

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2007

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- * Lettre du demandeur 2007/A(Ch)/f/1-8
- * Document 1 2007/A(Ch)/f/9

LETTRE DU DEMANDEUR

H. Too Ltd.

Nous sommes une petite entreprise active dans le domaine des énergies nouvelles. Nous faisons de la recherche portant sur plusieurs formes d'énergie, y compris l'énergie éolienne, l'énergie solaire et les piles à combustible. Plusieurs articles ont récemment paru dans les médias présentant l'hydrogène comme la source d'énergie d'avenir. Bien que nous jugions cet engouement quelque peu exagéré, l'hydrogène n'en constitue pas moins une source d'énergie prometteuse. Avant de pouvoir utiliser l'hydrogène à grande échelle, il s'agira de relever plus d'un défi.

L'hydrogène peut être utilisé directement en combustion ou peut servir à générer de l'électricité dans une pile à combustible. En tant que gaz hautement inflammable, l'hydrogène est difficile à stocker sans danger. Sous haute pression, l'hydrogène peut être stocké à l'état liquide. En raison des pressions élevées qu'elle nécessite, cette méthode est toutefois mal adaptée aux marchés de produits de consommation, tel que le marché de l'automobile. Une autre solution consiste à produire l'hydrogène au fur et à mesure de son utilisation. De tels systèmes ont fait leurs preuves, mais ils sont sujets à des défaillances. En tout état de cause, de l'hydrogène doit être présent pour le démarrage du système et comme réserve d'alimentation. Avant de pouvoir utiliser cet élément à grande échelle, il faudra donc trouver un moyen de l'entreposer qui ne présente pas de risques.

L'hydrogène peut également être stocké dans des matériaux solides, certains alliages étant particulièrement prometteurs. Il est bien connu que les alliages sont des composés métalliques ou des mélanges métalliques qui comprennent au moins deux composants, l'un des deux au moins étant un métal. De nombreux alliages ont été étudiés dans ce domaine. Cependant, aucun d'entre eux ne présente des propriétés de stockage suffisantes pour leur application. Les matériaux connus pour le stockage de l'hydrogène peuvent présenter les problèmes suivants.

Les alliages selon l'état de la technique sont difficiles à activer. Des températures élevées sont normalement nécessaires pour initier l'absorption. En outre, les vitesses d'absorption-désorption sont habituellement basses. Les vitesses d'absorption-désorption correspondent à la vitesse à laquelle l'alliage assimile l'hydrogène (absorption) et à la vitesse à laquelle l'alliage libère l'hydrogène (désorption). Un autre problème réside dans le fait que ces alliages ont une capacité de stockage relativement faible. Les alliages absorbent normalement entre 1 et 2% en poids d'hydrogène. Pour stocker d'importantes quantités d'hydrogène, des masses considérables d'alliages sont nécessaires. Un autre problème fréquent est le phénomène d'hystérésis, à savoir l'écart entre la courbe d'absorption et la courbe de désorption : l'hydrogène retenu dans ces matériaux lors de l'étape d'absorption n'est pas libéré intégralement lors de la désorption.

Un problème supplémentaire vient du fait que la courbe d'absorption présente souvent une pente très raide. La courbe d'absorption montre à quel point la quantité d'hydrogène absorbé par unité d'alliage dépend de la pression d'hydrogène ; une courbe d'absorption raide signifie qu'il faut considérablement augmenter la pression d'hydrogène pour que l'alliage absorbe davantage d'hydrogène. L'idéal est d'avoir une courbe se rapprochant le plus possible de l'horizontale le plus longtemps possible. Dans une telle situation, il n'est pas nécessaire d'augmenter considérablement la pression pour absorber davantage d'hydrogène. On appelle couramment "plateau" la partie de la courbe se rapprochant le plus de l'horizontale.

Idéalement, le matériau d'absorption d'hydrogène sera donc un matériau facile à activer, ayant une grande capacité d'absorption de l'hydrogène, une courbe d'absorption-désorption d'hydrogène caractérisée par un plateau étendu se rapprochant le plus possible de l'horizontale, une hystérésis petite, et une vitesse élevée d'absorption-désorption de l'hydrogène. La plus importante de ces propriétés est la grande capacité de stockage de l'hydrogène.

Nos recherches approfondies ont porté sur les matériaux solides pouvant absorber de l'hydrogène. Nous croyons avoir mis au point un matériau qui résout la plupart des problèmes connus se rapportant au stockage de l'hydrogène.

Nous avons concentré nos recherches sur certains alliages de type AB_2 et de formule $Ti_aZr_{(1-a)}M_2$ (le terme A de l'alliage de type AB_2 correspond ici à Ti et Zr). Ces alliages sont souvent décrits dans l'état de la technique (cf. document D1 ci-joint). On verra plus loin que le métal M (le terme B de l'alliage de type AB_2 de la formule ci-dessus) est au moins un élément choisi parmi Mn, Cr, V, Fe, Co et Mo. Les alliages décrits dans D1 présentent également les problèmes évoqués ci-dessus. (Au fait, j'oubliais de signaler que la valeur de l'indice " a " de la formule ci-dessus peut être comprise entre 0 et 1 ; si la valeur de " a " est zéro, l'alliage ne contient pas de Ti ; si la valeur de " a " est 1, l'alliage ne contient pas de Zr; si la valeur de " a " est entre zéro et 1, l'alliage contient à la fois Ti et Zr).

Nous avons découvert qu'en intégrant à l'alliage certains éléments non-métalliques en petites quantités, on pouvait résoudre la plupart des problèmes des alliages de stockage de l'hydrogène. Les problèmes d'hystérésis, notamment, sont pratiquement éliminés. Nous avons testé de manière approfondie tous les éléments non-métalliques afin de trouver ceux qui conviennent. Ces tests démontrent que seuls les éléments non-métalliques mentionnés dans nos exemples améliorent la performance de l'alliage. L'ajout de tout autre élément non-métallique aux alliages doit être évité, car il diminue la performance des alliages. Les éléments non-métalliques mentionnés dans nos exemples doivent cependant être présents à une concentration totale d'au moins 0,01 (pourcentage atomique) pour qu'un effet mesurable soit atteint. Cela signifie que l'effet des impuretés habituellement présentes en trace dans les métaux servant à produire les alliages ou dans les alliages de l'état de la technique est négligeable.

La "concentration totale" de ces éléments non-métalliques est la somme des concentrations individuelles de ces éléments. Si on utilise, en rapport atomique, 1% de soufre et 1% de sélénium, la concentration totale de ces éléments non-métalliques est de 2% (pourcentage atomique).

En ajoutant ces éléments non-métalliques jusqu'à une certaine concentration, on augmente l'horizontalité et l'étendue du plateau.

L'adjonction d'élément(s) non-métallique(s) peut se faire de différentes façons. L'alliage peut être produit par fusion des éléments métalliques et non-métalliques. On préférera ajouter chaque élément non-métallique sous forme de composé contenant uniquement l'élément non-métallique et un des métaux présents dans l'alliage. Par exemple, le soufre peut être ajouté sous forme de sulfure de titane. La concentration totale (pourcentage atomique) des éléments non-métalliques susmentionnés ne doit pas dépasser 5% ; sinon, les éléments non-métalliques (ou leurs composés chimiques formés par réaction avec un métal) ne se dissolvent pas complètement dans l'alliage et celui-ci devient inutilisable. L'adjonction d'une si faible quantité d'élément(s) non-métallique(s) n'influence pas le caractère métallique du produit qui est toujours un alliage. Aux fins de notre invention, ces éléments non-métalliques sont présents, de préférence, à une concentration qui ne dépassera pas 2% (pourcentage atomique). Ceci revient à dire que 2% des atomes formant l'alliage sont des atomes non-métalliques. Au delà de cette concentration, la capacité effective de transfert d'hydrogène diminue. Les alliages deviennent également plus cassants à des concentrations d'éléments non-métalliques plus élevées. Ceci est vraisemblablement dû à de légères distorsions du réseau cristallin. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ces éléments non-métalliques sont présents à des concentrations totales (pourcentage atomique) de 0,5 à 1%. Lors de la fabrication de l'alliage, il est indispensable que la fusion des composants de l'alliage se fasse dans un four sous atmosphère protectrice. Les composants peuvent, par exemple, être fondus dans un four à arc sous atmosphère d'argon.

Nous croyons que les effets positifs observés ne se limitent pas aux alliages AB₂ décrits ci-dessus. Au contraire, les expériences réalisées récemment dans nos laboratoires indiquent que le même effet (c'est-à-dire une grande capacité effective de transfert de l'hydrogène) peut être obtenu pour tous les alliages de type AB₂ ayant Ti et/ou Zr comme composant A. Il est important que vous obteniez la protection la plus large possible pour notre invention.

Un problème spécifique des alliages de type AB_2 ayant Ti et/ou Zr comme composant A et comprenant le ou les élément(s) non-métallique(s) susmentionnés découle d'un phénomène d'expansion et de rétrécissement du réseau cristallin de l'entité de stockage de l'hydrogène lors de l'absorption-désorption de l'hydrogène. (Nous avons été surpris de constater que les alliages de type AB_2 ayant Ti et/ou Zr comme composant A ne présentent pas ce problème lorsqu'ils ne contiennent pas le ou les élément(s) non-métallique(s) qui sont présents dans nos alliages). De telles variations de volume sont de l'ordre de 10 à 25%. Après plusieurs cycles d'absorption-désorption, on voit apparaître de fines fissures dans l'alliage. Trop de changements dans la structure de ces alliages se produisent lors de leur utilisation pour qu'ils puissent être utilisés en tant que tels.

Nous avons poursuivi nos expériences afin de résoudre ce problème supplémentaire. Nous avons découvert que les fissures dans l'alliage sont réduites si l'on utilise, comme entité de stockage de l'hydrogène, une très fine poudre, c'est-à-dire une poudre ayant un diamètre particulaire moyen inférieur à 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). En fait, il semblerait que plus les particules sont petites, moins il y a de fissures dans l'alliage. Nous avons trouvé que les particules d'un diamètre moyen inférieur à 50 nm présentaient une bonne stabilité. Les particules d'un diamètre moyen inférieur à 20 nm sont particulièrement satisfaisantes. En raison de leur rapport surface/masse élevé, ces particules absorbent particulièrement bien l'hydrogène. Nous avons aussi testé des alliages ne contenant pas d'élément non-métallique. Nous avons été surpris de voir que pour ces alliages, aucune amélioration des propriétés d'absorption de l'hydrogène n'est constatée lorsqu'ils sont mis sous forme de très fine poudre.

N'importe quelle méthode pour produire de très petites particules peut être utilisée, à condition qu'elle ait une bonne reproductibilité. La vaporisation-déposition constitue une méthode excellente pour la fabrication de ces particules. Dans cette technique, le matériau de stockage de l'hydrogène est vaporisé et les particules de la phase gazeuse se déposent sur une surface d'où elles pourront être récoltées.

Pour obtenir le matériau de stockage de l'hydrogène selon notre invention, il faut d'abord fabriquer l'alliage avec l'élément non-métallique. L'alliage servira ensuite à produire les petites particules.

Exemples :

Exemple 1 :

On prépare un alliage de type AB_2 ayant Ti et/ou Zr comme composant A et Mn, Cr et V comme composant B. Pour incorporer le soufre à l'alliage, on ajoute une partie du titane sous forme de sulfure de titane (TiS_2). La quantité de sulfure de titane est choisie de façon à ce que l'alliage contienne 0,5% de soufre en pourcentage atomique. On fait fondre tous les ingrédients dans un four à arc sous atmosphère d'argon.

Cet alliage contenant du soufre est transformé en très fines particules par vaporisation-déposition. L'examen par microscopie électronique à transmission (MET) montre que la plupart des particules ont un diamètre compris entre 5 et 10 nm. Le diamètre moyen des particules est de 8 nm.

On utilise ces très fines particules dans des expériences d'absorption d'hydrogène. Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau 1.

Exemples 2 à 5 :

Ces exemples portent sur le même alliage que celui de l'exemple 1. La seule différence concerne les éléments non-métalliques utilisés. Dans ces exemples, on utilise l'azote, le sélénium, le carbone et le bore, toujours à une concentration (pourcentage atomique) de 0,5%, comme dans l'exemple 1. Les résultats figurent également dans le tableau 1.

Exemple comparatif :

L'exemple comparatif porte sur le même alliage, mais sans que soit ajouté un élément non-métallique.

Tableau 1 : ajout de 0,5% (pourcentage atomique) d'un élément non-métallique à un alliage contenant Ti, Zr, Mn, Cr et V

	<i>Élément ajouté</i>	Absorption d'hydrogène (pourcentage en poids)	Amélioration
<i>Exemple 1</i>	Soufre	1,81%	13,1%
<i>Exemple 2</i>	Azote	1,77%	10,6%
<i>Exemple 3</i>	Sélénium	1,79%	11,9%
<i>Exemple 4</i>	Carbone	1,76%	10,0%
<i>Exemple 5</i>	Bore	1,73%	8,1%
<i>Exemple comparatif 1</i>	aucun	1,60%	aucune

Exemple 6 :

Dans cet exemple on varie la concentration de soufre dans l'alliage. L'alliage utilisé est le même que celui de l'exemple 1. On utilise les concentrations de soufre suivantes : 0,1; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 et 5,0% (pourcentage atomique). Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau 2.

Tableau 2 : effet de quantités variables de soufre sur l'absorption d'hydrogène par des alliages contenant Ti, Zr, Mn, Cr et V.

Soufre en % atomique	0,1%	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
Amélioration	12,2%	13,1%	13,6%	13,5%	11,0%

Exemple 7 :

Dans cet exemple on étudie l'effet du diamètre des particules. On fabrique le matériau de stockage de l'hydrogène selon l'exemple 1, avec des particules de diamètres moyens différents. Ceci est réalisé en variant les conditions dans l'appareil de vaporisation-déposition. Ces variations des conditions dans l'appareil sont connues de l'homme du métier. On mesure le diamètre des particules par microscopie électronique à transmission (MET). Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau 3.

Tableau 3 : effet du diamètre des particules d'alliage contenant Ti, Zr, Mn, Cr et V et 0,5% de soufre (pourcentage atomique) sur l'absorption d'hydrogène.

Diamètre des particules	1 nm	8 nm	20 nm	50 nm	100 nm
Amélioration	13,3%	13,1 %	13,0%	12,1%	9,7%

DOCUMENT D1

La présente invention porte sur un alliage destiné au stockage de l'hydrogène. Cet alliage peut absorber et désorber l'hydrogène de façon réversible et peut donc servir de
5 matériau effectif permettant d'utiliser l'hydrogène comme source d'énergie.

Nous avons constaté que certains alliages AB_2 étaient d'excellents matériaux de stockage de l'hydrogène. Ces alliages peuvent être représentés par la formule $Ti_aZr_{(1-a)}M_2$, où M est au moins un des éléments choisis parmi Mn, Cr, V, Fe, Co et Mo et
10 où $0 \leq a \leq 1$.

Les alliages peuvent être produits simplement par fusion de leurs composants, par exemple dans un four sous atmosphère protectrice.