HAL
open science

Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

Laetitia Laversenne

To cite this version:

Laetitia Laversenne. Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie. Matériaux. ComUE Grenoble-Alpes, 2017. tel-01770211

HAL Id: tel-01770211

https://hal.science/tel-01770211

Submitted on 18 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

ECOLE DOCTORALE IMEP2

Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

Manuscrit de candidature au diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches

présenté par

Laetitia LAVERSENNE

Chargée de Recherche CNRS

Soutenance le 29 mai 2017

Composition du jury :

M. Jean-Louis Bobet Professeur Université de Bordeaux, Bordeaux	Rapporteur
M. Yann Bultel Professeur Grenoble INP, Grenoble	Examinateur
M. Michel Latroche Directeur de recherche ICMPE, Thiais	Rapporteur
Mme Florence Lefebvre-Joud Responsable scientifique CEA-LITEN, Grenoble	Rapportrice
Mme Christine Martin Directrice de recherche, CRISMAT, Caen	Examinatrice

SOMMAIRE

PARTIE A. CURRICULUM VITAE 5

PARTIE B. ACTIVITES DE RECHERCHE 6

I. Parcours de recherche et démarche scientifique **6**

I.1. Avant mon recrutement au CNRS 6

I.2. Depuis mon recrutement au CNRS en 2008 7

II. Introduction **9**

III. Hydrures pour le stockage de l'hydrogène **12**

III.1. Enjeux et problématiques liés aux hydrures de stockage 12

III.2. Borohydrures alcalins $NaBH_4$ et $LiBH_4$ 13

III.3. Etude de l'activation de MgH_2 sous forme de poudres divisées 21

III.4. MgH_2 sous haute pression haute température 24

III.5. MgH_2 en couches minces 29

IV. Les matériaux thermoélectriques **36**

IV.1. Enjeux et problématiques liés aux matériaux thermoélectriques 36

IV.2. Microstructuration et densification de $Mg_2(Si,Sn)$ 38

IV.3. Thermoélectriques Mg_2Si et $Mg_2(Si,Sn)$ en couches minces 42

V. Perspectives **46**

V.1. Matériaux pour le stockage de l'hydrogène 47

V.2. Matériaux thermoélectriques 49

V.3. Matériaux thermochromes 51

PARTIE C. PRODUCTION SCIENTIFIQUE 53

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 54

Partie A. Curriculum vitae

Partie B. Activités de recherche

I. Parcours de recherche et démarche scientifique

I.1. Avant mon recrutement au CNRS

Durant ma thèse préparée à l'Université Claude Bernard Lyon I (UCBL, 1998-2002), j'ai étudié la **croissance et les propriétés de luminescence de monocristaux** d'oxydes réfractaires dopés par des ions terres rares. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux laser pour la réalisation de dispositifs tout solide émettant dans le domaine proche infra-rouge. Mon travail expérimental visait l'élaboration des monocristaux par une technique de fusion de zone et l'étude spectroscopique des propriétés de fluorescence et de dynamique des états excités des ions Yb^{3+}, Er^{3+} et Ho^{3+}. Au cours de ma thèse, j'ai mis au point une méthodologie combinatoire pour l'ingénierie des matériaux. Cette méthodologie qui est particulièrement utile dans le cas de matériaux multiconstitués, est basée sur l'élaboration d'échantillons sous forme de fibres qui présentent un gradient de composition contrôlé le long de l'axe de croissance. Ces échantillons permettent la détermination rapide et exhaustive de l'influence de la composition sur toute propriété physique mesurable ponctuellement.

Lors de mon stage postdoctoral à l'EPFL (Lausanne, Suisse, 2002-2004), je me suis intéressée aux **propriétés d'optique intégrée de guides d'onde de saphir** fabriqués par implantation de protons dans le saphir dopé titane. Cette recherche visait la réalisation d'une multisource cohérente large bande pour l'imagerie biomédicale. Mes travaux ont porté d'une part, sur le contrôle des propriétés optogéométriques pour la réalisation de différentes combinaisons de guides d'onde (guides plans superposés, canaux parallèles) et, d'autre part, sur l'analyse des propriétés de propagation, d'émission spontanée, de rendement de fluorescence de ces guides. J'ai démontré la faisabilité du couplage entre un réseau de multicanaux et les faisceaux incidents et d'émission guidée en utilisant des matrices de microlentilles et par ailleurs, nous avons observée l'émission laser dans un guide fabriqué par implantation.

Forte de mon expérience en spectroscopie et en science des matériaux, je me suis alors investie dans l'**étude d'hydrures chimiques pour le stockage de l'hydrogène** dans le cadre de deux post-doctorats réalisés respectivement à l'UCBL (2005-2008) et au CEA Liten (Grenoble, 2008). Le point de départ était un projet industriel qui visait l'étude par spectroscopie infra-rouge et Raman de solutions aqueuses de borohydrures pour une meilleure compréhension de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$. Mes travaux se sont ensuite étendus à d'autres borohydrures, à l'étude de la catalyse de la réaction et à l'optimisation du rendement en hydrogène par l'identification des produits de réaction (borates). Ces études à caractère fondamental et appliqué ont été réalisées en partenariat avec le CEA-Liten et de grands groupes industriels (PSA, BIC, Air Liquide).

I.2. Depuis mon recrutement au CNRS en 2008

Les travaux que j'ai menés ces dernières années concernent les matériaux pour l'énergie et plus spécifiquement des **hydrures pour le stockage de l'hydrogène et des intermétalliques pour la thermoélectricité**. Expérimentatrice, je travaille à la fois sur les aspects élaboration, caractérisation et application. Je mets en œuvre des méthodes variées de synthèse et des procédés de mise en forme divers pour l'étude de poudres, de matériaux massifs et de couches minces. Mon expérience en recherche s'est construite à travers des études de différents systèmes et cela m'a permis de me familiariser avec les principaux outils de la physicochimie des matériaux (DRX, MEB, Analyse thermique mais également la diffusion neutronique,..).

D'une façon générale, je m'intéresse à la compréhension et à l'optimisation des matériaux en cherchant à établir des relations structure – propriétés et aller, quand cela est possible, jusqu'au test de faisabilité. Une particularité de mon travail consiste notamment à recourir à la diffraction de rayons X ou de neutrons *in situ* pour étudier les transformations cristallines et réactions chimiques. Une autre spécificité que j'ai acquise à l'Institut Néel est l'utilisation de méthodes de haute pression pour synthétiser de nouvelles phases inaccessibles dans des conditions ambiantes de pression et température. Mes travaux ont à la fois un caractère fondamental et appliqué et je suis amenée à collaborer avec des partenaires aussi bien académiques, qu'industriels tel que Valeo (thèse C. Prahoveanu). Mes collaborations académiques concernent des partenaires grenoblois (Institut Néel intra et extra équipe, LPSC, ID15-ESRF), nationaux (ICMCB-Bordeaux, ICMPE-Thiais), et internationaux (Harvard University, USA et Université de Montréal et INRS, Canada).

Mobilité longue à l'Université de Harvard (2012-2015)

Par l'intermédiaire de mon activité de local contact à l'ILL sur l'instrument CRG-D1B, j'ai été amenée à travailler avec David Clarke et son doctorant Taylor Spark sur la mise en place et la réalisation d'une expérience de diffraction neutronique en température pour l'étude de composés à base d'oxyde de cobalt. Suite à ce premier contact établi en 2011, j'ai eu l'opportunité de proposer un sujet de recherche en collaboration avec D. Clarke, Professeur au Département School of Engineering and Applied Science de l'Université de Harvard, pour l'étude de composés thermoélectriques $Mg_2(Si,Sn)$. Ce projet repose sur la complémentarité des deux équipes pour l'élaboration, la mise en forme et les caractérisations structurale et physique des matériaux. Les aspects d'élaboration des alliages (fusion à partir des éléments), traitements en vue l'affinement des grains (broyage mécanique) et analyse structurale (DRX) étaient réalisés à Grenoble, tandis que la densification des échantillons (par frittage flash) et l'étude des propriétés de transport (conductivités électrique et thermique, mesure du coefficient Seebeck) étaient conduites sur des appareillages disponibles à Harvard University. J'ai donc effectué plusieurs séjours longs entre 2012 et 2015 dans le groupe de D. Clarke à Harvard et j'ai obtenu deux financements pour assurer cette mobilité (Explora Pro de la Région Rhône Alpes et bourse DGA Etude et Recherche à l'Etranger). Cette immersion au

sein du groupe américain m'a permi de développer mon activité sur les matériaux thermoélectriques. C'est dans ce cadre qu'à été initiée la collaboration avec S. Gorsse de l'ICMCB pour la préparation d'échantillons par hypertrempe. Ce travail sera présenté plus en détails dans le chapître IV de ce manuscrit. C'est également à travers cette étude que j'ai encadré, deux élèves ingénieurs de l'ENSCBP Bordeaux lors de leur stage à Harvard. Ma collaboration avec D. Clarke se poursuit sur les matériaux thermoélectriques mais également sur un sujet qu'il développe sur les matériaux oxydes hautement réfractaires, notamment à travers l'exploitation d'une expérience de diffraction de rayons X synchrotron, *in situ* en température, réalisée à l'ESRF avec une étudiante américaine.

Suite à la présentation de mon parcours de recherche, je propose dans le chapître II, ci-après, une **introduction générale sur les matériaux pour l'énergie** et sur le rôle primordial de la science des matériaux. Je présenterai également ma démarche scientifique et introduirai les chapîtres III et IV qui décrivent plus spécifiquement les problématiques et enjeux des domaines dans lesquels portent mes travaux de recherche, à savoir les matériaux pour **le stockage de l'hydrogène** et **la thermoélectricité**.

II. Introduction

Pour pourvoir aux besoins en énergie toujours croissants et surtout faire face au réchauffement climatique, nous devons opérer une **transition énergétique**. Les principaux leviers de cette transition sont l'adoption de pratiques de consommation responsables et le recours accru aux sources d'énergie d'origine renouvelables. Dans tous les cas cela nécessite d'avoir à disposition des **procédés efficaces de production, de conversion, de stockage et de transport de l'énergie**. Dans chacun de ces axes principaux, il existe de nombreux défis scientifiques et technologiques à résoudre dans lesquels la **problématique « matériaux » est omniprésente**. En effet, la science des matériaux est au cœur de ces recherches sur l'énergie notamment pour l'optimisation de matériaux à propriétés spécifiques. Afin d'illustrer l'importance de la recherche en science des matériaux dans le domaine de l'énergie, nous pouvons citer les 3 exemples ci-dessous qui relèvent de la production, de la conversion et du stockage et transport de l'énergie.

- *Production* - La génération quasi inépuisable d'énergie par utilisation de la fusion nucléaire contrôlée est l'ambition de l'**installation internationale ITER** qui devrait permettre de produire jusqu'à dix fois plus d'énergie qu'elle n'en consomme. Cependant de nombreux défis doivent encore être relevés. A titre d'illustration, la température au cœur du réacteur sera de l'ordre de 100 millions de kelvins tandis que les bobines supraconductrices placées à une dizaine de mètres et permettant le confinement du plasma devront être maintenues à quelques degré kelvins [1]. Entre les deux, la paroi de la chambre à vide sera soumise à des flux intenses de chaleur et d'irradiation, ce qui nécessite des assemblages de matériaux capables de résister à la fois à des conditions extrêmes de température et d'irradiation.

- *Conversion* - Un autre exemple où la science des matériaux est essentielle est l'exploitation de l'**énergie solaire** qui est gratuite et qui est la plus répandue et la plus répartie dans le monde. L'énergie incidente ($1{,}56 \times 10^{18}$ kWh/an) représente plus de 10000 fois la consommation mondiale [2] et pourrait parfaitement couvrir une part importante de nos besoins actuels et futurs. Malheureusement, les rendements des cellules photovoltaïques classiques sont de l'ordre de 30% aujourd'hui alors que le rendement maximum de la conversion photon-électron adaptée au spectre solaire est théoriquement de 85%. Cela laisse de grandes possibilités d'amélioration des processus de collection et de conversion des photons (réalisation de multijonctions, mise en œuvre de processus optiques, …) qui s'accompagne d'une recherche sur les matériaux, qu'ils soient issus ou dérivés de la filière silicium ou qu'ils soient des matériaux hybrides ou organiques.

- *Stockage et transport* - Enfin la conversion d'électricité en hydrogène, concept du « **power to gas** », est un procédé de valorisation et de stockage de l'électricité pour répondre à la production fluctuante issue des sources renouvelables. La conversion de l'électricité en hydrogène est réalisée par électrolyse de l'eau et permet de stocker l'énergie à plus grande échelle qu'on ne sait le faire par stockage électrochimique dans des piles ou batteries. Les problématiques matériaux sont là encore très diverses, qu'il s'agisse de fournir des aciers

résistants à la fragilisation par l'hydrogène, de développer des réservoirs en polymères légers et étanches capables de contenir l'hydrogène comprimé, ou de concevoir des membranes échangeuses d'ions et des catalyseurs pour piles à combustibles.

Ainsi, les quelques exemples cités ci-dessus montrent que la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés et performances optimales (efficacité, durabilité, non toxicité, respect de l'environnement, etc.) constitue un domaine particulièrement actif de l'énergie. Pour mener à bien le développement de procédés et dispositifs efficients de production, conversion, stockage et transport de l'énergie, les principaux outils de la science des matériaux sont la modélisation, l'élaboration, la caractérisation physicochimique et la mise en forme.

Mon activité de recherche s'inscrit dans cette vaste thématique des « matériaux pour l'énergie ». Je m'intéresse en particulier aux **hydrures de stockage de l'hydrogène**, et aux **matériaux thermoélectriques** qui permettent de valoriser l'énergie usuellement dissipée sous forme de chaleur. L'originalité de mon travail d'expérimentatrice est de mettre en œuvre des voies d'élaboration et de caractérisation non- conventionnelles des matériaux. Notamment, j'utilise des techniques de synthèse par applications de hautes pressions et hautes températures pour la recherche de nouvelles structures mais également des voies de mises en forme originales comme les couches minces (car au-delà de l'aspect applicatif de cette géométrie elle peut également permettre d'étudier des phases métastables), la densification de poudres par frittage *flash*. Enfin, une autre caractéristique de mon travail est le recours à des expériences *in situ* et en particulier sur grands instruments tels que la diffraction de rayons X synchrotron et de neutrons. Dans ce manuscrit, j'ai choisi de présenter les études dont je suis à l'initiative en tant que responsable, ou co-responsable scientifique. Les travaux auxquels j'ai contribué par mon activité de local contact à l'ILL ou à travers des collaborations, ne sont pas détaillés ici mais, ils figurent dans la liste de ma production scientifique (Partie C) lorsqu'ils ont donné lieu à la publication d'un article.

La suite de ce manuscrit est organisée de la manière suivante.

- Dans le **chapitre III**, je présenterai mes activités de recherche liées au stockage de l'hydrogène. Après une présentation des problèmatiques-clé dans ce domaine, je déclinerai les différents volets de mes travaux relevant de cette activité : l'étude de borohydrures alcalins ($NaBH_4$ et $LiBH_4$) et de l'hydrure de magnésium MgH_2 à l'état de poudres additivées, sous haute pression et haute tepérature et enfin, en couches minces.
- Dans le **chapitre IV**, je développerai ma recherche sur les matériaux thermoélectriques. Comme pour la partie précédente, j'introduirai tout d'abord les grandes questions auxquelles nous sommes confrontés pour la recherche des matériaux, avant de présenter plus en détails mes différentes activités de recherche dans ce domaine et qui concernent les composés à base de siliciures de magnésium (Mg_2Si) à l'état de matériaux massifs et sous forme de films minces.

- Dans le **chapitre V**, je proposerai des perspectives à mon travail de recherche. Ces perspectives s'articulent autour de trois thématiques : les hydrures pour le stockage de H_2, les thermoélectriques et enfin, les matériaux thermochromes. Pour les deux premiers axes, mon projet de recherche s'inscrit dans la poursuite de mes travaux et dans l'ouverture à de nouveaux matériaux non-considérés jusqu'alors. Enfin, le troisième axe (sur les oxydes thermochromes) correspond à une nouvelle activité qui s'inscrit toujours dans la thématique de l'énergie et notamment dans la gestion passive des radiations solaires.
- La **partie C** de ce manuscrit présente, quant à elle, une liste exhaustive de ma production scientifique.

III. Hydrures pour le stockage de l'hydrogène

III.1. Enjeux et problématiques liés aux hydrures de stockage

Un des éléments importants de la transition énergétique est le recours à l'électricité « verte », celle qui est produite par des sources renouvelables, entre autres le solaire, l'éolien, l'énergie marémotrice... Pour pallier à l'intermittence de ces sources, l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique prometteur et complémentaire de l'électricité. En effet l'énergie électrique « verte », produite en période de moindre demande peut être convertie, stockée et transportée sous forme d'hydrogène. L'énergie chimique de l'hydrogène peut être « reconvertie » en électricité au sein d'une pile à combustible, ou bien peut être convertie directement en énergie mécanique au sein d'un moteur à explosion. Cependant, le stockage de l'hydrogène reste aujourd'hui un des obstacles majeurs à l'essor de ce vecteur énergétique. Bien qu'étant le plus répandu, le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est insuffisamment « efficace » en raison de la faible densité du gaz (même en réservoir hyperbare jusqu'à 700b), il présente un coût non négligeable de compression et pose de réelles questions de sécurité. Garant d'une masse volumique plus importante, le stockage liquide est, quant à lui, extrêmement énergivore (car outre l'étape de liquéfaction, il nécessite le maintien de la température à -253°C au sein d'un réservoir cryogénique) et n'est envisageable que pour des applications dites « de niche ». Ainsi, le stockage solide de l'hydrogène, ou encore stockage chimique dans les hydrures offre les meilleures performances en terme de densité énergétique et de sécurité.

Différents modes d'utilisation peuvent être envisagés en fonction de la nature des hydrures considérés et plus précisément de leur pression d'équilibre. Ainsi **l'hydrure de magnésium et des hydrures interstitiels métalliques** ($LaNi_5$, TiFe, …) sont envisagés pour une utilisation de stockage réversible car ils offrent la possibilité d'absorber et de désorber l'hydrogène dans des conditions modérées de pression et température. Du point de vue des matériaux, de nouvelles phases aux capacités de stockage améliorées sont toujours recherchées et, pour les hydrures déjà connus, les principaux défis concernent l'amélioration des cinétiques de sorption d'hydrogène et du maintien des performances de stockage au cours des cyclages absorption/désorption. Les **hydrures chimiques** quant à eux peuvent être très compétitifs en termes de capacités de stockage, et sont plus souvent considérés pour des applications dites « régénérables », c'est-à-dire que les produits de la réaction doivent être retraités hors site. Dans ce cas, l'hydrogène est libéré par thermolyse (exemple $NaAlH_4$) ou encore par hydrolyse, comme c'est le cas du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) et les produits de la réaction doivent être recyclés. Là encore, la recherche de nouveaux matériaux, l'activation des réactions de désorption, la régénération des produits de réaction et la possibilité de réversibilité des hydrures chimiques sont des sujets de recherche très actifs.

Mes travaux de recherche relatifs au stockage de l'hydrogène ont pour objectif une meilleure compréhension des propriétés des hydrures et des réactions de génération de l'hydrogène en mettant en œuvre des techniques variées. Notamment je me suis intéressée aux hydrures chimiques (borohydrures alcalins sous forme solide et en solution) et à l'hydrure de

magnésium à l'état de poudres divisées ou soumis à l'application de hautes pressions et hautes température, ou encore mis en forme en couches minces. Ces volets d'étude des hydrures sont développés respectivement dans les quatre paragraphes suivants.

III.2. Borohydrures alcalins $NaBH_4$ et $LiBH_4$

Le borohydrure de sodium, $NaBH_4$ est envisagé pour la génération contrôlée d'hydrogène et notamment dans des cartouches jetables/recyclables pour applications nomades. Cette utilisation est notamment amenée à se développer depuis la mise sur le marché de micropiles à combustibles [3]. Il est également pertinent de citer les développements de réacteur d'hydrolyse de $NaBH_4$ destinés à des applications de plus fortes puissances telles que celles requises dans les transports. Dans cette catégorie, différentes technologies sont développées pour le design des réacteurs et l'on peut citer l'exemple d'un des prototypes réalisés par Millenium Cell qui a fonctionné durant 700h et produit un taux de conversion de 95% [4]. Dans la continuité des travaux que j'avais entrepris sur l'hydrolyse de $NaBH_4$ lors de mes post-doctorats au LMI (UCBL) et au CEA-Liten, j'ai travaillé sur la réaction de **catalyse de l'hydrolyse** sur la caractérisation des **produits de réaction** (borates).

Par ailleurs, en dépit de leur enthalpie de formation importante, les borohydrures sont considérés comme constituants de composites (*reactive hydride composites*) pour le stockage réversible. Ces matériaux résultent du mélange intime de l'hydrure chimique avec un hydrure moins stable. La formation de phases intermédiaires lors des réactions de sorption de l'hydrogène permet de déstabiliser le borohydrure. Dans ce contexte, je me suis intéressée à la l'étude *in situ* **par diffraction de RX synchrotron à l'ESRF** de composites $LiBH_4$-MgH_2 activés par un alliage de type bcc. Dans la suite de ce manuscrit, je présente les études que j'ai menées. Les indications en bleu ***(A1, A…)*** font références aux articles qui ont été publiés et qui figurent dans la liste de ma production scientifique (Partie C de ce manuscrit).

I.1.a. Etude des produits de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$ *(A20, A22)*

Ce premier aspect de mon travail concerne l'optimisation de la génération d'hydrogène à partir de borohydrures alcalins. Usuellement le borohydrure de sodium est considéré sous la forme de solutions aqueuses dont la teneur en borohydrure peut varier de très diluée à très concentrées (slurry). La mise en solution est bien adaptée à l'utilisation d'un réacteur d'hydrolyse, alimenté par circulation d'un fluide et au sein duquel la génération d'hydrogène se produit par activation thermique ou catalytique. J'ai travaillé sur cette approche, et notamment sur l'amélioration du rendement de production d'hydrogène par la gestion des borates produits lors de la réaction. En effet, en solution aqueuse, le borate de sodium existe sous différentes formes hydratées, qui contiennent une fraction d'eau qui n'est plus disponible

pour la réaction. Le rendement, exprimé par le ratio de la masse d'hydrogène libéré sur celle des réactifs, est maximal (10,8 % mass) dans le cas de la réaction « idéale » suivante :

$$NaBH_4 + 2\ H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4\ H_2 \qquad \text{éq. 1}$$

Dans le cas de la réaction idéale (équation 1), l'hydrogène provient à égale contribution des deux réactifs (eau et borohydrure). Cependant l'équation de la réaction conduite est celle présentée dans l'équation 2 qui prend en compte l'eau en exces (x H_2O) piégée sous forme d'hydrates.

$$NaBH_4 + (2+\mathbf{x})\ H_2O \rightarrow NaBO_2,\mathbf{x}H_2O + 4\ H_2 \qquad \text{éq. 2}$$

En raison de données parfois incomplètes ou contradictoires disponibles dans la littérature, nous avons entrepris la révision complète du diagramme d'équilibre binaire $NaBO_2$ – H_2O (présenté en figure 1) à pression ambiante, afin d'avoir une meilleure connaissance des hydrates de borates de sodium susceptibles de se former et en déterminer les conditions de stabilité. La combinaison de plusieurs techniques de caractérisation (analyse thermique différentielle et gravimétrique, DRX et DRX en température) nous a permis d'identifier les différents composés qui se forment lors de la déshydratation de $NaBO_2$ .4H_2O. En particulier nous avons mis en évidence l'existence de deux composés faiblement hydratés $NaBO_2$ .2/3H_2O et $NaBO_2$.1/3H_2O ce dernier n'avait jamais été rapporté. La mise en évidence de ce composé a naturellement fait l'objet d'une étude approfondie présentée un peu après dans ce chapitre. L'étude des équilibres entre phases du diagramme a été menée à partir de solutions de composition connue préparée par dissolution du borate anhydre dans de l'eau déionisée. Notamment nous avons décrit l'équilibre liquide-vapeur à pression ambiante par ébullioscopie et les différentes transformations péritectiques qui caractérisent le diagramme, notamment : (i) entre $NaBO_2$.2H_2O et le liquide à 55°C, (ii) entre $NaBO_2$.2/3H_2O et le liquide à 102°C, (iii) entre $NaBO_2$.1/3H_2O et la vapeur à 155°C, (iv) entre $NaBO_2$ et la vapeur à 250°C.

Outre l'intérêt fondamental de la compréhension des équilibres thermodynamiques dans le système $NaBO_2$ - H_2O le diagramme binaire peut être considéré comme un outil indiquant les conditions de température favorables à un rendement maximum de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$. Ce rendement maximum est obtenu dans le cas où l'hydrolyse conduit à la formation d'un borate faiblement hydraté en équilibre avec de la vapeur. En écartant l'obtention du borate anhydre car cela nécessiterait une température de fonctionnement supérieure à 250°C, on peut cependant considérer un fonctionnement vers 160°C. A cette température, l'hydrolyse d'une mole de $NaBH_4$ réalisée avec 2,5 mole d'H_2O conduit à la formation du borate solide $NaBO_2$.1/3H_2O. Considérant que la vapeur présente en excès est réutilisable, le rendement minimum du procédé, exprimé par le rapport des masses d'hydrogène généré et masses de réactifs utilisés (1 mole de $NaBH_4$ et 2,5 mole d'H_2O), est de 10%. Cette démonstration est volontairement simpliste ; elle repose sur l'établissement d'un diagramme établi à pression ambiante et elle ignore les facteurs limitants de la réaction solide-gaz, notamment la diffusion au sein du grain de $NaBH_4$ et à travers le borate solide.

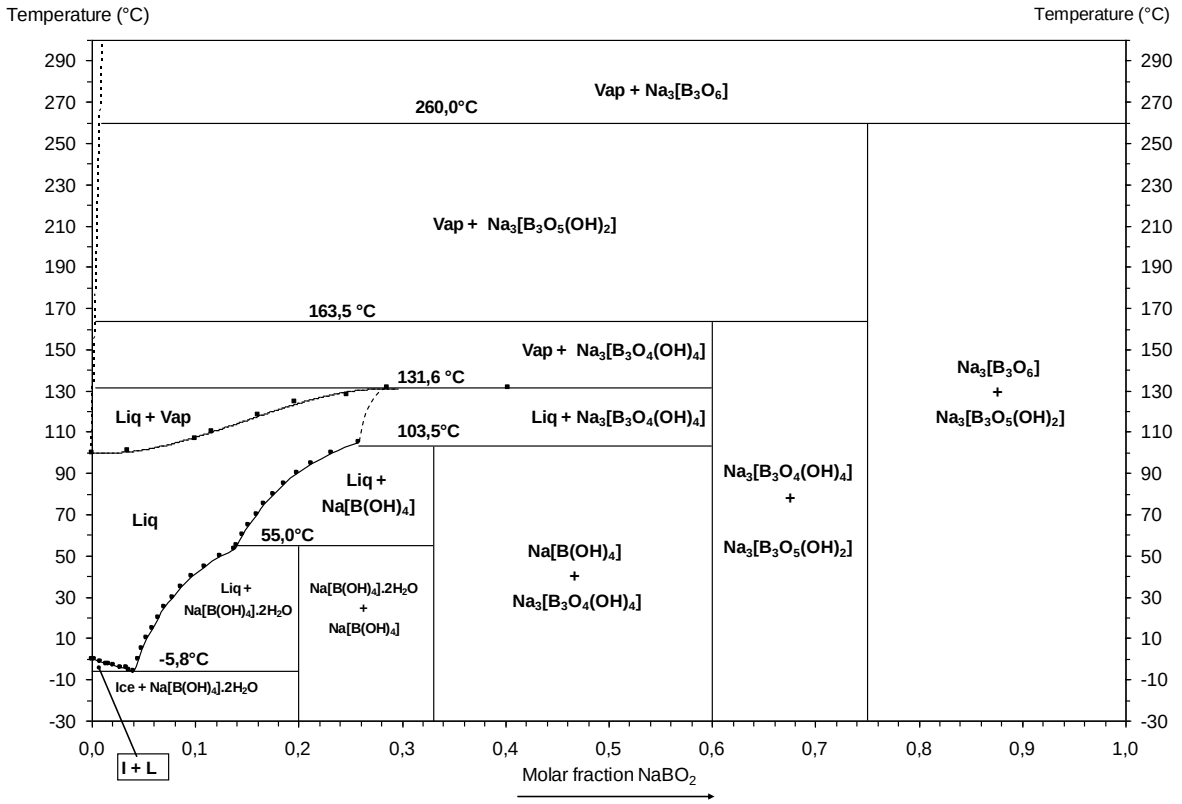


Figure 1 : Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire $NaBO_2$-H_2O à pression ambiante

Au cours de cette recherche, nous nous sommes attachés à produire une étude approfondie du nouveau composé $NaBO_2.2/3H_2O$. Nous avons montré la possibilité de synthèse de ce composé pur par deux approches ; la première consiste à déshydrater le composé $NaBO_2$ $.4H_2O$ à 100°C sous atmosphère inerte, la seconde voie est l'hydrolyse de $NaBH_4$ réalisée à 110°C à partir d'un mélange $H_2O/NaBH_4$ dont la teneur molaire en eau est trois fois celle du borohydrure. Le domaine de stabilité thermique du composé examiné par analyse thermique s'étend de la température ambiante jusqu'à 155°C. Comme le montre la figure 2, gauche, au-delà de cette température il libère une molécule d'eau et forme le composé $NaBO_2.1/3H_2O$ qui lui-même se décompose à partir de 247°C pour former le borate anhydre $NaBO_2$. Les pertes de masse associées à chacune de ces décompositions confirment le degré d'hydratation des deux composés. Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation par spectroscopies vibrationnelles Raman et infrarouge du composé $NaBO_2$ $.2/3H_2O$ ce qui nous a permis de mettre en évidence la présence de deux types de coordination (3 et 4) des atomes de bore (cf. figure 2, droite). Les modes d'élongation des groupements hydroxyles sont présents dans le domaine des grands nombres d'onde entre 2250 cm^{-1} et 3400 cm^{-1}. La signature des modes de vibrations des liaisons B – O se situent dans le domaine 400 – 1500 cm^{-1} avec un maximum à 1630 cm^{-1} observé dans le spectre Raman. Les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons $B_{(3)}$ – O impliquant un atome de bore tricoordonné $B_{(3)}$, ont été attribuées respectivement aux pics situés entre 1300 et 1400 cm^{-1} et 900 cm^{-1}. En ce qui concerne les liaisons $B_{(4)}$ – O impliquant un atome de bore

tétracoordonné, les pics attribués aux modes d'élongation symétrique et asymétrique sont respectivement à 740 - 890 cm^{-1} et 940 – 1060 cm^{-1}. Les modes liés aux déformations angulaires des liaisons $B_{(3)}$ – O et $B_{(4)}$ – O sont présents entre 400 et 590 cm^{-1}.

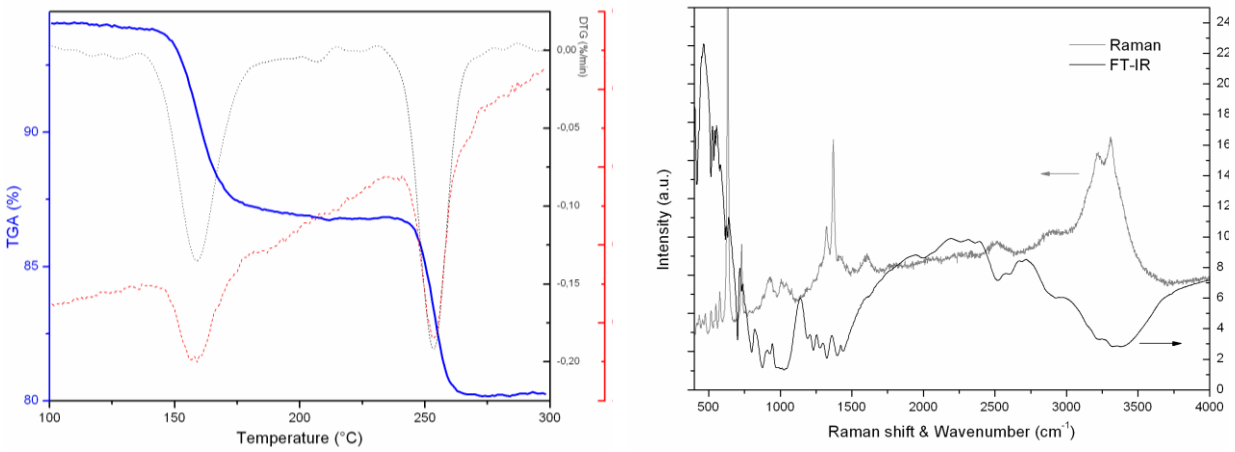


Figure 2: Caractérisation du composé $Na_3B_3O_4(OH)_4$ (= $NaBO_2.2/3\ H_2O$)
Analyse thermique (à gauche) et spectres Raman et infrarouge (à droite)

La structure cristalline du composé $Na_3B_3O_4(OH)_4$ a été résolue par diffraction de rayons X à partir d'un monocristal en collaboration avec E. Jeanneau (UCBL). Le composé cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique, monoclinique Cc. La maille élémentaire comporte deux unités formulaires et la densité calculée du composée est de 2,267 $g.cm^{-3}$. La structure est basée sur des polyanions isolés $[B_3O_4(OH)_4]^{3-}$ associés aux cations sodium Na^+ (cf. figure 3). Le polyanion, $[B_3O_4(OH)_4]^{3-}$, représenté dans la figure 4, est organisé selon un anneau formé à partir d'un bloc élémentaire de deux atomes de bore tétracoordonnés contenant deux groupements hydroxyles $BO_2(OH)_2$ et d'un atome de bore tricoordonné (BO_3). La présence des deux types de coordination des atomes de bore est responsable d'une déviation des angles de liaison par rapport à ce qui est observé classiquement dans les anneaux B_3O_6. Ceci se manifeste également par la non-planéité de l'anneau. Ce polyanion est rare et avait été observé dans des borates de potassium et rubidium isostructuraux : $K_3[B_3O_4(OH)_4].2H_2O$ et $Rb_3[B_3O_4(OH)_4].2H_2O$. Selon les recommandations de l'IUPAC, la dénomination exacte de du composé $Na_3[B_3O_4(OH)_4]$ est tetra-hydroxydo-tetraoxido-triborate (3-), trisodium.

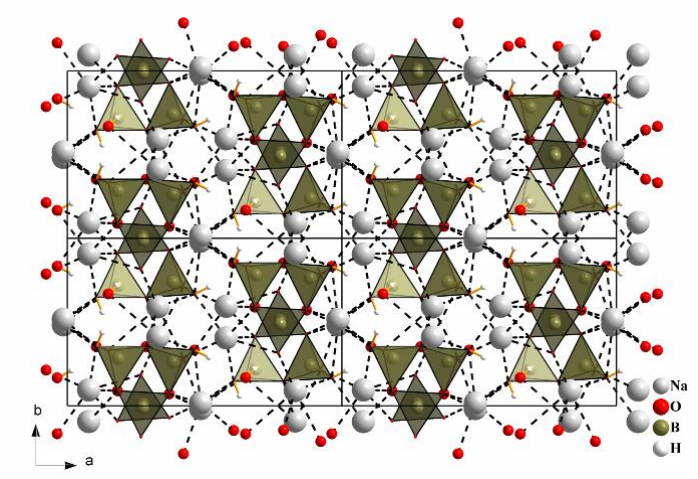


Figure 3: Représentation de la stucture cristalline du composé $Na_3[B_3O_4(OH)_4]$ selon l'axe c

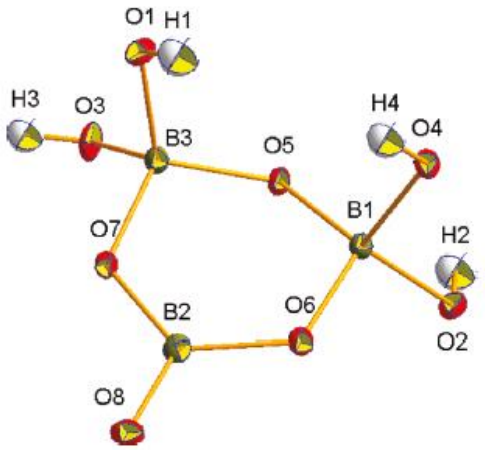


Figure 4 : Représentation du polyanion $[B_3O_4(OH)_4]^{3-}$

I.1.b. Etude de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$ solide en présence d'un catalyseur *(A21)*

Les applications portables nécessitent des dispositifs de génération d'hydrogène compacts et à forte densité énergétique. Pour ces raisons, l'hydrolyse des borohydrures à haute température en présence de vapeur ou à partir de solutions aqueuses, telle que décrite précédemment, n'est pas envisageable. Une approche assez peu répandue repose sur l'utilisation des borohydrures sous forme solide. L'hydrogène est généré à la demande par injection d'une solution aqueuse dans la poudre de borohydrure. Dans cette approche, la solubilisation du borohydrure se produit à la mise en contact de la poudre avec le liquide et la réaction d'hydrolyse se produit plus ou moins rapidement selon les conditions (température, présence de catalyseur, acidité de la solution,…).

Dans ce contexte, je me suis intéressé à la génération d'hydrogène par injection d'eau sur des poudres de $NaBH_4$ intimement mélangées avec différents catalyseurs. Les catalyseurs les plus efficaces sont ceux à base de nanomatériaux de métaux rares tels que Pt-Ru, cependant différents travaux ont montré que des matériaux à base de cobalt présentaient une activité catalytique remarquable. Parmi ces catalyseurs, nous avons synthétisé une poudre nanométrique de borure de cobalt par réduction par $NaBH_4$ d'une solution de chlorure de cobalt. Après rinçage, filtration et séchage, le précipité est extrêmement pyrophorique. L'analyse élémentaire par spectroscopie ICP a révélé que le produit est composé principalement de cobalt et de bore (dans un rapport Co/B ~ 2,6) et contient également, à l'état de traces, de l'oxygène que l'on suppose combiné à la surface des particules. Le diffractogramme de RX confirme la présence du borure de cobalt Co_2B, de cobalt métallique et oxydé (figure 5, gauche) et atteste d'une poudre mal cristallisée ou présentant des tailles de cristallite très petite. Le caractère amorphe de la poudre est vérifié par la valeur de surface spécifique mesurée par adsorption qui est relativement importante (70 $m^2.g^{-1}$). Enfin, le

caractère nanométrique des poudres a été confirmé par observation par microscopie électronique à transmission dont quelques clichés sont présentés en figure 5 à droite. On y observe des particules de morphologie sphérique assez homogènes en taille (diamètre de l'ordre de 35 nm).

Des mesures calorimétriques de réaction nous ont permis de décrire le mécanisme de la réaction d'injection d'une quantité précise d'eau dans un excès de poudre du mélange $NaBH_4$ + catalyseur. Notamment nous avons mis en évidence la contribution au flux de chaleur dégagé lors de l'injection d'eau de différentes réactions et de leur cinétique (figure 6).

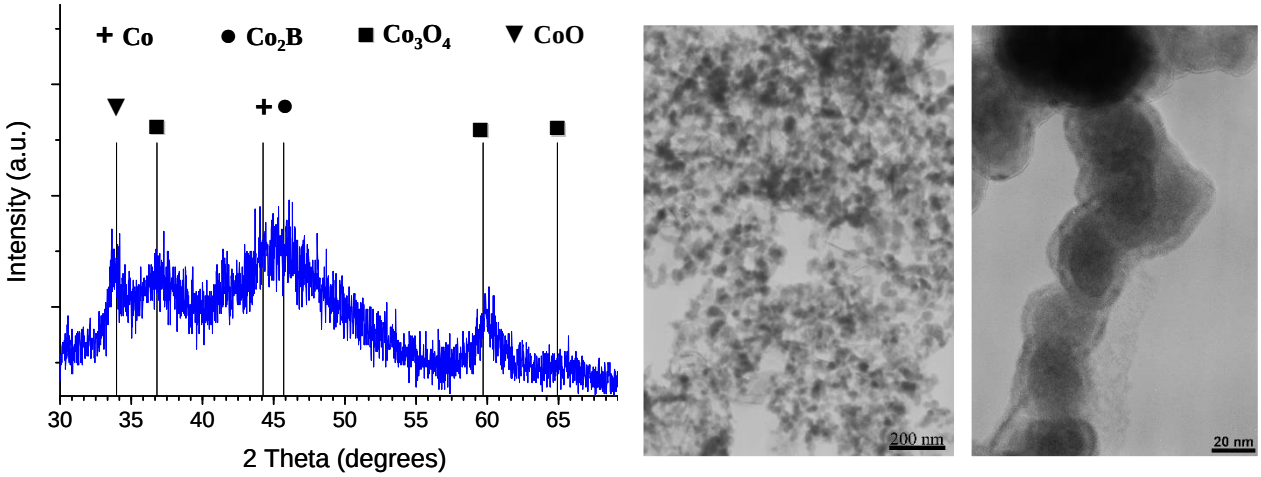


Figure 5: Caractérisation du catalyseur à base borure de cobalt. Diffractogramme de RX sur poudres (à gauche) et micrographies électroniques en transmission (à droite)

Pour une poudre faiblement dopée (5% mass.), la première étape correspond à la réduction de la surface du catalyseur, elle est ensuite suivie de la dissolution du $NaBH_4$ et enfin de l'hydrolyse de la solution saturée. Dans le cas d'une teneur deux fois plus importante en catalyseur, l'énergie totale libérée est strictement équivalente mais le pic calorimétrique est plus étroit et apparait plus tôt ; ceci témoigne d'une cinétique de réaction plus rapide et de la simultanéité des réactions de réduction du catalyseur, de dissolution et d'hydrolyse. La quantité de chaleur dégagée dans le cas d'une concentration importante en catalyseur est dissipée moins rapidement ce qui entraine un échauffement local plus important et une accélération de la réaction de décomposition du borohydrure.

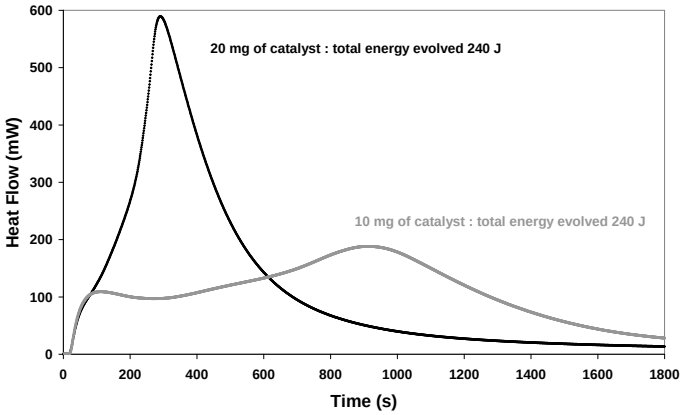


Figure 6: Evolution temporelle du flux de chaleur en fonction du temps lors de l'injection d'une quantité identique d'eau dans un excès de mélange de poudres $NaBH_4$+catalyseur. Dans un cas, la teneur massique en catalyseur est de 5 % (courbe grise), dans l'autre elle est de 10% (courbe noire).

Les performances catalytiques des poudres de borure de cobalt ont été évaluées par la mesure du volume d'hydrogène libéré en fonction du temps à partir de l'injection d'une quantité précise d'eau dans un excès de poudre du mélange $NaBH_4$ + catalyseur. En particulier nous avons pu mettre à profit l'exothermicité de la réaction de réduction de la surface du catalyseur et la faible dissipation d'énergie qui permettent d'atteindre non seulement des vitesses de dégagement de H_2 remarquables pour un catalyseur à faible coût mais surtout un rendement en hydrogène encore jamais publié. Le volume de H_2 libéré traduit la réaction d'une mole de $NaBH_4$ avec 3 moles d'eau, ce qui correspond à la formation d'un borate de degré d'hydratation plus faible que $NaBO_2.2H_2O$ classiquement observé pour une réaction à température ambiante. A titre d'illustration, la figure 7 présente l'évolution temporelle du volume d'H_2 généré lors de l'injection de 20 mL d'eau dans un mélange $NaBH_4$+catalyseur (10 % mass) pour différentes températures initiales. On constate que l'exothermicité de la réaction favorise la cinétique de décomposition du borohydrure et une augmentation du rendement gazeux lorsque les réactifs sont à température ambiante ou supérieure.

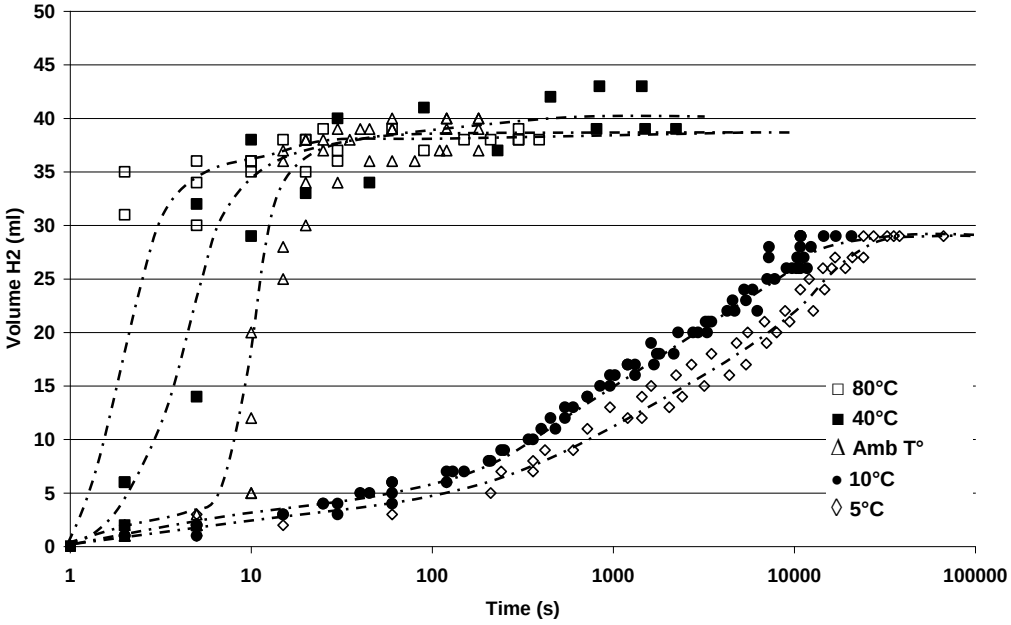


Figure 7: Evolution en fonction du temps du volume d'H_2 généré lors de l'injection de 20 mL d'eau dans un mélange $NaBH_4$+catalyseur (10 % mass) pour différentes températures des réactifs.

I.1.c. Etude de la réaction de décomposition d'un composite « reactive hydride composite » constitué de $LiBH_4$, MgH_2 et d'un activateur TiVCr

En raison de leurs fortes capacités massiques en hydrogène la génération d'hydrogène à partir des borohydrures, en particulier $LiBH_4$ qui contient 18% mass. en H_2, est également envisagée par thermolyse. Cependant les conditions de déshydruration de ce composé sont trop sévères (T> 400°C) pour envisager des applications. Une voie nouvelle a été proposée au début des années 2000, notamment par Vajo et al. [5] qui consiste à déstabiliser l'hydrure chimique par la formation d'une phase intermédiaire (réaction endothermique) avec un additif en proportion importante dans le mélange. L'enthalpie globale de la réaction est diminuée (principe de Hess). Des résultats expérimentaux encourageants, notamment en ce qui concerne la possibilité de reformation du borohydrure ont été rapportés pour le système $LiBH_4$-MgH_2 présenté comme réversible dans le domaine de température 315-450°C avec une capacité de stockage de 8-10% mass [6, 7].

Dans ce contexte, je me suis intéressée à la possibilité d'activation des réactions de sorption de composites $LiBH_4$-MgH_2 en présence d'un alliage de métaux de transition TiVCr. Le choix de l'activateur a été motivé par des travaux de la littérature rapportant de l'action catalytique de ce type d'alliages à la fois sur la désorption de MgH_2 et de $LiBH_4$. Cette étude a été menée en partie en collaboration avec J. Andrieux, alors post-doctorant sur la ligne de lumière ID15 de l'ESRF. Une des missions de son contrat post-doctoral consistait à développer un système permettant l'étude *in situ* de réactions dans des conditions de températures et pressions gazeuses contrôlées et de mettre en application ce dispositif pour l'étude, notamment de matériaux développés au sein de l'équipe dans laquelle j'émargeais.

L'étude par diffraction de RX *in situ* a montré un chemin de décomposition similaire à celui décrit dans la littérature pour ce même système et qui est illustré dans la figure 8. Nous avons observé que la présence du catalyseur ne modifie pas la séquence de transformations et décompositions observée dans le cas du composé non activé. En revanche, un écart important est observé sur la température à partir de laquelle MgB_2 se forme lorsque la teneur en activateur varie de 0 à 15% (460°C sans activateur, 415°C avec 15% d'activateur). Des expériences complémentaires et notamment permettant de sonder les interactions au sein d'un liquide (type RMN) seraient nécessaires pour déterminer si l'effet observé est dû uniquement à une activation de la décomposition de $LiBH_4$ en présence de TiVCr ou bien si cette déstabilisation résulte de l'apparition de la phase intermédiaire MgB_2 tel que cela a été proposé dans la littérature [8, 9].

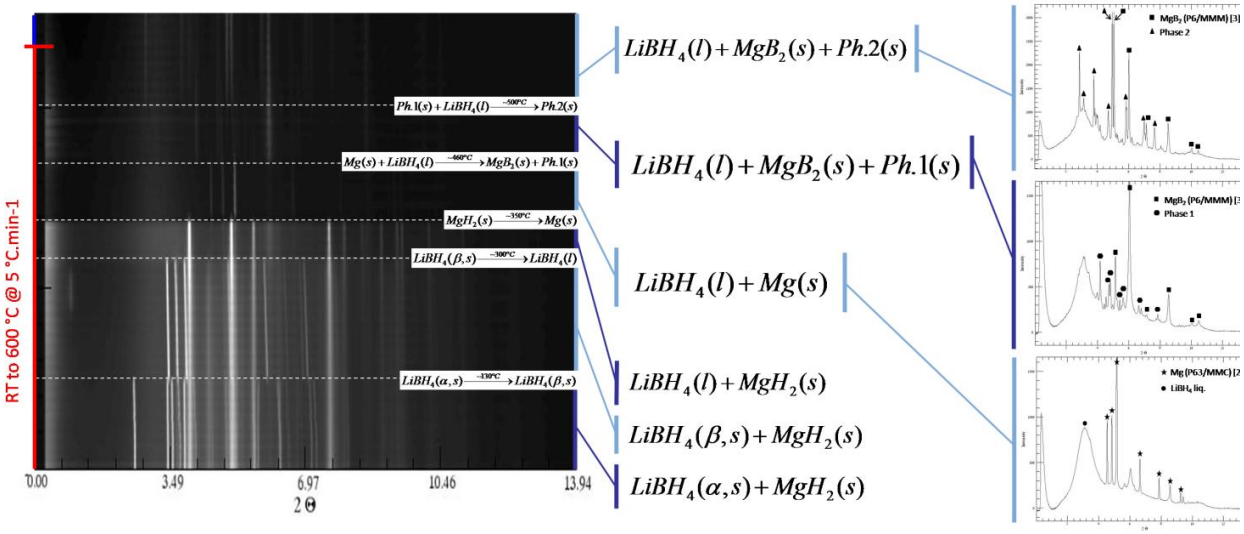


Figure 8 : Thermodiffractogrammes et identification des phases en présence lors de la décomposition d'un mélange 2 $LiBH_4$-MgH_2 entre 25°C et 600°C sous flux d'argon (P_{Ar}= 1bar).

III.3. Etude de l'activation de MgH_2 sous forme de poudres divisées *(A23)*

L'hydrure de magnésium, MgH_2, est considéré comme un candidat pour le stockage réversible de l'hydrogène principalement en raison de sa forte teneur massique en hydrogène (7,6 % mass. soit 106 kgH_2/m^3) et de l'abondance du magnésium sur Terre. Plusieurs solutions commerciales reposent d'ailleurs sur l'utilisation de ce matériau, notamment la technologie développée par la société McPhy Energy qui propose le stockage solide « gros volume » de plusieurs dizaines de kilogrammes d'hydrogène (équivalents à plusieurs centaines de kWh). Différents auteurs ont montré que les cinétiques faibles de sorption du

système Mg – MgH_2 peuvent être améliorées par l'addition de catalyseurs, notamment des métaux de transition tels que Nb ou V qui favorisent la diffusion de l'hydrogène [10, 11], ou encore Pd et Ni qui activent la dissociation de surface de l'hydrogène moléculaire [12]. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au rôle d'un activateur à base de TiVCr sur les mécanismes de désorption/absorption de MgH_2. Pour cela nous avons synthétisé le matériau sous forme de poudres finement divisées et nous avons étudié l'évolution structurale des phases en présence, par diffraction de rayons X à haute énergie sur la ligne ID15 de l'ESRF. Le matériau a été préparé par broyage mécanique de MgH_2 et d'un alliage $V_{1.9}Ti_{0.5}Cr_{0.6}$ (10 % mass.). Après broyage, la poudre est compactée sous forme de pastilles millimétriques introduites dans un capillaire de saphir, lui-même contenu dans un four et connecté à un système de régulation de la pression gazeuse. L'appareillage a été développé par J. Andrieux, alors post-doctorant à l'ESRF. La figure 9 permet de visualiser les modifications structurales au cours de l'expérience, notamment par la matérialisation des principaux pics de Bragg des phases TiVCr, MgH_2 et Mg.

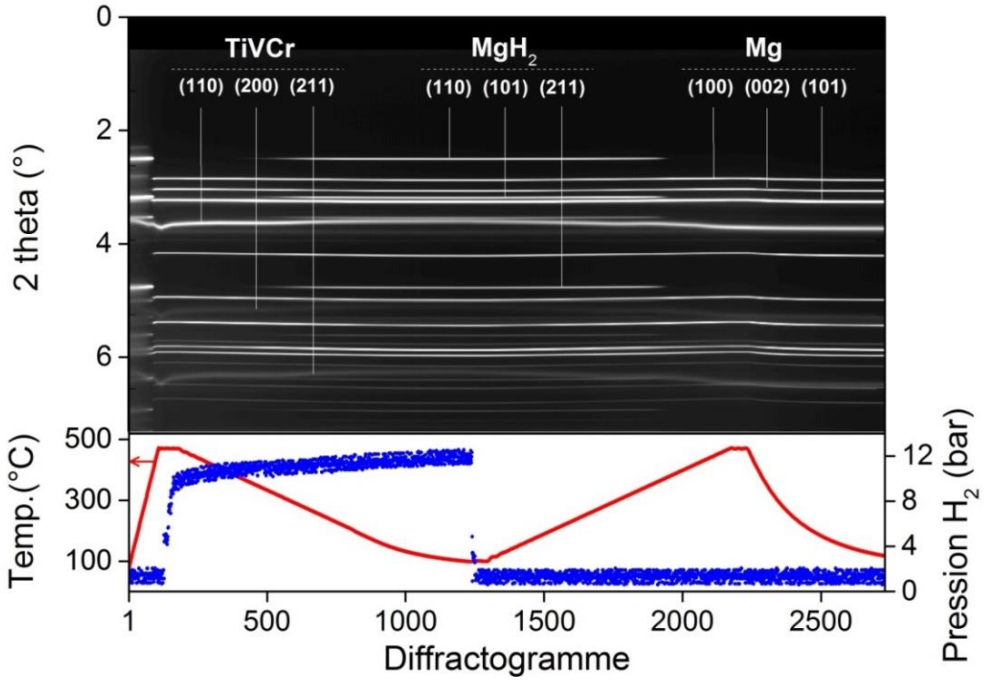


Figure 9 : Diffractogrammes enregistrés *operando* sur un mélange de poudres MgH_2-TiVCr (partie haute) suivant les conditions de température et pression appliquées (partie basse).

Nous avons procédé à l'étude quantitative des données en analysant les diffractogrammes par la méthode de Rietveld (cf. figure 10). Ce traitement nous a permis à la fois d'identifier les proportions de chaque phase dans chaque diagramme, et de déterminer l'évolution des paramètres de maille des phases Mg, MgH_2, $TiVCrH_x$ et MgO (cf. figure 11). Une expérience a également été menée dans des conditions similaires sur l'alliage de structure cubique à face centrée TiVCr seul afin de déterminer d'une part les propriétés de sorption et d'autre part, les expansions thermiques respectives de l'alliage et de l'hydrure.

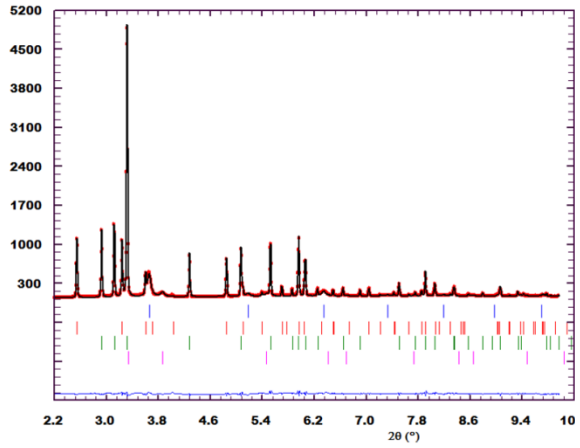


Figure 10 : Diffractogramme expérimental (rouge) et calculé (noir) du mélange MgH_2_ TiVCr partiellement hydruré à 100°C sous 10 bar H_2.

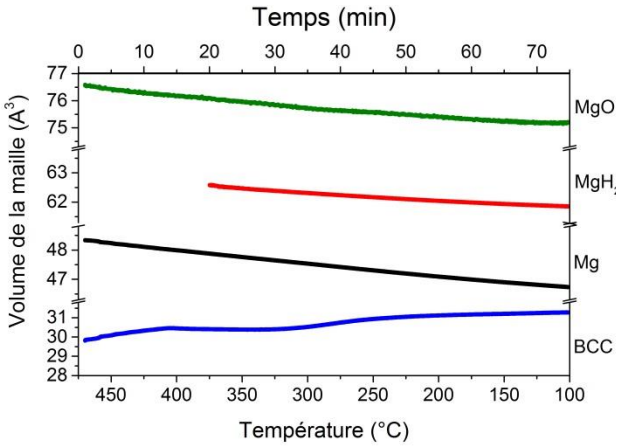


Figure 11 : Variation des volumes de maille des phases lors de l'hydruration réalisée par maintien de la pression à 10 bar H_2 et refroidissement.

Ces données expérimentales nous ont permis de mettre en évidence le comportement de l'alliage activateur notamment par le tracé, sur un même graphique, de la variation de volume de la maille de l'activateur (tracé en valeur relative par rapport au volume de maille mesuré sur l'alliage TiVCr totalement déshydruré) et de l'avancement des réactions de sorption d'hydrogène. Ainsi, la figure 12, gauche présente ces deux paramètres lors de l'absorption d'hydrogène réalisée sous une pression de 10 bar H_2 par abaissement de la température entre 470°C et 100°C. On constate que lors de ce traitement thermique, la teneur de MgH_2 varie de 0 à 22% massique et que le volume du composé TiVCr a pour tendance générale une augmentation. Ce gonflement de TiVCr traduit l'insertion progressive d'hydrogène en site interstitiel dans l'alliage. Cependant, on constate que l'hydruration de l'alliage n'est pas monotone et que simultanément à l'apparition des premiers grains de MgH_2 (T~400°C) un brusque changement de pente est visible sur la courbe représentative du volume de la maille de l'activateur. Ce changement de régime est interprété comme un ralentissement de l'insertion d'hydrogène dans l'alliage activateur au profit de l'hydruration du magnésium. Un comportement symétriquement opposé a été observé au cours de la séquence de déshydruration : au premier stade de la décomposition du MgH_2, on observe un gonflement de la maille de l'activateur (cf. figure 12, droite) qui traduit un mécanisme coopératif de transfert d'hydrogène entre le matériau de stockage et l'activateur.

Ces résultats constituent une illustration du rôle de « portail » attribué à certains éléments de transition dans les processus d'activation des réactions de sorption de MgH_2. Outre le rôle de « passeur » d'hydrogène mis en évidence dans ce travail, l'alliage activateur est également responsable de contraintes mécaniques appliquées aux interfaces des grains. La faible résolution de la ligne de lumière utilisée ne nous a pas permis d'étudier cet aspect qui peut également être un paramètre significatif dans le mécanisme d'activation des cinétiques.

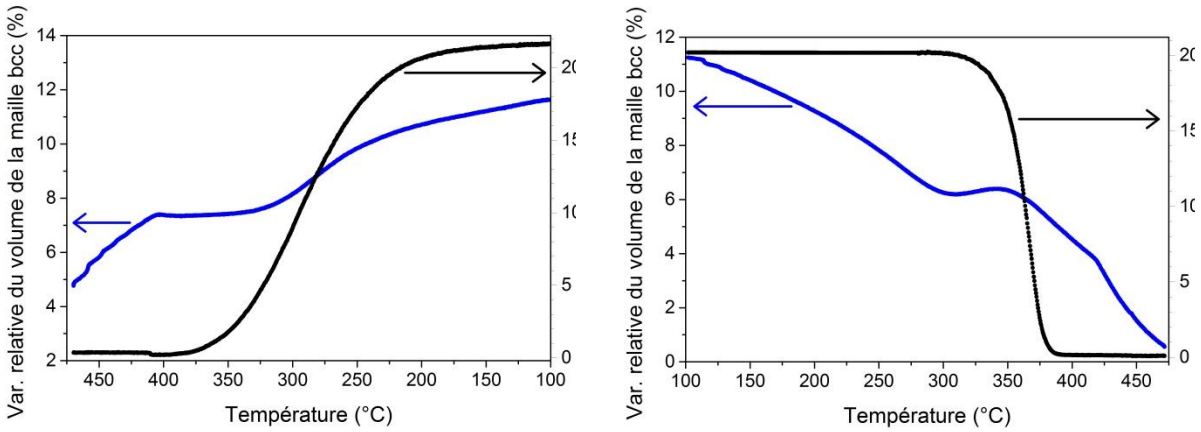


Figure 12 : Variation relative du volume de la maille de l'activateur et de la teneur en MgH_2 lors des séquences d'absorption (à gauche) et de désorption (à droite) du mélange MgH_2 – TiVCr.

III.4. L'hydrure de magnésium MgH_2 sous haute pression haute température (A25)

Dans le cadre de la recherche de nouvelles formes cristallines d'hydrures, il est intéressant de considérer les trois paramètres: la composition, la température et la pression. Si l'influence des deux premiers paramètres est communément étudiée, l'effet de la pression, qui nécessite un appareillage bien spécifique est plus rarement examiné. En particulier, l'accès aux hautes pressions permet une plus vaste exploration des systèmes et offre la possibilité de former des nouvelles phases, stables ou métastables, qui pourraient servir directement ou indirectement pour le stockage réversible de l'hydrogène. L'insertion d'hydrogène dans des métaux et des intermétalliques sous très haute pression permet d'atteindre des équilibres thermodynamiques métal-hydrogène-lacune dans lesquels la diffusion métallique est favorisée, permettant ainsi l'obtention de nouvelles phases [13, 14].

J'ai abordé cette thématique de recherche en collaboration avec le pôle « haute pression » de l'Institut Néel qui développe des appareillages uniques et très spécifiques. Nous nous sommes intéressés à l'hydrure de magnésium et à la possibilité de formation d'alliages avec des éléments de transition, en effet, dans la recherche de candidats pour le stockage de l'hydrogène, la capacité massique est un paramètre majeur incitant à la recherche de matériaux à base d'éléments légers. Bien que le magnésium, Mg, soit immiscible avec la plupart des métaux de transition (M), il a été démontré, depuis 2004, que les composés du type $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ (avec M= Ti, V, Nb, Ta, Zr et Hf) pouvaient être synthétisés sous conditions extrêmes (hautes pressions: 6 - 8 GPa ; hautes températures : 600 °C) [15]. Outre leur teneur élevée en hydrogène (6,8 % mass pour Mg_7TiH_{16}), l'intérêt majeur de ces composés réside dans leur température de déshydruration relativement basse (entre 150 °C et 250 °C) [16]. Par ailleurs, ces composés sont particulièrement intéressants du point de vue structural. Dans les hydrures $Mg_{6-7}MH_{14-16}$, le réseau métallique adopte une structure cubique à face centrée (cfc). Cet arrangement structural peut être vu comme une surstructure de la maille cfc de la phase haute pression de MgH_2 qui, elle, n'est pas stable dans les conditions

ambiantes de température et pression. Ainsi, c'est la présence du métal de transition qui est responsable de la stabilisation de la structure cfc à pression ambiante. La diminution de la température de déshydruration des composés $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ par rapport à celle de MgH_2, est, quant à elle, attribuée à des déformations structurales induites par des forces de liaison différentes Mg-H et M-H. Une des caractéristiques des matériaux $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ est qu'ils sont métastables: si l'hydrure ternaire $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ existe, sa déshydruration conduit à une démixtion et le matériau n'est pas réversible. En fait, c'est la présence de l'hydrogène qui est responsable de la cohésion de la structure des hydrures ternaires.

Il est intéressant de comprendre comment les structures métastables du type $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ peuvent se former, et d'étudier les possibilités de maintien de la structure métallique pour des teneurs réduites en hydrogène dans l'objectif du design de nouveaux hydrures réversibles. Pour ce sujet dans lequel l'apparition de phases métastables est fréquemment rapportée, nous avons privilégié les expériences couplées à la diffraction de rayons X in situ, à la fois au laboratoire (sur les appareillages développés par le Pôle X'Press) et sur les grands instruments.

La première phase de ce travail a consisté à étudier le diagramme de phases en pression et température de l'hydrure de magnésium, en effet, un des polymorphe, la phase HP cubique à face centrée (β-MgH_2), semble constituer une « brique élémentaire » des structures ternaires. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été publiées sur les transitions de phases de MgH_2 à haute pression, mais elles restent très controversées en ce qui concerne les conditions d'équilibre de la phase cubique à face centrée β-MgH_2 [17-19].

Les expériences réalisées au laboratoire permettent une caractérisation des modifications structurales par application de la pression (jusqu'à 10 GPa) et de la température sur un échantillon contenu dans un joint de diamètre intérieur 1 mm. La source de rayons X microfocalisée à anode d'argent permet de collecter un cliché de diffraction sur une plaque photosensible pour une durée d'acquisition de 2 heures. Ce type d'expérience nous a permis de mettre en évidence la transition de la phase α-MgH_2 vers γ-MgH_2, qui se produit à température ambiante par application d'une pression inférieure à 1 GPa. Nous avons également constaté que la transformation α-MgH_2 $\rightarrow$ γ-MgH_2 est activée par la température. Les phases α et γ coexistent dans un large domaine de pression et température. Par ailleurs, une oxydation qui se manifeste par l'augmentation de la proportion en MgO au cours de l'expérience est observée. Dans les expériences menées au laboratoire sur différents échantillons, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la phase recherchée β-MgH_2, même par maintien à haute pression (~ 7 GPa) et haute température (~1200°C). Cependant nous avons observé la disparition des phases α et γ au profit de la formation d'une phase « X », que nous n'avons pas encore formellement identifiée et qui, à notre connaissance, n'est pas référencée.

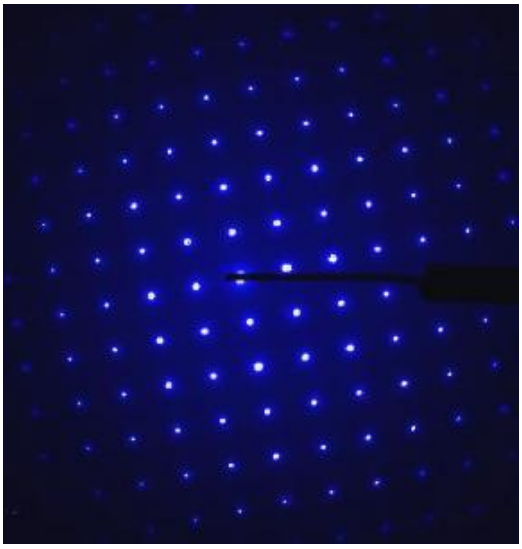


Figure 13 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone [001] de la phase non identifiée « X ».

La quantité très faible d'échantillon (< 1 mm^3) ne permet pas l'analyse physico-chimique de l'échantillon obtenu. L'analyse par microscopie électronique à transmission (cf. fig 13) a révélé que cette phase présente un arrangement cubique de type P avec un paramètre de maille de 4.2 Å. Ce résultat est incompatible avec les structures des phases de β-MgH_2 (cubique F) et de MgO (cubique I). Plusieurs hypothèses sont aujourd'hui envisagées pour l'identification de cette phase bien cristallisée qui est stable dans les conditions ambiantes de température et de pression : (i) phase résultant d'une réaction partielle avec le nitrure de bore utilisé en chemisage du joint et en calibrant de pression, (ii) structure ordonnée hyperlacunaire d'oxyde de magnésium formée sous haute pression d'hydrogène. Nos travaux actuels visent à résoudre cette question et pour cela nous envisageons notamment d'avoir recours à un appui théorique par calcul de structures *ab initio*.

Les résultats préliminaires obtenus avec le montage du laboratoire nous ont motivés à poursuivre cette étude en utilisant le rayonnement haute énergie accessible en synchrotron. Deux séries d'expériences ont été réalisés (i) en diffraction en dispersion d'énergie sur la ligne PSICHE de Soleil, (ii) en diffraction en dispersion angulaire sur la ligne ID27 de l'ESRF. L'exploitation des données de Soleil devrait nous permettre une caractérisation structurale plus fine de la phase X. Dans le cas des expériences menées à l'ESRF, nous avons porté une attention particulière pour protéger l'échantillon de l'air. Pour cela, l'étape de préparation du joint a été réalisée en boite à gants et la mise en place dans la presse, a été effectuée en utilisant un système de serrage mis en place sous atmosphère inerte, des enclumes contre le joint.

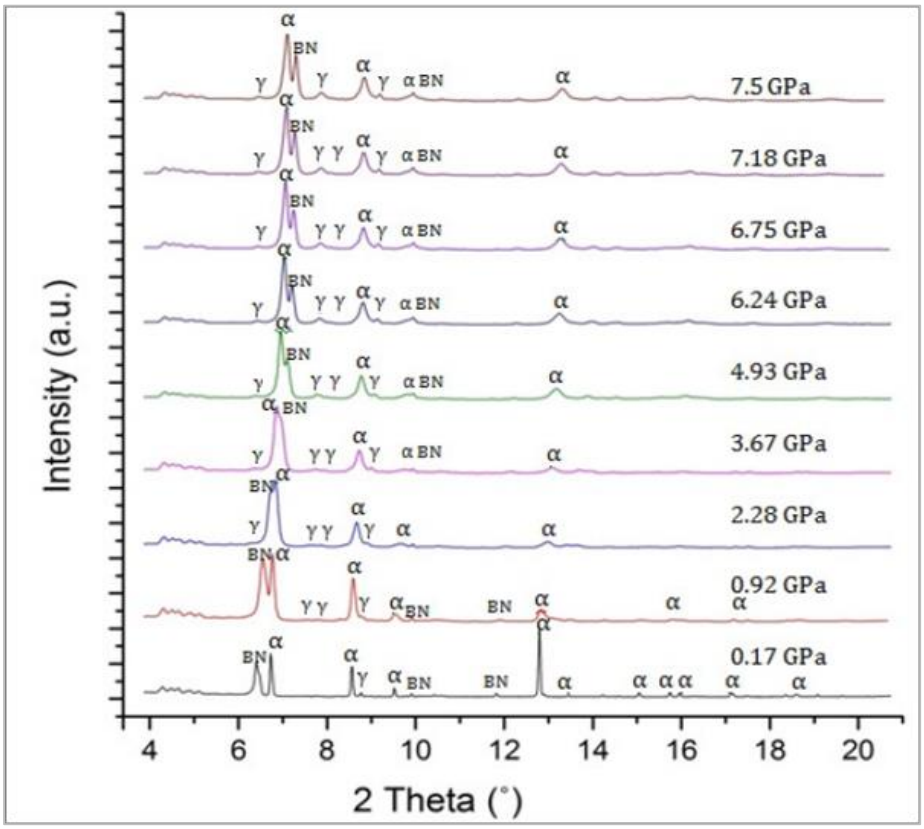


Figure 14 : Diffractogrammes collectés lors de la compression d'un joint contenant un mélange MgH_2 + BN

Ces précautions opératoires nous ont permis de limiter la formation de la phase X et de produire la structure recherchée β-MgH_2. A titre d'illustration les figures 14 et 15 présentent deux séries de diffractogrammes collectés lors de la compression jusqu'à 7,5 GPa et lors du chauffage jusqu'à 1000 K d'un joint contenant un mélange BN+ MgH_2. On constate l'apparition de la phase γ-MgH_2 (visible sur le diagramme enregistré à P= 0,92 GPa) et le déplacement progressif des pics de Bragg, révélateur de la réduction des volumes des mailles. La coexistence des phases α-MgH_2 et γ-MgH_2 est visible jusqu'à la température de chauffe de 470 K. Au-delà de cette température, la phase cubique β-MgH_2 est clairement identifiée et elle semble résulter de la transition complète des phases α-MgH_2 et γ-MgH_2 qui ne sont plus présentes. La phase β-MgH_2 reste visible jusqu'à 1000 K, température à partir de laquelle la phase X se forme. La présence de MgO nous permet de constater que l'échantillon subit une oxydation lors du traitement thermique malgré les précautions de préparation.

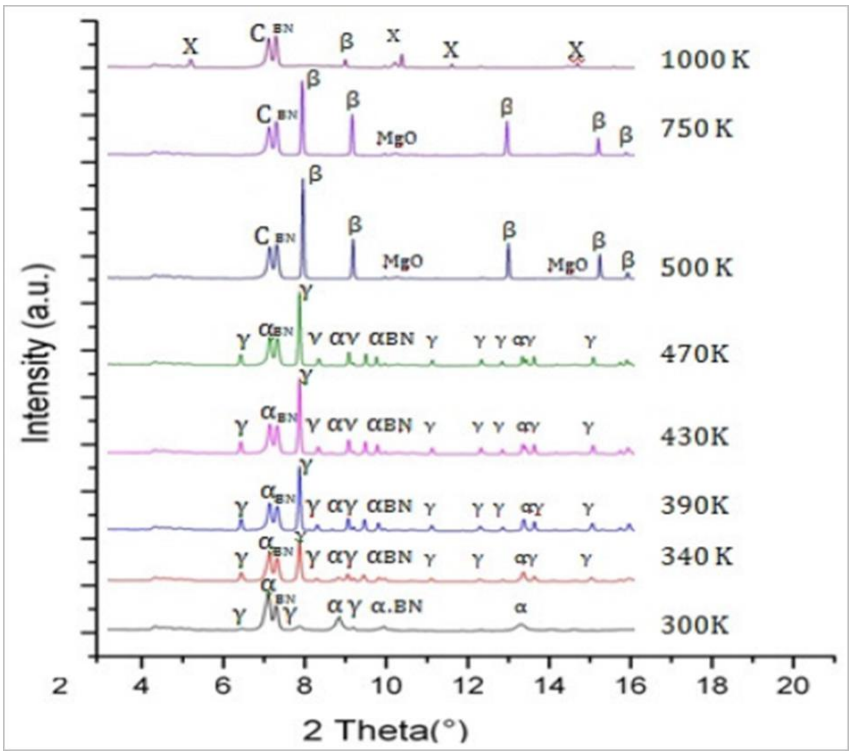


Figure 15 : Diffractogrammes collectés *in situ* lors de la chauffe de l'échantillon maintenu sous pression (7,5 – 8 GPa) sur le mélange MgH_2 + BN.

Les diffractogrammes enregistrés lors du refroidissement et de la décompression (non présentés ici), nous indiquent que la phase β-MgH_2 est toujours présente dans les conditions ambiantes de pression et température et alors en coexistence avec la structure γ-MgH_2.

Comme observé dans les expériences réalisées avec l'équipement de laboratoire, la phase X est présente dans les conditions ambiantes. En complément de ce résultat, nous avons réitéré l'expérience avec l'équipement de l'Institut Néel en prenant soin de ne pas contaminer l'échantillon avec de l'air. Cette expérience récente nous a permis de confirmer la formation de la phase β-MgH_2 observée, cette fois à 7,15 GPa et 490 K (et la présence également de la phase X). Dans les conditions ambiantes, la structure cubique à face centrée de la maille β-MgH_2 peut être indexée dans le groupe d'espace Pa-3, elle a un volume de 104,9 $Å^3$ et un paramètre de maille de 4,715 Å. Nos résultats, en accord avec les résultats publiés par Vajeeston [20], constituent une base pour l'étude des phases ternaires formées par traitement HP-HT à partir de MgH_2 et d'un hydrure de métal de transition.

En conclusion, les différentes expériences de traitement par haute pression et haute température de MgH_2 nous ont permis d'établir les conditions d'obtention de la phase β-MgH_2 qui peut être considérée comme brique élémentaire des phases métastables du type $Mg_{6\text{-}7}MH_{14\text{-}16}$. La structure cubique à face centrée a été observée par diffraction in situ dans des conditions de pression entre 7 et 8 GPa et une température de chauffe de l'ordre de 500 K. Le conditionnement de l'échantillon dans le joint doit être réalisé sous atmosphère inerte,

la présence d'oxygène au contact de l'échantillon favorisant l'apparition d'une phase encore non identifiée qui se forme à partir de MgH_2. Ce projet de recherche est toujours en cours, avec toujours l'objectif d'étudier le mécanisme de formation des composés $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ afin de pouvoir développer de nouveaux matériaux hydrures composés de magnésium et de métaux de transition.

III.5. MgH_2 en couches minces (A26)

L'ambition initiale du projet ANR JCJC Maria'storhy que j'ai coordonné entre 2012 et 2015, était d'étudier des phases hydrurées riches en magnésium et contenant un élément de transition du même type que celles présentées dans le paragraphe précédent. Pour rappel, dans les conditions thermodynamiques il ne se forme pas d'alliage entre le magnésium et ces éléments (Ti, V, Nb…), c'est l'utilisation de procédés de synthèse par haute pression, haute température, qui a permis de mettre en évidence ces phases métastables [21]. Notre objectif était de proposer une méthode alternative de synthèse de ces matériaux, en mettant en œuvre une technique d'élaboration hors équilibre thermodynamique.

De par la nature des interactions entre le plasma et la surface, la synthèse de couches minces par pulvérisation réactive assistée par plasma basse pression (PAPVD) peut conduire à des dépôts de phases métastables. La première étape de ce travail était de démontrer qu'il était possible d'élaborer des films hydrurés de MgH_2 en une seule étape, ce qui est peu rapporté dans la littérature. A notre connaissance trois équipes ont publié des travaux sur la croissance de films de MgH_2 et ces articles rapportent une teneur non négligeable de Mg métallique dans les films [22-24]. L'identification des phases en présence et la détermination de la proportion de MgH_2 dans les films déposés ont été étudiées respectivement par diffraction de rayons X en incidence rasante et mesure volumétrique de l'hydrogène dégagé lors de la déshydruration. Les diffractogrammes ont révélé la présence de Mg, β-MgH_2 ainsi que γ-MgH_2 qui est la structure adoptée par l'hydrure de magnésium dans une gamme moyenne de pression (β-MgH_2 étant la phase thermodynamiquement stable dans les conditions ambiantes). Sans que l'on ait réussi à identifier les paramètres expérimentaux déterminants, certains des films sont composés majoritairement de la phase métastable γ-MgH_2. Une forte texturation des films est visible par l'intermédiaire des diffractogrammes où les pics de Bragg (002) de la maille hexagonale du Mg et (110) de la maille tétragonale de la phase β-MgH_2 présentent une orientation préférentielle. Ce résultat, observé précédemment traduit la croissance des plans les plus favorables du point de vue énergétique.

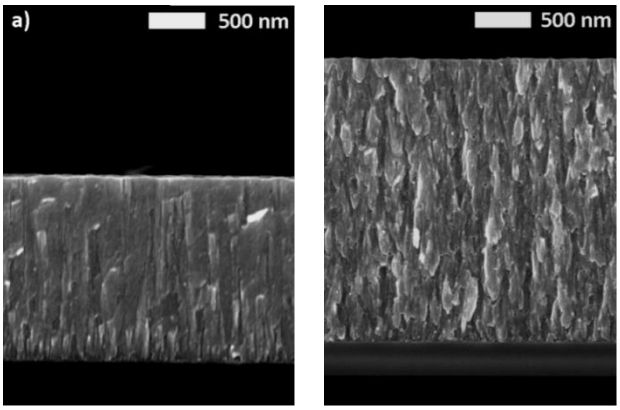


Figure 16 : Micrographies électroniques à balayage de la section transversale de deux films. A gauche, film élaboré avec une température de substrat égale à 50°C (composé à 75% de MgH_2), à droite, film élaboré avec une température de substrat égale à 28°C (composé à 90% de MgH_2)

Les variations de microstructure des échantillons, observée par MEB sur une section transversale, sont reliées à la fois à la température du substrat durant le dépôt et à la teneur en MgH_2 des films. Ainsi les échantillons élaborés à plus haute température (50°C) présentent une morphologie constituée d'une structure colonnaire arrangée perpendiculairement à la surface du substrat avec un diamètre de colonne de l'ordre de 50 nm. Cet effet de texture s'atténue pour les films élaborés à plus basse température, le faciès de rupture montre alors une morphologie moins dense, constituée de grains allongés, mais discontinus, dans la direction de croissance. Une comparaison de ces morphologies est proposée dans la figure 17, qui présente les sections transversales de deux films ; à gauche film élaboré à 50°C dont la teneur en MgH_2 de l'ordre de 75%, à droite film élaboré à 28°C dont la teneur en MgH_2 de l'ordre de 90%. Une étude systématique de plusieurs paramètres des conditions de dépôt, a permis d'optimiser la teneur en MgH_2 du film élaboré et d'identifier que la pression partielle en hydrogène et la température du substrat sont des paramètres majeurs. Les résultats expérimentaux montrent que la teneur en MgH_2 est maximale (90%) en mode de dépôt continu, pour une pression partielle en H_2 de 0,2 Pa et pour la plus basse température de substrat accessible avec le dispositif utilisé (28°C).

Une étude poussée du procédé a été menée en déterminant et analysant différents paramètres expérimentaux accessibles. Parmi ces paramètres, la mesure du courant collecté sur les cibles est représentative du flux d'atomes de Mg pulvérisés et l'intensité des raies d'émission de l'hydrogène atomique H_α et H_β fournit des informations sur la production des espèces excitées et la dissociation de H_2. A partir de ces données, il a été vérifié que, dans les conditions opératoires appliquées, la teneur en hydrogène atomique était suffisante par rapport au flux des particules de Mg pour former MgH_2 à partir des éléments atomiques :

$$Mg + 2\,H \rightarrow MgH_2.$$

Ainsi, ce n'est pas un défaut de la stœchiométrie en hydrogène qui est responsable de l'hydruration incomplète des films. Mes collaborateurs plasmiciens ont évalués les densités de

puissance déposée à la surface par les espèces ionisées et ont proposé de réduire le flux d'ions en utilisant un plasma non continu. Ce fonctionnement en mode pulsé permet d'introduire un régime transitoire durant lequel une partie de l'énergie de surface peut être évacuée. Plusieurs modes hybrides d'excitation du plasma faisant varier le rapport cyclique de pulsation ont été testés dans le but de diminuer l'assistance ionique sans pour autant dégrader complètement la vitesse de pulvérisation.

Cette approche a permis une meilleure compréhension du procédé et a conduit à l'obtention d'un film composé à 98% de MgH_2. Nous avons pu vérifier que la vitesse de dépot en mode pulsé était conforme aux calculs et que la température de la surface du substrat était significativement abaissée (5 - 10°C) en comparaison avec le mode dans lequel le plasma est excité en continu (pour une même capacité de refroidissement du porte substrat). Ainsi, l'étude du procédé de pulvérisation par plasma entretenu en mode hybride (continu + pulsé) a permis d'optimiser la teneur en MgH_2 des films par le contrôle de densité d'énergie arrivant sur la surface.

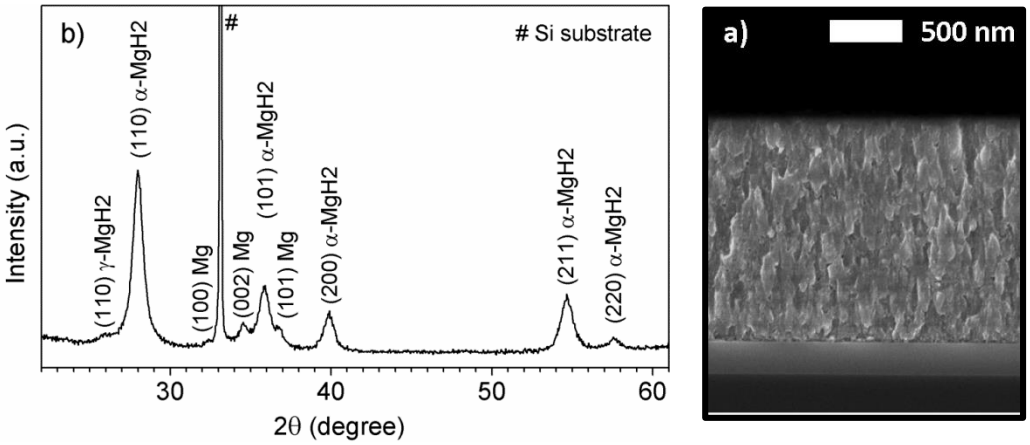


Figure 18 : Caractérisation du film composé à 98% de MgH_2. A gauche, diffractogramme de RX, à droite, micrographie électronique à balayage d'une section transversale.

Le diffractogramme de rayons X collecté sur le film hydruré à 98% est présenté sur la figure 18 (gauche). On y constate la présence des phases β-MgH_2 et γ-MgH_2 ainsi que le magnésium à l'état de traces. L'image par microscopie électronique à balayage (figure 18. à droite) présente une microstructure granulaire nanométrique.

Le procédé optimisé de dépôt a été ensuite appliqué pour la croissance de films de MgH_2 sur différents substrats dans l'objectif d'étudier les propriétés de sorption de ces systèmes. Dans le cas du dépôt sur substrats rigides, nous avons alors pu mettre en évidence la forte amélioration de cinétique de désorption du film déposé sur un substrat de Si plutôt que sur SiO_2 (cf. figure 19). Dans ce cas, 80% de l'hydrogène a été libéré en 40 minutes dans le cas du film déposé sur Si contre 16 heures sur le substrat de SiO_2. Ce comportement a été expliqué par la formation, à l'interface substrat – film, de siliciure de magnésium, Mg_2Si, qui déstabilise l'hydrure de magnésium. La réactivité est moindre dans le cas du substrat de SiO_2

mais elle existe quand même et est responsable d'une dégradation progressive et significative des capacités réversibles de stockage d'hydrogène, comme l'illustre la figure 20.

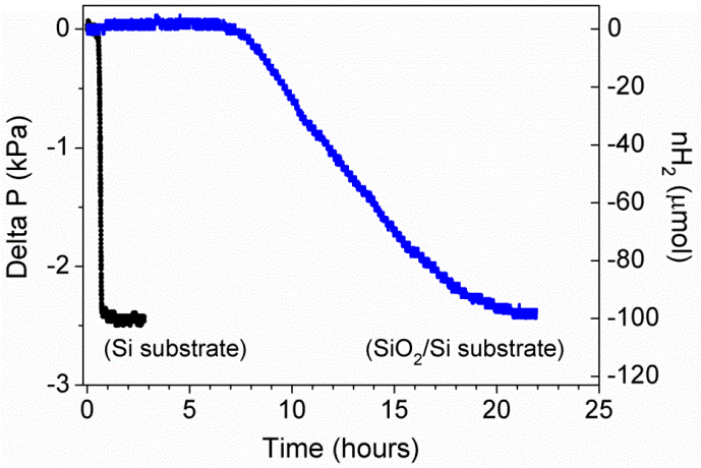
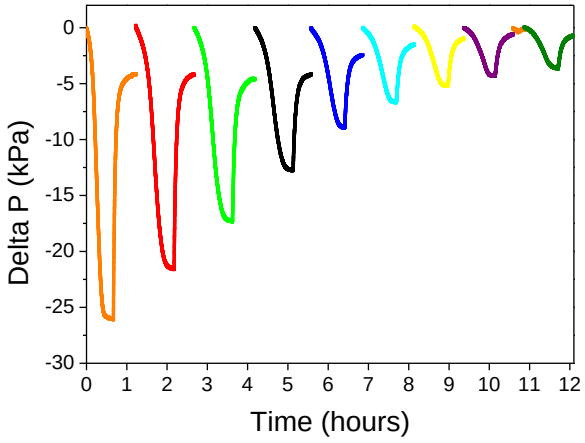


Figure 19 : Désorption (300°C, 15 kPa H_2) d'hydrogène mesurée sur deux films déposés dans des conditions identiques sur substrat de Si (en noir) et substrat de Si oxydé (en bleu).



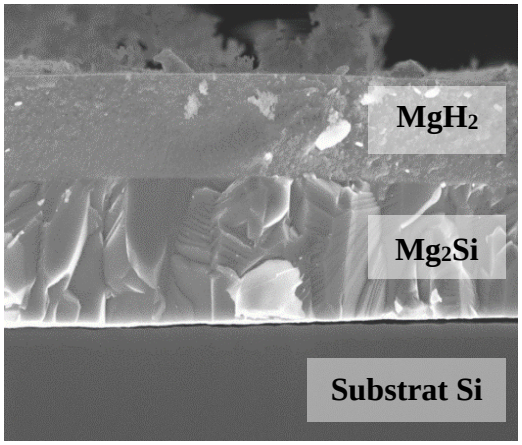


Figure 20 : Effet préjudiciable de la réaction du film de MgH_2 avec le substrat de Si. A gauche, diminution des capacités en hydrogène lors du cyclage, à droite, observation de la couche interfaciale de Mg_2Si.

Nous avons également étudié la possibilité de cyclage d'un film de MgH_2 déposé sur Si_3N_4 amorphe, sélectionné pour son inertie chimique. Dans ce cas, nous avons observé, malgré une perte des capacités réversibles de l'ordre de 25% qui se produit à l'issue des deux premiers cycles, une stabilité de la quantité d'hydrogène désorbée et absorbée successivement durant 13 cycles. La perte de capacité initiale est encore inexpliquée et nous avons entrepris une caractérisation fine de l'interface Si_3N_4- MgH_2 qui semble avoir évolué au cours du

cyclage. Les analyses par TEM effectuées sur une lame mince façonnée par faisceau d'ions ont révélé une interface amorphe d'épaisseur 60 nm (cf. figure 21). Par ailleurs, le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée enregistré au niveau de la couche mince MgH_2 (cf. fig. 22) permet de confirmer la présence de grains cristallisés de MgH_2 et de cristallites de plus petite taille de Mg. Nous continuons nos recherches pour caractériser la nature de l'interface formée notamment car elle semble agir comme une couche tampon efficace qui pourrait jouer le rôle de barrière de diffusion du magnésium.

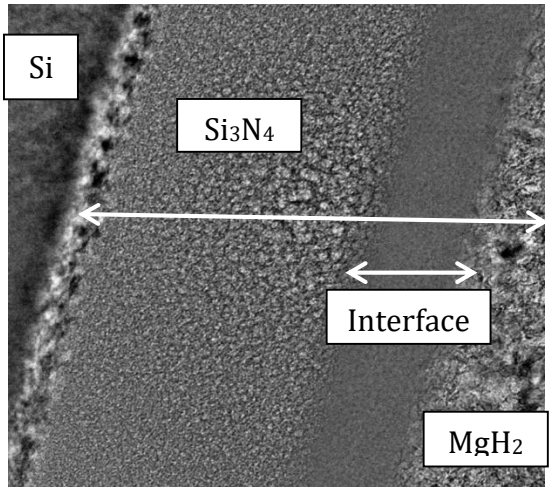


Figure 21 : Observation TEM de l'interface MgH_2 – Si_3N_4 après cyclage (barre d'échelle : 60 nm)

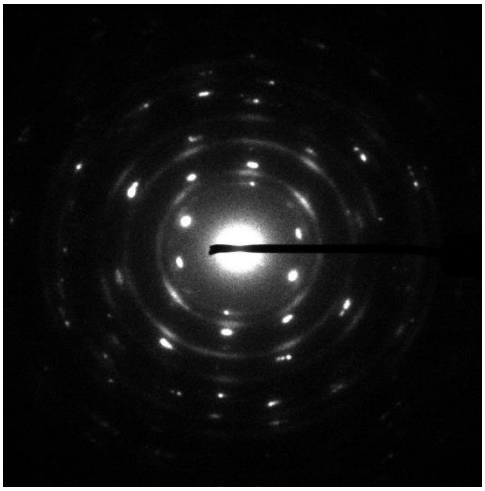


Figure 22 : Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée sur la couche mince après cyclage

Nous avons également étudié des couches minces de MgH_2 déposées sur des substrats flexibles de polyimide (Kapton) et de graphite. Au-delà des caractérisations complémentaires de la couche mince offertes par un substrat fin voir transparent, la faisabilité de dépôt d'un film sur substrat flexible ouvre des possibilités pour une utilisation à grande échelle. En effet la production à l'échelle industrielle peut être envisagée par des procédés en ligne pour déposer une couche hydrure sur n'importe quel support, y compris sur un dispositif déjà existant. Dans le cas d'application pour le stockage de l'hydrogène, on pourrait mettre en avant l'avantage d'un réservoir cylindrique contenant un enroulement de couche mince de dimension micrométrique (limitant le grossissement de la taille de grain) supportée sur un substrat présentant une fonctionnalité mécanique ou thermique.

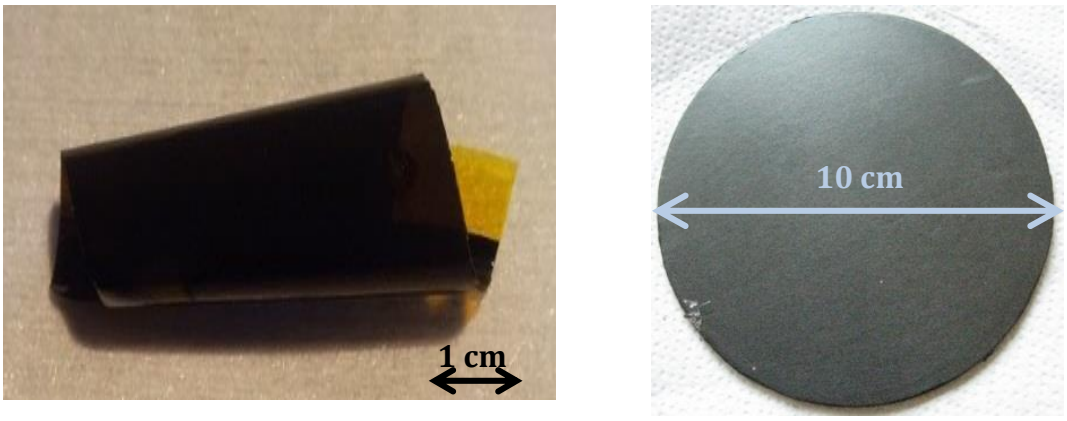


Figure 23 : Photographies d'exemples de couches minces de MgH_2 déposée sur substrats flexibles. A gauche, dépôt sur polyimide d'épaisseur 12,5 µm, à droite, dépôt sur graphite d'épaisseur 400 µm.

Par application du procédé de PAPVD développé au LPSC, nous avons déposé des couches minces micrométriques de MgH_2 sur des feuilles de graphite (d'épaisseur ~400 µm) et sur des films de Kapton (HN 50) d'épaisseur 12,5 µm. Dans les deux cas, le film déposé présente une très bonne adhérence avec le substrat et la composition a été confirmée par diffraction de rayons X. La figure 23 présente deux exemples d'échantillons déposés sur feuilles de polyimide et graphite, on constate un dépôt très homogène même dans le cas d'une grande surface.

L'étude par cyclage multiple (désorption-absorption) a montré que le dépôt sur polyimide se délamine alors que le dépôt sur graphite reste solidaire du substrat même après 28 cycles. La teneur en hydrogène réabsorbée à chaque cycle est pratiquement constante après 28 cycles, sans perte de capacité par rapport à la valeur mesurée lors de la première désorption, comme le montre l'enregistrement des variations de pression différentielle enregistré lors de ce cyclage (cf. fig.24).

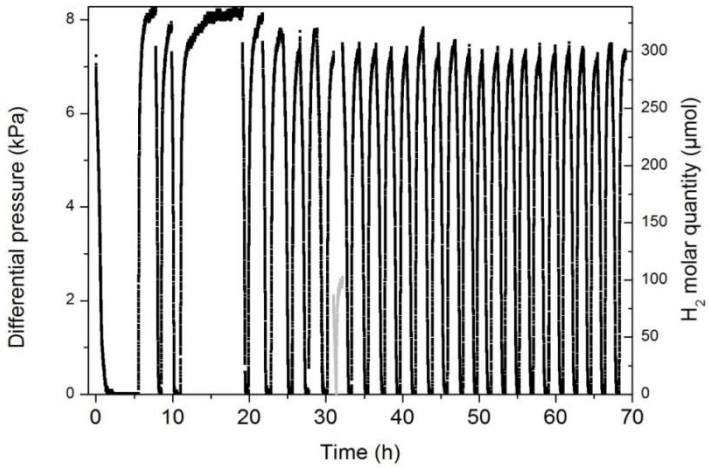


Figure 24 : Evolution de la pression différentielle et quantité d'hydrogène mesurée lors des 28 cycles désorption-absorption effectués sur l'échantillon déposé sur graphite

En résumé, nous sommes parvenus à synthétiser directement des films hydrurés de MgH_2 déposés sur des substrats rigides et flexibles. Les échantillons ont été caractérisés du point de vue de leur morphologie, structure cristalline et propriétés de sorption de l'hydrogène lors processus multiples de désorption et absorption. Selon la nature du substrat, nous avons pu mettre en évidence (i) une activation de la cinétique de réaction de décomposition de l'hydrure en présence de silicium, (ii) la dégradation des capacités de stockage, au cours du cyclage, due à la formation irréversible de Mg_2Si, (iii) la formation d'une couche tampon dans le cas du substrat Si_3N_4, (iv) la délamination du film déposé sur polyimide, et (v) la réversibilité totale sur substrat de graphite.

Ces résultats préliminaires nous permettent d'envisager des travaux plus fondamentaux sur les propriétés de films minces de MgH_2 et ils ouvrent des possibilités d'étude d'autres hydrures déposés en couche mince.

IV. Les matériaux thermoélectriques

IV.1. Enjeux et problématiques liés aux matériaux thermoélectriques

Une voie possible de limitation du gaspillage est l'amélioration de l'efficience énergétique notamment par la récupération et valorisation d'énergie qui est dissipée sous forme de chaleur. Dans cette optique, les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs statiques et autarciques qui convertissent directement l'énergie thermique en énergie électrique. Le générateur thermoélectrique est composé d'un assemblage de couples de matériaux semiconducteurs de type *p* et *n* connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Les performances de conversion thermoélectrique des matériaux sont essentiellement liées à leur propriété de transport (coefficient Seebeck, conductivités électrique et thermique). Toutes ces propriétés sont exprimées dans le facteur de mérite ZT :

$$ZT= S^2T/\rho\kappa$$

où T est la température, ρ la résistivité électrique et κ la conductivité thermique. En première approximation, un bon candidat thermoélectrique est bon conducteur électrique et mauvais conducteur de chaleur.

Dans les dispositifs actuels, différents matériaux sont mis en œuvre en fonction de la gamme de température d'application. Ceux sont principalement des alliages à base de bismuth, d'antimoine, de tellure ou de plomb qui sont les plus courants : $Bi_{1-x}Sb_x$ pour les basses températures (150 -200 K), $(Bi,Sb)_2Te_3$ pour les applications proches de la température ambiante et PbTe dans la gamme intermédiaire de température (550 – 750 K). Il est important de développer des matériaux offrant une alternative au regard de la toxicité des éléments utilisés et, ce qui n'est pas toujours le cas, pour parfaire la compatibilité chimique entre les composés p et n. Par ailleurs, l'amélioration des performances thermoélectriques des semiconducteurs utilisés dans le domaine intermédiaire de température nécessite une ingénierie du matériau permettant de réduire sa conductivité thermique. Pour cela plusieurs stratégies sont à l'étude dont la micro et nano-structuration qui a pour but de limiter la propagation des phonons dans la matrice, et l'utilisation de structures complexes ou de solutions solides qui introduisent un désordre chimique.

Parmi les candidats les plus prometteurs susceptibles de remplacer les tellures pour un déploiement à plus grande échelle des thermoélectriques, le siliciure de magnésium (Mg_2Si) présentent les avantages suivants:

- un fort facteur de puissance, de l'ordre de 0,003 W/(K^2m),
- un facteur de mérite ZT reportée entre 0,8 et 1,1 à T= 800 K [25],
- faible densité volumique, permettant le développement de modules compacts et légers,
- une non-toxicité pour l'homme et faible impact environnemental,
- un risque nul de pénurie d'approvisionnement des matières premières (indice de Herfindahl-Hirschmann, HHI <1000). (*cf* figure 25)

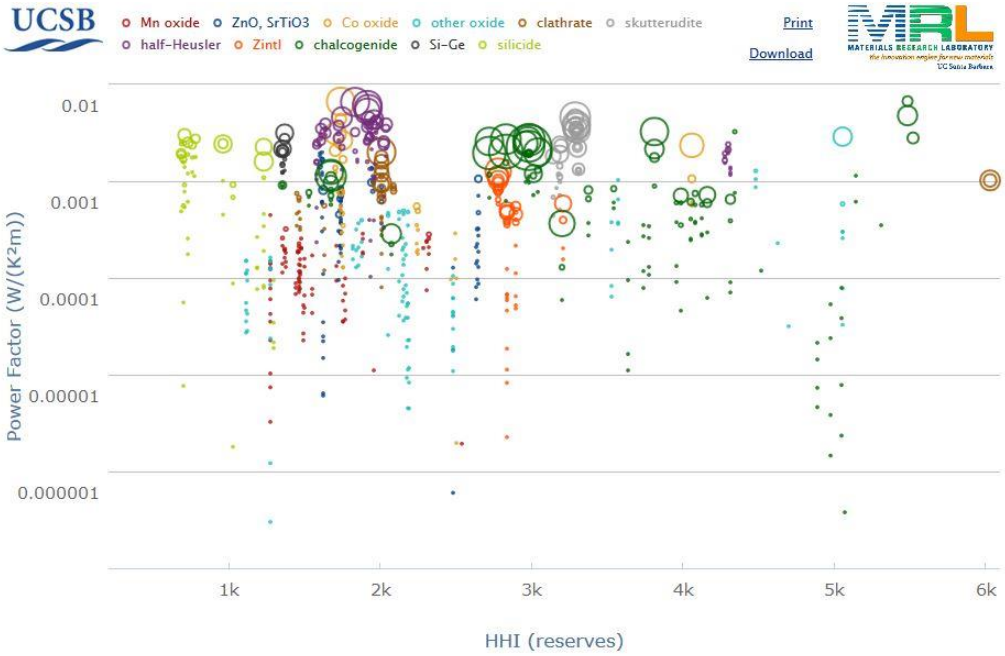


Figure 25 : Comparaison du facteur de puissance ($S^2\sigma$) des familles de matériaux TE en fonction de l'indice HHI. Le rayon du cercle est proportionnel au facteur de mérite ZT des matériaux. L'indice HHI est la mesure de la concentration du marché ; il représente le risque d'approvisionnement en matières premières et est calculé en considérant les niveaux géologique, technique et géopolitico-économique.
Source:http://www.mrl.ucsb.edu:8080/datamine/thermoelectric.jsp

Différents travaux de la littérature ont démontré les fortes performances thermoélectriques de certains composés du quasi-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn à l'état massif. Ceci peut s'expliquer par l'abaissement relatif de la conductivité thermique induit par le désordre chimique dans la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$. Cependant, il existe une lacune de miscibilité entre les deux domaines de solutions solides limites et les positions des limites de ce domaine biphasique sont controversées [26, 27]. Les alliages $Mg_2(Si,Sn)$ constituent une voie de recherche intéressante, cependant, comme c'est le cas de la plupart des semiconducteurs opérant dans la gamme de température intermédiaire (500-800 K), leurs performances thermoélectriques sont limitées en raison d'une conductivité thermique qui reste élevée. Dans l'objectif de diminuer la conductivité de réseau, différentes tentatives de nanostructuration des alliages ternaires $Mg_2(Si,Sn)$ ont été proposées telles que par exemple, la formation in situ de nanostructures par séparation de phase [28, 29] ou par ségrégation de dopant [30]. Dans ce contexte, un premier volet de mon travail sur les thermoélectriques concerne la tentative d'affinement de la microstructure d'alliages $Mg_2(Si,Sn)$ par l'utilisation du procédé d'hypertrempe sur roue et la mise en forme du matériau massif par densification par frittage *flash*. Le second volet de mon travail concerne l'étude de couches minces de Mg_2Si et $Mg_2(Si,Sn)$ envisagées pour la miniaturisation des générateurs thermoélectriques. Ces sujets d'étude sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

IV.2. Microstructuration et densification de $Mg_2(Si,Sn)$ *(A30)*

Nous avons proposé une approche originale pour l'affinement de la microstructure d'alliages $Mg_2(Si,Sn)$ par l'utilisation du procédé métallurgique de solidification ultrarapide sur roue. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Stéphane Gorsse de l'ICMCB. Les échantillons ont été densifiés par la technique de frittage *flash* (Spark Plasma Sintering) et caractérisés à Harvard University lors de mes séjours aux USA dans le groupe de de D. Clarke.

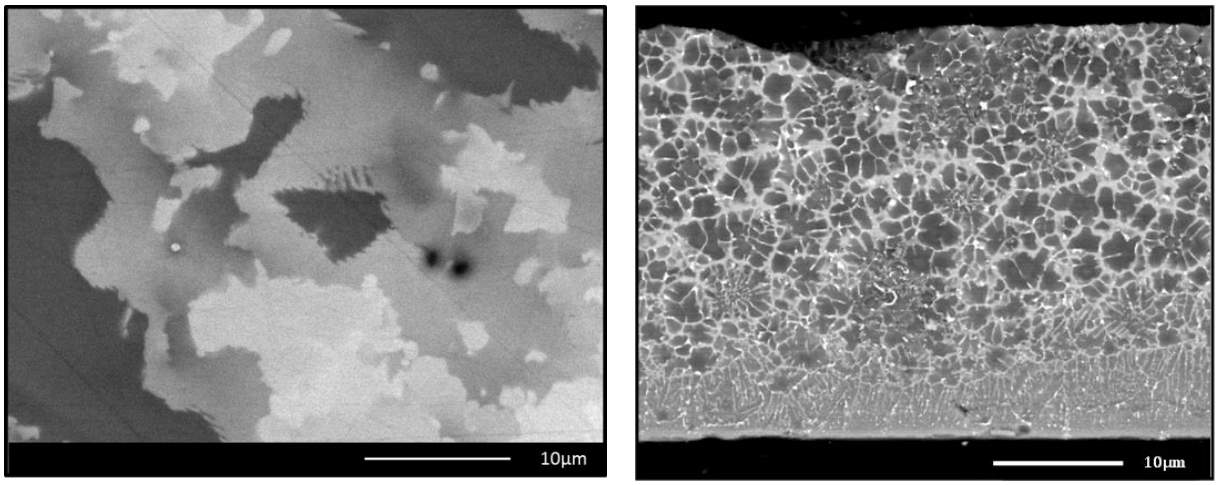


Figure 26 : Comparaison de la microstructure d'un alliage $Mg_2(Si,Sn)$ as cast (à gauche) et après traitement par hypertrempe (à droite).

Les alliages de différentes compositions ont été préparés par fusion à induction à partir des éléments Mg, Si, et Sn ainsi que Sb pour le dopage. Les lingots ont ensuite été refondus pour procéder à leur solidification rapide par l'utilisation d'une roue d'hypertrempe. Le matériau est alors récupéré sous forme de rubans d'épaisseur comprise entre 30 et 50 µm. L'affinement de la microstructure est clairement observé sur la figure 26 qui présente une comparaison des micrographies électroniques à balayage d'un lingot après fusion des éléments (à gauche) et de la coupe transversale d'un ruban obtenu après hypertrempe (à droite). Le procédé métallurgique d'hypertrempe sur roue, pour lequel la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 10^6K/sec (contre ~50K en refroidissement traditionnel), a permis une réduction de la taille des grains de près de deux ordres de grandeur. Il est intéressant également d'observer l'évolution de microstructure selon l'épaisseur du ruban : pour la vitesse de refroidissement la plus grande (côté en contact avec la roue, partie basse de la figure 26 droite), on constate une couche homogène en composition représentative d'une solution sursaturée. Une zone à structure colonnaire s'est ensuite formée à partir du liquide puis une structure dendritique.

L'analyse structurale par diffraction de rayons X a montré que le ruban après hypertrempe est multiphasique et qu'il est composé de plusieurs compositions de solutions solides $Mg_2(Si,Sn)$, ainsi que d'étain à l'état métallique. Sur la figure 26 droite, le contraste chimique permet de mettre en évidence ces différentes phases : l'étain métallique dans les petits grains les plus clairs et une structure dendritique de solution solide riche en Si dans une matrice plus riche en Sn. Une analyse élémentaire par microsonde de Castaing a permis de montrer que le gradient de microstructure ne s'accompagne pas d'un gradient de composition, la composition restant constante sur toute l'épaisseur du ruban.

Nous avons mis en œuvre la technique de frittage *flash* (*spark plasma sintering, SPS*) pour élaborer deux types de pastilles : (i) des pastilles « isotropes » à base de rubans broyés au mortier et (ii) des pastilles anisotropes densifiées et composées de rubans empilés. Dans les deux cas, des pastilles de densité supérieure à 98% ont été obtenues. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que la microstructure est conservée dans le cas des échantillons riches en silicium alors qu'elle semble se dissoudre pour les compositions riches en étain. Un ajustement de la température de frittage devrait permettre de conserver la microstructure initiale dans le cas de l'alliage riche en étain. Dans les conditions appliquées pour l'alliage riche en silicium, le traitement de densification par SPS n'entraine pas de grossissement significatif de la taille des grains et permet l'obtention d'un matériau massif présentant une architecture multiéchelle lorsque les rubans d'hypertrempe ont été empilés préalablement (pastille anisotrope). Comme illustré par la figure

Figure 27 : Microstructure pseudo périodique observée au sein d'une pastille densifiée par SPS à partir d'un empilement de rubans d'hypertrempe de Mg2(Si,Sn) riche en Si, la microstructure est pseudo périodique et composée de l'alternance de couches monophasées de solution solide sursaturée de $Mg_2(Si,Sn)$ et de couches biphasées de dendrites de $Mg_2(Si,Sn)$ riche en silicium dans une matrice de $Mg_2(Si,Sn)$ riche en étain.

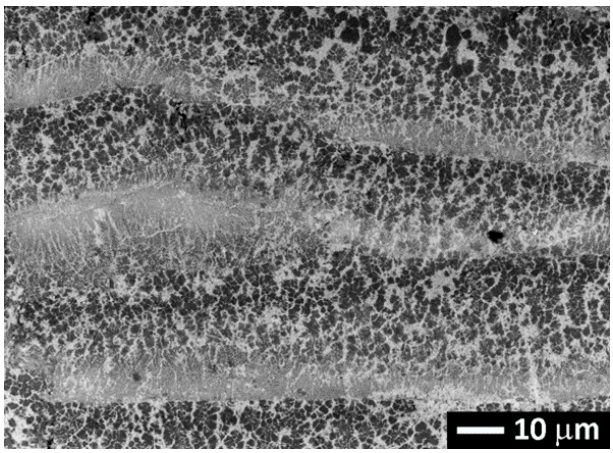


Figure 27 : Microstructure pseudo périodique observée au sein d'une pastille densifiée par SPS à partir d'un empilement de rubans d'hypertrempe de $Mg_2(Si,Sn)$ riche en Si

L'analyse structurale par diffraction de rayons X (figure Figure **28** : Comparaison des diffractogrammes de rayons X collectés sur les rubans d'hypertrempe et sur les pastilles (isotropes et anisotropes) densifiées par SPS pour les compositions Mg2(Si,Sn) riche en Si (à gauche), et Mg2(Si,Sn) riche en Sn (à droite).) révèle des modifications globales de composition et notamment la disparition de l'étain métallique au profit de l'enrichissement en étain des solutions solides ainsi que la précipitation de silicium. Les résultats de caractérisation des propriétés physiques mesurées sur les différentes pastilles sont regroupés dans la figure Figure **29** : Dépendance en température des propriétés de transport et facteur de mérite

des différents échantillons. En rouge, alliage riche en Si ; en bleu, alliage riche en Sn. Traits pleins : pastilles isotropes et pointillés : pastilles anisotropes.. Les résultats que nous avons obtenus ne permettent pas d'interpréter directement le rôle de la microstructure sur les propriétés de transport, en effet les deux séries d'échantillons ont des compositions assez différentes et la concentration en dopant n'est pas optimisée. Pour cette raison, on observe de grandes variations de l'amplitude du coefficient Seebeck et des valeurs de conductivités électriques qui sont relativement basses. Il serait nécessaire de conduire des mesures complémentaires pour déterminer le type de porteurs de charges, leur concentration et mobilité en vue d'une optimisation du dopage. Par ailleurs, dans ce type de matériaux multiphasés, il est important de caractériser s'il y a une ségrégation du dopant et la résistivité aux joints de grains. En dépit des performances moyennes des échantillons, notamment le facteur de mérite avoisinant 0,3 à 550K, les propriétés de transport thermique sont assez encourageantes (de l'ordre de 3 W/m/K à 550 K) et proches de celles reportées pour un alliage ayant montré les meilleures performances thermoélectriques pour ce type de composé ($Mg_{2.16}(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{0.09}Sb_{0.01}$ contenant des nanoprécipités d'étain, κ= 2,3 W/m/K à 550 K) [31] et à celles du matériaux massif (5-6 W /m /K). Ces résultats obtenus en combinant une technique d'affinement de la microstructure par hypertrempe et la densification par frittage *flash* illustrent une possibilité d'architecturation des alliages siliciures. Différents paramètres pourront être variés pour étudier leur influence sur les performances thermoélectriques : la composition initiale et la teneur en dopant, les conditions d'hypertrempe qui définissent la microstructure et les paramètres de frittage.

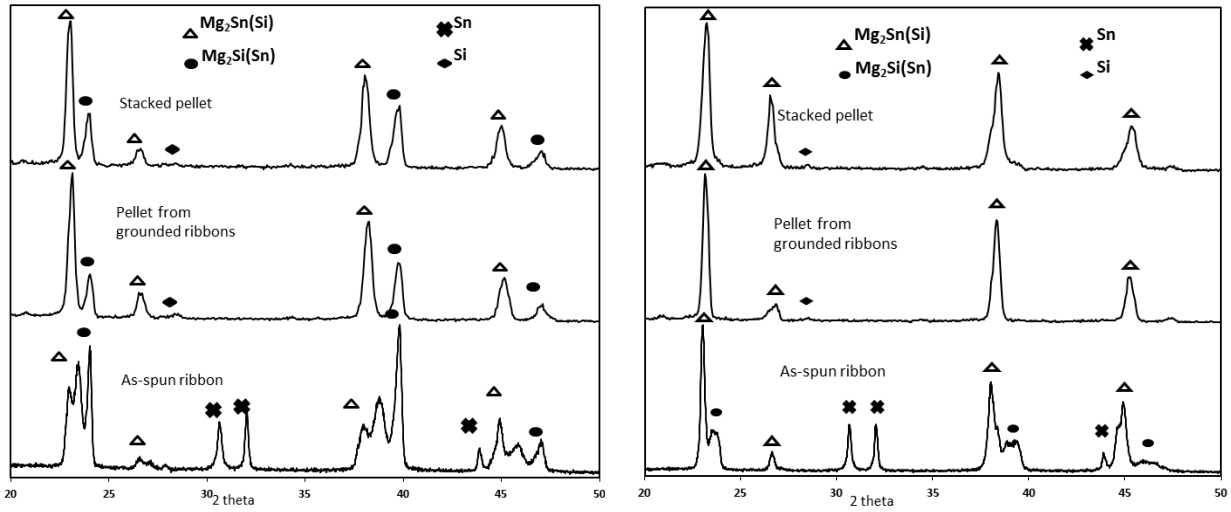


Figure 28 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X collectés sur les rubans d'hypertrempe et sur les pastilles (isotropes et anisotropes) densifiées par SPS pour les compositions $Mg_2(Si,Sn)$ riche en Si (à gauche), et $Mg_2(Si,Sn)$ riche en Sn (à droite).

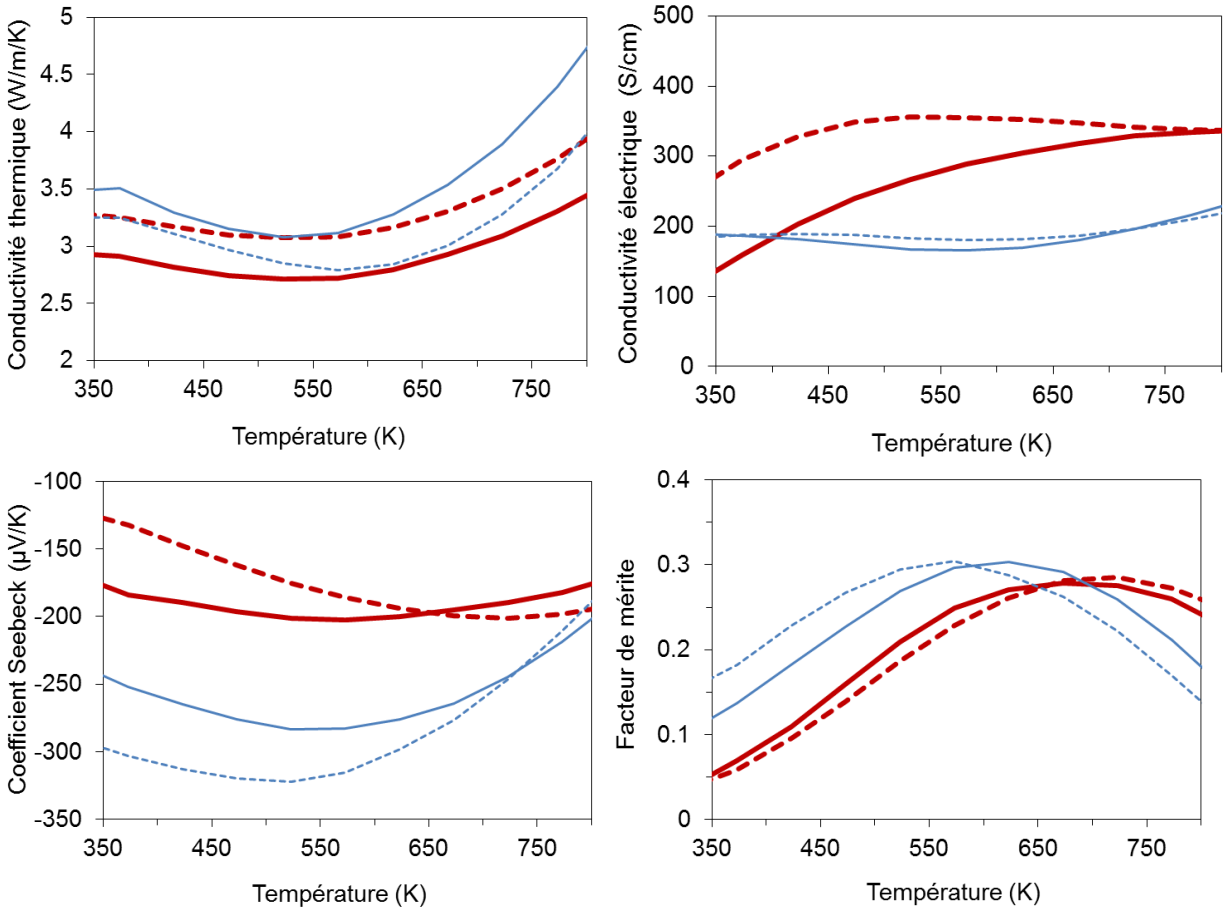


Figure 29 : Dépendance en température des propriétés de transport et facteur de mérite des différents échantillons. En rouge, alliage riche en Si ; en bleu, alliage riche en Sn. Traits pleins : pastilles isotropes et pointillés : pastilles anisotropes.

IV.3. Thermoélectriques Mg_2Si et $Mg_2(Si,Sn)$ en couches minces

(A29, A31, A32)

Dans le contexte de la miniaturisation des dispositifs thermoélectriques, il est intéressant d'étudier les alliages siliciures sous la forme de couches minces. Par ailleurs, le contrôle de la microstructure et de l'orientation préférentielle, qui sont souvent mis en avant pour les échantillons en couches minces, sont des paramètres qui pourraient permettre une plus grande latitude sur la modulation des propriétés de transport. Les travaux antérieurs sur des couches minces de siliciures concernaient principalement les aspects de synthèse. Nous avons étudié ces matériaux synthétisés au LPSC par PAPVD en abordant les aspects de stabilité thermique, de caractérisation des propriétés structurales et physiques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique). Ce travail a fait l'objet de la thèse de Codrin Prahoveanu (2012-2015) financée par un groupe industriel. Dans un premier temps, la composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ a été sélectionnée au regard des résultats prometteurs obtenus sur matériaux massifs, notamment avec une valeur reportée de ZT=1,3 à 850 K. Nous avons également étudié le dopage par l'antimoine du composé Mg_2Si.

Les couches minces de composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ se révèlent être sous forme structurale cubique et sous la forme métastable de structure hexagonale lorsque le dépôt est réalisé à plus haute température (cf. figure 30). Les diffractogrammes attestent que les couches minces déposées sont monophasées (une unique composition de solution solide). La composition des films a été ajustée par la polarisation appliquée à chacune des trois cibles métalliques (Mg, Si et Sn) et contrôle de la composition par analyse élémentaire EDX et par microsonde. Le traitement thermique à 700 K provoque non seulement la transformation de la phase hexagonale vers la forme cubique mais également une séparation de phase en deux solutions solides $Mg_2(Si,Sn)$ riches en étain mais de composition différente, comme l'illustre le graphique de la figure 31.

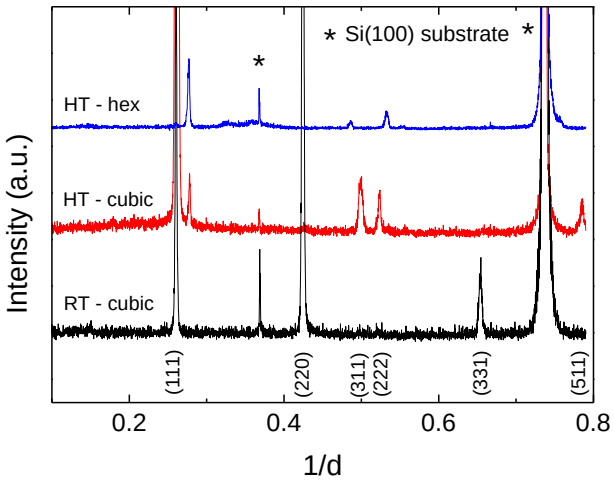


Figure 30 : Diffractogrammes de RX de films minces de composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ déposés à température ambiante (RT) et haute température (HT)

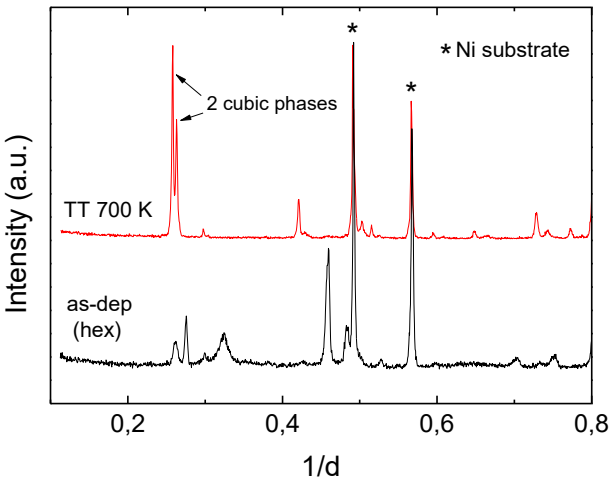


Figure 31 : Comparaison des diffractogrammes d'un même échantillon après dépôt (en noir) et après traitement thermique à 700 K (en rouge)

La modification structurale et de composition de l'échantillon lors du recuit est également observable sur les courbes de conductivités électriques (σ) enregistrées sur plusieurs cycles de traitement thermique entre la température ambiante et 700 K. Comme le montre la figure 32, après le premier traitement thermique, la valeur de σ mesurée à la température ambiante a doublé et les valeurs sont reproductibles sur le domaine de température étudié. Après plusieurs cyclages en température jusqu'à 700 K, les résultats restent reproductibles, ce qui indique qu'à cette température la cinétique de transformation est très lente. La valeur de σ mesurée est comparable à celle reportée pour les matériaux massifs ($5{,}7\times10^{3}\ \Omega^{-1}m^{-1}$) [32] et est en accord avec les valeurs attendues pour un semiconducteur non dopé (10^{4}-$10^{5}\ \Omega^{-1}m^{-1}$). Les mesures de coefficient Seebeck, réalisées à température ambiante, ont montré que la transformation de structure/microstructure associée au recuit du film s'accompagne d'une augmentation de près de 40 % de la valeur (S= 110 µV/K à 30°C sur échantillon recuit à 573 K). Par ailleurs, il est surprenant de constater une valeur positive du coefficient Seebeck de ce matériau non dopé et qui est usuellement considéré de type *n*. Des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer la nature et concentration des porteurs de charges.

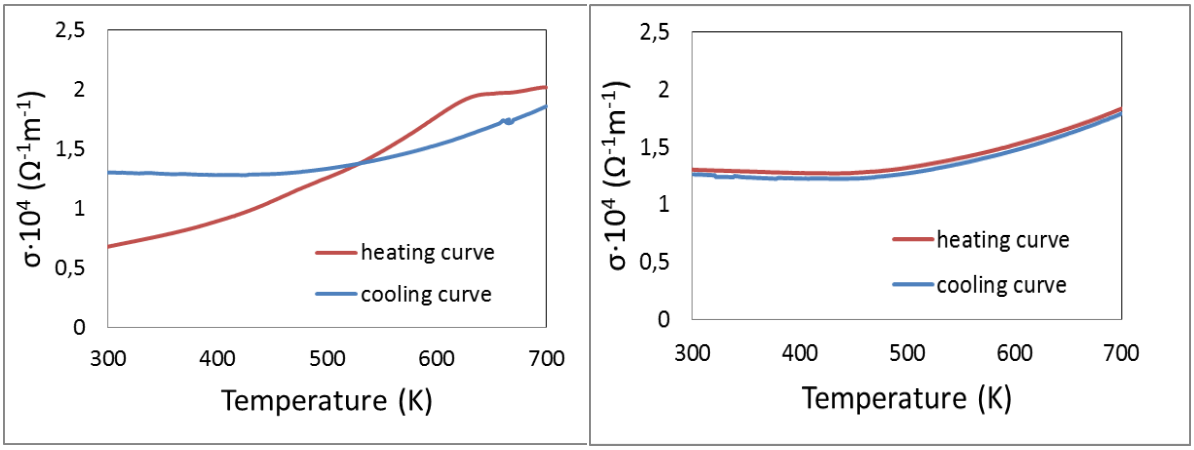


Figure 32 : Dépendance en température de la conductivité électrique mesurée sur un même échantillon lors de deux cycles de chauffage-refroidissement.

Pour tester la faisabilité de tels échantillons pour des applications thermoélectriques, en effet, ils sont destinés à une utilisation entre 500 et 800 K, nous avons étudié le comportement de films déposés sur différents substrats lors de traitements thermiques prolongés à 700 K. La différence de coefficient d'expansion thermique entre le matériau $Mg_2(Si,Sn)$ (~ 10×10^{-6} 1/°C) et les substrats utilisés a permis d'expliquer la délamination partielle ou complète du film sur certains substrats. Une très bonne adhérence a été obtenue sur des substrats de MgO et de nickel, qui constituent des matériaux possibles pour la réalisation de couches diélectriques ou d'électrodes dans un système miniaturisé composé de couches minces. Malheureusement des traitements thermiques à plus haute température (850 K) sur des films déposés sur substrats chimiquement inertes ont montré que l'alliage se décompose et que le film contient alors des traces métalliques de Si, Sn et Mg. Ce résultat

oppose la mise en œuvre de composés du quasi binaire Mg_2Si-Mg_2Sn telle qu'elle est proposée par de nombreux auteurs pour des applications dans le domaine de température intermédiaire, usuellement défini entre 500 et 850K. La non stabilité thermique des films ternaires $Mg_2(Si,Sn)$, nous a conduit à réorienter notre étude sur des films de Mg_2Si et de leur dopage par l'antimoine. Une démarche similaire à celle adoptée pour le dépôt des films ternaires nous a permis de contrôler finement la composition des films, à la fois en termes de stœchiométrie Mg-Si et du taux de dopage en Sb substitué sur le site du Si.

L'insertion du dopant dans l'alliage Mg_2Si est confirmée par l'expansion du volume de la maille (mesurée par diffraction des RX) et par les mesures de conductivité électrique pour différentes valeurs de teneur en Sb. Ces paramètres, mesurés sur échantillons recuits, ont également permis de déterminer la limite de solubilité de Sb dans Mg_2Si à la valeur de 1,7 at% ce qui plus important que la valeur de 1 at% reportée dans la littérature [33]. La conductivité électrique la plus élevée a été mesurée sur l'échantillon de composition $Mg_2Si_{0.957}Sb_{0.043}$ avec une valeur de 2-3 × 10^3 $\Omega^{-1}m^{-1}$. Cette valeur est deux ordres de grandeur inférieure à celle reportée sur les matériaux massifs Mg_2Si dopé Sb. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette différence : (i) une sensibilité de la mesure (par la méthode des quatre pointes) à la rugosité et à l'état d'oxydation de la surface du film, (ii) la texturation importante du film dans la direction parallèle au plan du substrat.

Des mesures de figure de pole ont été réalisées par diffraction de rayons X pour étudier la texture des couches minces ; elles ont été réalisées en collaboration avec Mathieu Salaun de l'Institut Néel. Les mesures ont confirmé l'orientation uniaxiale dans la direction [220] (déjà appréciable par diffraction de rayons X en configuration Bragg–Brentano et également visible sur la micrographie de la figure 33), orientation préférentielle qui est plus manifeste dans les films déposés à température ambiante que dans ceux synthétisés avec chauffage du porte substrat. L'étude des contraintes résiduelles dans le film par la méthode du calcul du $\sin^2\Psi$ a permis de d'évaluer une contrainte de compression de l'ordre de 1,5 GPa dans les films non recuits, valeur particulièrement importante.

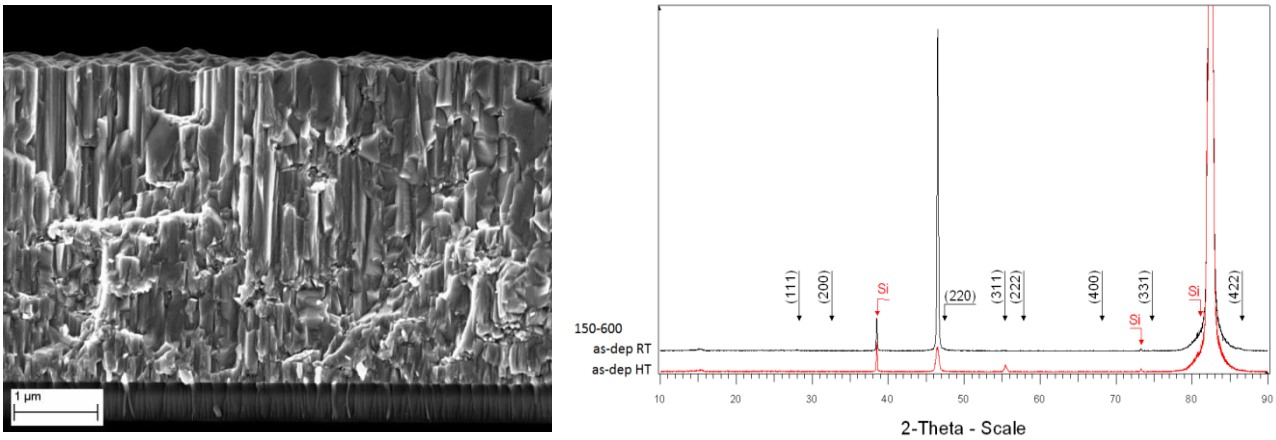


Figure 33 : Texturation dans une couche mince de Mg_2Si. A gauche, micrographie électronique à balayage de la section d'un film Mg_2Si déposé à température ambiante, à droite, comparaison des diffractogrammes de films déposés à température ambiante et à haute température.

L'influence de la texture des couches minces est particulièrement visible sur la résistivité électrique, mesurée dans le plan par la méthode des quatre pointes. Pour une même teneur de dopage en antimoine, la conductivité des films plus texturés (ceux déposés à plus basse température) est 30% inférieure à celle mesurée sur les films moins orientés. Ainsi, un film de Mg_2Si élaboré à haute température et ayant un taux de substitution en antimoine de 0,04 présente une conductivité électrique de $1,2 \times 10^4\ \Omega^{-1}.m^{-1}$. Cette valeur est cependant inférieure d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs de la litérature pour les matériaux massifs [32]. Des mesures de conductivités thermiques perpendiculairement à la surface de l'échantillon ont été réalisées en collaboration avec O. Bourgeois et son groupe de l'Institut Néel. Le film déposé à basse température présente une conductivité thermique (mesurée à température ambiante) de l'ordre de 2,4 W $m^{-1}K^{-1}$, celle du film déposé à haute température est lègèrement supérieure avec une valeur mesurée de 3 W m^{-1} K^{-1}. Ces résultats sont très encourageants car ils sont inférieurs à ceux reportés dans la litérature pour le matériau massif Mg_2Si dopé à l'antimoine (5-7 W m^{-1} K^{-1} [34]). Une explication possible réside dans la taille de grains des alliages (de l'ordre de 100-200 nm dans les couches minces) mais il est difficile de statuer car les travaux sur les matériaux massifs ne donnent pas d'indication sur la microstructure, cependant on peut présumer (en s'appuyant sur nos travaux précédent) que la taille de grain dans le matériau massif est de l'ordre du micromètre.

En conclusion, l'étude de l'alliage $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ sous forme de couches minces a permis de révéler que, contrairement à ce qui peut être lu dans la littérature, cette composition n'est pas adaptée à une application thermoélectrique dans le domaine de température 500 K-850 K. En effet, nous avons mis en évidence une séparation de phase qui se produit dès 700 K, conformément à ce qui peut être déduit du diagramme de phase quasi-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn. Il est cependant intéressant de constater que la méthode de co-pulvérisation assistée plasma permet l'élaboration de matériaux métastables, soit du point de vue de la composition de l'alliage, soit de sa structure cristalline. Cette caractéristique pourrait être exploitée pour la mise en forme de matériaux thermoélectriques fonctionnant à relativement basse température (permettant de conserver la structure métastable)

Concernant les travaux sur le matériau Mg_2Si dopé Sb, il semble pertinent de mettre à profit la possibilité de modification de la microstructure offerte par le contôle des paramètres de croissance des couches minces. Nos résultats ont confirmé l'influence de la texture des couches sur les propriétés de conductivité thermique et électrique. Il serait interessant de complèter ces travaux (notamment par des mesures de conductivité électrique perpendiculairement au plan et de conductivité thermique dans le plan) pour une caractérisation thermoélectrique complète des films.

V.Perspectives

Plusieurs sujets d'étude que j'ai menés dans la recherche sur les matériaux pour l'énergie ont été présentés dans ce manuscrit. Les matériaux étaient étudiés dans le cadre de la recherche sur les hydrures pour le stockage de l'hydrogène et d'intermetalliques pour la thermoélectricité. Ma contribution dans ces études portait sur l'élaboration et la mise en forme des matériaux mais surtout sur leur caractérisation structurale et physico-chimique. J'ai abordé l'ensemble de ces projets en utilisant différentes techniques que l'on peut qualifier de « non conventionnelles ». A titre d'exemple, j'ai privilégié l'utilisation de la haute pression-haute température pour la recherche de phases originales d'hydrures. J'ai mis en place des collaborations permettant des modes de traitement originaux tels que l'hypertrempe et la densification par frittage *flash* et la mise en forme en couches minces.

Mon projet de recherche pour les années à venir s'inscrit dans la continuité des activités expérimentales que j'ai développées ces dernières années sur la thématique des matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie. Néanmoins, forte de l'expérience acquise, j'ai à cœur de proposer de nouvelles thématiques dans la recherche sur le stockage d'hydrogène et les matériaux thermoélectriques tout en orientant également ma recherche sur de nouveaux matériaux pour l'énergie (matériaux thermochromes). Pour cela, j'envisage de poursuivre mes recherches en continuant de mettre en œuvre des voies de synthèse non conventionnelles et de mise en forme originales. J'entends par techniques non conventionnelles, des méthodes certes déjà utilisées mais explorées seulement de manière partielle (comme la synthèse sous haute pression ou le frittage *flash*) qui permettent d'explorer des systèmes dans des états métastables surtout si la caractérisation peut être effectuée *in situ*. Quant aux mises en forme originales, j'entends la caractérisation de films minces qui permet une exploration plus vaste des propriétés physico-chimiques mais aussi des mises en forme plus applicatives (revêtements…), la microstructuration par hypertrempe…

J'ai choisi de présenter mes perspectives de recherche en trois volets scientifiques.

- Paragraphe V.1. Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène. Sur cet axe de recherche, j'envisage de poursuivre l'étude de nouvelles phases élaborés par applications de **hautes pressions hautes températures,** avec comme principal outil la **caractérisation structurale *in situ***.
- Paragraphe V. 2. Les matériaux thermoélectriques. Mon travail sera orienté vers la recherche de nouveaux matériaux à faible densité et satisfaisant au concept de « electron crystal- phonon glass ». La motivation scientifique étant d'établir une **relation entre la microstructure des matériaux et leurs propriétés de transport**.
- Paragraphe V.3. Les matériaux thermochromes. Cette nouvelle thématique s'inscrit dans l'optimisation de matériaux pour le développement de dispositifs passifs de gestion de l'énergie. Elle concerne l'**étude structurale, physico-chimique et optique** de films minces de VO_2.

V.1. Matériaux pour le stockage de l'hydrogène

Recherche de nouvelles phases et étude de phases métastables élaborées par haute pression et haute température

Les travaux que nous avons menés en presse Paris-Edimbourg ont nécessité des développements techniques propres à l'étude des hydrures, notamment la réalisation de cellules en sel étanches et leur intégration dans les joints haute pression ainsi que l'adaptation des enclumes à ce type de joints. Pour mener à bien ces travaux, j'ai fait l'acquisition d'une boite à gants équipée d'une caméra à zoom optique permettant le remplissage et la préparation des cellules HP en atmosphère inerte. Nous avons défini un protocole opératoire et développé un savoir-faire permettant une exposition minimale de l'échantillon à l'air, précaution indispensable que nous avons pu mettre en évidence pour l'obtention de la phase MgH_2 de structure fluorine.

Nous avons pu définir les conditions d'obtention du polymorphe haute pression, forme fluorine de l'hydrure de magnésium et le former de façon reproductible. Cet arrangement structural dans lequel le magnésium est octacoordiné est la « brique élémentaire » des composés du type $Mg_{6-7}MH_{14-16}$ (avec M= Ti, V, Nb, Ta, Zr et Hf). Ce type de composé est prometteur en raison de sa stabilité moindre à celle de l'hydrure de magnésium. Des études basées sur des calculs théoriques ont montré que c'est la présence de l'hydrogène qui est responsable de la cohésion de la structure des hydrures ternaires dans les conditions ambiantes de pression et température. Dans ce contexte, je souhaite poursuivre les travaux menés sur la formation d'hydrures à base de magnésium et d'éléments de transition obtenus HP-HT. Un des objectifs est de stabiliser la structure métallique contenant le magnésium octacoordiné et d'exploiter la possibilité de désorption (partielle) et réabsorption de l'hydrogène. Pour cela, nous envisageons de procéder à des substitutions partielles du magnésium par un élément métallique. Notre choix se porte sur les métaux de transition tels que Al et Zn, car ils sont susceptibles de former des alliages avec chacun des éléments considérés, un support théorique devrait également nous orienter pour le choix de l'élément. Les expériences seront menées principalement par couplage de procédés HP-HT avec la diffraction in situ, à la fois au laboratoire (en collaboration avec C. Goujon, S. Miraglia) et sur grands instruments à l'ESRF (en collaboration avec G. Gabarino) et à l'ILL. La démarche pourra être étendue à d'autres types d'hydrures susceptibles de présenter une transition structurale sous haute pression, comme par exemple des matériaux du type A_2BH_4 ou encore des perovskites ABH_3 (ou A et B sont des cations mono ou divalents) [35, 36]. Ces travaux seront orientés en privilégiant les phases riches en magnésium. L'étude du polymorphisme des hydrures permettra d'étudier l'influence de la coordination et le volume du site d'accueil sur la stabilité de l'hydrogène au sein d'arrangements structuraux originaux. Il serait également pertinent de mener ce travail expérimental en parallèle avec des études de calculs de structures électroniques.

Borohydrures mixtes et métaborates hydratés

Les hydrures chimiques, et parmi eux les borohydrures, sont des candidats importants pour le stockage de l'hydrogène en raison de leur forte capacité massique. Les recherches systématiques menées depuis une dizaine d'années ont permis de synthétiser une très grande variété de nouveaux borohydrures mixtes (bimétalliques et trimétalliques), ainsi que des dérivés de borohydrures obtenus par substitution partielle du complexe BH_4^-. Ainsi, l'éventail des propriétés des borohydrures est très large en raison de leur grande diversité chimique et structurale [37]. La libération d'hydrogène à partir de borohydrures est envisagée à la fois par réaction d'hydrolyse et par décomposition thermique (thermolyse).

L'hydrolyse de borohydrures alcalins, principalement $NaBH_4$, est considérée depuis une quinzaine d'années pour la génération d'hydrogène à la demande pour des applications dans le domaine des transports ou de l'électroportatif [4]. Si les potentialités du borohydrure de sodium $NaBH_4$ sont maintenant bien connues et maitrisées, le champ des solutions possibles avec le borohydrure de potassium reste à étudier, ainsi que l'éventuelle synergie sodium/potassium. Nos précédents travaux ont montré notamment que, même si la teneur massique en hydrogène de KBH_4 (7.4%) est inférieure à celle de $NaBH_4$ (10.6%), dans certaines conditions, l'hydrolyse du borohydrure de potassium reste intéressante en terme de rendement d'hydrogène [38]. En effet, selon le degré d'hydratation des métaborates formés, la quantité d'eau nécessaire à la réaction varie et le rendement en hydrogène est d'autant plus important que le métaborate formé présente un faible degré d'hydratation [39]. Par ailleurs, très récemment une équipe danoise a mis en évidence la possibilité de former des composés de solution solide $Na_xK_{1-x}BH_4$ [40]. Il nous parait très original d'étudier **l'hydrolyse et la réaction de formation des sous-produits** de ces nouveaux composés et leurs potentialités pour la génération d'hydrogène. La synthèse de ces composés mixtes est réalisable par broyage mécanique et traitement thermique. En complément des études de suivi de la réaction d'hydrolyse par des techniques conventionnelles (**dosages et spectroscopie Raman**), je propose d'étudier la **précipitation des métaborates par diffraction neutronique *in situ***. L'objectif ici est d'étudier la compétition de formation entre les différents hydrates de métaborate de sodium et de potassium en fonction des paramètres pertinents que sont la basicité du milieu réactif et la température.

Un autre aspect d'étude relative aux hydrures complexes et que j'envisage de mener à plus longs termes, concerne **la thermolyse de borohydrures complexes**. Sous l'effet de la température, la plupart des borohydrures mono métalliques fondent puis se décomposent, les produits solides de la réaction sont l'hydrure métallique et le bore et du diborane B_2H_6 (toxique) est également libéré avec l'hydrogène. Ce mode de décomposition est peu favorable à la génération du borohydrure en raison de la barrière énergétique à franchir pour reformer le borohydrure à partir des éléments. Certains borohydrures moins stables ont tendance à se sublimer avant décomposition à l'état gazeux. Cependant, il a été démontré récemment que le

borohydrure mixte $NH_4Ca(BH_4)_3$ présente un chemin de décomposition différent [41]. La décomposition commence à partir de 380 K et conduit à la formation du composé intermédiaire $Ca(BH_4)_2.NH_3BH_3$ (stable à température et pression ambiante) selon le mécanisme suivant :

$$NH_4Ca(BH_4)_{3\,(s)} \rightarrow Ca(BH_4)_2.NH_3BH_{3\,(s)} + H_{2\,(g)}$$

L'atout majeur de cette réaction est qu'elle se produit sans libération de diborane ni d'ammoniac.

L'étape suivante de décomposition de $Ca(BH_4)_2.NH_3BH_3$, qui permettrait d'atteindre une capacité d'hydrogène très compétitive, s'apparente à la décomposition des deux hydrures complexes borohydrure de calcium ($Ca(BH_4)_2$) et borazane (NH_3BH_3) et pose donc le problème à la fois de la formation d'amoniac et de la régénération du composé.

Ce qui est vraiment intéressant dans ce nouveau borohydrure de calcium substitué est qu'il ouvre la voie vers un stockage réversible de l'hydrogène dans les hydrures chimiques. $NH_4Ca(BH_4)_3$ peut être décrit par un arrangement du type pérovskite ABX_3 dans laquelle les sites cationiques A et B sont respectivement occupés par NH_4^+ et Ca^{2+}, le site anionique étant occupé par BH_4^-. Les recherches peuvent être orientées vers des borohydrures doubles ou triples dont l'un des cations est substitué par un groupement (polaire ou non) de taille proche. L'objectif serait d'étudier la possibilité de **formation d'un borohydrure mixte** dont la décomposition partielle, comme c'est le cas avec le borohydrure complexe de calcium et ammonium, conduirait à un **hydrure intermédiaire stable et régénérable**. En effet, les résultats obtenus à partir de $NH_4Ca(BH_4)_3$ ont montré une stabilisation du composé intermédiaire par la formation du complexe de borazane. Ces hydrures mixtes peuvent être élaborés par **mécanosynthèse** en atmosphère contrôlée et un outil de choix pour l'étude de la thermolyse et la cyclabilité de ces composés est la **thermobalance couplée à la diffraction de neutrons** que je développe avec le support du personnel technique du CRG D1B. Cette balance thermogravimétrique est intégrée dans un four transparent aux neutrons et elle permet de travailler en surpression d'hydrogène (jusqu'à quelques bars). Après validation des performances, elle sera disponible aux utilisateurs du CRG-D1B et son utilisation pourra faire l'objet de collaborations pour l'étude in situ d'hydrures ou d'autres matériaux.

V.2. Matériaux thermoélectriques

Comme nous l'avons évoqué précédemment, un bon matériau thermoélectrique doit présenter les propriétés assez antagonistes de bon conducteur électrique et mauvais conducteur thermique. Le concept de « electron-crystal, phonon-glass » permet de décrire les caractéristiques du matériau idéal qui devrait à la fois avoir les propriétés de forte mobilité des porteurs de charges d'un semiconducteur (structure électronique d'un cristal) combinées avec une structure atomique capable d'inhiber la propagation des phonons, comme c'est le cas d'un verre [42].

Les phases de Zintl sont des intermétalliques présentant des arrangements structuraux complexes au sein desquelles les liaisons sont qualifiées d'intermédiaires entre la liaison métallique classique et la liaison ionique. Les phases de Zintl sont composées d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux et d'un élément plus électronégatif des groupes 13-15 du tableau périodique. Les anions forment généralement un réseau maintenu par des liaisons covalentes. Ces spécificités confèrent au matériau à la fois des zones à grande mobilité des porteurs de charges (propriétés électroniques telles que dans un alliage intermétallique) et des zones où la propagation des phonons est limitée. Ainsi, cette famille de matériaux semble bien répondre au concept « electron-crystal, phonon-glass » [43]. Différentes phases de Zintl ont été étudiées pour leur propriétés thermoélectriques, notamment des composés à base d'antimoine tels que Zn_4Sb_3[44] , $Ca_xYb_{1-x}Zn_2Sb_2$ [45] et $Yb_{11}AlSb_9$ [46].

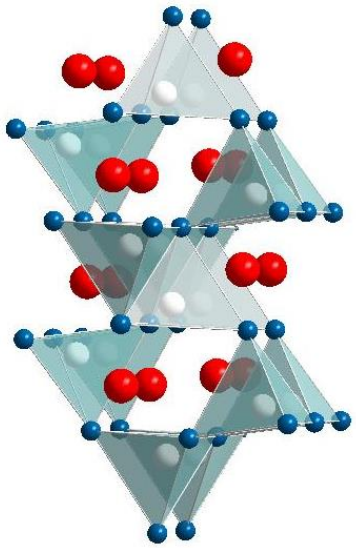


Figure 34 : Représentation de la structure atomique du composé MgSrSi. Les atomes de Mg (en blanc) sont en site tétraédrique formés par les atomes de Si (en bleu). Les atomes Sr sont représentés en rouge.

Dans la continuité des travaux que nous avons menés sur les siliciures de magnésium, nous envisageons, avec Salvatore Miraglia, d'étudier des **phases du type Zintl du système ternaire Ca-Mg-Si**. Le choix s'est porté sur ce système car des phases de Zintl dans le système binaire Ca-Si ont été identifiées et proposées pour la thermoélectricité [47, 48] mais très peu de travaux ont été publiés sur le système ternaire Ca-Mg-Si. Les composés Ca_2Si, CaMgSi, MgSrSi et BaMgSi cristallisent dans la structure MgSrSi (de type Zintl) représentée sur la figure Figure **34** : Représentation de la structure atomique du composé MgSrSi. Les atomes de Mg (en blanc) sont en site tétraédrique formés par les atomes de Si (en bleu). Les atomes Sr sont représentés en rouge.. Des calculs ab initio ont montré que les composés du type MgSrSi ont une structure électronique favorable à de bonnes performances thermoélectriques [49]. Des propriétés thermoélectriques encourageantes ont été reportées pour un échantillon multiphasique de composition CaMgSi [50] mais très peu de composés ont été étudiés en vue de leur application en thermoélectricité.

Les travaux porteront sur l'identification des compositions les plus prometteuses du diagramme ternaire Ca-Mg-Si, en termes de stabilité et de propriétés thermoélectriques. Les

échantillons pourront être synthétisés par fusion HF en creuset scellé. Les carcatérisations structurales seront réalisées au laboratoire tandis que les propriétés de transport (conductivités thermique et électrique) et le coefficient Seebeck pourront être étudiés en collaboration avec le groupe de D. Clarke à Harvard University. Les travaux de recherche de phases pourront être menés en collaboration pour la réalisation des calculs thermodynamiques de type Calphad et calculs de structure électronique ab initio. Au-delà de la complexité du réseau des phases de Zintl, les matériaux pourront également être modifiés par traitement sur roue d'hypertrempe, récemment acquise par le laboratoire, pour l'affinement de la microstructure.

V.3. Matériaux thermochromes

Les matériaux thermochromes présentent une modification de leurs propriétés optiques sous l'effet d'une variation de température. Ils sont considérés pour la **gestion passive de l'énergie**, par l'intermédiaire de revêtements « intelligents » dont les propriétés s'adaptent aux conditions extérieures de température. C'est le cas notamment du dioxyde de vanadium VO_2, qui présente une transition métal-isolant s'accompagnant de **modifications drastiques (5 ordres de grandeur) de la transmittance dans le domaine de l'infrarouge** (IR) [51]. A basse température, le matériau est diélectrique et laisse passer le rayonnement IR, tandis qu'au-delà de la température de transition, le matériau métallique réfléchit en grande partie les IR. La température de transition du VO_2 se situe à 68°C et correspond à une transition structurale entre la phase de structure monoclinique (basse température) et le polymorphe tétragonal (haute température). Les propriétés optiques dans le domaine visible sont quant à elles peu altérées par la transition. Ainsi, utilisé comme revêtement, VO_2 reste transparent et permet de limiter le réchauffement [52].

La température de transition métal isolant de VO_2 peut être modifiée par dopage, notamment l'ajout de quelques pourcents de tungstène permettent d'abaisser la température de transition jusqu'à 19°C [52]. Cependant le dopage au tungstène à tendance à diminuer l'amplitude de variation de la transmission IR et d'élargir l'hystérèse, réduisant les propriétés de réversibilité. Les recherches actuelles sont focalisées sur le dopage de VO_2, notamment pour controler la température de transition, et sur l'optimisation de la synthèse. En effet, à ce jour les meilleures performances ont été obtenues sur des films monocristallins épitaxiés, la qualité cristalline du matériau garantissant un fort contraste de variation des propriétés optiques. Cependant dans la perspective d'une expansion de l'utilisation de ce type de revêtements, il est indispensable de développer une méthode, économiquement viable, d'élaboration de films de VO_2 de haute qualité cristalline et permettant de couvrir de grandes surfaces.

Dans ce contexte, je coordonne une ANR internationale PCRI France-Canada (2015-2019) qui vise le développement de films de VO_2 pour leur mise en œuvre dans le domaine des applications pour le spatial. En effet, le développement récent des micro-(10 -100 kg) et

picosatellites (moins de 1 kg) requiert de nouveaux radiateurs intelligents pour pallier les limitations des systèmes de contrôle thermique qui équippent les satellites actuellement. Principalement conçus sur la base de volets mécaniques et/ou de modules de refroidissement thermoélectriques, ils permettent de protèger l'engin des variations de température qui s'établit entre +150°C et -150°C selon que le satellite, en orbite, est exposé au soleil ou qu'il se trouve dans l'ombre de la Terre. Ces dispositifs ne satisfont pas les critères en terme de masse, de surface et de puissance électrique des satellites miniatures [53], un dispositif passif du type thermochrome pourrait assuré cette fonction. Ainsi le projet SMART_VOx s'attaque aux défis associés à la synthèse de couches minces de VO_2 polycristallin ; il est mené avec l'Université de Montréal et l'INRS, au Canada et le LPSC, à Grenoble. Plusieurs aspects couvrant aussi bien la compréhension du rôle des dopants sur la température de transition métal-isolant et sur l'émittance des couches minces de VO_2 que la fabrication de prototypes de radiateurs intelligents (basés sur VO_2) et l'évaluation de leur performance dans l'environnement spatial sont traités. Dans ce projet, je suis en charge des caractérisations structurales, optiques et physicochimiques de films minces de VO_2. Le projet bénéficie d'un support théorique sur l'optimisation du dopage assuré par L. Magaud (Néel).
A titre d'illustration, la figure 355 schématise le principe de fonctionnement du revêtement thermochrome de VO_2.

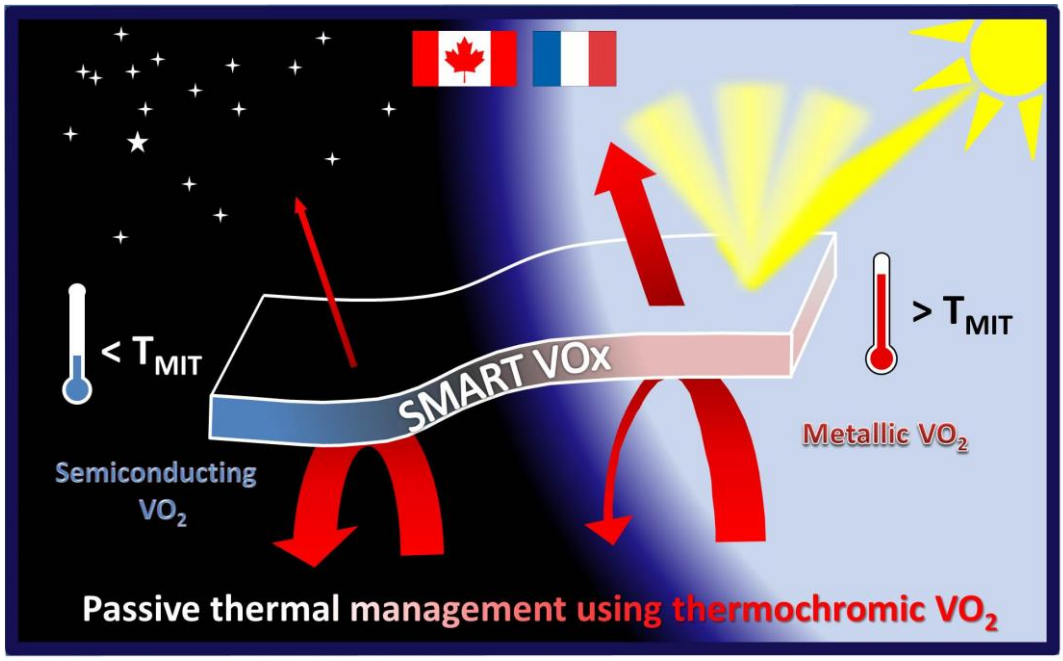


Figure 35 : Représentation du principe de gestion thermique passive par l'utilisation d'un revêtement thermochrome à base de VO_2.

Partie C. Production scientifique

Références bibliographiques

[1] Site Web ITER: *https://www.iter.org/fr*.

[2] Lincot D. La conversion photovoltaique de l'énergie solaire. Découverte2007. p. 47.

[3] Gorsse S, Bellanger P, Brechet Y, Sellier E, Umarji A, Ail U, et al. Nanostructuration via solid state transformation as a strategy for improving the thermoelectric efficiency of PbTe alloys. Acta Materialia. 2011;59:7425-37.

[4] Ley MB, Meggouh M, Moury R, Peinecke K, Felderhoff M. Development of Hydrogen Storage Tank Systems Based on Complex Metal Hydrides. Materials. 2015;8:5891-921.

[5] Vajo JJ, Mertens F, Ahn CC, Bowman RC, Fultz B. Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and MgH2 destabilized with Si. Journal of Physical Chemistry B. 2004;108:13977-83.

[6] Pinkerton FE, Meyer MS, Meisner GP, Balogh MP, Vajo JJ. Phase boundaries and reversibility of LiBH4/MgH2 hydrogen storage material. Journal of Physical Chemistry C. 2007;111:12881-5.

[7] Vajo JJ, Salguero TT, Gross AE, Skeith SL, Olson GL. Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems. Journal of Alloys and Compounds. 2007;446:409-14.

[8] Kim KB, Shim JH, Park SH, Choi IS, Oh KH, Cho YW. Dehydrogenation Reaction Pathway of the LiBH4-MgH2 Composite under Various Pressure Conditions. Journal of Physical Chemistry C. 2015;119:9714-20.

[9] Cova F, Ronnebro ECE, Choi YJ, Gennari FC, Larochette PA. New Insights into the Thermodynamic Behavior of 2LiBH(4)-MgH2 Composite for Hydrogen Storage. Journal of Physical Chemistry C. 2015;119:15816-22.

[10] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH2-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. Journal of Alloys and Compounds. 1999;292:247-52.

[11] Liang G, Huot J, Boily S, Schulz R. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH(2)5at.%V nanocomposite. Journal of Alloys and Compounds. 2000;305:239-45.

[12] Bobet JL, Akiba E, Nakamura Y, Darriet B. Study of Mg-M (M = Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying - hydrogen sorption properties. International Journal of Hydrogen Energy. 2000;25:987-96.

[13] Sugimoto H, Fukai Y. SOLUBILITY OF HYDROGEN IN METALS UNDER HIGH HYDROGEN PRESSURES - THERMODYNAMICAL CALCULATIONS. Acta Metallurgica Et Materialia. 1992;40:2327-36.

[14] Fukai Y. The structure and phase diagram of M-H systems at high chemical potentials - High pressure and electrochemical synthesis. Journal of Alloys and Compounds. 2005;404:7-15.

[15] Kyoi D, Sato T, Ronnebro E, Tsuji Y, Kitamura N, Ueda A, et al. A novel magnesium-vanadium hydride synthesized by a gigapascal-high-pressure technique. Journal of Alloys and Compounds. 2004;375:253-8.

[16] Ronnebro E, Kyoi D, Kitano A, Kitano Y, Sakai T. Hydrogen sites analysed by X-ray synchrotron diffraction in Mg7TiH13-16 made at gigapascal high-pressures. Journal of Alloys and Compounds. 2005;404:68-72.

[17] Bastide JP, Bonnetot B, Letoffe JM, Claudy P. Polymorphism Of Magnesium Hydride Under High-Pressure. Materials Research Bulletin. 1980;15:1215-24.

[18] Moriwaki T, Akahama Y, Kawamura H, Nakano S, Takemura K. Structural phase transition of rutile-type MgH(2) at high pressures. Journal of the Physical Society of Japan. 2006;75.

[19] Moser D, Baldissin G, Bull DJ, Riley DJ, Morrison I, Ross DK, et al. The pressure-temperature phase diagram of MgH(2) and isotopic substitution. Journal of Physics-Condensed Matter. 2011;23.

[20] Vajeeston P, Ravindran P, Hauback BC, Fjellvag H, Kjekshus A, Furuseth S, et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH2. Phys Rev B. 2006;73.

[21] Moser D, Bull DJ, Sato T, Noreus D, Kyoi D, Sakai T, et al. Structure and stability of high pressure synthesized Mg-TM hydrides (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta) as possible new hydrogen rich hydrides for hydrogen storage. Journal of Materials Chemistry. 2009;19:8150-61.

[22] Singh S, Eijt SWH, Zandbergen MW, Legerstee WJ, Svetchnikov VL. Nanoscale structure and the hydrogenation of Pd-capped magnesium thin films prepared by plasma sputter and pulsed laser deposition. Journal of Alloys and Compounds. 2007;441:344-51.

[23] Platzer-Bjorkman C, Mongstad T, Maehlen JP, Baldi A, Karazhanov S, Holt A. Deposition of magnesium hydride thin films using radio frequency reactive sputtering. Thin Solid Films. 2011;519:5949-54.

[24] Westerwaal RJ, Broedersz CP, Gremaud R, Slaman M, Borgschulte A, Lohstroh W, et al. Study of the hydride forming process of in-situ grown MgH2 thin films by activated reactive evaporation. Thin Solid Films. 2008;516:4351-9.

[25] Fedorov MI ZV. Silicides: Promising Thermoelectric Materials. Material Matters. 2010;6.

[26] Nikitin EN. Phase diagram and some properties of solid solutions in a Mg2Si-Mg2Sn system. Izvestiya Akada Nauk SSSR, Neogran Materialy. 1968;4:1902-6.

[27] Muntyanu S, Sokolov EB, Makarov ES. The system Mg2Sn-Mg2Si. Izvestiya Akada Nauk SSSR, Neorgan Materialy. 1966;2:870-5.

[28] Bellanger P, Gorsse S, Bernard-Granger G, Navone C, Redjaimia A, Vives S. Effect of microstructure on the thermal conductivity of nanostructured Mg-2(Si,Sn) thermoelectric alloys: An experimental and modeling approach. Acta Materialia. 2015;95:102-10.

[29] Zhang Q, Zhao XB, Yin H, Zhu TJ. Thermoelectric performance of Mg2-xCaxSi compounds. Journal of Alloys and Compounds. 2008;464:9-12.

[30] Zhou XY, Wang GY, Chi H, Su XL, Salvador JR, Liu W, et al. Thermoelectric Performance of Sb- and La-Doped Mg2Si0.5Ge0.5. J Electron Mater. 2012;41:1589-94.

[31] Liu W, Tang XF, Li H, Yin K, Sharp J, Zhou XY, et al. Enhanced thermoelectric properties of n-type Mg-2.16(Si0.4Sn0.6)(1-y)Sb-y due to nano-sized Sn-rich precipitates and an optimized electron concentration. Journal of Materials Chemistry. 2012;22:13653-61.

[32] Ioannou M, Polymeris G, Hatzikraniotis E, Khan AU, Paraskevopoulos KM, Kyratsi T. Solid-State Synthesis and Thermoelectric Properties of Sb-Doped Mg2Si Materials. J Electron Mater. 2013;42:1827-34.

[33] Hayatsu Y, Iida T, Sakamoto T, Kurosaki S, Nishio K, Kogo Y, et al. Fabrication of large sintered pellets of Sb-doped n-type Mg2Si using a plasma activated sintering method. Journal of Solid State Chemistry. 2012;193:161-5.

[34] Tani J-I, Kido H. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg2Si semiconductors. Intermetallics. 2007;15:1202-7.

[35] Bouamrane A, Laval JP, Soulie JP, Bastide JP. Structural characterization of NaMgH2F and NaMgH3. Mater Res Bull. 2000;35:545-9.

[36] Ikeda K, Kogure Y, Nakamori Y, Orimo S. Reversible hydriding and dehydriding reactions of perovskite-type hydride NaMgH3. Scr Mater. 2005;53:319-22.

[37] Paskevicius M, Jepsen LH, Schouwink P, Cerny R, Ravnsbaek DB, Filinchuk Y, et al. Metal borohydrides and derivatives - synthesis, structure and properties. Chemical Society Reviews. 2017;46:1565-634.

[38] Laversenne L, Bonnetot B. Hydrogen storage using borohydrides. Annales De Chimie-Science Des Materiaux. 2005;30:495-503.

[39] Laversenne L, Goutaudier C, Chiriac R, Sigala C, Bonnetot B. Hydrogen storage in borohydrides Comparison of hydrolysis conditions of LiBH4, NaBH4 and KBH4. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008;94:785-90.

[40] Jensen SRH, Jepsen LH, Skibsted J, Jensen TR. Phase Diagram for the NaBH4-KBH4 System and the Stability of a Na1-xKxBH4 Solid Solution. Journal of Physical Chemistry C. 2015;119:27919-29.

[41] Schouwink P, Morelle F, Sadikin Y, Filinchuk Y, Cerny R. Increasing Hydrogen Density with the Cation-Anion Pair BH4--NH4+ in Perovskite-Type NH4Ca(BH4)(3). Energies. 2015;8:8286-99.

[42] Slack GA. In: Rowe DM, editor. CRC Handbook of thermoelectrics. New York: CRC Press; 1995. p. 404-40.

[43] Toberer ES, May AF, Snyder GJ. Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials. Chem Mater. 2010;22:624-34.

[44] Snyder GJ, Christensen M, Nishibori E, Caillat T, Iversen BB. Disordered zinc in Zn4Sb3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. Nature Materials. 2004;3:458-63.

[45] Gascoin F, Ottensmann S, Stark D, Haile SM, Snyder GJ. Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds CaxYb1-xZn2Sb2. Advanced functional materials. 2005;15:1860-4.

[46] Kastbjerg S, Uvarov CA, Kauzlarich SM, Chen YS, Nishibori E, Spackman MA, et al. Crystal structure and chemical bonding of the intermetallic Zintl phase Yb11AlSb9. Dalton Transactions. 2012;41:10347-53.

[47] Migas DB, Shaposhnikov VL, Filonov AB, Dorozhkin NN, Borisenko VE. New semiconducting silicide Ca3Si4. Journal of Physics-Condensed Matter. 2007;19.

[48] Manfrinetti P, Fornasini ML, Palenzona A. The phase diagram of the Ca-Si system. Intermetallics. 2000;8:223-8.

[49] Katsura Y, Takagi H. MgSrSi-Type Compounds as a Possible New Family of Thermoelectric Materials. J Electron Mater. 2013;42:1365-8.

[50] Niwa Y, Todaka Y, Masuda T, Kawai T, Umemoto M. Thermoelectric Properties of Ca-Mg-Si Alloys. Materials Transactions. 2009;50:1725-9.

[51] Benkahoul M, Chaker M, Margot J, Haddad E, Kruzelecky R, Wong B, et al. Thermochromic VO2 film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011;95:3504-8.

[52] Hendaoui A, Emond N, Chaker M, Haddad E. Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO2 thin films. Applied Physics Letters. 2013;102.

[53] Gilmore DG. Spacecraft Thermal Control Handbook, Volume I: Fundamental Technologies. El Segundo-CA: The Aerospace Press; 2002.