Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°3 (2009) 513 – 521
DOI: https://doi.org/10.54966/jreen.v12i3.157

Rôle de l'hydrogène sur la microstructure et de la température sur les propriétés électroniques du nickel pur (Ni)

Mounir Souici* et Atika Roustila

Laboratoire de Microstructure et Défauts, Département de Physique,
Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri, Constantine, Algérie

(reçu le 29 Avril 2009 - 25 Septembre 2009)

Résumé - *Le stockage de l'hydrogène peut se faire par l'application de nombreuses techniques. Parmi lesquelles la méthode qui consiste à stocker l'hydrogène dans les métaux en formant des hydrures métalliques. Les alliages de nickel ont des applications potentielles intéressantes pour le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure. L'objectif de notre travail est d'étudier en premier lieu le rôle de l'hydrogène sur la microstructure du nickel pur et de la température sur les propriétés électroniques de surface. Nous avons choisi d'introduire de l'hydrogène dans des échantillons massifs de nickel par chargement cathodique, en milieux aqueux à température ambiante. Cette technique conduit à la formation d'un hydrure de nickel $NiH_{0.7}$. L'analyse par XPS a permis de suivre l'évolution des propriétés électroniques avant et après hydrogénation. Le spectre de la bande de conduction montre un remplissage de la couche Ni3d initialement incomplète associé à l'absorption d'hydrogène. D'autre part cette étude confirme que la température de maintien n'a pas une grande influence sur les propriétés électroniques de surface du nickel.*

Abstract - *Several techniques can be used for hydrogen storage. Among these techniques, a technique which consists in storing hydrogen by forming metallic hydrides at low pressure. The nickel alloys have interesting potential applications for the storage of hydrogen as hydride. The aim of the present study is to examine the hydrogen effect on the microstructure of pure nickel and the temperature effect on the electronic properties of surface. The introduction of hydrogen in massive samples of nickel has been done using cathodic loading in aqueous solution at room temperature. This technique leads to the formation of hydride nickel $NiH_{0.7}$. XPS analysis allows to follow the evolution of the electronic properties prior and after hydrogenation and show a filling of the initially incomplete Ni3d layer. This later is associated with the absorption of hydrogen. In addition, this study confirms that the test temperature does not have a great influence of the electronic properties of nickel surface.*

Mots clés: Hydrure de nickel - Chargement cathodique - Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

1. INTRODUCTION

L'hydrogène représente une alternative énergétique propre et entrant dans la perspective d'un développement durable. En tant que combustible, il peut solutionner les problèmes de pollution que connaît le monde dans le domaine de l'énergie. Cependant, l'hydrogène n'est pas une ressource primaire, mais un vecteur d'énergie renouvelable qui s'obtient sous forme de gaz moléculaire (H_2) à partir de l'électrolyse de l'eau. Dans son utilisation, le déchet de sa combustion est à nouveau de l'eau. Entre ces deux étapes, il est nécessaire de le stocker et de le transporter.

* mounir_souici@yahoo.fr _ souici.mounir@gmail.com

Le stockage de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption par un matériau. Cette méthode consiste à stocker à basse pression l'hydrogène sous forme atomique dans les structures cristallines des matériaux. Les propriétés physiques des métaux de transition subissent des modifications importantes quand l'hydrogène est introduit dans le treillis du métal [1].

L'objectif de cette étude est de caractériser le rôle de l'hydrogène sur la microstructure du nickel. L'évolution des propriétés de surface en fonction de la température est suivie par la spectrométrie de photoélectrons X.

Dans le nickel, l'hydrogénation par la méthode gazeuse ou électrochimique mène à la formation de l'hydrure $NiH_{0.7}$ (phase β) [1]. L'hydrure β-$NiH_{0.7}$ est instable à la température ambiante et à pression atmosphérique [2], paramagnétique [2-4], et présente un faible ferromagnétisme [5].

2. MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 Matériau

Des échantillons massifs de nickel ont été utilisés afin de faciliter l'étude de la surface et de la microstructure avant et après l'hydrogénation cathodique [6]. Le nickel a été élaboré par traitement de recristallisation pendant 3 heures à 800 °C suivi d'une trempe à l'eau, où la pureté est de 99.98 %, avec une dimension de grain proche de 70 μm.

2.2 Techniques expérimentales

2.2.1 Technique d'hydrogénation

L'hydrogénation des matériaux sous forme de poudre est généralement réalisée en phase gazeuse. Nous avons choisi d'introduire de l'hydrogène dans des échantillons massifs de nickel par chargement cathodique, en milieu aqueux à température ambiante.

Les échantillons de nickel on été hydrogénés dans une solution aqueuse acide (H_2SO_4 (1N), $V_{E.C.S}$ = - 850 mV). La durée du chargement cathodique est de 60 mn à 20°C en raison de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans le nickel.

On peut ajouter dans ces solutions des éléments qui jouent le rôle d'accélérateur de la pénétration de l'hydrogène dans le métal. L'ajout de faibles quantités d'anhydride arsénieux (0.05 g/l, As_2O_3), favorise l'activité de l'adsorption de l'hydrogène cathodique sur la surface.

2.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les conditions expérimentales de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été décrites précédemment [6].

La surface des échantillons massifs subit préalablement un décapage ionique (Ar^+, 3 keV, 3 mA), avec une vitesse d'abrasion de l'ordre de 1 nm/mn [7]. Les durées de décapage ionique après hydrogénation sont limitées, car nous avons pu constater que cette technique conduisait rapidement à la décomposition rapide de l'hydrure formé en surface par un effet d'abrasion sélective.

Pour étudier la surface hydrogénée tout en limitant la cinétique de décomposition de l'hydrure, nous avons utilisé un porte-échantillon permettant de maintenir l'échantillon à basse température (-150 °C). Ce dispositif a l'avantage de limiter aux basses températures la cinétique de désorption de l'hydrogène et par conséquent la

décomposition de l'hydrure, permettant ainsi la comparaison sur un même échantillon, des spectres dans les états hydrogéné puis déshydrogéné.

3. ETUDE COMPAREE DU MATERIAU AVANT ET APRES HYDROGENATION

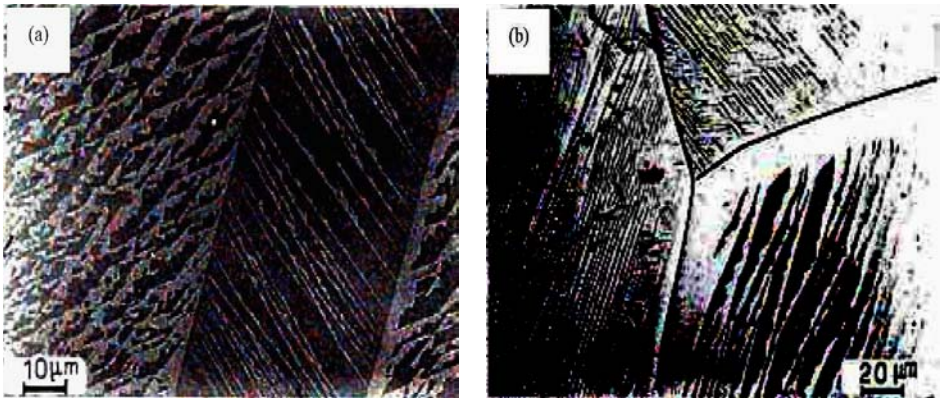
3.1 Etude microstructurale

L'étude par diffraction de rayons X effectuée immédiatement après hydrogénation de l'échantillon, montre la présence de l'hydrure NiH_x ($a = 0.3726 \pm 0.002$ nm; $x \geq 0.8$) sur la surface du nickel [6]. L'étude métallographique de la surface hydrogénée indique que la zone hydrurée, constitue une couche superficielle de faible épaisseur (environ 10 μm).

L'hydrure se décompose au cours d'un maintien à la température ambiante dès l'arrêt de l'hydrogénation cathodique. Sa décomposition peut être suivie simultanément par diffraction X et par microscopie optique [6].

En effet l'observation métallographique de la surface hydrurée montre un relief important qui résulte de l'expansion du réseau (15 à 17 %) lors de la formation de l'hydrure. Comme l'indique la figure 1-a, la décomposition de l'hydrure dépend étroitement de l'orientation cristalline du matériau et de sa microstructure (joints de grains …).

Après déshydruration, on observe localement la présence de fissures (Fig. 1-b). Elles ont pour origine la présence sur la surface de fortes contraintes locales de cisaillement à l'aplomb des défauts structuraux qui favorisent une décomposition accélérée de l'hydrure.



(a) (b)

Fig. 1: Observations micrographiques de la décomposition de l'hydrure formé par chargement cathodique à la surface du nickel (la phase déshydrurée apparaît en clair)

3.2. Analyse par XPS de la surface du nickel

2.2.1. Rôle de l'hydrogène sur la bande de valence du nickel

L'analyse par spectroscopie des photoélectrons X de l'hydrure de nickel n'avait pas été réalisée jusqu'ici en raison de l'instabilité de cet hydrure à la température ambiante

[8]. Nous avons pu constater une rapide évolution des spectres en fonction du temps de maintien dans le spectromètre, que l'on peut associer à une forte désorption de l'hydrogène et qui limite considérablement les observations.

Le spectre du nickel non hydrogéné (Fig. 2-a), montre que le niveau de Fermi est situé dans une région d'une forte densité d'états. La bande d n'est pas entièrement remplie, comme en témoigne la présence du satellite à environ 6 eV en dessous de E_F, ce satellite est caractéristique d'une bande d incomplète en présence d'effets de corrélation.

Il a été attribué à la configuration $3d^8$ d'états finaux pour lesquels l'interaction intra-atomique coulombienne entre trous localisés sur Ni est importante [9]. Après l'introduction de l'hydrogène cathodique, on remarque bien que l'intensité du satellite est diminuée, ce qui traduit un remplissage progressif de la bande d, accompagné en même temps par un léger déplacement de E_F vers les plus fortes énergies par rapport au sommet du pic de la bande de conduction.

Les spectres obtenus après abrasion ionique s'expliquent par la forte instabilité de l'hydrure et par une désorption accélérée de l'hydrogène lorsque la surface est soumise au faisceau d'ions Argon (Ar^+).

2.2.2 Rôle de l'hydrogène sur les niveaux de cœur du nickel

Nous avons suivi le rôle de l'hydrogène sur l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p de l'état non hydrogéné et des états hydrogéné et abrasé sous argon (Ar^+). Nous présentons les spectres XPS sur la même courbe (Fig. 2-b) pour pouvoir effectuer une analyse comparative entre les différents états.

La forme générale et la position des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p que nous avons obtenus, sont identiques à ceux du nickel trouvés par des études antérieures [6, 10].

Le nickel métallique présente pour les niveaux cœur 2p un spectre bien connu et très intense par rapport aux autres états (Fig. 2, spectre I). La position du pic principal Ni2p3/2 varie peu d'un auteur à l'autre dans les travaux antérieurs [11, 12].

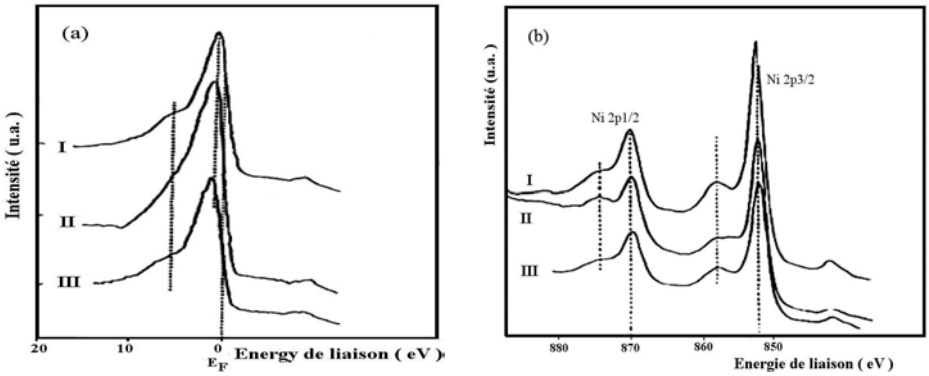
La reconstruction du pic Ni 2p3/2, indique pour l'état non hydrogéné et abrasé 20 mn sous argon (Ar^+) que la composante Ni 2p3/2 est localisée à 852.7 eV.

Après introduction de l'hydrogène cathodique dans le nickel pur, les spectres II et III des niveaux de cœur Ni 2p3/2 et Ni 2p1/2, illustrent l'influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur. Nous constatons une diminution importante de l'intensité du signal des niveaux de cœur Ni 2p.

La diminution de l'intensité des satellites traduit une contribution de l'hydrogène au remplissage de la bande 3d. Après 15 mn d'abrasion ionique, cette intensité augmente à nouveau.

La reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p relative aux états hydrogénés, puis abrasés sous argon (Ar^+), montre que la composante Ni 2p3/2 est située respectivement à 852.5 et 852.4 eV, ce qui est en accord avec les valeurs trouvés par la littérature [6].

On note, un faible déplacement chimique de 0.3 eV du niveau de cœur 2p vers les plus fortes énergies de liaison. Cela indique un faible transfert de charge du nickel vers l'hydrogène.



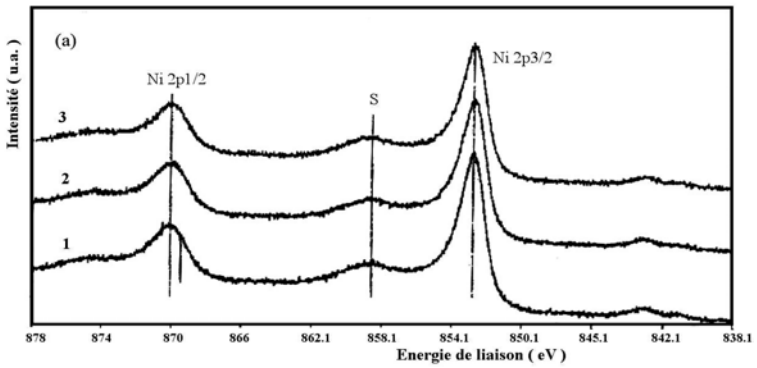
a – Bande de valence b – Ni 2p (Niveaux de cœur)

Fig. 2: Rôle de l'hydrogène cathodique sur la bande de valence du nickel et les niveaux de cœur du nickel
I (non hydrogéné+Ar^+ 20mn), II (hydrogéné+ Ar^+ 0mn), III (hydrogéné+Ar^+ 15mn)

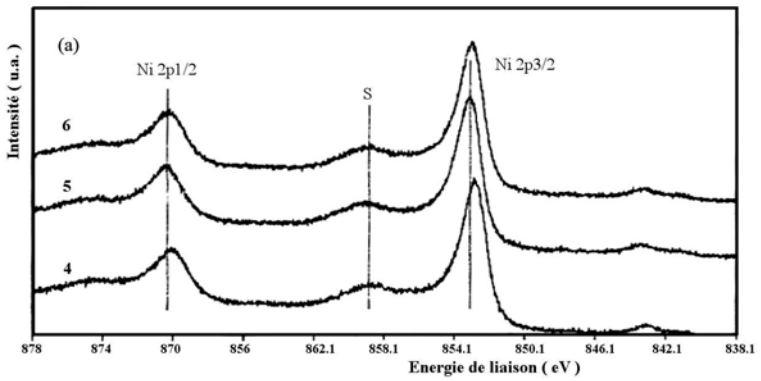
4. ROLE D'UN MAINTIEN EN TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DU NICKEL

Un des objectifs de cette étude est de caractériser l'évolution des propriétés électroniques de la surface du nickel, lorsqu'il soumis à des maintiens in situ en température. L'objectif ici n'est pas de réaliser la décomposition thermique d'un hydrure préalablement formé sur la surface, puisque dans le cas du nickel, l'hydrure est instable dès la température ambiante.

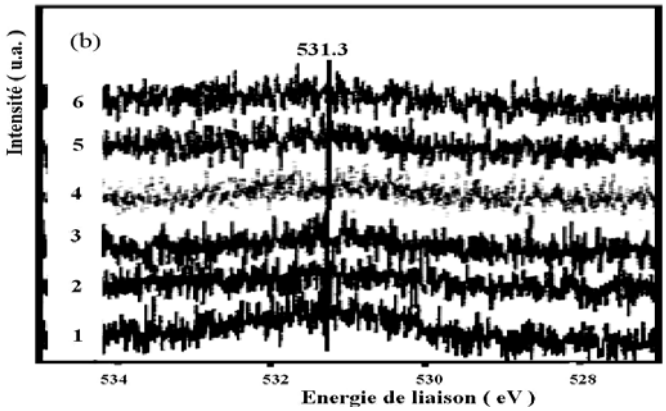
Il s'agit plutôt d'étudier le comportement d'impuretés telles que l'oxygène ou le soufre, et leur influence possible sur l'évolution des spectres XPS du nickel. Nous nous sommes donc limités à l'étude du matériau non hydrogéné. La figure suivante (Fig. 3) représente l'évolution des propriétés électroniques du nickel en fonction de la température. Les spectres de photoémission ont été obtenus après un maintien de 60 mn à des températures comprises entre 25 et 500 °C.



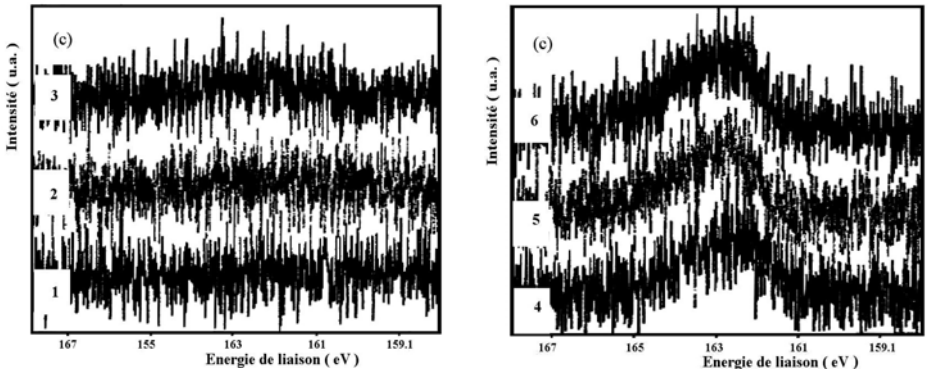
(a) Ni 2p



(a) Ni 2p



(b) O 1s



(c) S 2p (c) S 2p

Fig. 3: Evolution en fonction de la température de
maintien des propriétés électroniques de la surface du nickel

① Ni2p+Ar^+ 15mn, ② idem+maintien 100°C/60 mn, ③ idem+maintien 200°C/60 mn,
④ idem+maintien 300°C/60 mn ⑤ idem+maintien 400°C/60 mn ⑥ idem+maintien 500°C/60 mn

L'évolution des niveaux de cœur Ni 2p (Fig. 3-a), montre que le maintien en température ne modifie pas l'intensité des pics caractéristiques. La reconstruction des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p indique que la composante Ni 2p3/2 relative aux différentes températures de maintien, est localisée à 852.8 eV.

Sur le **tableau 1**, nous avons reporté les résultats de la reconstruction associés aux différents états. Le maintien en température conduit à un faible déplacement chimique (≈ 0.1 eV), par rapport à l'état de référence.

La contamination par l'oxygène est réduite au fur et à mesure que la température augmente (Fig. 3-b), l'énergie de liaison du pic O1s est située à 531.3 eV. Le soufre est une impureté présente dans le nickel et qui est susceptible de ségréger en surface.

On note à 300 °C la présence d'un pic situé dans l'intervalle 161 - 165 eV (Fig. 3-c) qui correspond aux niveaux 2p du soufre. Ce phénomène de ségrégation du soufre à la surface du nickel a été observé précédemment [13].

Tableau 1: Résultats de la reconstruction des spectres XPS
des niveaux de cœur Ni 2p, maintien en température 25 – 500 °C

Etats	E_L (eV)	
	Ni 2p 3/2	Satellite
Ni + Ar^+ 15 mn	852.7	858.5
Ni + maintien à 100°C (60 mn)	852.8	858.5
Ni + maintien à 200°C (60 mn)	852.8	858.6
Ni + maintien à 300°C (60 mn	852.7	858.6
Ni + maintien à 400°C (60 mn)	852.8	858.5
Ni + maintien à 500°C (60 mn)	852.8	858.6

Afin de mieux suivre l'évolution en fonction de la température de maintien des propriétés électroniques de la surface du nickel, nous avons tracé la variation de l'intensité du pic caractéristique Ni 2p3/2 en fonction de la température de maintien dans l'intervalle 25 – 500 °C (Fig. 4).

On constate que le rôle de la température sur la surface du nickel n'est pas significatif. Cela est bien indiqué sur la courbe I = f (T), où l'intensité du pic caractéristique Ni 2p3/2 reste relativement stationnaire dans l'intervalle de température de maintien 25 - 500 °C.

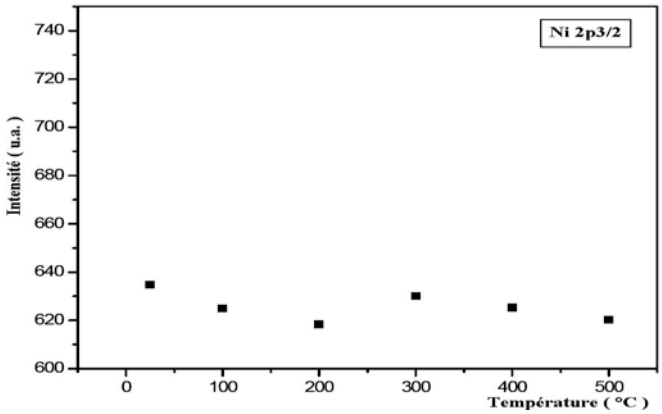


Fig. 4: Evolution en fonction de la température de l'intensité des pics XPS du nickel

5. CONCLUSION

L'introduction de l'hydrogène cathodique dans le nickel pur, conduit à la formation d'un hydrure $NiH_{0.7}$ instable. L'analyse par XPS de la surface du nickel avant hydrogénation, montre que la présence du satellite en dessous du E_F est caractéristique d'une bande d incomplète. Le nickel métallique présente pour les niveaux de cœur 2p un spectre bien intense.

La formation de l'hydrure modifie la structure électronique du nickel. La présence de l'hydrogène dans le nickel conduit au remplissage progressif de la bande d, ceci est illustré par la diminution de l'intensité du satellite situé à environ 6 eV en dessous du E_F, accompagné par un léger déplacement de E_F vers les hautes énergies.

Les spectres caractéristiques des niveaux de cœur Ni 2p3/2 et Ni 2p1/2 illustrent l'influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur, cela est indiqué par la diminution importante de l'intensité des niveaux Ni 2p. Ainsi la diminution de l'intensité du satellite traduit également la contribution de l'hydrogène au remplissage de la bande 3d, initialement incomplète.

Après un décapage ionique d'une durée de 15 mn, les propriétés électroniques de la surface sont à nouveau voisines de celles du nickel non hydrogéné. La couche hydrogénée est de faible épaisseur, et très instable du fait de la décomposition rapide de l'hydrure à la température ambiante.

La température de maintien n'a pas une grande influence sur les propriétés électroniques de la surface du nickel, où l'intensité des pics caractéristiques des niveaux de cœur reste stationnaire en fonction de la température.

REFERENCES

[1] S.S.M. Tavares, S. Miragilia, D. Fruchart and D.S. dos Santos, '*X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopic Characterization of Electrolytically Hydrogenated Nickel and Palladium*', Journal of Alloys and Compound, Vol. 347, N°1-2, pp. 105 - 109, 2002.

[2] G.K. Wertheim and D.N.E. Buchanan, '*Fe57 Mossbauer Effect in Nickel Hybride*', Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 28, N°2, pp. 225 - 230, 1967.

[3] M. Hanson and H.J. Bauer, '*Magnetic Properties of Nickel Hydride – A Comparison of Magnetic Susceptibility with Band Structure Calculations*', Journal of Alloys and Compounds, Vol. 179, N°1 - 2, pp. 339 - 349, 1992.

[4] H.J. Bauer and B. Baranowskii, Physical Status Solidi A 40, P.K 35, 1977.

[5] R. Wisniewski and A.J. Rostocki, '*Hall Effect in the Ni-H System*', Physical Review B, Vol. 4, N°12, pp. 4330 - 4332, 1971.

[6] A. Roustila, C. Séverac, J. Chêne and A. Percheron-Guégan, '*Hydrogen Effects on the Electronic and Microstructural Properties of Ce, Ni, and $CeNi_2$ Intermetallic Compound*', Surface Science, Vol. 311, N°1-2, pp. 33 - 44, 1994.

[7] A. Roustila, A. Rabehi, M. Souici, J. Chêne et C. Séverac, '*Rôle de l'Hydrogène et de la Température sur les Propriétés Microstructurales et Electroniques de la Surface du Composé NiZr*', Deuxième Workshop International sur l'Hydrogène, WIH2'2007, Ghardaïa, Algérie, 27 - 29 Octobre 2007.

[8] M. Gupta and L. Schlabach, '*Hydrogen In Intermetallic Compounds I*', Topics in Applied Physics, Vol. 63, 1988.

[9] M. Gupta, '*Review of Recent Theoretical Investigations of The Electronic Structure of Intermetallic Compounds*', Z. Für Physikalische Chemie, Vol. 163, pp. 517 - 520, 1989.

[10] A. Roustila, J. Chêne, C. Séverac, '*XPS Study of Hydrogen and Oxygen Interactions on the Surface of the NiZr Intermetallic Compound*', 16th World Hydrogen Energy Conference, - Expanding Hydrogen', 13 - 16 Juin, Lyon, France, WHEC 2006.

[11] R. Fontaine, L. Fève, J.P. Buvat, C. Schoeller and R. Caillat, '*Etude par XPS du Nickel Exposé à l'air après Traitements Electrochimiques*', Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques, Vol. 14, N°6, pp. 453 - 469, 1989.

[12] P. Marcus, J. Oudar et I. Olefjord, Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques, Vol. 4, p 63 - 72, 1979.

[13] G. Saindreanan, A. Larène, Scripta Met, p 18, 1984.