

Aspects fondamentaux du système

Pd – H

Palladium – Hydrogène :

Conséquences connues & insoupçonnées
d'un chargement à T°C ambiante
et explication

résultats expérimentaux provenant de notre travail bibliographique (3 articles de revue [Annexe 1])

Nicolas Armanet^{1*}, Michel Bonnard¹

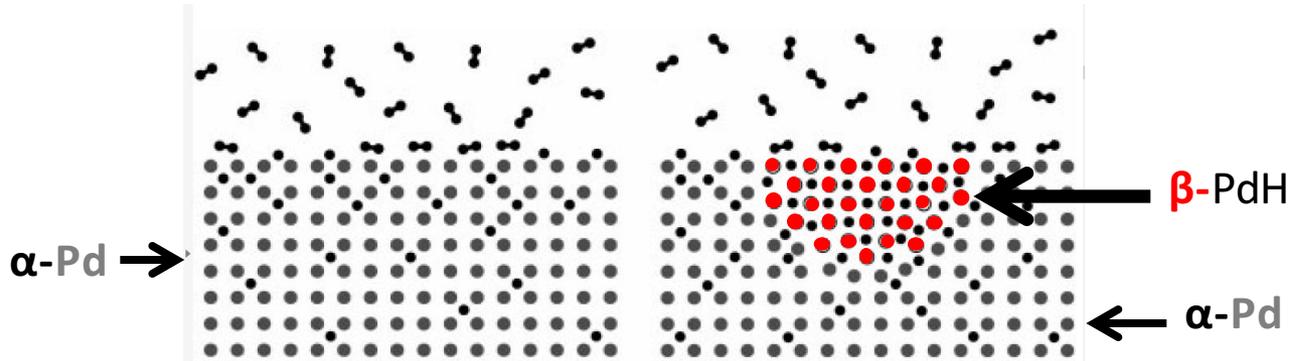


¹ i2-HMR – 28, Rue des Gras, 63000, Clermont Ferrand, France

* E-mail de l'auteur correspondant : nicolas.armanet@i2-hmr.com



Pénétration de l'hydrure (β -PdH)
dans un échantillon de Pd (α -Pd) à RT



[extrait du PPT de D. Fruchart et N. Skrybina : <http://www.iscmns.org/work11/14%20Fruchart.pdf>]

Conséquences connues et inconnues

Description du mécanisme
responsable de ces conséquences



PLAN

1. **Rappels sur Pd-H**
2. **Effet cyclage : absorption-H / désorption-H**
3. **Effet pendant l'absorption d'H**
4. **Explications**
5. **Conséquences**
6. **Comment éviter ces problèmes**

Annexes ...

Références ...

*PPT disponible
sur demande !*

contexte

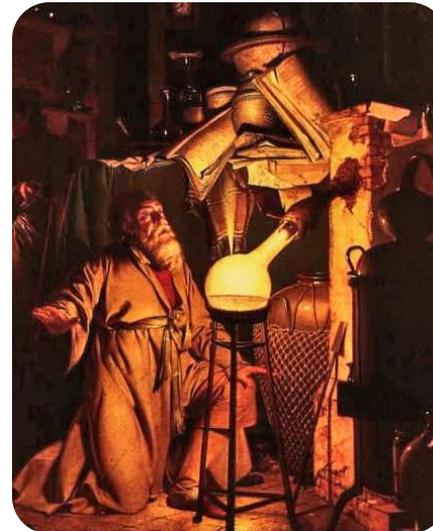
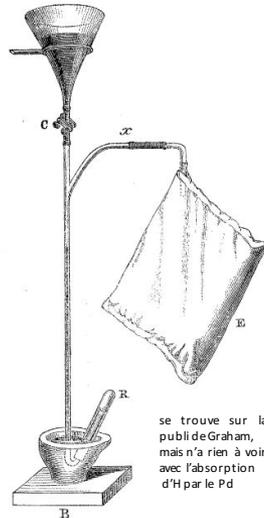
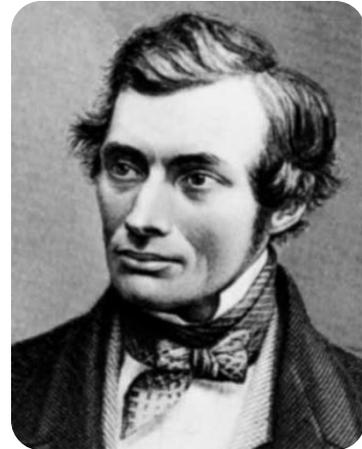
Systèmes Palladium – Hydrogène connu depuis 150 ans !



Mais de nombreuses zones
d'ombres persistes (bulk)

- ❖ **Origine hystérésis** (P, x, T) ... ?
- ❖ Relation hystérésis / température critique est elle réelle ?
- ❖ Propriétés mécaniques Pd-H(D) ?
- ❖ SAVs ?
- ❖ Supraconductivité à RT?! : résultats de P. Tripodi à confirmer [X802]
- ❖ LENR ?
- ❖ Et encore + de zones d'ombres à l'échelle nanométrique (thermodynamique, ...)
- ❖ Etc.

**Des découvertes sont donc
ENCORE possibles !**



T. Graham
(1805 – 1869)

**1^{ère} publication
sur Pd-H en 1866** [X51] !!

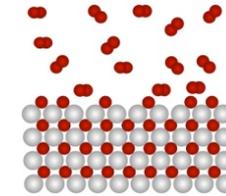
- découverte absorption H par un métal
- début du domaine « H in M »
- Pd-H devenu système modèle et incontournable ...



rappel

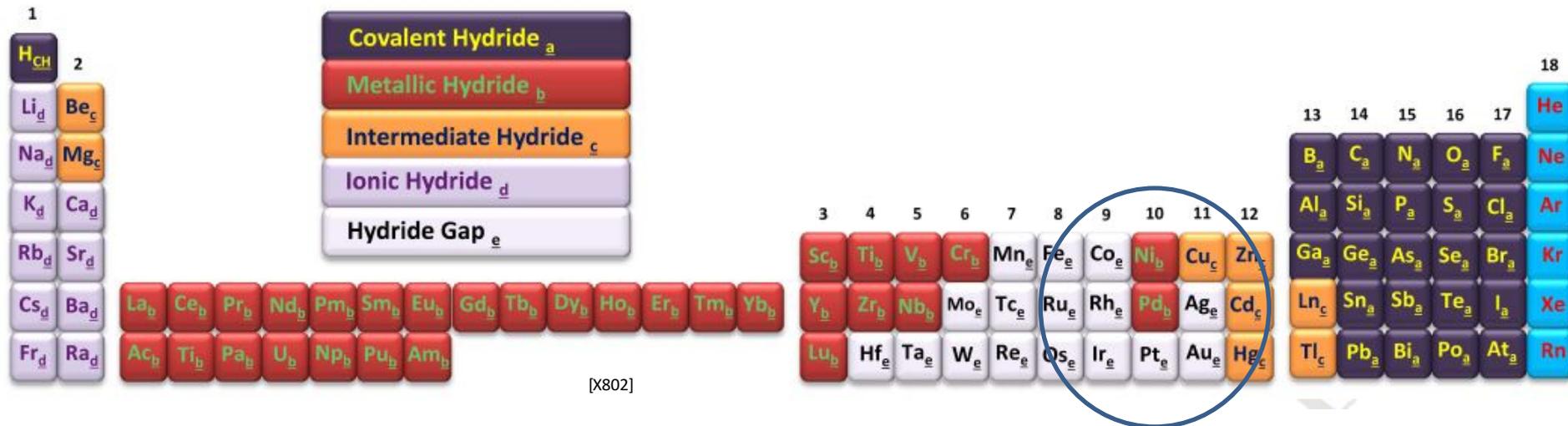
Pd-H : système Palladium-Hydrogène

est un **alliage par diffusion d'hydrogène**
donc pas un alliage classique - H impureté



[X111]

RNBE
2016



[X802]

A une certaine concentration : l'H forme un Hydrure avec le Pd, de type métallique (tableau)
Après pénétration dans l'échantillon, l'H perd son e- qui rejoint la bande de conduction du Pd
L'H diffuse à travers les sites interstitiels du Pd
(description électronique simplifiée)

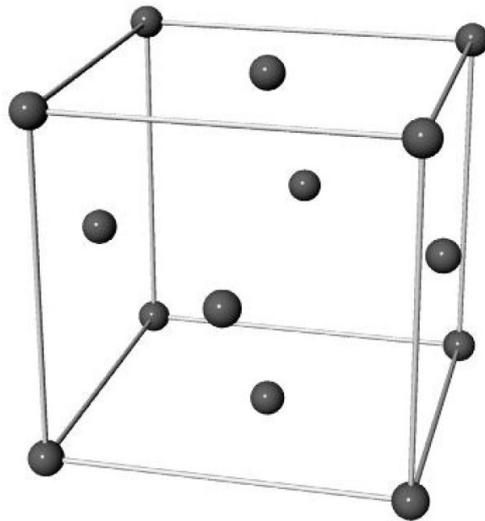


rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène

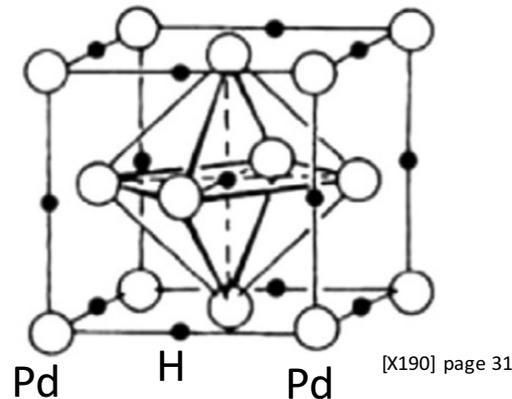
RNBE
2016

- ❖ Pd : Cubique Face Centré (CFC) ;
- ❖ Structure CFC conservée : quelque soit la concentration d'H qu'on soit en phase alpha ou beta à 25°C (RT)

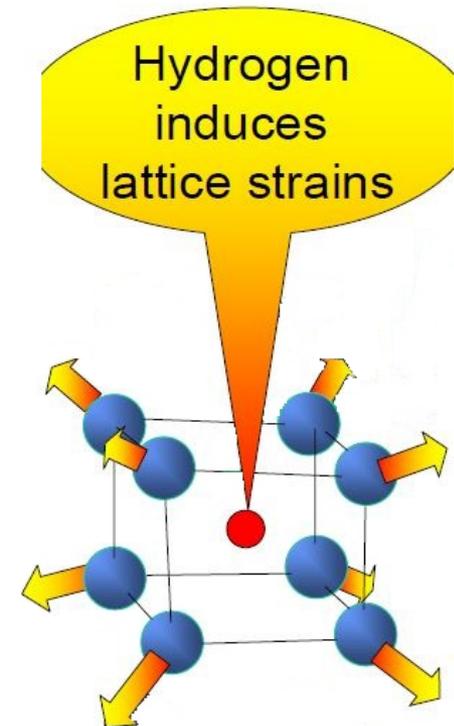


maille élémentaire du Pd (14 Pd)

- ❖ L'hydrogène se place dans les sites interstitiels octaédriques du Palladium (14 octaèdres)



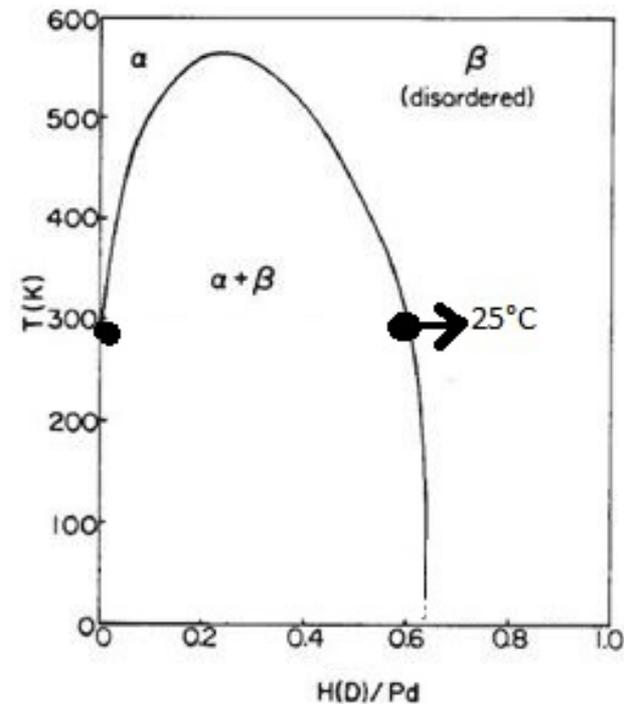
Exemple d'un site octaédrique dans une maille élémentaire d'hydruure (β -PdH) ayant atteint $H/Pd = 1$



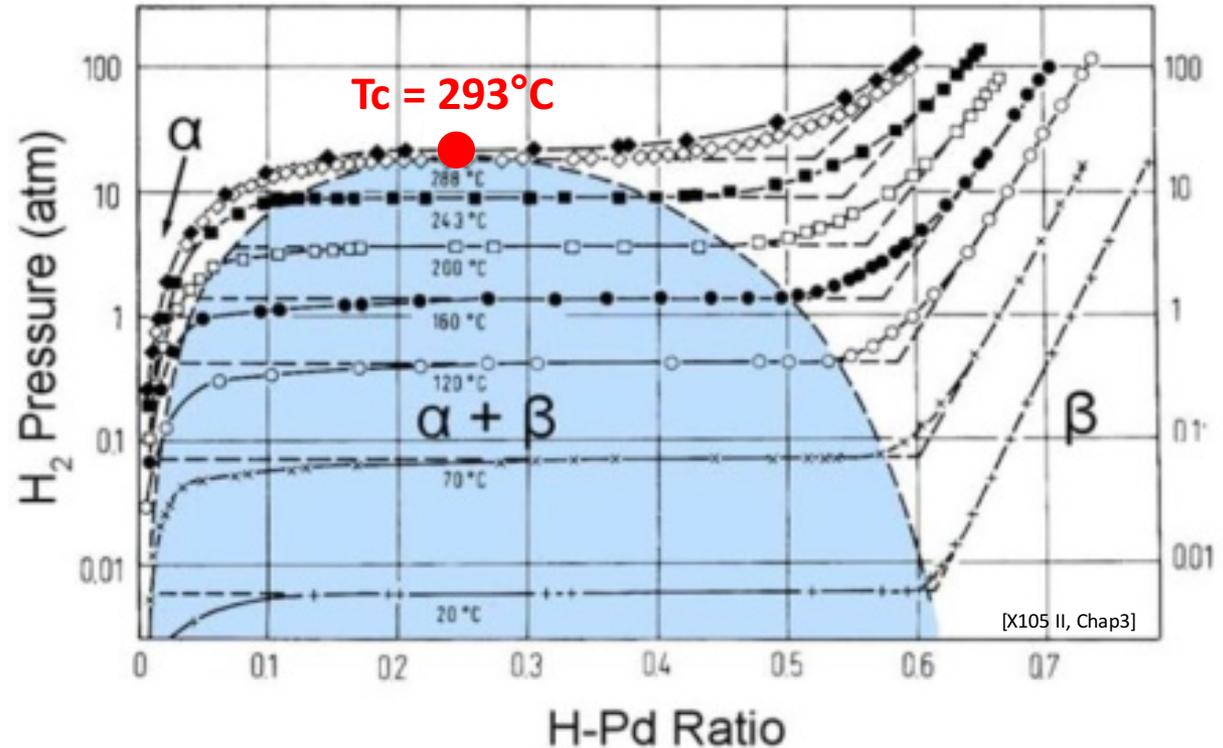
[Handout Chapt3Thermo_Hydrogen_in_Metals_2008 » dans : <http://www.nat.vu.nl/~griessen/>]

rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène

1 seule phase présente en dessus de T_c 

[X34]

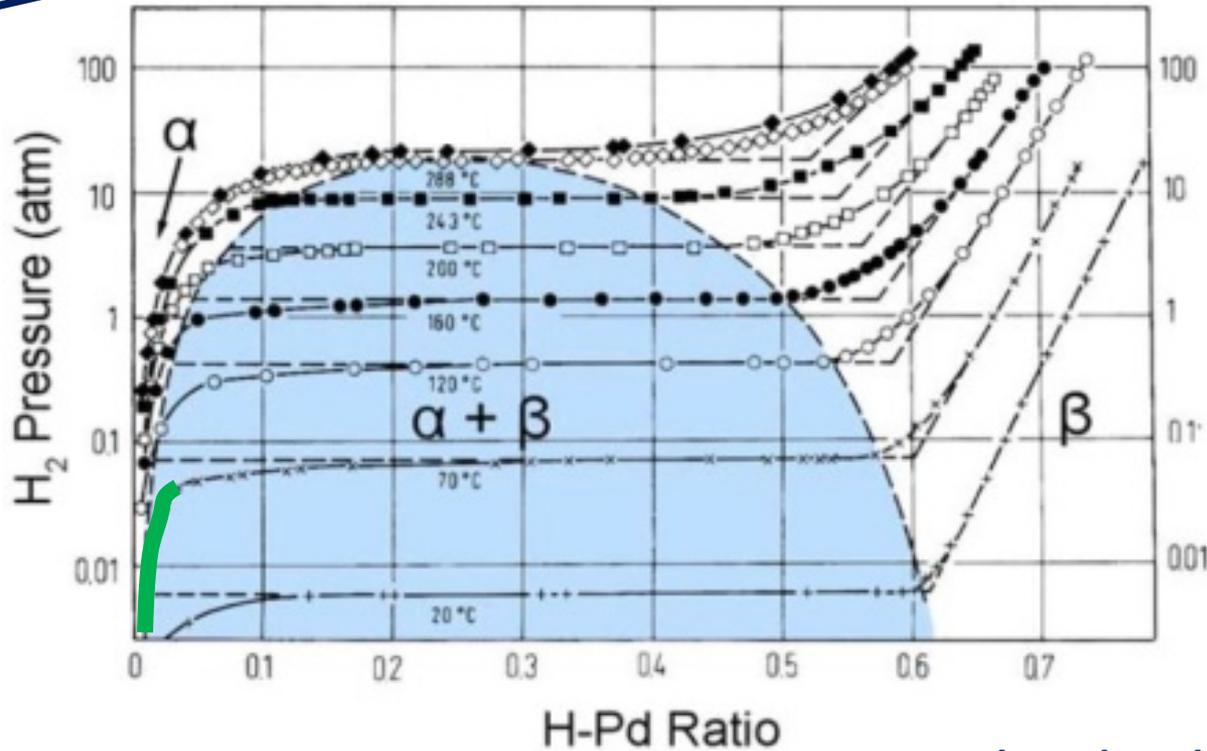


[X105 II, Chap3]

Diagrammes de phases construits avec des isothermes ; dont la forme dépend des phases

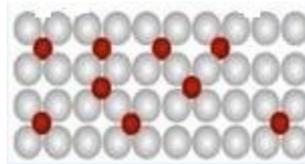
rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène



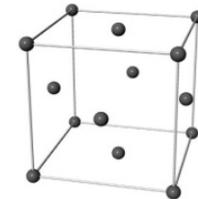
Phase α : Solution Solide

→ Pauvre en H



remplissage aléatoire

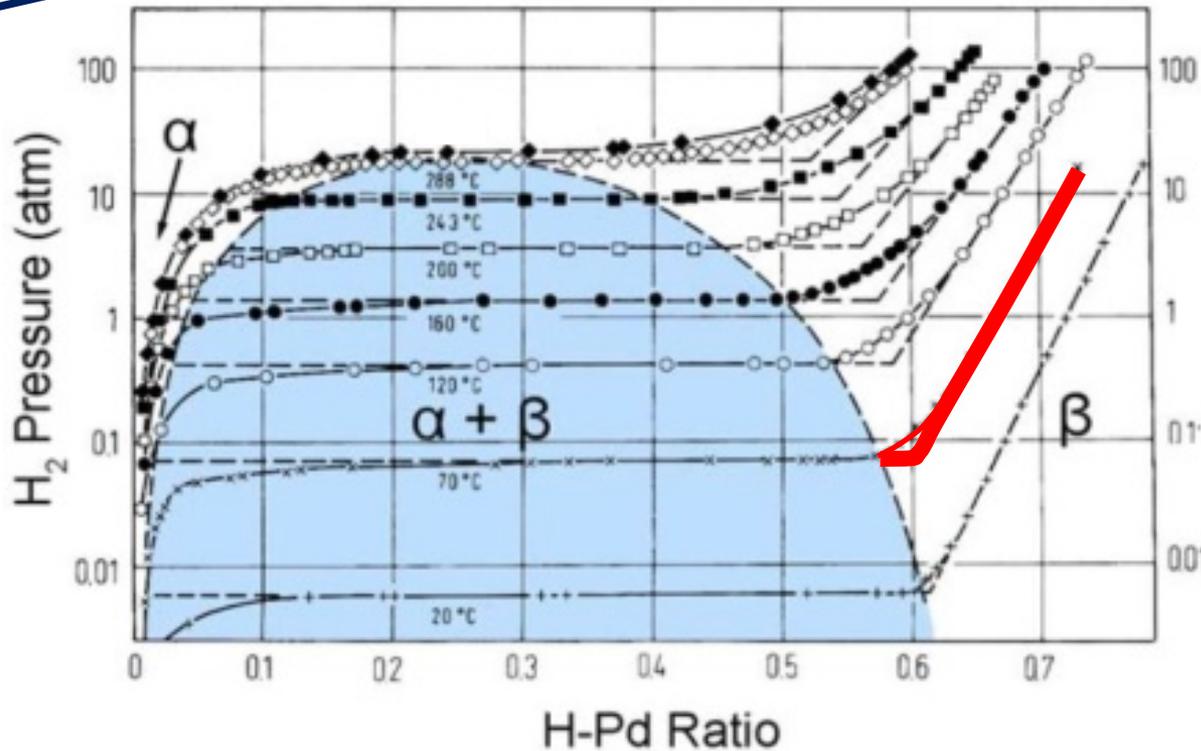
H se place dans la maille du Pd (Cu)



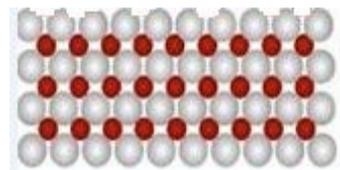
$H/Pd_{RT} \text{ max} = 0.02$

rappel

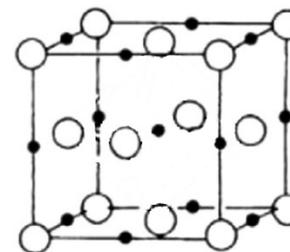
Pd-H : système Palladium-Hydrogène

RNBE
2016Phase β : Hydrure

→ Riche en H

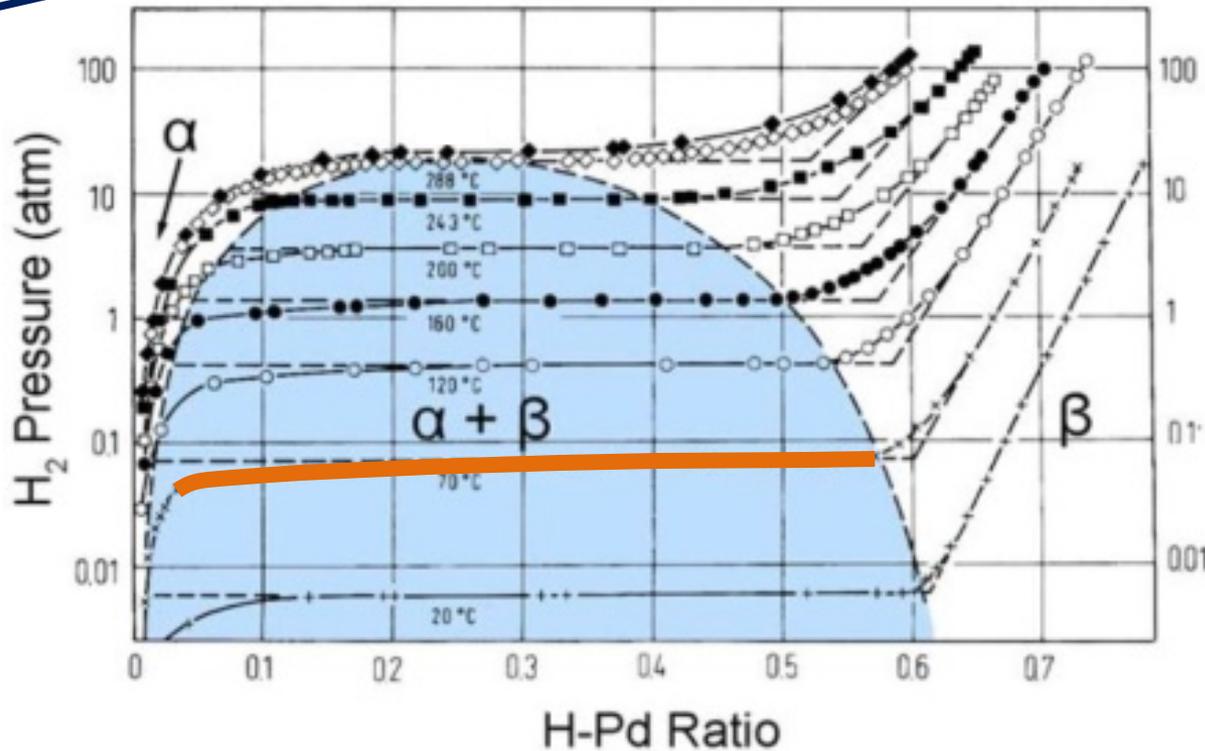


remplissage régulier

H se place dans la maille de β -PdH (*NaCl*) $H/Pd_{RT} \text{ min} = 0.6$ $H/Pd_{RT} \text{ max} = 1.0$

rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène

RNBE
2016

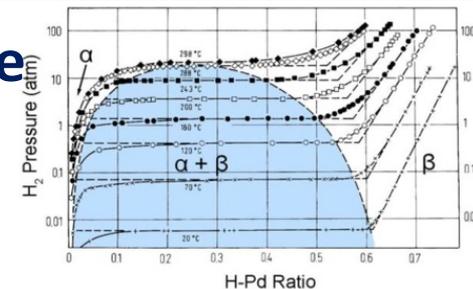
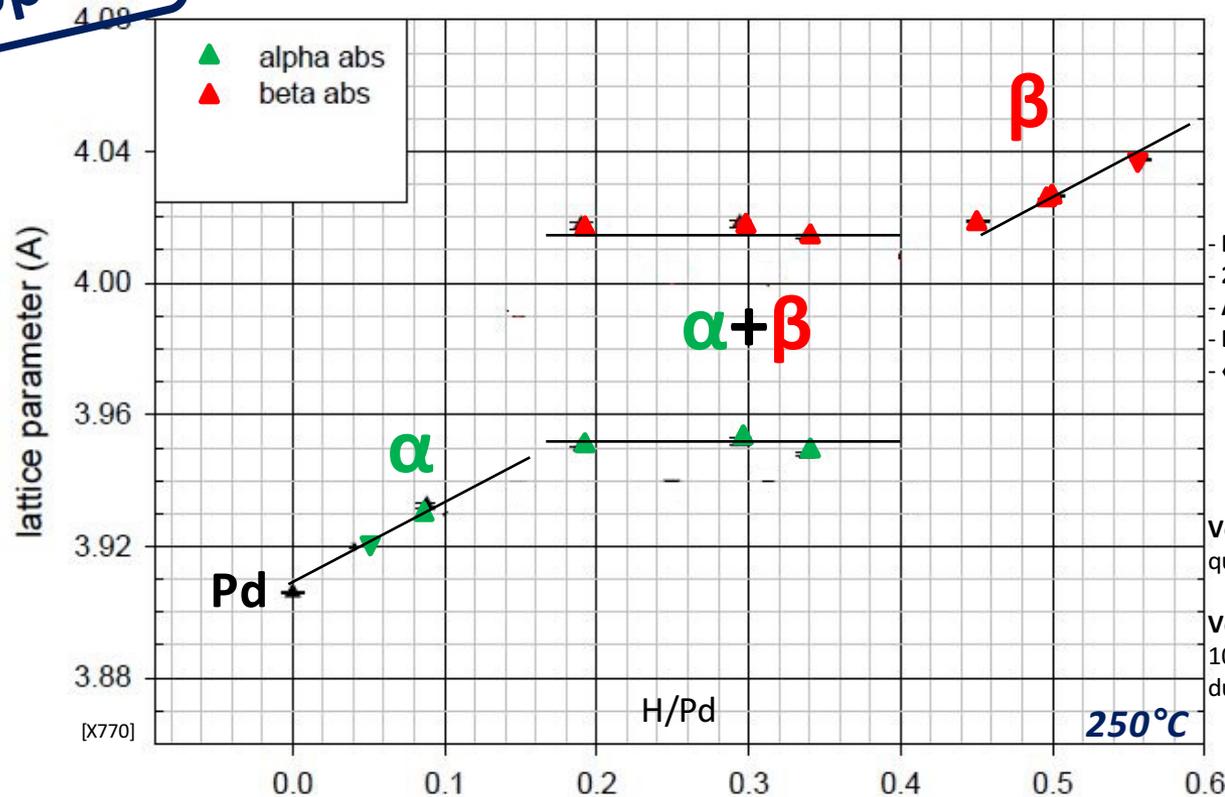
Miscibilité = α -Pd + β -PdH

$0.02 < H/Pd_{RT} < 0.6$



rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène



- Evolution de « a » en fct de H/Pd (via XRD)
- 2 Phases détectées : Alpha et Beta
- Alpha = faible aug de « a » par rapport à Pd
- Beta = forte aug de « a » par rapport à Pd
- « a » constant dans la miscibilité :
H/Pd local constant (0.02 ou 0.6 à RT)
Beta s'étend dans l'échantillon
Alpha disparaît petit à petit

Volume maille du Pd à Alpha max (0.02) :
quasi identique (+0.59 %) à celui Pd pur

Volume maille de l'Hydruure à Beta min (0.6) :
10 % + massif que le volume de la maille
du Pd en Alpha max : grosse disparité à RT !

Pd

$$a_{RT} = 3.8874 \text{ \AA} \quad [X22]$$



$$V_{Pd} = 58.75 \text{ \AA}^3$$

α (0.02)

$$a_{RT} = 3.8950 \text{ \AA} \quad [X22]$$



$$V_{\alpha} = 59.10 \text{ \AA}^3 (+0,59\%)$$

β (0.6)

$$a_{RT} = 4.0250 \text{ \AA} \quad [X22]$$



$$V_{\beta} = 65.02 \text{ \AA}^3 (+10,01\%)$$

25°C



rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène

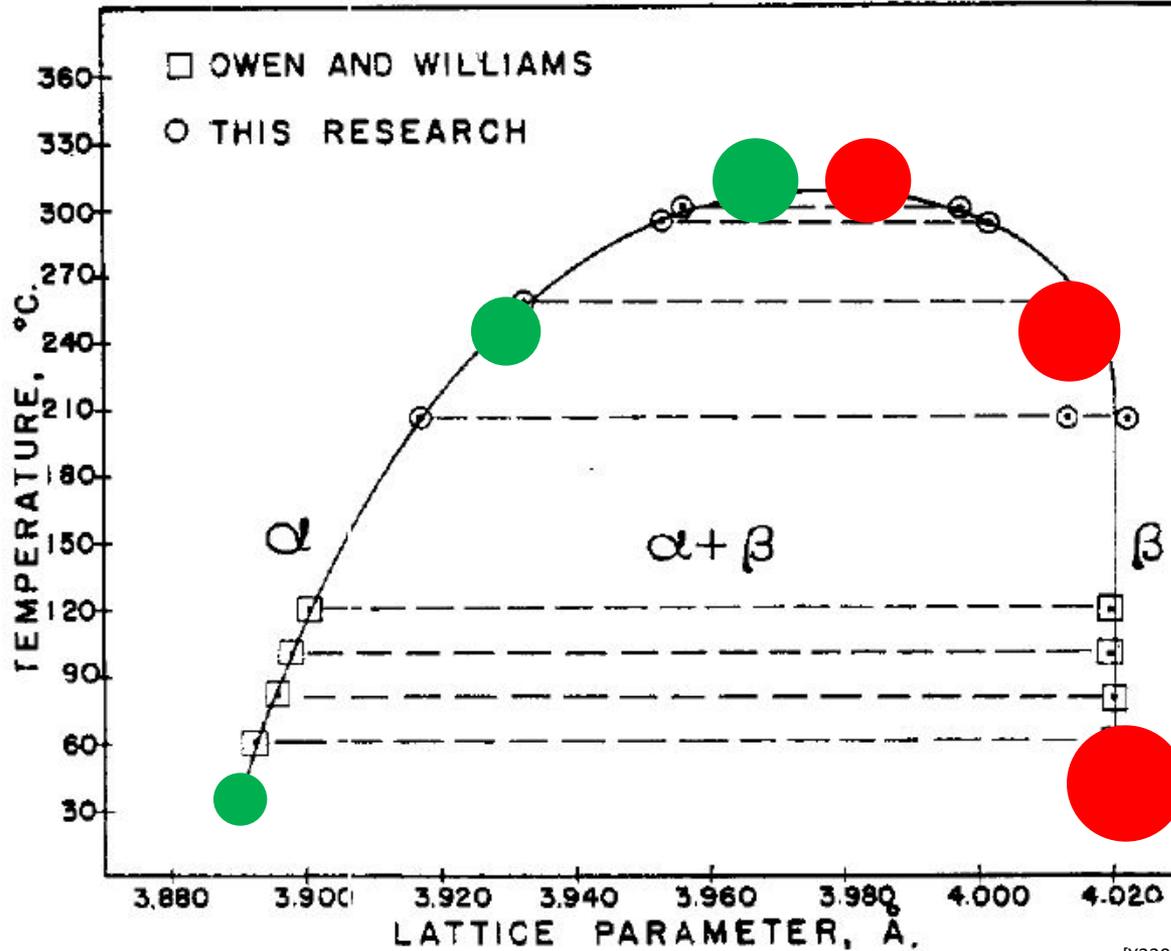
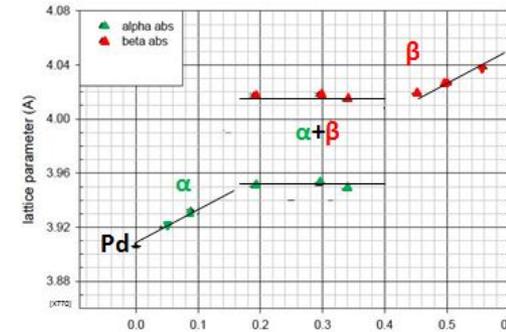
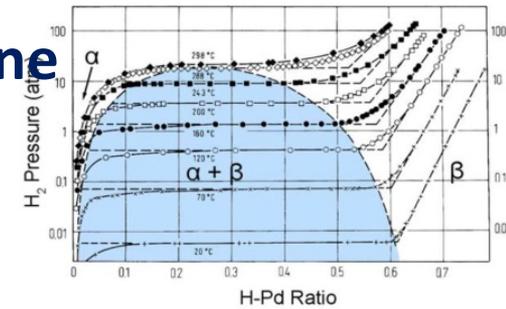


Fig. 2.

[X330]

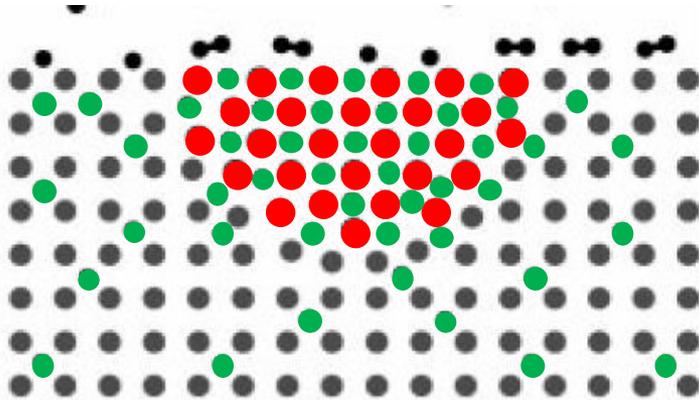




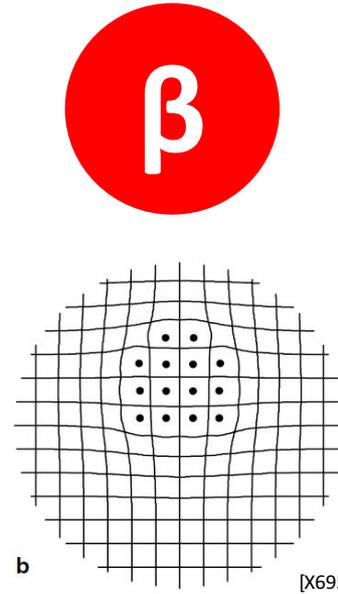
rappel

Pd-H : système Palladium-Hydrogène

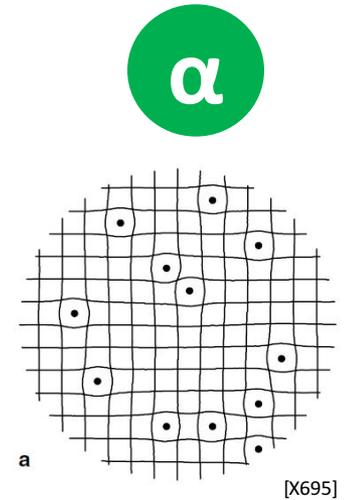
RNBE
2016



=



dans



Pénétration de Beta dans Alpha

→

Grosse disparité de Volume molaire

et

*Déformations plastiques locales
(dislocations, ...)*



Certains métaux n'y résistent pas



rappel

Exemple d'un métal fragile : $\text{ZrMn}_{1.5}$

RNBE
2016

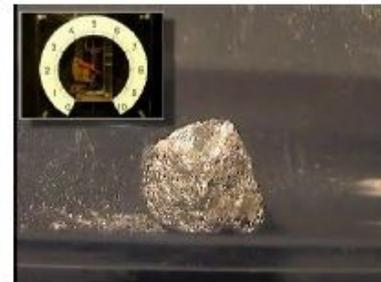
$\text{ZrMn}_{1.5}$



0 sec (vacuum)



5 sec (8 bar H₂)



8 sec (8 bar H₂)



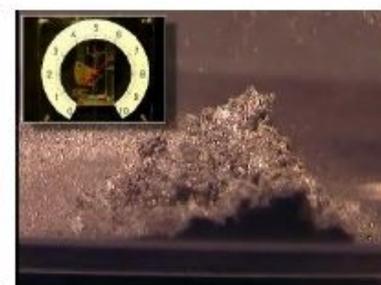
15 sec (8 bar H₂)



20 sec (8 bar H₂)



30 sec (7 bar H₂)



45 sec (6 bar H₂)



60 sec (5 bar H₂)

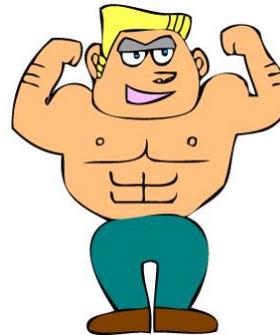
[Source : <http://mh2014.salford.ac.uk/cms/resources/uploads/files/Andreas-Zuttel-EMPA-MH2014-summer-school-presentation-2.pdf>]

Autres métaux fragiles : LaNi_5 ; FeTi ; ...



rappel

Le Pd lui (ductile*) encaisse le coup et conserve sa forme, sa morphologie



**autres ductiles : Ni, Ti, Zr, Mg, Terres rares, ...*



**Charger en H/ décharger (cyclier)
du Palladium
ne devrait donc pas avoir de
conséquence ?**



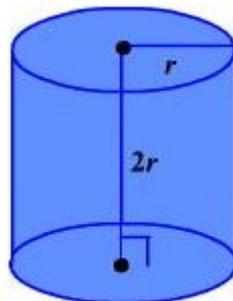


Effet cyclage

Que se passe-t'il lorsqu'un échantillon de Pd est chargé / déchargé (cyclé) à 25°C ? ($< T_c$)

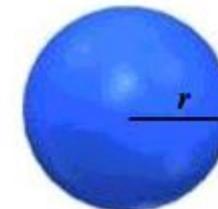


Toutes formes / mono ou polycristallin / recuit ou pas

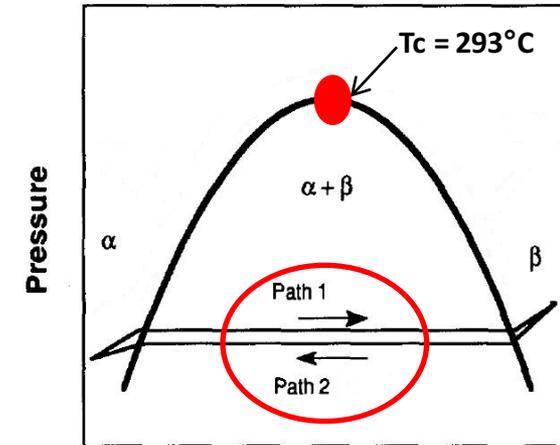


après beaucoup de cycles ...

il se rétracte !



[Article n°3 : voir Annexe 1]



Hydrogen Concentration



Effet cyclage

Phénomène connu : la rétractation

RNBE
2016

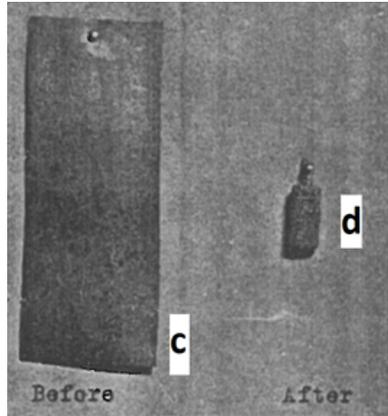


Figure a

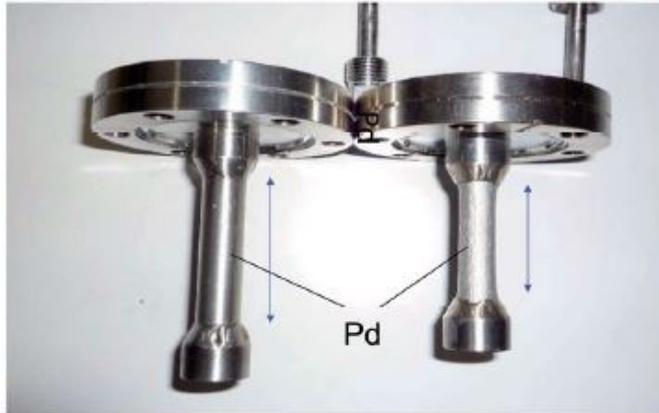


Figure b

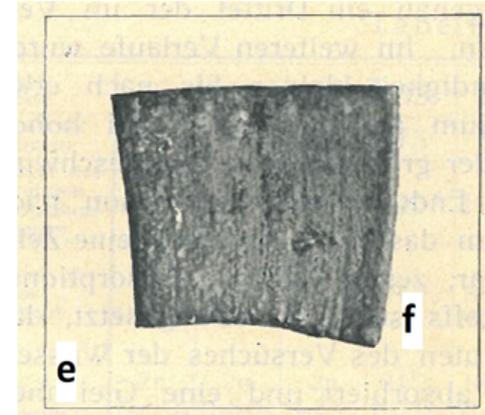


Figure c

Figure a : 1935

Figure b : 2009

Figure c : 1911

Figure d : 2009

Figure e : 2009

Figure f : 1960

*aussi constaté
avec Ni-H*

[Article n°3 : voir Annexe 1]



Figure d



Figure e

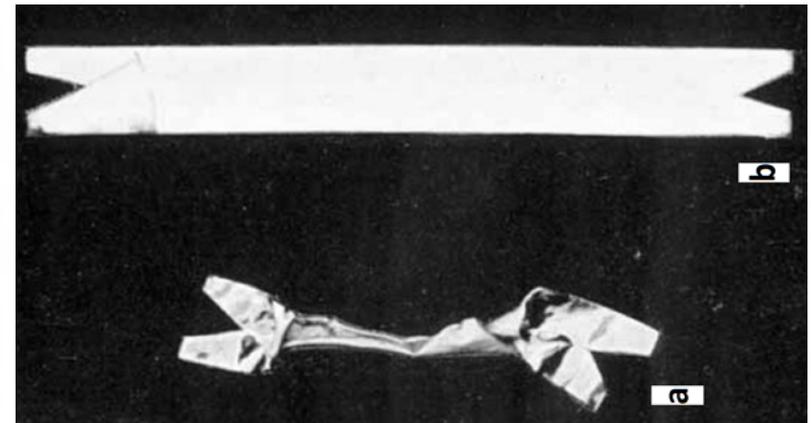
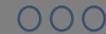


Figure f



Effet cyclage

Phénomène connu : la rétractation

RNBE
2016

Phénomène
très connue

Mais
jamais
expliqué !

Aucune explication dans la littérature* n'est trouvable !

** aucune explication n'est trouvable dans les références clefs du domaine « Metal-Hydrogen Systems » et également dans celles focalisées sur Pd-H. Toutes ces références (articles, reviews, chapitres et Thèses) seront volontiers fournies sur simple demande.*

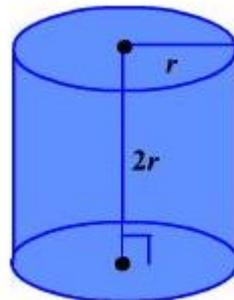


Effet cyclage

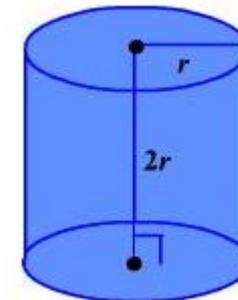
Que se passe-t-il lorsqu'un échantillon de Pd est chargé / déchargé (cyclé) à $T^{\circ}\text{C} > T_c$



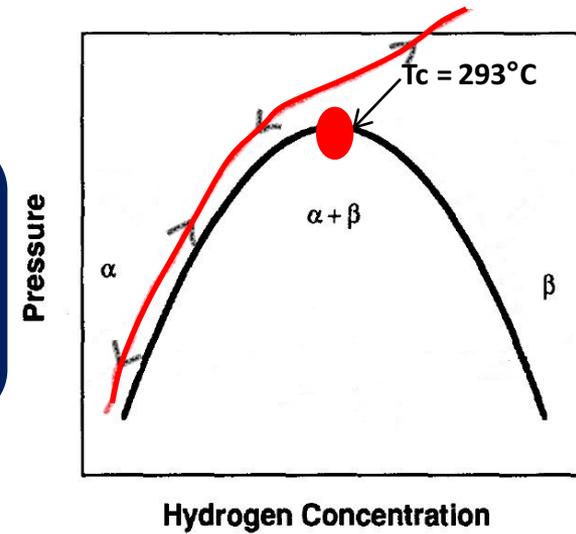
Toutes formes / mono ou polycristallin / recuit ou pas

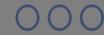


après beaucoup de cycles ...



aucun effet !





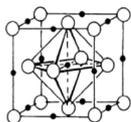
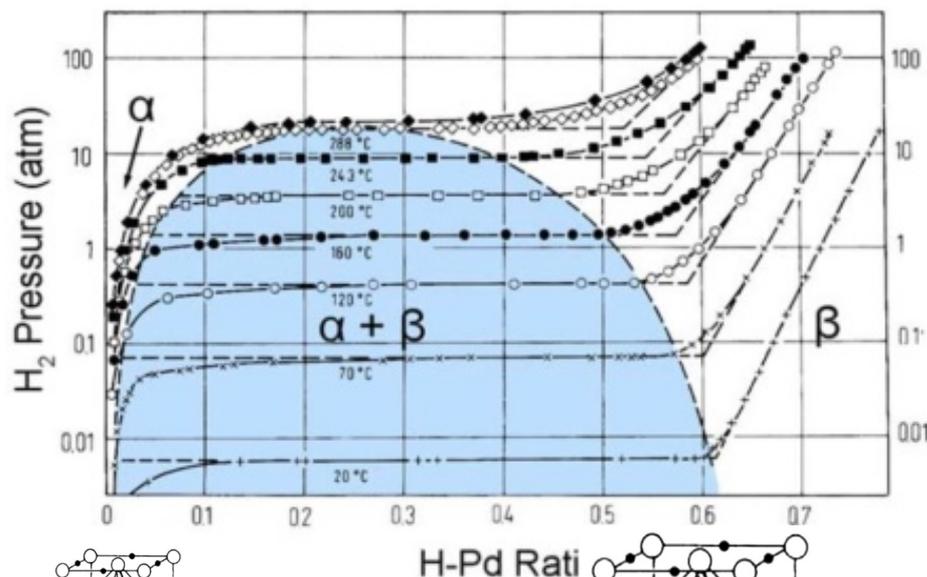
Maintenant :

**Que se passe t-il
pdt l'absorption ?**

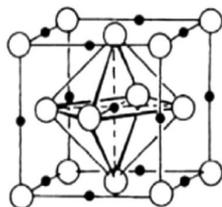


rappel

L'expansion (%) est sensée être **ISOTROPE**,
à l'équilibre



H-Pd Rati



- ❖ *Quelque soit sa forme (feuille, bar, tige, fil, ...)*
- ❖ *Qu'il soit mono ou poly cristallin ;*
- ❖ *En l'absence de toute contrainte externe.*

L'expansion isotropique du Pd,
due à l'absorption d'H,
est largement rappelée dans la
littérature

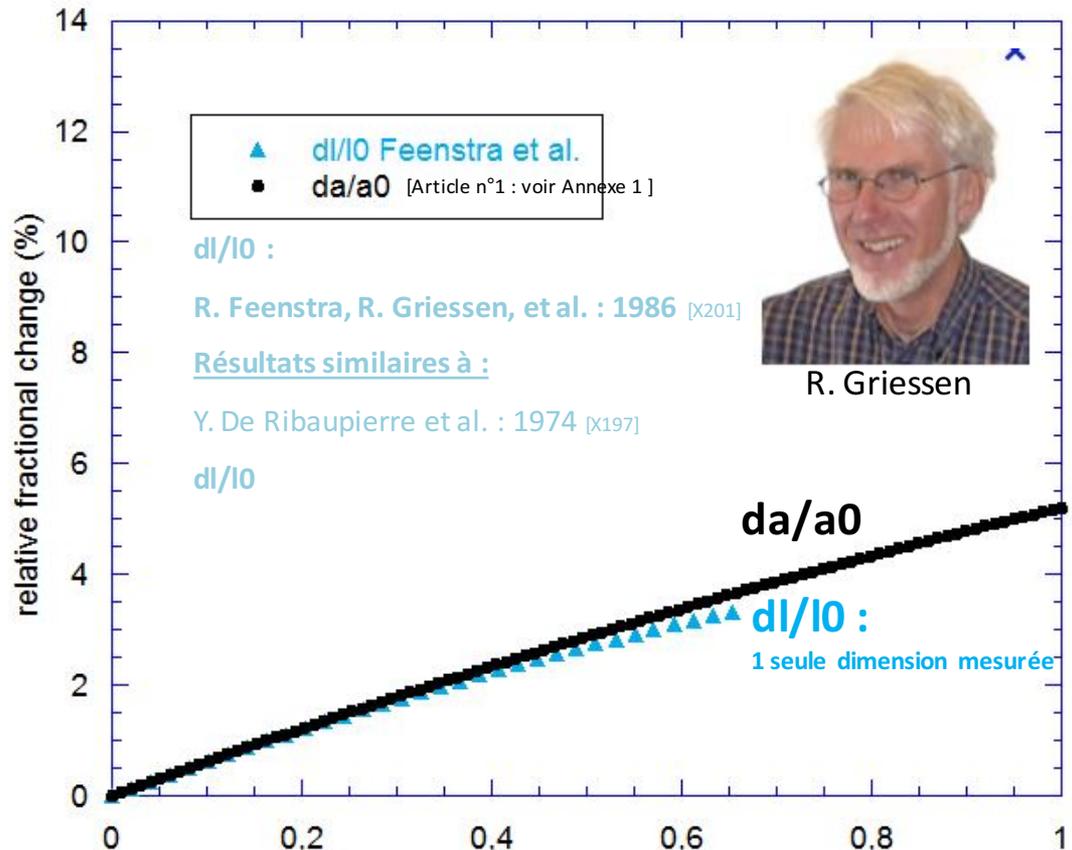
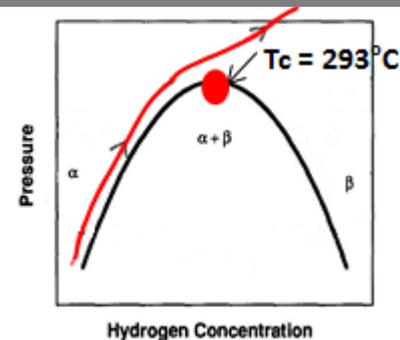
$$\frac{\Delta V}{V_0} \sim 3 \frac{\Delta a}{a_0} \sim 3 \frac{\Delta l}{l_0}$$

pdt absorption – pdt désorption

[Exemple récent : [X745]]

Pendant l'absorption

Et bien c'est vrai en dessus de Tc



▲ dl/l0 Feenstra et al.
● da/a0 [Article n°1 : voir Annexe 1]

dl/l0 :
R. Feenstra, R. Griessen, et al. : 1986 [x201]
Résultats similaires à :
Y. De Ribaupierre et al. : 1974 [x197]

da/a0
dl/l0 :
1 seule dimension mesurée

dilatométrie ~ XRD

$$3 \frac{\Delta l}{l_0} \sim 3 \frac{\Delta a}{a_0}$$

Expansion dimensionnelle ISOTROPIQUE respectée



Quelque soit sa forme
qu'il soit mono ou poly
cristallin
recuit ou non

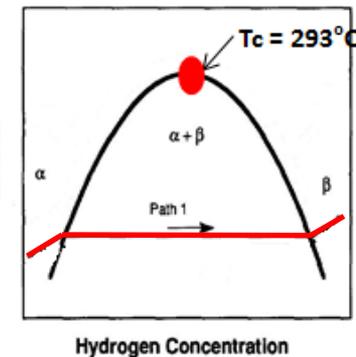
H/Pd





Pendant l'absorption

Mais faux en dessous de $T_c = 25^\circ\text{C}$

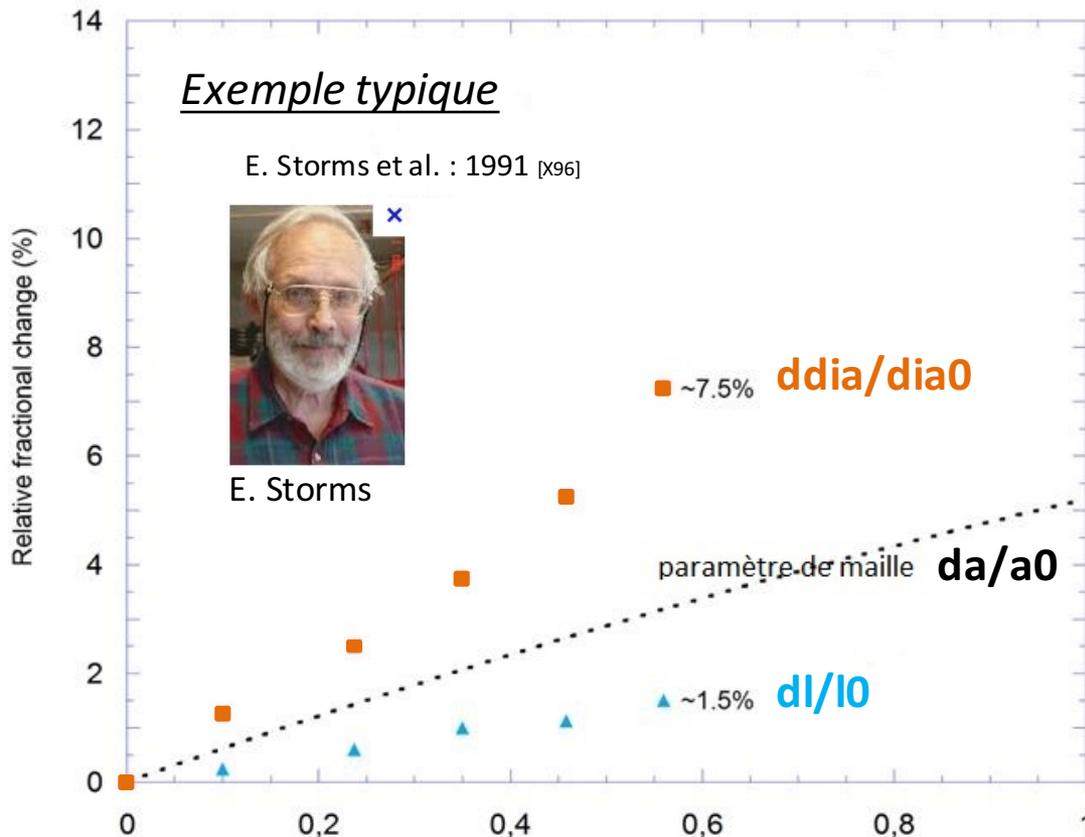


Exemple typique

E. Storms et al. : 1991 [x96]



E. Storms



Impossible de mesurer 1 seule dimension
dilatométrie \neq XRD

$$3 \frac{\Delta l}{l_0} \neq 3 \frac{\Delta \varnothing}{\varnothing_0} \neq 3 \frac{\Delta a}{a_0}$$

Expansion dimensionnelle
ANISOTROPIQUE !!!!!!!



Quelque soit sa forme H/Pd
qu'il soit mono ou poly
cristallin
recuit ou non



Pendant
l'absorption

Expansion dimensionnelle anisotropique Pd-H échantillons massifs

RNBE
2016

Phénomène largement
inconnu



domaine
« LENR »



domaine
« H in M »

Seulement 8 équipes s'en sont aperçu en 150 ans !!!!

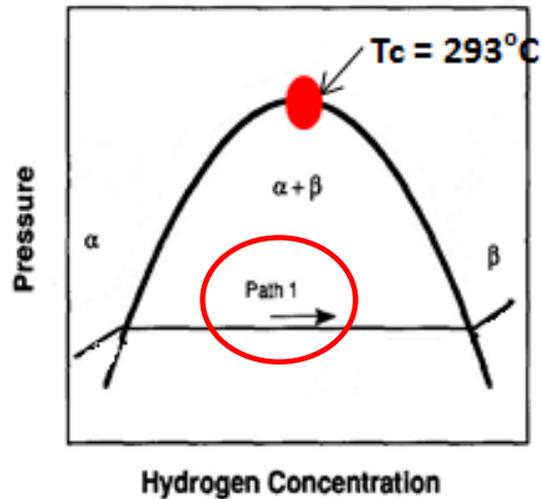
... et on est remontés jusqu'en 1989 (LENR) et 1866 (H in M) (voir annexe 5)



Bilan pendant l'absorption

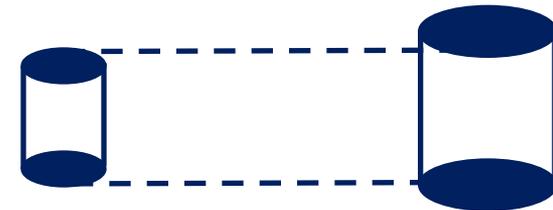
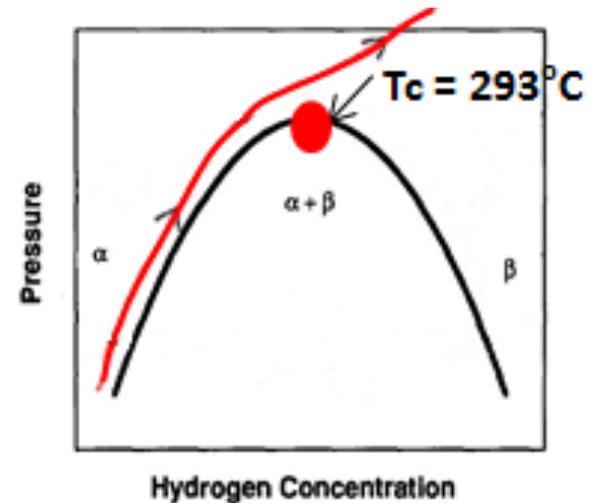
Pd-H

Absorption H a 25°C



Expansion dimensionnelle anisotrope

Absorption d'H à $T^\circ\text{C} > T_c$



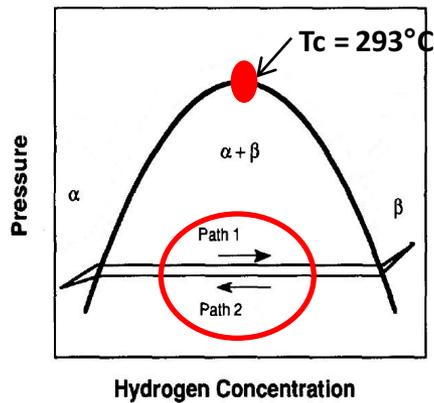
Expansion dimensionnelle isotrope

Bilan cyclage

Pd-H

Cyclage < T_c

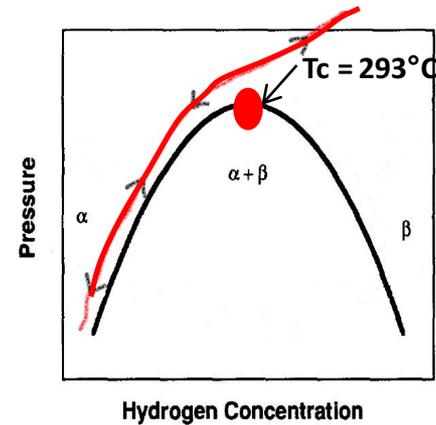
e.g. après 30 cycles (25°C)



Se rétracte

Cyclage > T_c

e.g. après 30 cycles (400°C)



Ne se rétracte pas

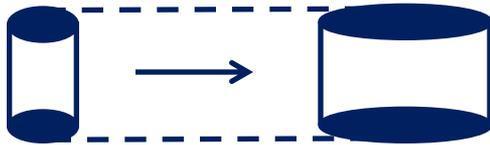


Maintenant :
Les
« EXPLICATIONS »



D'où vient la rétractation après cyclage ?

Absorption d'H à 25°C



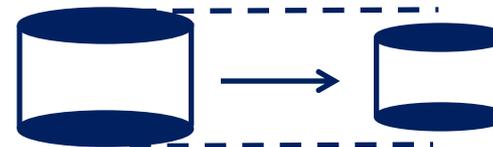
Absorption

+1% longueur

+8% diamètre

Gonflement **anisotrope**

Désorption d'H à 25°C



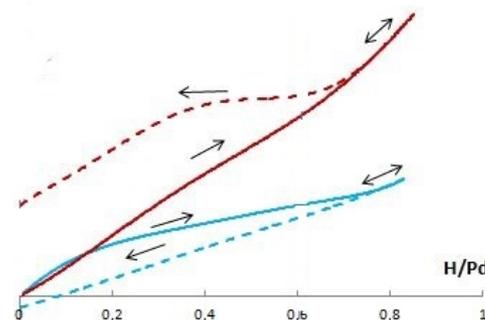
Désorption

-3% longueur

-3.5% diamètre

Dégonflement **isotrope**

D'où un Hystérésis dimensionnel

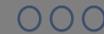




Mais alors **d'où vient l'anisotropie dimensionnelle ?!**



**Présentation du
mécanisme qui
nous semble le +
raisonnable**



**D'abord une
précision :**

**que sait on
sur la manière dont :**

β -PdH précipite et se propagent dans matrice α -Pd ? = absorption

α -Pd précipite et se propagent dans matrice β -PdH ? = désorption

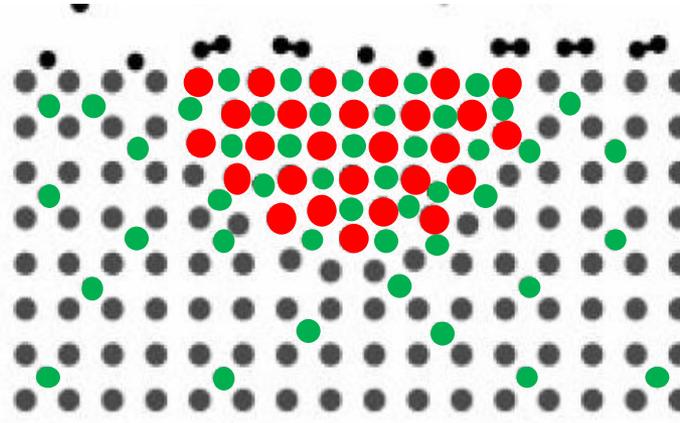
*à l'échelle d'un grain ? (microscopique/nanométrique)
à l'échelle de l'échantillon ? (macroscopique)*

En réalité peu de chose...

À l'échelle
d'un grain

Avec des échantillons massifs de Pd : (2 ou 3 articles seulement)

RNBE
2016



Nucléation & Croissance

→ β dans α (absorption)

→ α dans β (désorption)

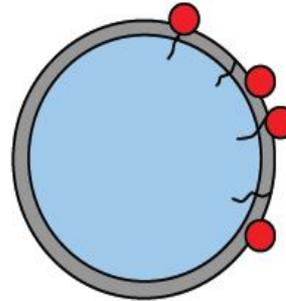
certains grains, mais pas d'autres ...
dépend aussi orientation
cristallographique ...
il y aussi un effet collectif (entre grains) ...

Mais quelle manière se fait la croissance ?

Modèles : a
l'échelle d'un
grain*

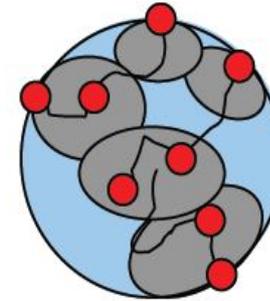
* Pendant l'absorption

2 cas extrêmes



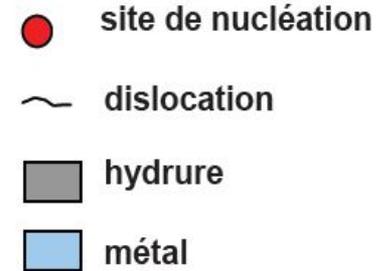
(a) Matériau ductile -
Enveloppe contractante

- ❖ Faible Tx de nucléation
- ❖ Enveloppe contractante (gris)
= cœur contracté (bleu)
- ❖ **Progression d'une interface $\alpha|\beta$**
- ❖ Diffusion :
 - vitesse progression interface
 - vitesse diffusion de l'H



(b) Matériau fragile -
Nucléation & Croissance

- ❖ Très haut Tx de nucléation
- ❖ Décrépitation du métal
- ❖ **Progression un peu de partout, aléatoirement**
- ❖ Diffusion :
 - vitesse convolution du Taux de nucléation
 - vitesse de croissance



Modèles génériques – ne mentionnant pas le Pd

Pas eu d'études systématiques avec Pd-H / Aspect non traité dans les reviews classiques concernant Pd-H

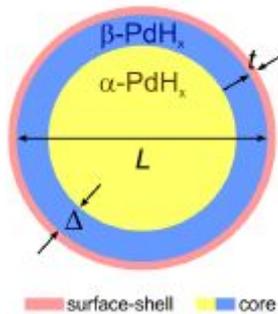
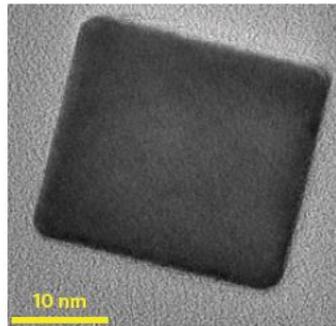


A l'échelle nano et d'un échantillon d'un grain*

Quelques résultats tendent à montrer que :

β se propage comme un front d'interface de la surface de l'échantillon vers le centre (dans α)

* Pendant l'absorption



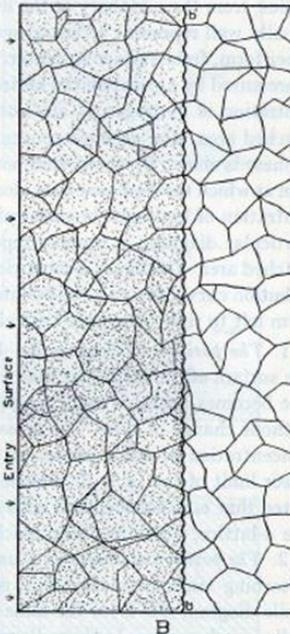
Nano : Pd

< 30 nm

(ci-contre : à l'échelle d'un nano-grain)

(A. Baldi et al., 2014)

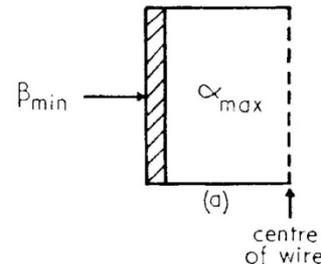
Bulk : M-H systèmes (D.P. Smith – 1948)



Bulk : Fil de Pd

T.B. Flanagan

et F.A. Lewis (1959)



Bulk : Ni

H.J. Bauer, D. Jonitz, F.E.

Wagner

(60's – 70's)

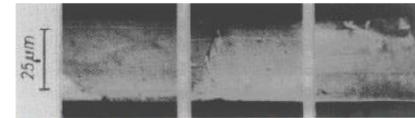


Figure 3. Optical micrographs of cross sections of Ni-foils after cathodic hydrogenation during 4', 16', 48' (at 33.4°C), followed by desorption of the hydrogen, allowing increasing penetration depth of the hydride phase by means of frontal cracks around the cracks caused by the jump of lattice parameters (about 6% [15]) between β - and α -phase.

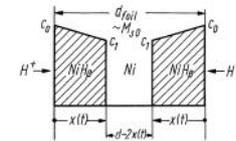


Figure 4. Scheme of the concentration profile (c_α, c_β) of the advancing hydride phase (NiH_x) in a nickel foil of the thickness d during cathodic charging with hydrogen [29]. $x(t)$ time-dependent penetration depth, M_t, M_∞ as in Fig. 2.

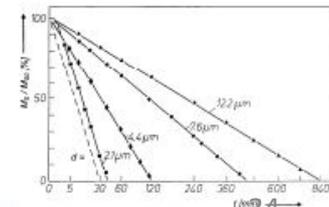
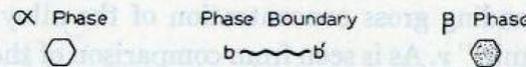


Figure 2. The linear decrease of the saturation magnetization M_s of nickel foil of different thickness d during hydrogen charging (at 15.2°C), plotted against squared time in connection with the foil thickness, confirms the \sqrt{t} -law for diffusion. M_{s0} means the saturation magnetization of the uncharged sample [29].



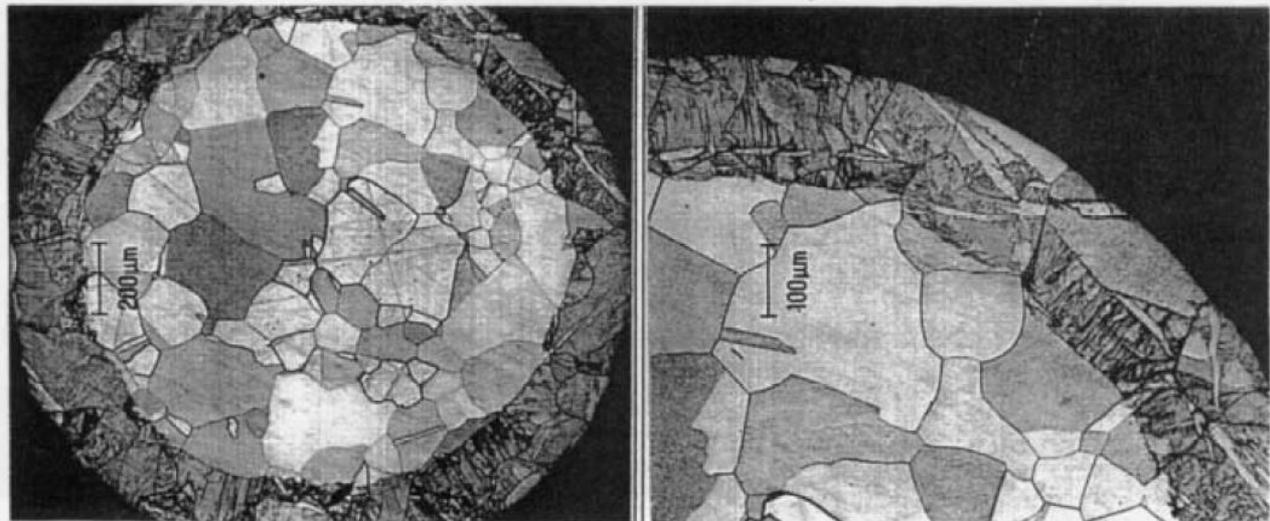


Tige de Pd * :

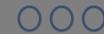
$\varnothing = 2 \text{ mm}$

$L = 50 \text{ mm}$

* Pendant l'absorption



NHE Project (New Hydrogen Energy) NEDO, 1997
 $D/Pd = 0.2$

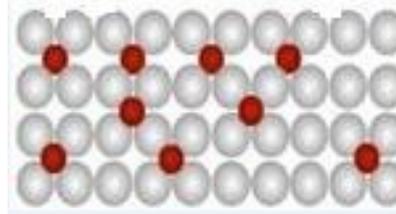


A l'échelle
d'un
échantillon*

Quelques résultats tendent à montrer que :

α dans β = un peu de partout à travers l'échantillon

* Pendant la désorption



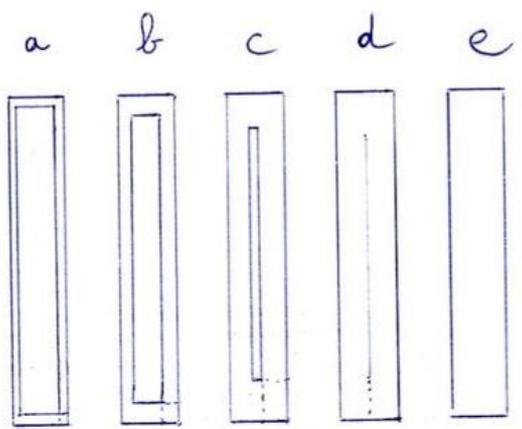
Bulk : Ni

H.J. Bauer, D. Jonitz, F.E. Wagner

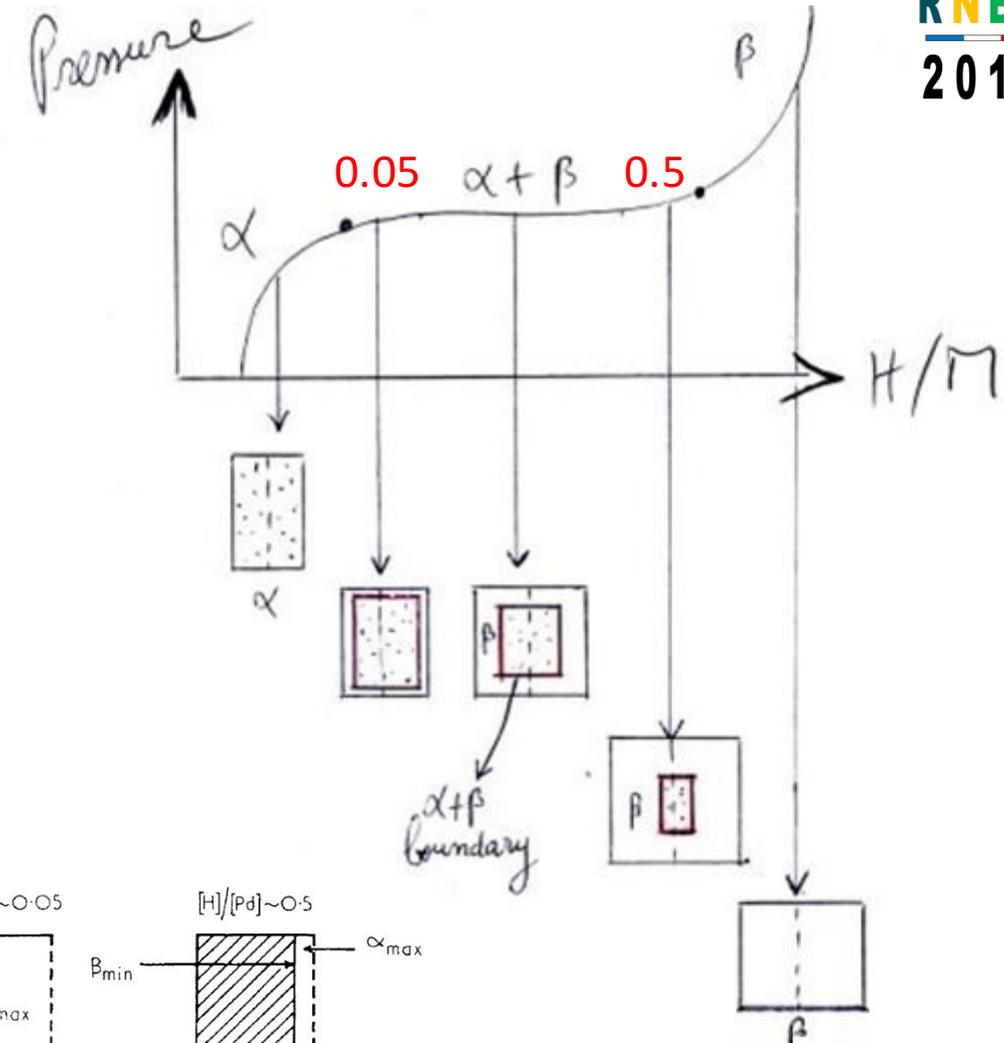
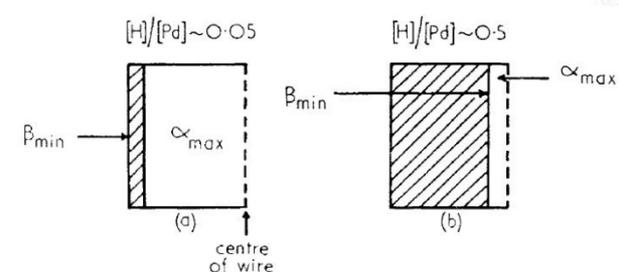
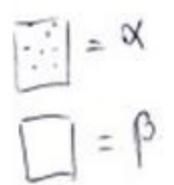
(60's – 80)



Pendant l'absorption
Si
Beta pénètre dans **Alpha**
comme un front :
alors on peut supposer
raisonnablement



L'avancée d'un front d'hydrure
à l'équilibre / hors équilibre
doit se faire de cette manière,
et **NON PAS**
de partout de manière homogène

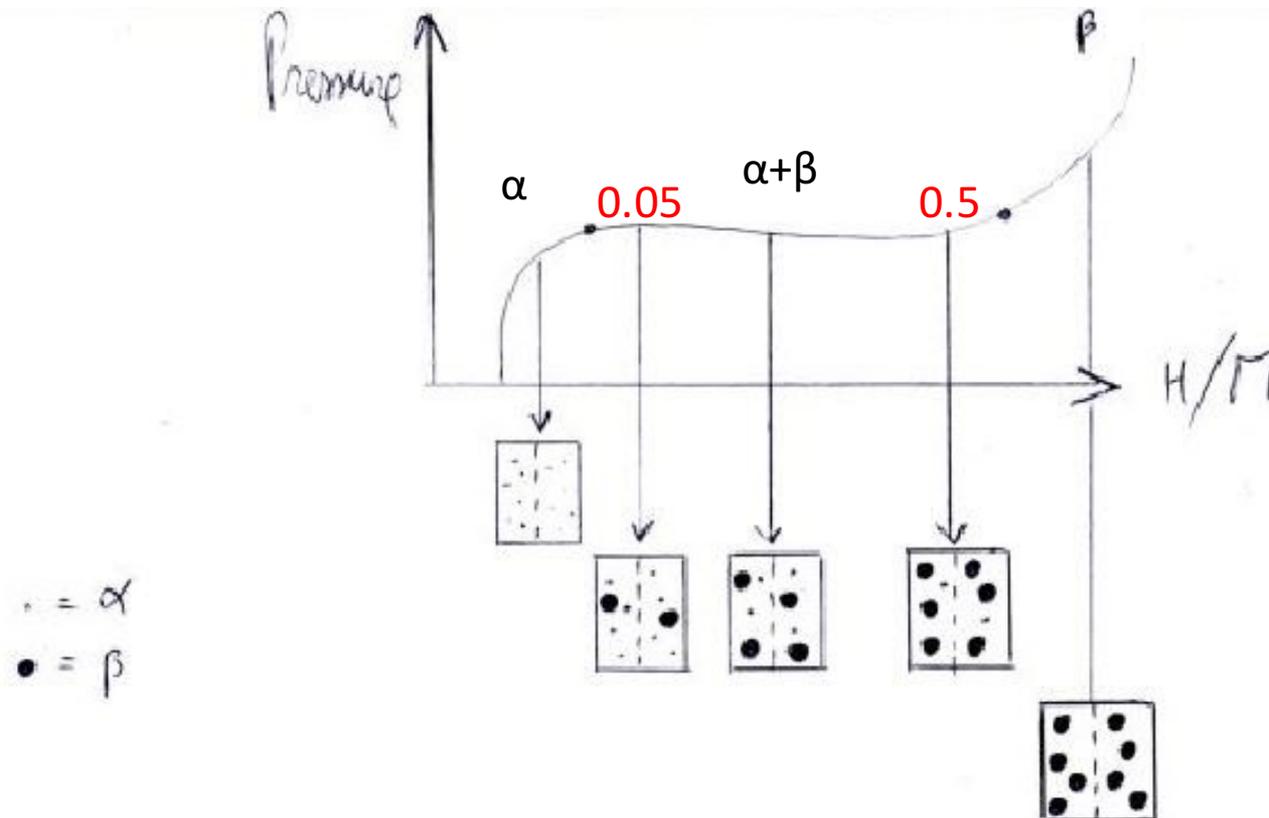


*Equilibre ne veut pas
forcément dire Homogénéité*



donc : peu de chance que ceci soit vrai

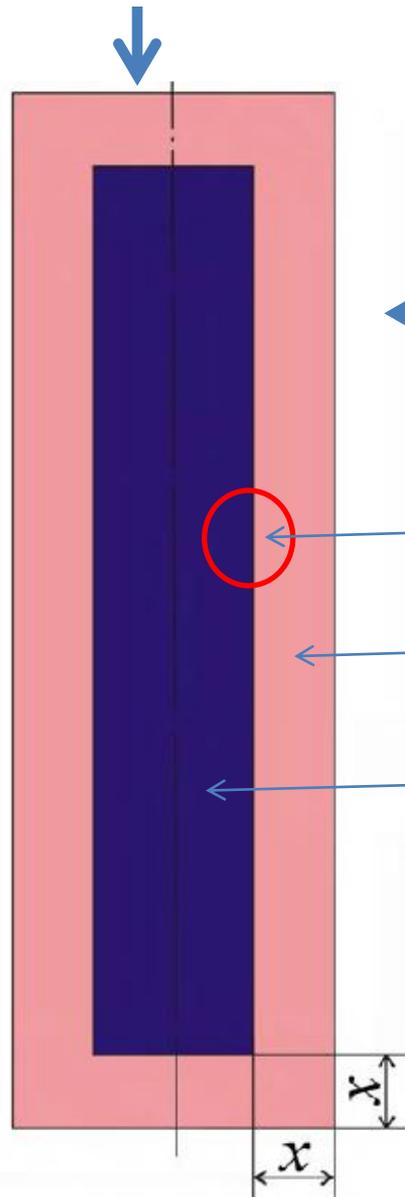
(comme on peut le trouver dans la littérature pour Pd-H)





Prenons cet exemple*

* Pendant l'absorption



interface α | β

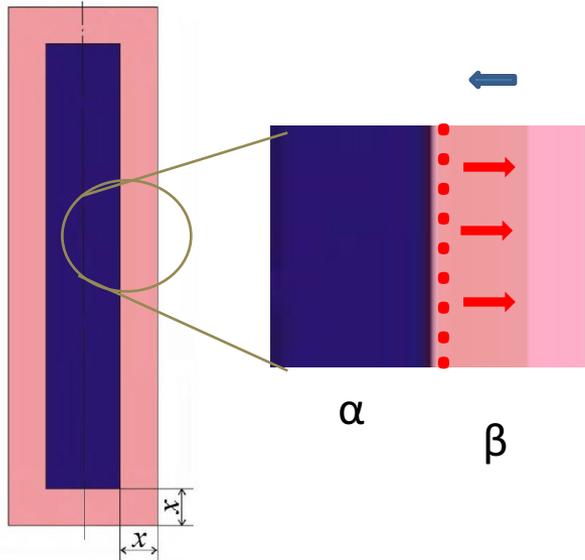
β

α

← *sens de diffusion de l'H*
sens de diffusion de l'interface alpha | beta



Pendant
l'absorption



← direction de diff. H
direction de diff. interface

• zone d'expansion permanente +10%
(près de l'interface)
• champ de contrainte/déformation

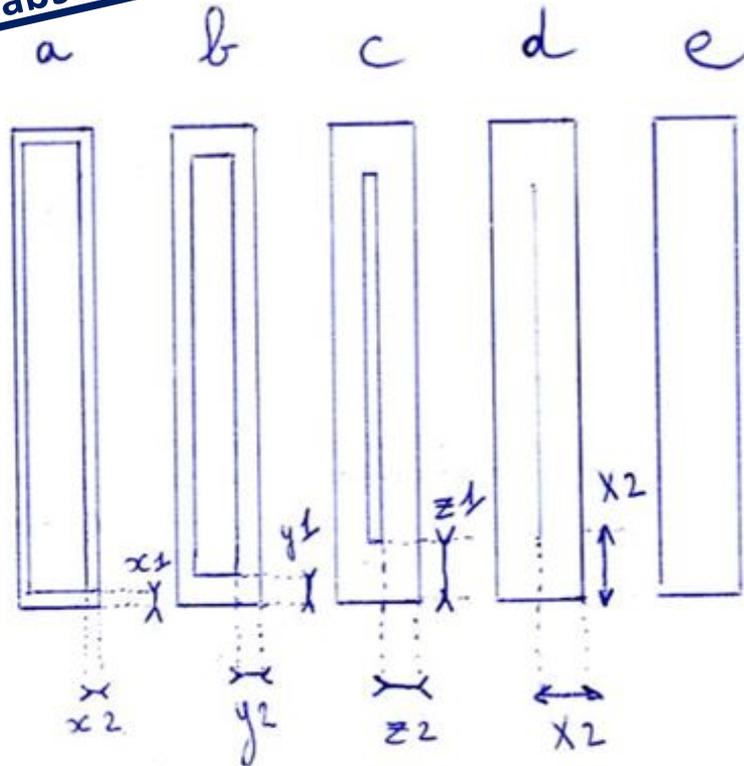
Couche Beta précédemment expansée

→ le nouveau volume généré à l'interface pousse la couche beta déjà expansée dans la direction de faible résistance plastique
= à l'extérieur de l'échantillon
= anti // à la diffusion de l'H
= d'où déplacement de matière
= flux macroscopique

L'expansion due à l'hydrure à donc une direction privilégiée : du centre vers l'extérieur



Pendant
l'absorption



Tige Ni avec :
5.944 mm
long
0.676 mm
diamètre

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = x_2 \\ y_1 = y_2 \\ z_1 = z_2 \\ X_1 = X_2 \end{array} \right\}$$

le n°2 et 3 : voir Annexe 1]

- ❖ Si on considère la situation « c » de progression de l'hydrure (ou progression de l'interface) (ou zone expansée)
- ❖ la distance parcourue par l'interface dans une direction Z2 est = à celle dans la direction Z1 (en haut ou en bas)
- ❖ d'où une même valeur absolue d'expansion
 - e.g. :
 - + 0.055 mm en longueur
 - + 0.055 mm en diamètre

MAIS comme l'échantillon est asymétrique

Long : $(0.055 / 5.944) * 100 \sim + 1\%$

Diamètre : $(0.055 / 0.676) * 100 \sim + 8\%$

**L'anisotropie vient donc de 2 choses
conjointes**

- Asymétrie de l'échantillon

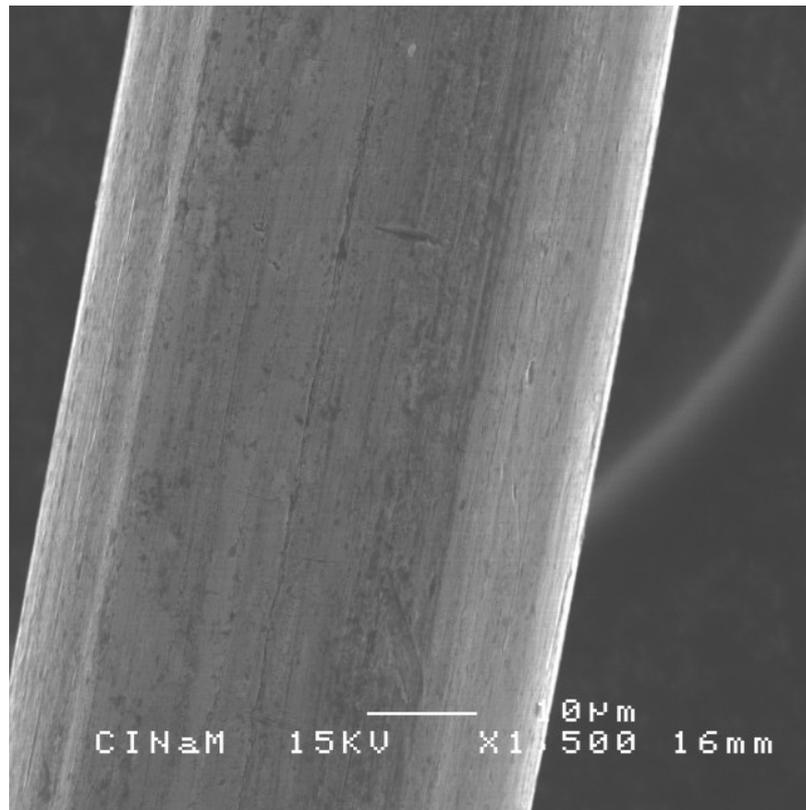
+

- Existence d'un front d'Hydrure

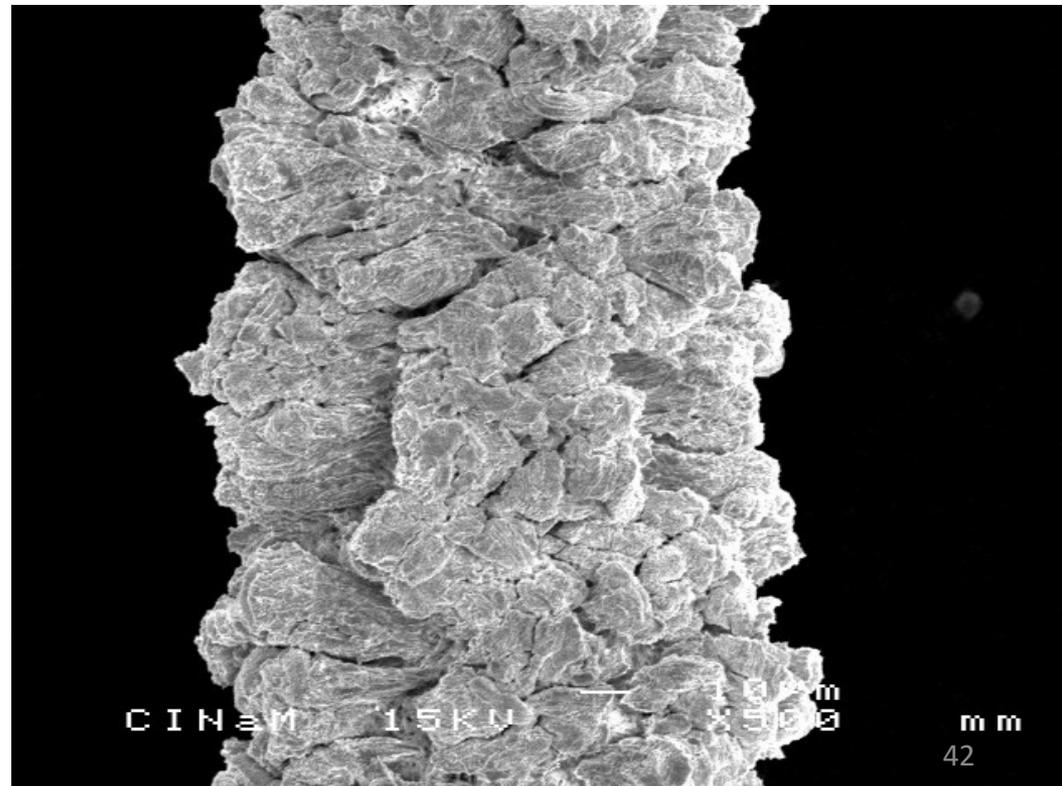




Donne une idée de la manière dont les grains sont malmenés et réorientés ...



Détails : voir annexe 7





Pour nous, tout vient de la différence de volume molaire entre **alpha** et **beta**



... qui vient du fait que Beta est une phase riche en H (0.6) (remplissage régulier)

... cumulé au fait que Pd soit ductile

(très peu de sites de nucléations)



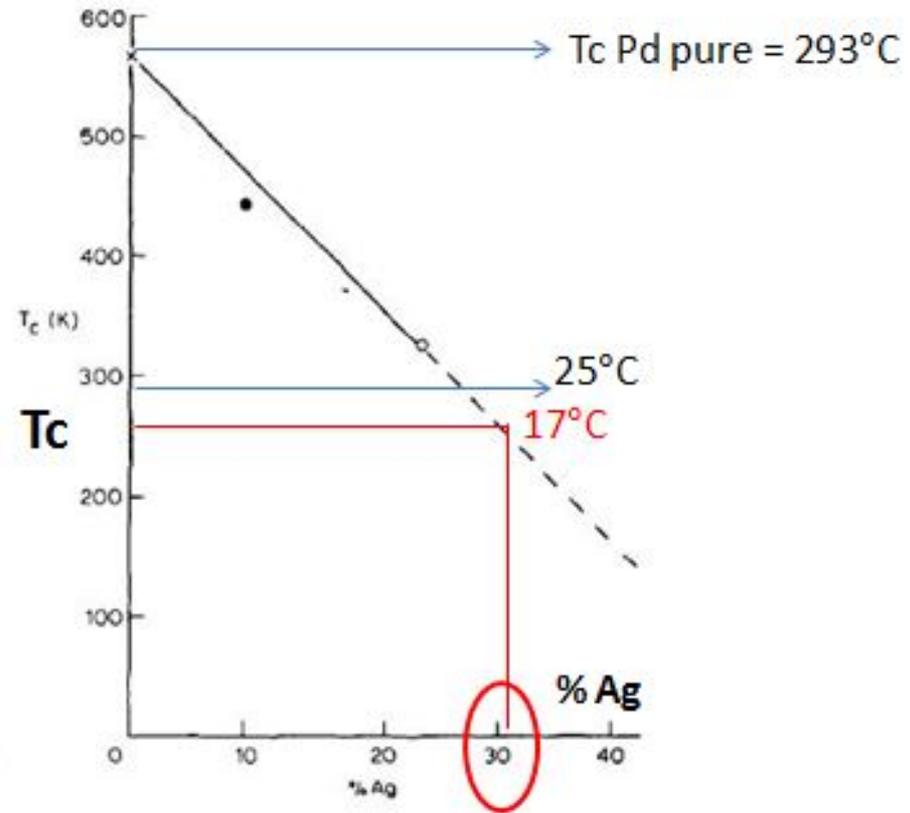
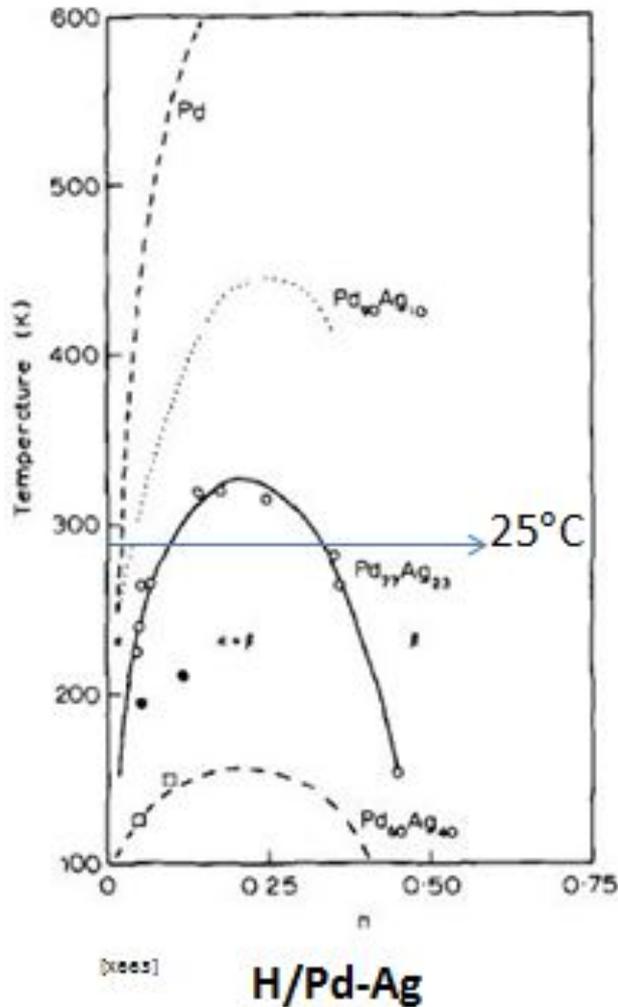
+ le % d'Ag est grand :

+ le sommet du dome (T_c) de la cloche est bas

+ la disparité entre alpha et beta est faible à 25°C

Vérifions ceci avec un autre système : Pd-Ag-H

RNBE
2016

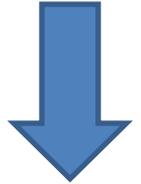


[X663]



6 échantillons différents :

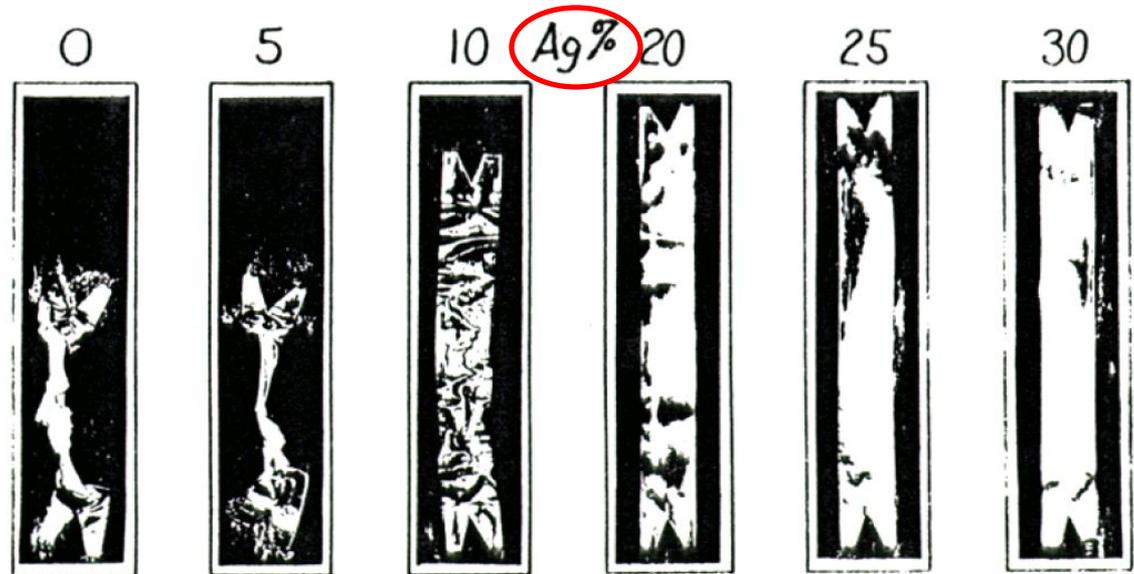
chaque échantillon : 30 cycles à 25°C



On peut donc supposer qu'avec le Pd pur à 150°C (+ proche de 293°C que de 25°C) :

- le degrés de rétractation sera + faible (qu'à 25°C)

- et idem avec le degrés d'anisotropie.



[Article n°3 : voir Annexe 1]

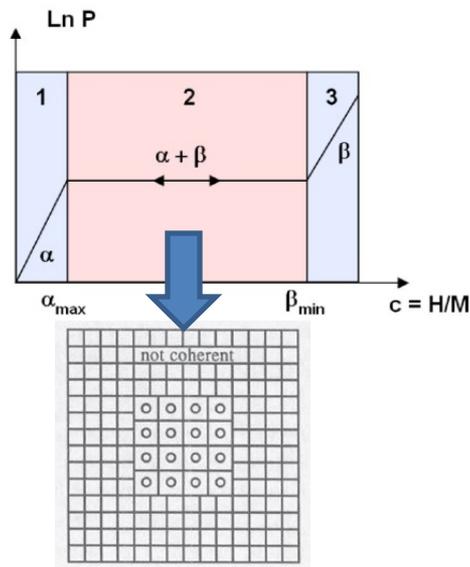
Le degrés de rétractation est fonction de la disparité entre alpha et beta !



Mais alors ?!

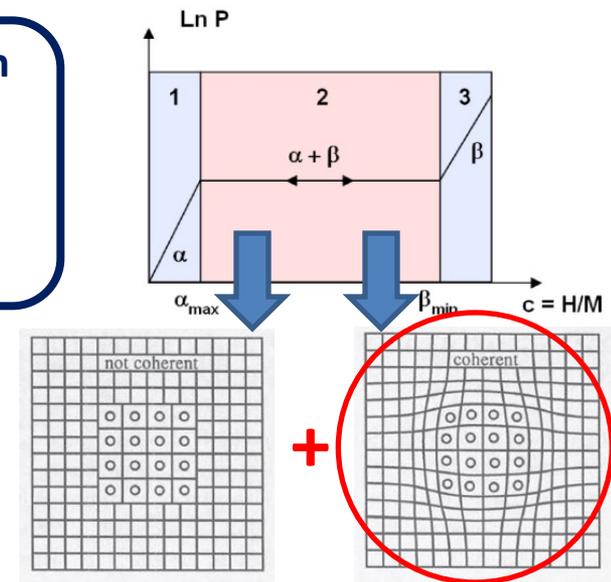
RNBE
2016

Qu'est ce que ça change de savoir que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ (absorption) est différente de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (désorption)



Absorption / Désorption
transformations
incohérentes

Et bien c'est tout simplement un **changement du paradigme** concernant la nature de la transformation ... avec échantillons bulk $< T_c$



Absorption
transformation incohérente
+ interface cohérente
(capable de déplacer la matière)
Désorption
transformation incohérente



... et on s'en rend compte juste maintenant à l'échelle nanométrique ...

RNBE
2016

nature
materials

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 16 NOVEMBER 2015 | DOI: 10.1038/NMAT4480

Thermodynamics of the hybrid interaction of hydrogen with palladium nanoparticles

Ronald Griessen^{1*}, Nikolai Strohhfeldt² and Harald Giessen²

Palladium-hydrogen is a prototypical metal-hydrogen system. It is therefore not at all surprising that a lot of attention has been devoted to the absorption and desorption of hydrogen in nanosized palladium particles. Several seminal articles on the interaction of H with Pd nanocubes and nanoparticles have recently been published. Although each article provides for the first time detailed data on specific aspects of hydrogen in nanoparticles, they individually do not contain enough information to draw firm conclusions about the involved mechanisms. Here, we show that the large body of data available so far in literature exhibits general patterns that lead to unambiguous conclusions about the processes involved in H absorption and desorption in Pd nanoparticles. On the basis of a remarkably robust scaling law for the hysteresis in absorption-desorption isotherms, we show that hydrogen absorption in palladium nanoparticles is consistent with a coherent interface model and is thus clearly different from bulk Pd behaviour. However, H desorption occurs fully coherently only for small nanoparticles (typically smaller than 50 nm) at temperatures sufficiently close to the critical temperature. For larger particles it is partially incoherent, as in bulk, where dilute α -PdH₂ and high concentration β -PdH₂ phases coexist.

Interactions of small atoms in nanoparticles is relevant for important energy-related applications such as electrical batteries¹ and metal-hydrides² for electrical and hydrogen storage. In both systems the large lattice distortion³ accompanying the absorption and desorption of the solutes plays an essential role in determining the performance of devices. Lattice distortions being long ranged imply also that the thermodynamics of solute intercalation is inherently size-dependent⁴. This means specifically that the enthalpy and entropy of hydride formation, as well as the critical temperature T_c , depend on the size of nanoparticles. In many systems the technologically relevant temperatures are lower than T_c and, during absorption at a given hydrogen gas pressure, the metal-hydrogen system transforms from a dilute α -phase to a concentrated β -hydride. As a result of the magnitude of the lattice distortions accompanying this transformation (typically 15–20% relative volume increase per mole dissolved hydrogen in transition metals such as V, Nb, Ta and Pd) it is not a priori clear whether absorption (and desorption) of hydrogen occurs coherently or incoherently. In a coherent transformation the large spatial hydrogen concentration variations lead to a modulation of the host lattice without disrupting it, and consequently to significant coherency stresses and elastic energy contributions to the enthalpy (see Fig. 1). The elastic energy barrier accompanying coherency stresses is proportional to the sample volume and cannot be overcome by thermal fluctuations unless the particle is sufficiently small. During absorption the system is effectively locked in a metastable state until the increase in the chemical potential of the interstitials (which is proportional to the chemical potential of the surrounding H₂ molecules) is sufficiently high to overcome the macroscopic barrier. The transformation is then unlocked and spontaneous absorption starts^{5,6}. Coexistence of two phases at thermodynamic equilibrium is then not possible and a large hysteresis between absorption and desorption pressures occurs at a given temperature. In an incoherent transformation, dislocations are readily created to minimize elastic stresses and incoherent

β -phase precipitates nucleate and grow in the α -phase during absorption (see Fig. 1). The hysteresis is then largely reduced.

As measurements of H in Pd nanoparticles are very challenging, there is a great diversity in experimental techniques and samples^{7–11}. The most extensive data have been obtained by Bardhan *et al.*⁷ for dense ensembles of 14–110 nm nanocubes between 295 and 393 K. It was the first systematic attempt to investigate the size dependence of hydrogen absorption and desorption in ensembles of Pd nanocubes with narrow size distributions. The thermodynamics of hydrogenation was studied using luminescence as a proxy for the hydrogen content. The measured isotherms exhibit sloping plateaux and non-closing hysteresis loops. The first data on individual, colloiddally synthesized and unconstrained nanocubes were obtained by Baldi *et al.*¹² by means of electron energy loss spectroscopy (EELS). Their isotherms for 13–29 nm nanocubes have flat plateaux but were measured only at one temperature (246 K). Very recently, Wadell¹³ measured isotherms on ensembles of well-separated nanocubes with mean sizes of 22.5, 34.1 and 65.7 nm through Indirect NanoPlasmonic Sensing (INPS) and observed completely flat plateaux between 303 and 333 K. The methods used, namely, luminescence⁷, EELS¹² and INPS^{13,14} do not allow an absolute determination of the hydrogen concentration. Therefore, only the temperature dependence of the plateau pressures can be determined for a given size of nanocubes. Genuine pressure-composition isotherms (that is, isotherms in which the H concentration is actually measured) have been determined only for Pd clusters smaller than 7 nm by means of electrochemistry¹⁵ and volumetry^{16,17} and for 10 nm nanocubes⁸ by volumetry at room temperature.

From measured absorption and desorption isotherms of their nanocube ensembles, Bardhan *et al.*⁷ concluded that there are clear size-dependent trends in the thermodynamics. From a similarity of their measurements with Monte Carlo simulations based on the lattice model, they conclude these trends to be a consequence of nanoscale confinement of a thermally driven, first-order phase transition.

nature
materials

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 16 NOVEMBER 2015 | DOI: 10.1038/NMAT4480

Thermodynamics of the hybrid interaction of hydrogen with palladium nanoparticles

Ronald Griessen^{1*}, Nikolai Strohhfeldt² and Harald Giessen²

nature
materials

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 7 SEPTEMBER 2014 | DOI: 10.1038/NMAT4086

In situ detection of hydrogen-induced phase transitions in individual palladium nanocrystals

Andrea Baldi^{1,2†}, Tarun C. Narayan^{1†}, Ai Leen Koh³ and Jennifer A. Dionne^{1,4*}

nature
materials

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 7 SEPTEMBER 2015 | DOI: 10.1038/NMAT4409

Hydride formation thermodynamics and hysteresis in individual Pd nanocrystals with different size and shape

Svetlana Syrenova¹, Carl Wadell¹, Ferry A. A. Nugroho¹, Tina A. Gschneidner², Yuri A. Diaz Fernandez^{2†}, Giammarco Nalin², Dominika Switlik³, Fredrik Westerland⁴, Tomasz J. Antosiewicz³, Vladimir P. Zhdanov^{3,5}, Kasper Moth-Poulsen² and Christoph Langhammer^{1*}

¹Faculty of Sciences, Division of Physics and Astronomy, VU University, De Boelelaan 1081, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands. ²4th Physics Institute and Research Center SCoPE, University of Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart, Germany. *e-mail: r.p.griessen@vu.nl

... si on s'y était penché sérieusement on aurait déjà pu le voir avec des échantillons massifs (bulk) !



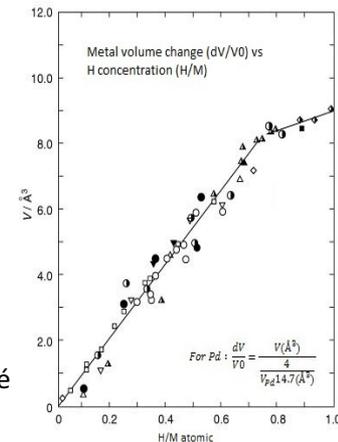
Implications de ce mécanisme ?

(et du stress cohérent lié, à l'interface)

multiples !

... et donc fonction de l'épaisseur et de la forme des échantillons

- ❖ anisotropie dimensionnelle ; rétractation ;
- ❖ **diminution** drastique du coeff. de diff. de l'H (diffusion Fickienne), en traversant la miscibilité ;
- ❖ **inhomogénéité de l'H** au sortir de la miscibilité (0.6 – 0.8) + concentré en surface qu'au centre de l'échantillon ;
- ❖ **difficulté de chargement élevé** (de Ninno et al.) : surtout quand le chargement est effectué rapidement (forte pression : dynamic) (haut gradient) plutôt que par incréments réguliers et équilibrés (static) (faible gradient) ;
- ❖ **avec Ni-H : pénétration de beta bloqué en sous-surface** (pas (encore) observé avec Pd-H) ;
- ❖ **sur prop. méca.** : superplasticité, ... ;
- ❖ **ce mécanisme explique en bonne partie l'origine de l'hystérésis de pression (P-x) = plateau d'absorption + haut que pdt désorption**



[Article n°1 : voir Annexe 1]

Comment éviter ces problèmes ?

Si l'occurrence des LENR requiert un état stable du matériaux (c'est-à-dire : stabilité du NAE, ...) et en sachant que chaque passage à travers la miscibilité modifie l'échantillon :

Alors quelques astuces possibles :

- ❖ avec un échantillon de Pd : charger/décharger au dessus de Tc ou très proche ! Et ne plus repasser par la miscibilité ;
Exemple pour charger au dessus de Tc à faible pression d'H₂ : 457°C sous vide, suivi de 50 atm de H₂, suivi de diminution isobar de T°C jusqu'à 25°C : H/Pd env. 0.8 (voir [X22] page 65, en extrapolant l'isotherm de 20°C).
- ❖ utiliser Pd-Ag-H ; ou autre alliage où la disparité entre alpha et beta est faible ;
- ❖ préféré plutôt un échantillon de 50 µm d'épaisseur plutôt que quelques millimètres ...

Notons que :

La modification microstructurale de l'échantillon est considérable lors des premiers cycles (max 4) et réduit d'intensité au fur et à mesure des cycles effectués.

**Des investigations sont nécessaires
pour bien étudier
les manifestations de ce mécanisme
(et le mécanisme lui-même) ...**

... nous cherchons des financements à ce propos ...

Merci !

- pour votre attention**
- pour votre intérêt**
- et pour votre patience**

Annexes :

12 diapo

nos 3 articles

Résumés détaillés (en Anglais)
de nos 3 articles (revues de la littérature) :

<http://nicolas-armanet.cabanova.fr/>



Cliquez sur la partie : « Papers »

Article n°1 :

Expansion of the
Palladium lattice vs Hydrogen concentration :
is the change of slope at 0.75 real ?

Article n°2 :

Anisotropic expansion behavior
of Palladium bulk samples
during Hydrogen absorption
at room temperature

Article n°3 :

Volumic expansion of Palladium
due to Hydrogen absorption :
a critical review of dimensional measurements

Une partie de ces articles de revue a été présenté à MH-2014 : <http://mh2014.salford.ac.uk/>

Une autre devrait l'être pour MH-2016 : <https://mh2016.ch/>

i2-HMR

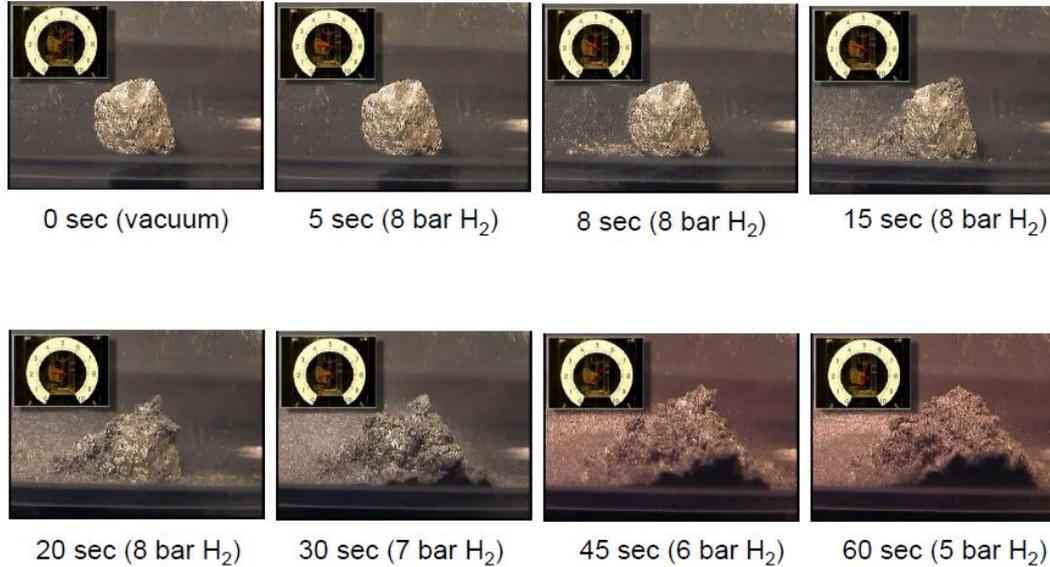
RNBE
2016

i2-HMR
International Institute for Hydrogen Materials Research



<http://www.i2-hmr.com/>

rappel

ZrMn_{1.5}

Nous avons la vidéo (1 minute) de la pulvérisation (décrépitation) de cet alliage qui survient pendant la 1^{ère} absorption d'H :

N'hésitez pas à nous la demander.

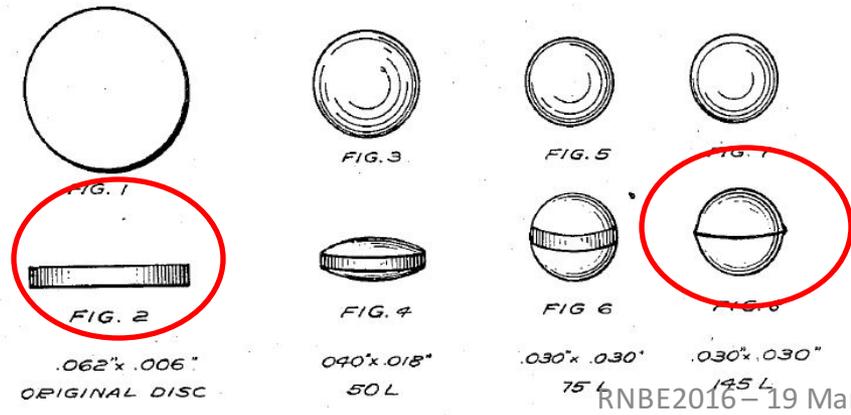
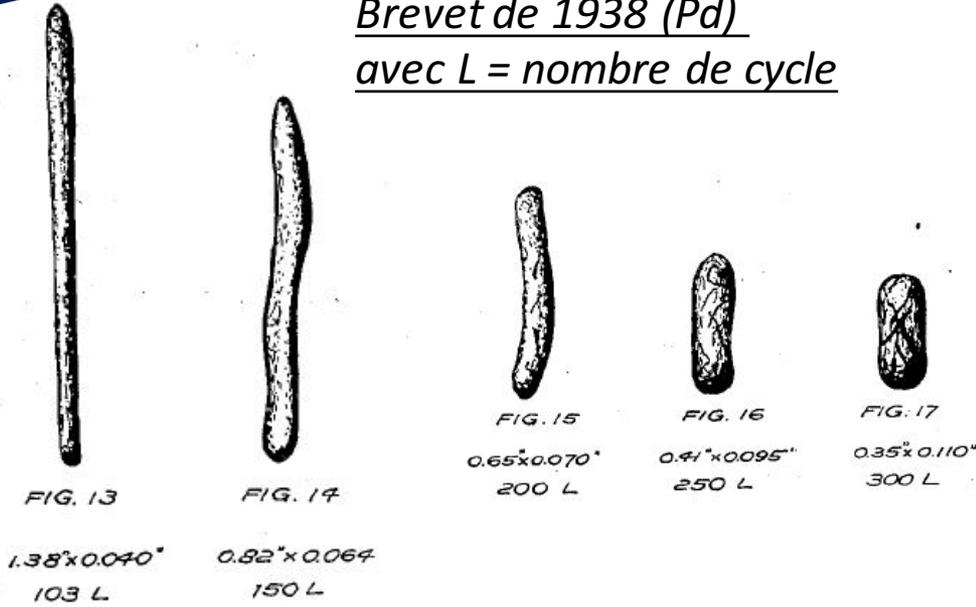
Effet cyclage

Phénomène connu : la rétractation

Brevet de 1938 (Pd)
avec L = nombre de cycle

Au fur et à mesure des cycles l'échantillon se rapproche de + en + d'un état amorphe que d'un état cristallin (accumulation de défauts)

Même phénomène avec Ni-H (ductile aussi)



Pendant
l'absorption

Seulement quelques personnes s'en sont
aperçu ... !!! [Article n°2 : voir Annexe 1]

RNBE
2016

8 équipes
en 150 ans
!

domaine
«H in M »

D.J. Gillespie et al., 1979
F.A. Lewis et al., 1982
V.E. Antonov et al., 1984, en Russe, Ni-H

domaine
« LENR »

S. Guruswamy et al., 1991
E. Storms et al., 1991
H. Numata et al., 1993
J. Minato et al., 1995
W.-S. Zhang et al., 2002

MAIS

*L'anisotropie n'était pas l'objet de leur
investigation*

ET

*Elle fut mentionnée de manière
anecdotique !*

- ❖ Articles sans aucun échos dans la littérature « HinM » et « LENR »
- ❖ La plupart extrêmement difficile à trouver



F.A. Lewis

Queen's University
Royaume Uni



V.E. Antonov

Russian Academy of Science
Russie



E. Storms

Los Alamos National Lab.
USA



H. Numata

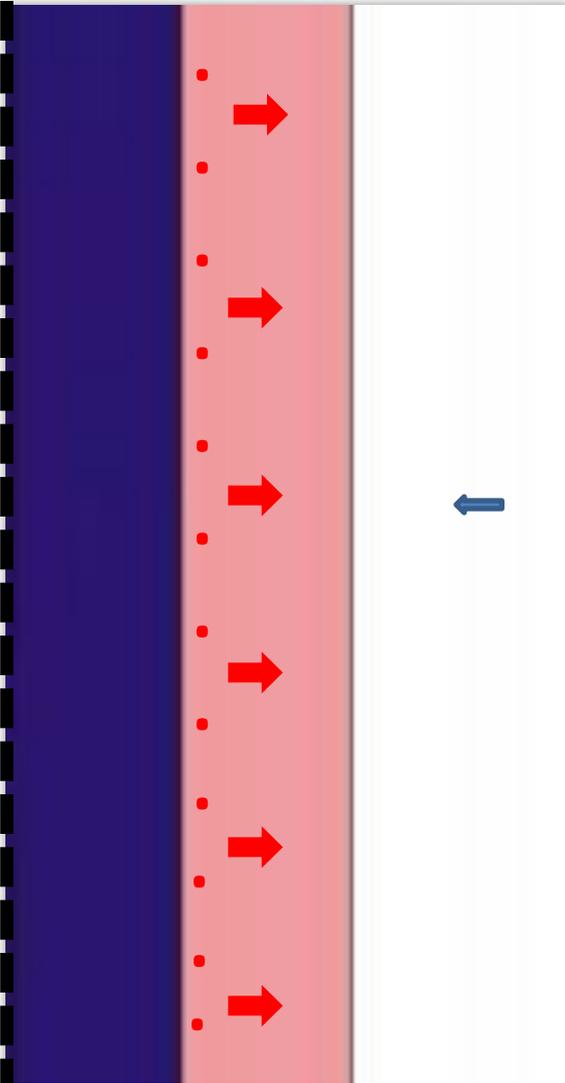
Tokyo Institute of Tech.
Japon



W.-S. Zhang

Chinese Academy of Science
Japon

Description du mécanisme + en détail (pdt l'absorption d'H) à 25°C pour échantillons massifs de Pd :



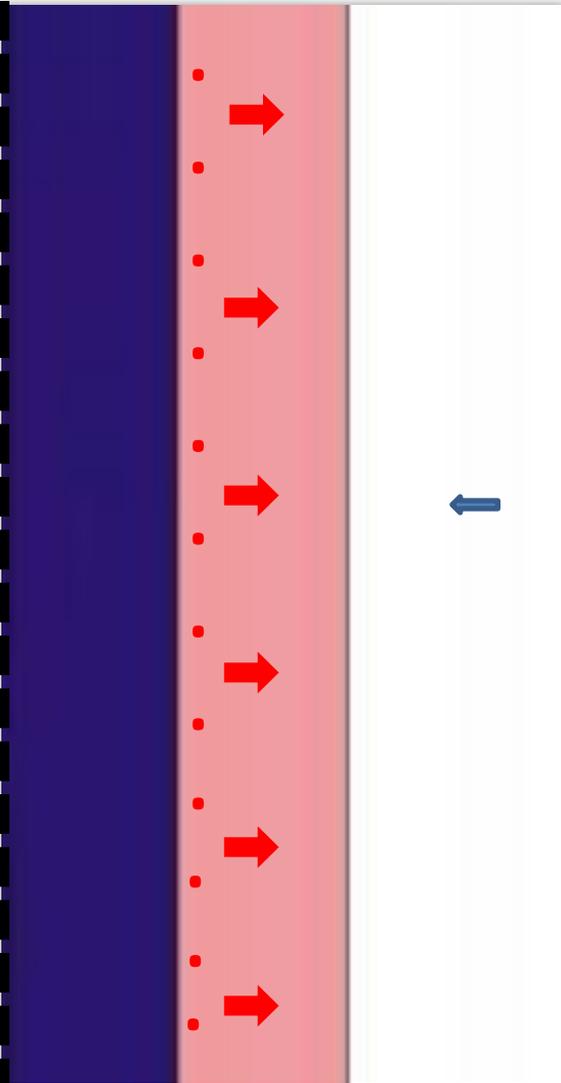
- a) On part du principe que l'existence d'un front se justifie par :
 - un remplissage régulier d'H = phase riche en H = beta ($H/Pd=0.6$) ; « forte » disparité entre alpha/beta
 - caractère ductile du Pd
- b) Avancée de l'interface alpha | beta (= front d'hydrure) en direction du centre de l'échantillon
- c) MAIS grosse disparité de volume molaire entre alpha et beta = grosse expansion locale
- d) Ce nouveau volume est toujours généré à l'interface
- e) Matrice alpha (centre d'un grain/centre de l'échantillon) se retrouve donc en compression (enveloppe contractante)
- f) L'interface alpha/beta possède donc un champ de déformation/contrainte important toujours présent et non relargué = cohérent !
- g) Bien sûr une partie de ce stress est relargué localement en dislocations (incohérent)
- h) Néanmoins le nouveau volume créé doit nécessairement déplacer la précédente couche (hydrure déjà expansée) dans la direction la + courte pour l'écoulement plastique = les petites dimensions
- j) d'où un déplacement de matière dans la direction opposée à la diffusion d'H
- k) d'où une modification structurelle de l'échantillon :
= taille, forme et orientation des grains, rotations des grains
- l) La génération d'un tel flux depuis l'interface requiert une force élastique (et déformation) de l'ordre de la limite d'élasticité (yield strength) du Pd (Pd-H)
- m) Et donc nécessite une force thermodynamique (barrière d'énergie élastique) supplémentaire à l'énergie nécessaire à la formation de l'hydrure (donc supérieur à la pression normale de formation de l'hydrure)
- n) l'interface est donc une région de « forte pression hydrostatique » (à surmonter).

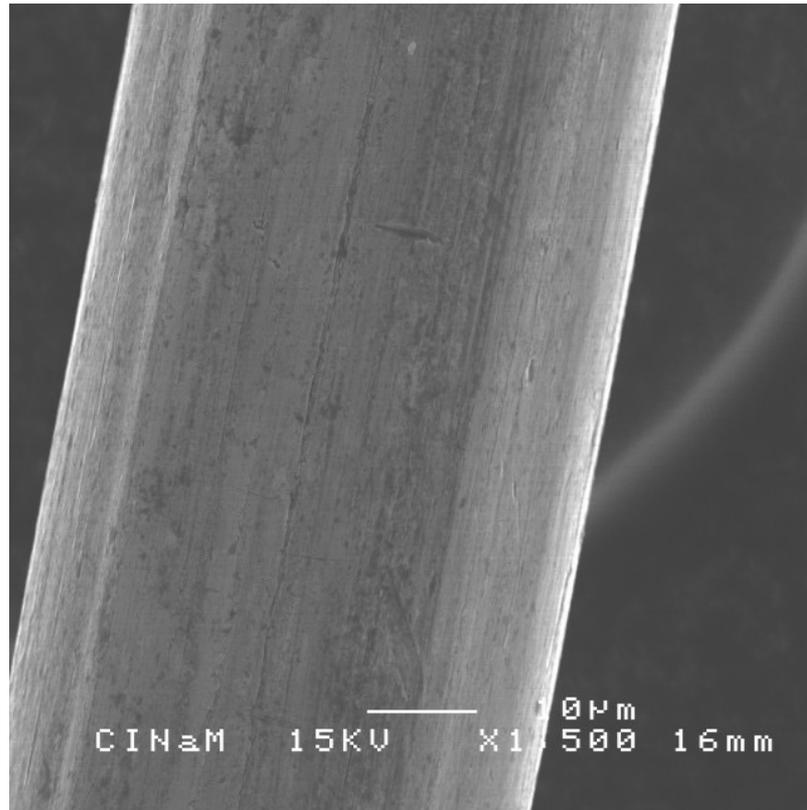
Suite : prochain slide ...

Description du mécanisme + en détail (pdt l'absorption d'H) à 25°C pour échantillons massifs de Pd :

Le mécanisme de formation de l'hydrure (beta dans alpha) est donc de nature (évidemment incohérente) mais aussi Cohérente . Cette composante cohérente à l'interface, très importante, a été négligée jusqu'à présent.

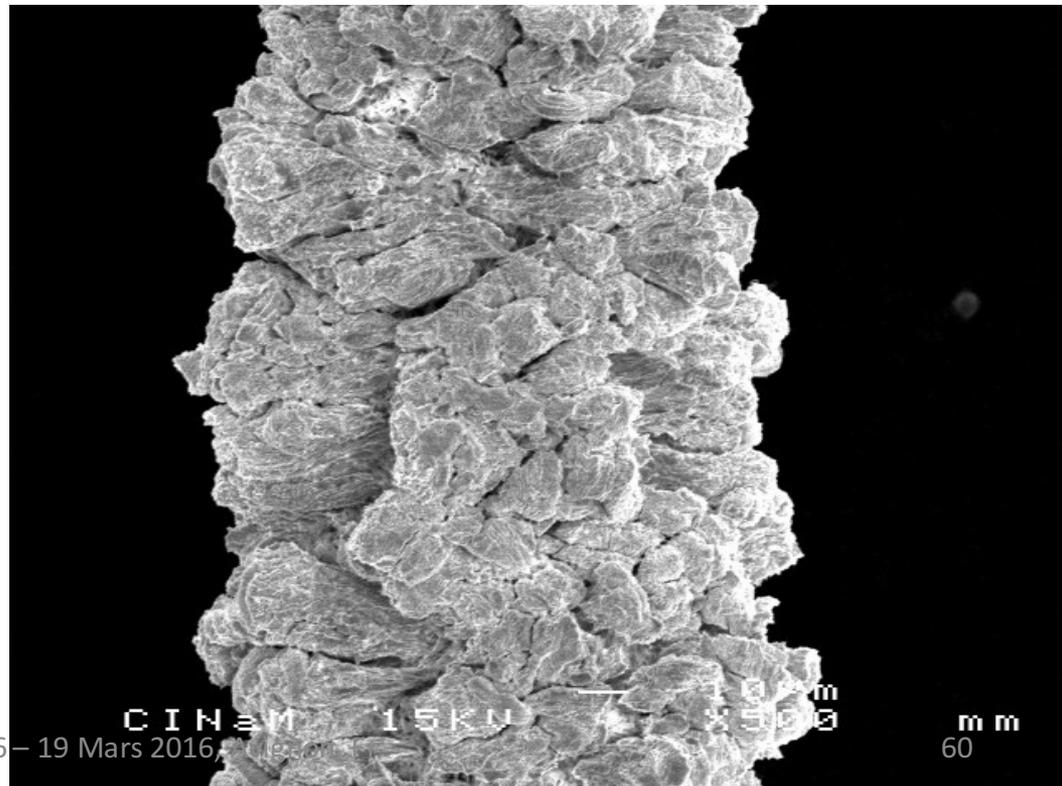
Le mécanisme de décomposition de l'hydrure (alpha dans beta) est principalement de nature incohérente : i.e. : le stress est relargué, pas de champ déformation/contrainte présent.





Fil de Pd vierge
(as drawn : tréfilé)
Longueur : 10 cm
Diamètre : 50 μm

le même : mais après des dizaines
et des dizaines de cycles réalisés à 25°C



autre responsable possible d'une augmentation de diamètre d'une tige de Pd à la suite d'un chargement électrolytique à densité de courant : élevée/très élevée

Il a été constaté que certains aciers utilisés comme électrode (procédés industriels électrolytiques, etc ...) voyent leur épaisseur + grosse après électrolyse, lorsque l'activité thermodynamique (Potentiel Chimique) était très élevée (= très Hte densité de courant). Bien que non souhaité, ces électrodes étaient du coup chargés en H.

Il a été montré que l'H se recombine dans des micro cavités → élargissement de ces cavités dans la direction la plus facile pour l'écoulement plastique (cavités lenticulaires) → agglomérations des cavités = microcracks → déformation plastique dans le sens des + petites dimensions → augmentation diamètre électrode acier.

Avec le Pd : une augmentation de volume après chaque cycle à été constaté (mesuré par dilatométrie des 3 dimensions pendant absorption/désorption). Cette augmentation de volume (donc macroscopique) survient et devient visible (mesurable) lorsque le tx de chargement dépasse 0.6/0.7, et apparemment très importante surtout lorsqu'on s'approche de 1.0.

Elle pourrait avoir 2 origines possibles : cavités et/ou cracks. Par contre : on n'est pas sûre de l'origine de ces cavités et cracks.

De nombreux articles mettent en évidence la production de micro-cavités (pores) avec Pd-H et Ni-H, à hte température (800°C) et à RT (25°C).

Le système Ni-H étant plus susceptible aux cracks (un peu + fragile que Pd et disparité volumique entre Ni-Alpha et Ni-Beta encore + importante (18%) qu'avec Pd-H (10.5%)). Pd-H (e.g. : Matsumoto ; Numata ; Storms ; Bockris ; Fruchart), Ni-H (e.g. : Fukai ; Fruchart).

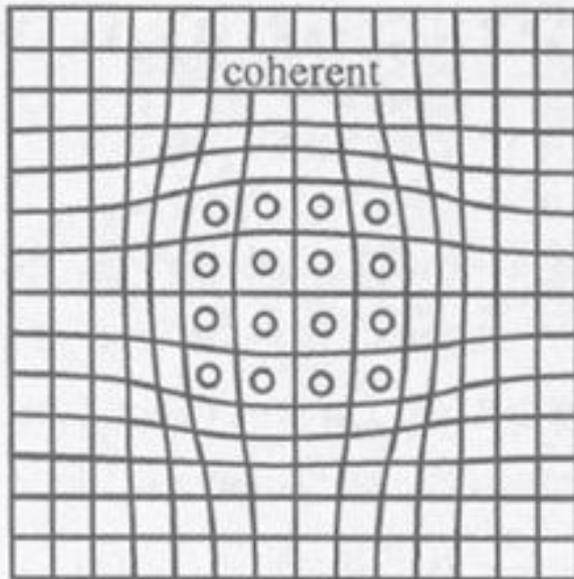
Origine ? Pressions d'H recombinaison ou SAVs ? Ou les 2 ? Ou autre chose ? Décohésion à l'interface alpha | beta (prop. méca. différentes) ?

Mais tout ceci (relarguage plastique orienté pour expliquer augmentation diamètre après absorption d'H) n'explique pas du tout la rétractation de la longueur (tige) après cyclage = rétractation de l'échantillon.

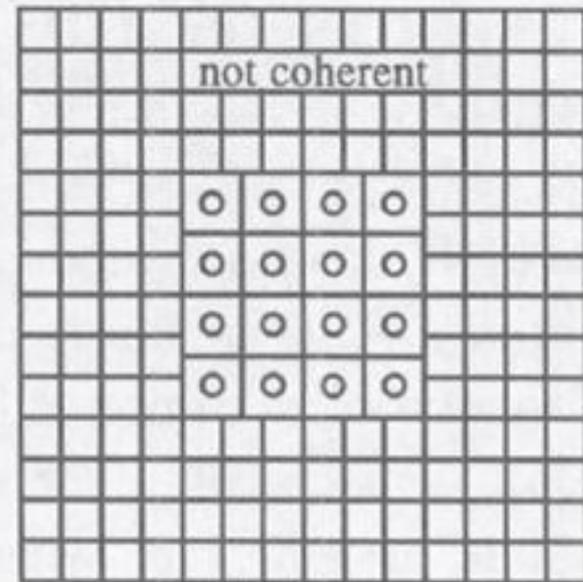
Ainsi, ce responsable possible (cavités et/ou cracks) est plausible, mais doit être obligatoirement accompagné du mécanisme décrit plus haut (basé sur l'existence d'un front d'hydruure/interface cohérente/flux macroscopique).

Un échantillon cubique, à 25°C, doit donc s'expanser (%) isotropiquement, bien qu'il y ait un front d'hydrure ...
enfin c'est ce qu'on suppose (aucune étude publiée ne l'a montré : cela reste à faire).

Qu'est ce qu'un champ de contrainte/déformation (stress/strain en Anglais) Cohérent VS incohérent ?



Champ tjs présent
(non relargué)
non favorable à la diffusion d'H
Plusieurs propriétés deviennent dépendantes de la forme
de l'échantillon



Stress relargué (sous forme de défauts).
Cet état est normalement celui qui est considéré
lors de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$.

Qui a trouvé ce mécanisme* et l'a relié à différentes manifestations ? = l'ensemble

[Article n°2 et 3 : voir Annexe 1]

Plusieurs personnes ...

mais principalement V.E. Antonov, avec Ni-H (la majeure partie de l'ensemble).

Toutes les personnes ci-dessous avaient pressenti/décrit une partie de cet ensemble.

Michel B. et moi même avons seulement :

cherché et relié les résultats et les approches (le + dur et le + long), appliqué au système Pd-H, étendu la portée (ce mécanisme est aussi responsable d'autres anomalies), et enfin ajouté quelques petits compléments. Bref : on propose un schéma d'ensemble cohérent et homogène.

F.A. Lewis et al.



D.J. Gillespie et al.



V.E. Antonov et al.

R.A. Oriani



B. Baranowski et al.

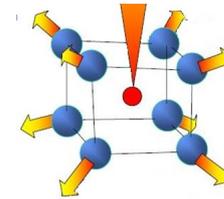


A. De Ninno



Petit rappel

Mesure de l'expansion du Pd due à l'insertion d'Hydrogène



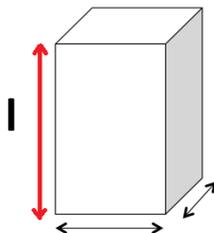
Dilatométrie

mesure d'une des dimensions de l'échantillon


 Δl

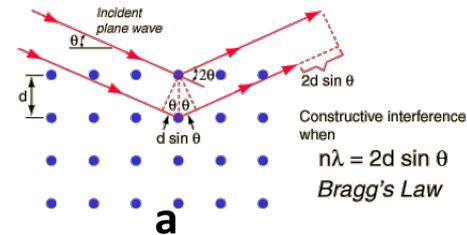
Longueur (ou largeur ou épaisseur)

Mesure globale (échelle micro/macrosopique) et moyenne.



Diffraction de Rayons X ou de Neutron

mesure du paramètre de maille


 Δa

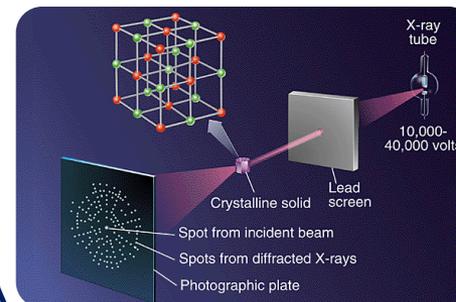
Paramètre de maille

Mesure locale (échelle atomique) et moyenne.

Pénétration échantillon :

XRD : max 15 μm

ND : tout l'échantillon



Références

Références

Toutes les références [X...] peuvent être téléchargées via ce lien :

<http://1drv.ms/1QGbsMu>

Review sur « H in Metals » et « Pd-H » via ce lien :

<http://nicolas-armanet.cabanova.fr/>

aller sur l'onglet « Reviews ».