. Blawert, F. Witte, C. Vogt, H. Drücker, R. Willumeit, K.U. Kainer, F. Feyerabend, Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg-RE alloys, *Acta Biomater*, vol. 6, pp. 1714-1725, 2010.
- [71] Q.S. Zhao, Y.N. NuLi, Y.S. Guo, J. Yang, J. L. Wang, Reversibility of electrochemical magnesium deposition from tetrahydrofuran solutions containing pyrrolidinyll magnesium halide, *Electrochim. Acta* , vol. 56 , pp. 6530-6535, 2011.
- [72] F. Rosalbino, E. Angelini, S. De Negri, A. Saccone, S. Delfino, Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg–Al–RE alloys (RE = Ce, Er), *Intermetallics*, vol. 14, pp. 1487-1492, 2006.
- [73] L'épuisement des ressources minérales, [En ligne]. Available: [http://www.encyclo-ecolo.com/Epuisement des ressources](http://www.encyclo-ecolo.com/Epuisement%20des%20ressources). [Accès le 15 juillet 2015].
- [74] S. Gavras, M.A. Easton, M.A. Gibson, S. Zhu, J.F. Nie, Microstructure and property evaluation of high-pressure die-cast Mg-La-rare earth (Nd, Y or Gd) alloys, *J. Alloys Compd.*, vol. 597, pp. 21-29, 2014.
- [75] Y.B. Kang, L. Jin, P. Chartrand, A.E. Gheribi, K. Bai, P. Wu, Thermodynamic evaluations and optimizations of binary Mg-light Rare Earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm) systems, *Calphad* , vol. 38, pp. 100-116, 2012.
- [76] F.A. Mirza, D. Chen, D. Li, X. Zeng, A modified Johnson-Cook constitutive relationship for a rare-earth containing magnesium alloy, *J. Rare Earths*, vol. 31, pp. 1202-1207, 2013.

-
- [77] H. Bayani, E. Saebnoori, Effect of rare earth elements addition on thermal fatigue behaviors of AZ91 magnesium alloy, *J. Rare Earths*, vol. 27, pp. 255-258, 2009.
- [78] L.Z. Ouyang, Y.J. Xu, H.W. Dong, L.X. Sun, M. Zhu, Production of hydrogen via hydrolysis of hydrides in Mg–La system, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 9671–9676, 2009.
- [79] L. Pasquini, E. Callini, M. Brighi, F. Boscherini, A. Montone, T. R. Jensen, C. Maurizio, M. V. Antisari, E. Bonetti, Magnesium nanoparticles with transition metal decoration for hydrogen storage, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 5727-5737, 2011.
- [80] J. Zou, X. Zeng, Y. Ying, X. Chen, H. Guo, S. Zhou, W. Ding, Study on the hydrogen storage properties of core–shell structured Mg–RE (RE = Nd, Gd, Er) nano-composites synthesized through arc plasma method, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2337-2346, 2013.
- [81] M. Cabibbo, S. Spigarell, A TEM quantitative evaluation of strengthening in an Mg–RE alloy reinforced with SiC, *Materials Characterization*, vol. 62, pp. 959-969, 2011.
- [82] M. Li, Y. Cheng, Y.F. Zheng, X. Zhang, T.F. Xi, S.C. Wei, Surface characteristics and corrosion behaviour of WE43 magnesium alloy coated by SiC film, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 3074-3081, 2012.
- [83] A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, R.A. Mantz, Sol–gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys, *Thin Solid Films*, vol. 514, pp. 174-181, 2006.
- [84] Yu. Viestfrid, M.D. Levi, Y. Gofar, D. Aurbach, Microelectrode studies of reversible Mg deposition in THF solutions containing complexes of alkylaluminum chlorides and dialkylmagnesium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 576, pp. 183-195, 2005.

-
- [85] Z. Chen, M. L. Zhang, W. Han, Z. Y. Hou, Y. D. Yan, Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg–Li alloys from the eutectic LiCl–KCl, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 174-178, 2008.
- [86] Y. Song, S. Zhang, J. Li, C. Zhao, X. Zhang, Electrodeposition of Ca–P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior, *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 1736-1742, 2010.
- [87] W. Han, Q. Chen, Y. Sun, T. Jiang, M. Zhang, Electrodeposition of Mg-Li-Al-La Alloys on Inert Cathode in Molten LiCl-KCl Eutectic Salt, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 42, pp. 1367-1375, 2011.
- [88] H. Wang, Y. Jia, X. Wang, Y. Yao, D. Yue, Y. Jing, Electrochemical deposition of magnesium from analogous ionic liquid based on dimethylformamide, *Electrochimica Acta*, vol. 108, pp. 384-389, 2013.
- [89] Jianxin Zou, Xiaoqin Zeng , Yanjun Ying , Phetsinorath Stephane , Wenjiang Ding, Preparation and hydrogen sorption properties of a nanostructured Mg based Mg/La₂O₃ composite, *International journal of hydrogen energy* , vol. 37, pp. 13067-13073, 2012.
- [90] J. Stabik, A. Dybowska, Methods of preparing polymeric gradient composites, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 25/1, pp. 67-70, 2007.
- [91] T.H. Maiman, «Stimulated Optical Radiation in Ruby,» *Nature*, n°:187, pp. 495, 1960.
- [92] F. Brech, L. Cross, Optical Microemission Stimulated by a Ruby MASER, *Applied Spectroscopy*, vol. 16, p. 59, 1962.
- [93] T. Oekermann, Electrodeposition of Nanostructured ZnO Films and Their Photoelectrochemical Properties, *chez On Solar Hydrogen & Nanotechnology*, John Wiley & Sons (Asia), pp. 291-331, 2009.
- [94] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/26JF>. [Accès le Mai 2015].

- [95] W. R. Grove, On the Electro-Chemical Polarity of Gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*, vol. 142, pp. 87-101, 1852 .
- [96] R. Nouar, Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard , France, 2009.
- [97] WANG Xin, WANG Heng, HU Lian-xi, WANG Er-de, Nanocrystalline Mg and Mg alloy powders by hydriding–dehydriding processing, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* , vol. 20, pp. 1326–1330, 2010.
- [98] C. Machio, D. Nyabadza, V. Sibanda, H.K. Chikwanda, Characterization of mechanically alloyed f.c.c. Ti–Mg-based powders, *Powder Technology*, vol. 207, pp. 387–395, 2011.
- [99] P. COSTA, *Nanomatériaux - Structure et élaboration, Techniques de l'Ingénieur*, NM 3 010 - 1.
- [100] M. Li, Y. Cheng, Y.F. Zheng, X. Zhang, T.F. Xi, S.C. Wei, Surface characteristics and corrosion behaviour of WE43 magnesium alloy coated by SiC film, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 3074– 3081, 2012.
- [101] Cheng Zhong, Fan Liu, Yating Wu, Jingjing Le, Lei Liu, Meifeng He, Jiakai Zhu, Wenbin Hu, Protective diffusion coatings on magnesium alloys: A review of recent developments, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 520, pp. 11– 21, 2012.
- [102] Zahra Omidin, Ali Ghasemi, Saeed Reza Bakhshi, Synthesis and characterization of SiC ultrafine particles by means of sol-gel and carbothermal reduction methods, *Ceramics International*, vol. 41, n°: 4, pp. 5779–5784, 2015.
- [103] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science (the physics and chemistry of sol-gel processing)*, New York: Academic Press, 1990.
- [104] B. XU, M. ZHANG , G. LING, Electrolytic etching of AZ91D Mg alloy in AlCl₃—EMIC ionic liquid for the electrodeposition of adhesive Al coating, *Surface & coatings technology* , vol. 239, pp. 1-6, 2014.

-
- [105] Bernard Tremillon, Gérard Durand, Electrochimie, Techniques de l'ingénieur , n°: J1604.
- [106] F. Henn, Cours d'électrochimie – L3 chimie-physique et M1 matériaux , Janvier 2006.
- [107] D. Krulic, Principes de la cinétique electrochimique, Pôle électrochimie, Université Pièrre et Marie Curie, Paris, 2007.
- [108] G. Milazzo, Electrochimie, Paris: DUNOD, 1969.
- [109] Zakia FEKIH, Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, Thèse doctorat, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, Soutenue le : 01/12/2013.
- [110] Analytical Chemistry, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, pp. 8–22, 2010.
- [111] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UH7>. [Accès le 06 05 2015].
- [112] K. J. Murata, M. B. Norman, American Journal of Science, vol. 276, pp. 112–1130, 1976.
- [113] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UPj>. [Accès le 06 05 2015].
- [114] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UPs>. [Accès le 06 05 2015].
- [115] N. Gascoin, P. Gillard, G. Baudry, Characterisation of Oxidised Aluminium Powder: Validation of a new Anodic Oxidation Bench, J. Hazard. Mater, vol. 171, pp. 348–357, 2009.
- [116] L.Z. Ouyang, H.W. Dong, C.H. Peng, L.X. Sun, M. Zhu, A new type of Mg-based metal hydride with promising hydrogen storage properties, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 3929 – 3935, 2007.
- [117] A.A. Poletaev, R.V. Denys, J.K. Solberg, B.P. Tarasov, V.A. Yartys, Microstructural optimization of LaMg12 alloy for hydrogen storage, J. Alloys Compd, vol. 509, pp. S633– S639, 2011.

- [118] C. Ou, W. Lu, Z. Zhan, P. Huang, B. Yan, M. Chen, Effect of Electrodepositing Voltage on the Structural and in Vitro Corrosion Properties of CaP Coatings on ZK60 Magnesium Alloy, *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 8, pp. 11151-11160, 2013.
- [119] H. Wang, Y. Jia, X. Wang, Y. Yao, D. Yue, Y. Jing, Electrochemical deposition of magnesium from analogous ionic liquid based on dimethylformamide, *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 384-389, 2013.
- [120] D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, D.H. Wang, Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO₂ in molten salt with an inert anode, *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 567-573, 2013.
- [121] L.W. Lin, B. Liu, D. Ren, C.Y. Zhan, G.H. Jiao, K.W. Xu, Effect of sputtering bias voltage on the structure and properties of Zr-Ge-N diffusion barrier films, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 228, pp. S237-S240, 2013.
- [122] Y.K. Pan, D.G. Wang, C.Z. Chen, Effect of negative voltage on the microstructure, degradability and in vitro bioactivity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy, *Mater. Lett.*, vol. 119, pp. 127-130, 2014.
- [123] L. Jianjun, Y. Xiaoyan, C. Jia, L. Xiaowei, F. Chengxing, C. Youfa, The gemmological properties and infrared spectra of brucite, an imitation of nephrite and Shoushan stone, *J. Gemmology*, vol. 32, pp. 67-73, 2010.
- [124] J.E. Gray-Munro, M. Strong, A study on the interfacial chemistry of magnesium hydroxide surfaces in aqueous phosphate solutions: Influence of Ca²⁺, Cl⁻ and protein, *J. Colloid. Interf. Sci.*, vol. 393, pp. 421-428, 2013.
- [125] M. Aghazadeh, A.N. Golikand, M. Ghaemi, T. Yousefi, A novel lanthanum hydroxide nanostructure prepared by cathodic electrodeposition, *Mater. Lett.*, vol. 65, pp. 1466-1468, 2011.
- [126] M. Salavati-Niasari, G. Hosseinzadeh, F. Davar, Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 4098-4103, 2011.

- [127] F. Khosrow-pour, M. Aghazadeh, S. Dalvand, B. Sabour, Large scale and uniform La(OH)₃ nanorods prepared by template-free pulsed electrodeposition method, *Mater. Lett.*, vol. 104, pp. 61-63, 2013.
- [128] L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa, Effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings with high carbon content, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2877-2883.
- [129] H. Tang, Y.D. Yan, M.L. Zhang, X. Li, W. Han, Y. Xue, Z.J. Zhang, H. He, Fabrication of Mg-Pr and Mg-Li-Pr alloys by electrochemical co-reduction from their molten chlorides, *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 209-215, 2013.
- [130] S.Q. Wei, M.L. Zhang, W. Han, Y.D. Yan, M. Zhang, B. Zhang, Electrochemical codeposition of Mg-Li-Gd alloys from LiCl-KCl-MgCl₂-Gd₂O₃ melts, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, pp. 825-829, 2011.
- [131] J. Gröbner, M. Hampl, R. Schmid-Fetzer, M.A. Easton, S. Zhu, M.A. Gibson, J.F. Nie, Phase analysis of Mg-La-Nd and Mg-La-Ce alloys, *Intermetallics*, vol. 28, pp. 92-101, 2012.
- [132] N. Kaouache, Méthode diélectrique pour la mesure des isothermes d'absorption d'hydrogène sous formes d'hydrures métalliques, Phd thesis, Québec, 1995.
- [133] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *J. Alloys Compd.*, vol. 364, pp. 242-246, 2004.
- [134] K. Jiao, X. Li, Y. Yin, Y. Zhou, S. Yu, Q. Du, Effects of various operating conditions on the hydrogen absorption processes in a metal hydride tank, *Applied Energy*, vol. 94, pp. 257-269, 2012.

Résumé

Le but de cette étude est de caractériser les alliages magnésium-lanthane élaborés au moyen de la technique d'électrodéposition en utilisant une solution aqueuse à base de chlorure de magnésium et de nitrate de lanthane. Les alliages Mg-La sont déposés sur une plaque de cuivre utilisée en tant que cathode. La morphologie, la composition chimique et structurale ont été examinées par MEB, EDS, DRX et FTIR. Dans un premier temps, l'effet de la tension sur les caractéristiques des poudres déposées est étudié au moyen de six valeurs (3,5 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 V). En effet, la caractérisation morphologique révèle la formation des structures chimiques hétérogènes sur la surface de l'électrode ainsi que la diminution de la taille des agrégats en augmentant la tension. L'analyse EDS montre la présence de trois éléments principaux (Mg, La et O) avec une petite quantité de Cl. Les pourcentages en poids de Mg et de O augmentent alors que celui de La diminue avec l'augmentation de la tension. Les résultats des rayons X ont montré que le dépôt obtenu peut être facilement indexé à deux phases, qui sont $Mg(OH)_2$ et $La(OH)_3$. L'analyse FTIR confirme la présence des deux phases identifiées dans les diffractogrammes de DRX. Dans un second temps, l'effet de la concentration sur les matériaux élaborés est étudié pour différentes tensions et en variant la concentration massique de La (20, 40 et 60%). Les analyses DRX et FTIR montrent également l'existence des deux phases citées au-dessus. Il est à noter que les intensités et les transmittances varient selon la tension et la concentration utilisée. Comme une dernière étude, l'effet de la nature de la cathode a été étudié et cela en travaillant avec trois types de cathodes (cuivre, graphite et un alliage de l'aluminium et le chrome).

Mots-clés

Electrodéposition, Alliages de Mg-La, Hydroxyde de magnésium, Hydroxyde de lanthane, Stockage solide d'hydrogène

Synthesis, elaboration and characterization of magnesium-based nanocomposites for solid hydrogen storage.

Abstract

The aim of this work is to characterize magnesium-lanthanum alloys elaborated by means of an electrodeposition technique using an aqueous solution based on magnesium chloride and lanthanum nitrate. The Mg-La alloys are deposited on a copper plate used as a cathode. Morphology, chemical and structural composition are investigated by SEM, EDS, XRD and FTIR. At first, the voltage effect on the characteristics of the as-deposited powders is studied through sic values (3, 3.5, 4, 6, 8 and 10 V). Indeed, morphological characterization revealed the formation of heterogeneous chemical structures on the surface of the electrode and the size of the aggregates decrease by increasing potential value. EDS analysis shows the presence of three major elements (Mg, La and O) with a little amount of Cl. The weight percentages of Mg and O increase whereas the one of La decreases with the voltage increase. X-ray results showed that the obtained deposit can be readily indexed to two phases, which are Mg(OH)₂ and La(OH)₃. FTIR analysis confirms the presence of the two phases identified in XRD diffractograms. In a second step, the effect of concentration on the as-prepared powders is studied for different values of voltage and by varying the mass concentration of La (20, 40 and 60%). The FTIR and XRD analyses also suggest the existence of two phases mentioned above. It is noted that the intensities and the transmittances vary by varying voltage and concentration. As a last study, the effect of the nature of the cathode has been studied by working with three types of cathodes (copper, graphite and an alloy of aluminum and chromium).

Keywords

Electrodeposition, Mg-La alloys, Magnesium hydroxide, Lanthanum hydroxide, Solid hydrogen storage

تحضير، إعداد وتحديد خصائص مركبات نانومترية مكونة اساسا من المغنيسيوم للتخزين الصلب للهيدروجين.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد خصائص سبائك المغنيزيوم - اللانثانوم المحضرة بواسطة تقنية النموذج الالكترود كيميائي باستخدام محلول مائي ابتداء من كلوريد المغنيزيوم و نترات اللانثانوم.

تم وضع سبائك المغنيزيوم- اللانثانوم على صفيحة نحاسية استعملت ككاثود. المورفولوجيا والتركيب الكيميائي و البلوري تم الكشف عنها عن طريق SEM، EDS، XRD و FTIR. في البداية، تم دراسة تأثير الجهد الكهربائي على خصائص المساحيق المتحصل عليها باستعمال ست قيم للجهد 3، 3.5، 4، 6، 8، و 10 (فولط). في الواقع، الكشوف عن الخصائص المورفولوجيا اثبتت تشكيل بني كيميائية غير متجانسة على سطح القطب زيادة الى انخفاض حجم الترسبات يتناسب مع ارتفاع الجهد المطبق. وبيد تحليل EDS وجود ثلاثة عناصر رئيسية (المغنيزيوم، اللانثانوم والاكسجين) مع كمية قليلة من الكلور. النسب المئوية الكتلية للمغنيزيوم والاكسجين في ارتفاع في حينه ان اللانثانوم في تناقص مع ارتفاع الجهد. وبيد نتائج الأشعة السينية ان المواد المتحصل عليها يمكن حصرها في طورين، وهما $Mg(OH)_2$ و $La(OH)_3$ ويؤكد تحليل FTIR وجود الطوران المحددان في منحنى طيف DRX.

في المرحلة الثانية، تمت دراسة تأثير التركيز على المواد المحضرة بدلالة قيم مختلفة للجهد وذلك بتغيير التركيز الكلي لللانثانوم (20، 40 و 60%). ان التحليل عن طريق FTIR و XRD تشير أيضا الى وجود الطورين المذكورة أعلاه. وتجدر الإشارة الى ان الشدة والنفاذية تختلف باختلاف الجهد والتركيز المستخدم، وقد تم دراسة تأثير طبيعة الكاثود مع خلال استعمال ثلاثة أنواع (النحاس والجرافيت وسبيكة من الألمنيوم والزرنيخ).

الكلمات المفتاحية

النموذج الالكترود كيميائي، سبائك المغنيزيوم- اللانثانوم ، هيدروكسيد المغنيسيوم، هيدروكسيد اللانثانوم ، التخزين الصلب للهيدروجين