

DEPARTEMENT MECANIQUE APPLIQUEE
24 chemin de l'épithaphe - 25000 Besançon
<https://www.femto-st.fr/>

Offre de Thèse de Doctorat

Stockage solide de l'hydrogène par hydruration réversible. Exploration du lien microstructure – propriété de stockage – vieillissement des hydrures

Sous réserve de l'obtention du financement

CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET PROBLÉMATIQUE

La pertinence de l'hydrogène comme vecteur énergétique, son rôle dans la transition écologique, ne sont plus à démontrer. Des solutions de stockage sûres et frugales énergétiquement sont la condition *sine qua non* de son caractère vert. Le stockage solide de l'H₂ par hydruration réversible d'alliages intermétalliques est une technologie prometteuse car sécurisé, sans infrastructures lourdes, disposant d'un rendement énergétique élevé (fonctionnement à basse pression, de 1 à 10 bars ; peu de compression, moins de perte) et à des températures proches de l'ambiante (entre 10 et 80°C).

Cependant, des verrous scientifiques et technologiques freinent son déploiement à l'échelle industrielle. D'une part, le poids du medium de stockage, souvent sous forme de poudre métallique, cantonne le stockage solide aux applications stationnaires ou de mobilité lourde. D'autre part, la poudre de stockage vieillit au cours des cycles d'hydruration : la granulométrie s'affine alors que le lit de poudre se tasse progressivement. Un des enjeux est de comprendre et maîtriser les phénomènes qui sous-tendent ce vieillissement à l'échelle de la microstructure intra particulaire afin d'être capable de les modéliser à l'échelle macroscopique du lit de poudre puis proposer des outils de dimensionnement de réservoirs.

DESCRIPTION DU PROJET CYCLAHMID (CYCLage des Alliages Hydrurés : Microstructure et Décrépitation)

Ce sujet de thèse est proposé dans le cadre d'un projet de la Graduate School EUR EIPHI, avec le soutien de la région Bourgogne-Franche Comté. Le projet **CYCLAHMID** explore la problématique du lien microstructure – stockage – décrépitation par l'étude comparée de deux intermétalliques et d'un HEA (High Entropy Alloy). Vous profiterez dans ce projet de l'alliance de l'expertise en caractérisation mécanique multi-échelle et travail sous hydrogène du **DMA/FEMTO ST** et celle en caractérisation structurale et microstructurale des matériaux à haute réactivité de **PMDM/ICB**.

Pour comprendre les causes et les synergies chimiques et mécaniques pilotant le vieillissement en cyclage, les phénomènes qui mènent à la décrépitation physique des particules devront être identifiés. Les tailles de cristallites, l'organisation des phases secondaires, les champs de contraintes élastiques résiduels ou de déformation plastique sont à considérer. Parallèlement, ces aspects n'ont pas encore été abordés sur les HEAs récemment identifiés comme prometteurs pour le stockage d'hydrogène. Les capacités théoriques annoncées par l'IA doivent être confrontées à la réalité pour les compositions retenues.

Ce projet est à l'interface des disciplines portées par la GS EIPHI et ses masters SMART MECHANICS, CDM (Master on Control and Durability of Material) et T2MC (Master in Transition Metals in Molecular Chemistry).

Keywords : Stockage de l'hydrogène, mécanique des matériaux, analyses microstructurales, hydrures métalliques

Supervision:

- **Anne Maynadier**, Associate Professor, UMLP/FEMTO ST- dép Mécanique Appliquée, anne.maynadier@univ-fcomte.fr
- **Ioana Popa**, Associate Professor, HDR, Université de Bourgogne/ICB-PMDM, ioana.popa@u-bourgogne.fr
- **David Chapelle**, Professor, UMLP/FEMTO ST - dép Mécanique Appliquée, david.chapelle@univ-fcomte.fr

Afin d'agréger de nombreuses compétences : le/la candidat.e recruté.e interagira également au gré de ses travaux avec **Yves Gaillard** (FEMTO ST- dep Mécanique Appliquée : nano-indentation) ; **Sophie Le Gallet** (ICB-PMDM : élaboration d'alliages à haute entropie) .

Financement et contrat :

Financement de la région Bourgogne Franche Comte et de l'EUR EIPHI, contrat hébergé par l'Université Marie et Louis Pasteur (UMLP). Temps plein pour 3 ans. Salaire de ≈1850 € net par mois avant imposition. Possibilité de complément par missions d'enseignement.

Lieu de travail :

Principalement sur le site de Besançon au sein de l'institut FEMTO ST, Département mécanique appliquée, équipe Mat'éco. Le/la doctorant.e sera inscrite à l'école doctorale SPIM (Science pour l'Ingénieur et Microtechniques) <https://spim.ubfc.fr/en/>

Date de début : Septembre ou Octobre 2025

DESCRIPTION DU TRAVAIL DE THÈSE

On propose ici d'appliquer une même approche multiéchelle à deux intermétalliques connus ($\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ et $\text{TiMn}_{1.5}$) mais également de l'étendre aux Alliages à Haute Entropie HEA. Ces alliages font l'objet de nombreux articles car leur composition "modulable" permet la formulation d'alliage "à façon" en maximisant les performances de stockage à l'échelle du laboratoire. À notre connaissance, la littérature ne traite pas de leur vieillissement et de la décrépidité.

Dans cette thèse, vous serez en charge de la préparation des échantillons, de leur traitements thermiques ou mécaniques et des campagnes de cyclage sous di-hydrogène. L'évolution des matériaux lors des cycles successifs d'hydruration/déshydruration sera suivie par analyse structurale et microstructurale. La diffraction des rayons X sera employée pour l'analyse structurale des matériaux avant et après hydruration (évolution de la taille des cristallites et du taux de défauts par analyse Rietveld), mais également pour évaluer le niveau de contraintes résiduelles induites lors des cycles d'absorption/désorption de l'hydrogène. Les caractérisations MEB-EBSD et MET permettront de suivre les changements de morphologie des particules de poudre, la variation de taille des cristallites, mais également d'évaluer le taux et la localisation des défauts. Des campagnes de nano-indentation permettront d'identifier, au cœur des particules, des champs mécaniques à faible échelle.

Les analyses de laboratoire pourront être complétées par des études in-situ aux grands instruments des phénomènes se produisant pendant l'hydruration. Cette étude, qui fera l'objet d'une demande de temps de ligne de diffraction aux neutrons selon les résultats de fin de thèse, apportera des informations cruciales sur les cinétiques de réaction et sur les mécanismes impliqués.

LABORATOIRE ET ÉQUIPE D'ACCEUIL

FEMTO-ST Institute (<https://www.femto-st.fr/en/>):

L'Institut FEMTO-ST « Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Technologies » est un établissement public de recherche. C'est le plus grand laboratoire de recherche publique de la région Bourgogne-Franche-Comté, située dans l'est de la France. Il comprend 7 départements scientifiques et environ 750 personnes.

Département Mécanique Appliquée, équipe Mat'éco

La thèse sera hébergée au sein du Département Mécanique Appliquée (~110 personnes dont ~50 enseignant-chercheurs, chercheurs et techniciens). L'équipe Mat'éco se structure autour de deux domaines d'application : **les matériaux composites biosourcés et le stockage de l'hydrogène**. Elle regroupe une dizaine de doctorants et masters autour de techniques expérimentales multi-échelles et multimodales, de simulations numériques par éléments finis ou éléments discrets avec pour but de prendre en compte des couplages thermomécaniques mais aussi chimiques, hydriques ou gazeux.

ÉTABLISSEMENT D'ACCEUIL : UMLP

L'Université Marie et Louis Pasteur (UMLP) est une université française ayant le statut d'établissement public expérimental (EPE). Depuis le 1er janvier 2025, elle succède à l'Université de Franche-Comté (<https://www.univ-fcomte.fr/>) et à l'Université Bourgogne-Franche-Comté (<https://www.ubfc.fr/en/>), regroupant leurs activités académiques et de recherche au sein d'une structure unifiée.

PROFIL RECHERCHÉ

Nous recherchons un(e) étudiant(e) en Master 2 ou en dernière année d'école d'ingénieur, ou déjà diplômé.

Vous avez étudié la mécanique des matériaux et/ou la science des matériaux métalliques et vous vous intéressez aux relations entre la microstructure des alliages (composition, structure fine...) et leurs propriétés fonctionnelles, telles que la résistance mécanique, la durabilité ou les performances de stockage de l'hydrogène.

Des compétences en mécanique des matériaux métalliques, incluant les procédés d'élaboration, la caractérisation ou la modélisation mécanique et microstructurale, sont attendues. Un intérêt pour l'expérimentation, la caractérisation des matériaux et le développement de nouvelles techniques expérimentales serait un atout.

Des connaissances en matériaux à changements de phase solide ou un intérêt pour la filière hydrogène comme vecteur énergétique seraient appréciés, sans être indispensables.

Nous recherchons un(e) candidat(e) rigoureux(se), méthodique et impliqué(e). La maîtrise de l'anglais, à l'écrit comme à l'oral, est essentielle pour la communication scientifique (articles, conférences internationales).

PROCÉDURE DE CANDIDATURE

Vous pouvez envoyer vos candidatures en Français ou en Anglais à anne.maynadier@univ-fcomte.fr, loana.popa@u-bourgogne.fr, david.chapelle@univ-fcomte.fr. Vous transmettez **un CV, une lettre de motivation et les copies de vos derniers diplômes ainsi que les derniers relevés de notes**. Des lettres de recommandations sont les bienvenues mais ne sont pas obligatoires.

POUR APPROFONDIR LE SUJET :

Bebon, L.; Maynadier, A.; Gaillard, Y.; Chapelle, D. Multiscale Elastic Modulus Characterization of $\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.05}$, an Iron–Titanium–Manganese Alloy Dedicated to Hydrogen Storage. *Materials*, vol.17 issue 24, art. num. 6100, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17246100>

Simon Arnal, Anne Maynadier, Laetitia Laversenne, David Chapelle, "Underlying causes of the improved storage properties of $\text{TiMn}_{1.5}$ by annealing treatment". *ACS Applied Energy Materials*, vol.8, issue 2, pp.998-1005, 2025 <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02527>

Offer for a PhD thesis

Solid hydrogen storage by reversible hydriding.

Exploration of the link between microstructure - storage properties - ageing of hydrides

SCIENTIFIC CONTEXT

The relevance of hydrogen as an energy carrier and its role in the ecological transition are well established. Safe, energy-efficient storage solutions are the sine qua non of its green credentials. A long-term storage solution will need to be able to reinvest green hydrogen from electrolysis during peaks in consumption, thanks to the overproduction of electricity from renewable sources (wind, hydro, solar, etc.) during periods of under-consumption. The solid storage of H₂ by reversible hydriding of intermetallic alloys, usually in powder form, is a promising technology because it is safe, requires no heavy infrastructure and offers excellent energy efficiency, since it is produced at low pressure (from 1 to 10 bars: little compression, fewer leaks) and at near-ambient temperatures (between 10 and 80°C).

However, a number of scientific and technological obstacles stand in the way of industrial-scale deployment. Firstly, the weight of the storage medium, often in the form of metal powder, limits solid storage to stationary or heavy mobility applications. Secondly, the storage powder ages during hydriding cycles: the particle size becomes finer as the powder bed gradually settles. The challenge is to understand and control the phenomena underlying this ageing at the scale of the intra-particulate microstructure, so as to be able to model them at the macroscopic scale of the powder bed and propose reservoir sizing tools.

DESCRIPTION OF CYCLAHMID PROJECT (CYCLage des Alliages Hydrurés : Microstructure et Décrépitation)

This thesis is part of a Graduate School EUR EIPHI project, with support from the Bourgogne-Franche Comté region. The CYCLAHMID project explores the problem of the microstructure - storage - decay link through the comparative study of two intermetallics and an HEA. In this project, you will benefit from the combination of DMA/FEMTO ST's expertise in multi-scale mechanical characterisation and working under hydrogen and PMDM/ICB's expertise in structural and microstructural characterisation of high-reactivity materials.

To understand the causes and the chemical and mechanical synergies driving reaction kinetics, transformation pressures and ageing in cycling, the phenomena driving the physical decay of particles will need to be identified. Crystallite sizes, the organisation of secondary phases, the existence of residual elastic stress fields or plastic damage need to be considered. At the same time, these aspects have not yet been addressed for the HEAs (High Entropy Alloys) or MPEAs (Multi Principal Element Alloys) recently identified as promising for hydrogen storage. The theoretical capacities predicted by AI and Machine Learning need to be compared with reality for the best compositions selected by synthesizing them in the laboratory and then scaling them up to reservoir size.

This project is at the interface of the disciplines covered by the GS EIPHI and its SMART MECHANICS, CDM (Master on Control and Durability of Material) and T2MC (Master in Transition Metals in Molecular Chemistry) masters programs.

Keywords : Hydrogen storage, mechanics of materials, microstructural analysis, metal hydrides

Supervision:

- **Anne Maynadier**, Associate Professor, UMLP/ FEMTO ST- dép Mécanique Appliquée, anne.maynadier@univ-fcomte.fr
- **Ioana Popa**, Associate Professor, HDR, Université de Bourgogne/ICB-PMDM, ioana.popa@u-bourgogne.fr
- **David Chapelle**, Professor, UMLP/FEMTO ST - dép Mécanique Appliquée, david.chapelle@univ-fcomte.fr

In order to bring together a wide range of skills, the candidate recruited will also interact with Yves Gaillard (FEMTO ST- dep Mécanique Appliquée: nano-indentation); Sophie Le Gallet (ICB-PMDM: development of high-entropy alloys).

Funding and contract:

Funding from the Bourgogne Franche Comte region and EUR EIPHI, contract hosted by the Université Marie et Louis Pasteur (UMLP). Full-time for 3 years. Salary of ≈1850 € net per month before tax. Possibility of additional teaching assignments.

Work location:

Mainly on the Besançon site within the FEMTO ST Institute, Applied Mechanics Department, Mat'éco team.

The PhD student will be enrolled in the SPIM graduate school (<https://spim.ubfc.fr/en/>).

Starting date: September or October 2025

DESCRIPTION OF THE PHD POSITION

We propose here to apply the same multi-scale approach to two well-known intermetallic compounds (Fe₁Ti_{0.9}Mn_{0.1} and TiMn_{1.5}) but also to extend it to High Entropy Alloys (HEA). These alloys are the subject of numerous articles because their 'modular' composition means that alloys can be formulated 'to order', maximizing storage performance on a laboratory scale. To our knowledge, the literature does not cover their ageing and decay.

In this thesis, you will be responsible for the preparation of samples, their thermal or mechanical treatments and the di-hydrogen cycling campaigns. The evolution of the materials during successive hydriding/dehydriding cycles will be monitored by structural and microstructural analysis. X-ray diffraction will be used for structural analysis of the materials before and after hydriding (evolution of crystallite size and defect rate by Rietveld analysis), but also to assess the level of residual stresses induced during hydrogen absorption/desorption cycles. SEM-EBSD and TEM characterizations will be used to monitor changes in the morphology of powder particles as a result of decrepitation and crystallite size phenomena, as well as the rate and location of defects (dislocations). Nano-indentation campaigns will identify small-scale mechanical fields at the heart of the particles.

The laboratory analyses can be supplemented by in-situ studies using large instruments of the phenomena that occur during hydriding. This study, which will be the subject of a request for synchrotron or neutron beam time depending on the results at the end of the thesis, will provide crucial information on the reaction kinetics and the mechanisms involved.

HOST LABORATORY AND RESEARCH TEAM

FEMTO-ST Institute (<https://www.femto-st.fr/en>):

The FEMTO-ST Institute “Franche-Comté Electronics Mechanics Thermal Science and Optics – Sciences and Technologies” is a joint research institution. It is the largest public research laboratory in the Bourgogne-Franche-Comté region, located in eastern France, next to Switzerland and Germany. It comprises 7 scientific departments with approximately 750 staff members (PhD students, postdoctoral fellows, technicians, engineers, administrative staff, researchers and professors).

Département de Mécanique Appliquée, équipe Mat'éco

The thesis will be housed in the Applied Mechanics Department (~110 people including ~50 teacher-researchers, researchers and technicians). The Mat'éco team is structured around two areas of application: bio-based composite materials and hydrogen storage. It has around ten PhD and Masters students working on multiscale and multimodal experimental techniques and numerical simulations using finite elements or discrete elements, with the aim of considering thermo-mechanical couplings as well as chemical, hydrous or gaseous couplings.

HOST INSTITUTION: UMLP UNIVERSITY

The University Marie et Louis Pasteur (UMLP) is a French university with the status of an experimental public institution (EPE), established on December 1, 2024. As of January 1, 2025, it succeeds the University of Franche-Comté (<https://www.univ-fcomte.fr/>) and the University Bourgogne-Franche-Comté (<https://www.ubfc.fr/en/>), consolidating their academic and research activities under a unified structure.

PROFILE REQUIREMENTS

- Master student in Mechanical Engineering or Materials Sciences, final year of engineering school or already graduated.
- Knowledge in mechanics of metallic materials, including production processes, characterization and mechanical and microstructural modelling, are expected. An interest in experimentation, materials characterization and the development of new experimental techniques would be an advantage. Knowledge of solid phase change materials or in hydrogen as an energy carrier frame would be appreciated, but is not essential.
- Most of all, we are looking for candidates who are rigorous, methodical and committed.
- Fluency in written and spoken English is essential for scientific communication (articles, international conferences).

APPLICATION PROCEDURE

Applications can be sent in English or French to anne.maynadier@univ-fcomte.fr, loana.popa@u-bourgogne.fr and david.chapelle@univ-fcomte.fr. You should send a CV, a covering letter and copies of your most recent diplomas and transcripts. Letters of recommendation are welcome but not compulsory.

SOME PUBLICATIONS ON THE SUBJECT :

Bebon, L.; Maynadier, A.; Gaillard, Y.; Chapelle, D. Multiscale Elastic Modulus Characterization of $\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.05}$, an Iron–Titanium–Manganese Alloy Dedicated to Hydrogen Storage. *Materials*, vol.17 issue 24, art. num. 6100, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17246100>

Simon Arnal, Anne Maynadier, Laetitia Laversenne, David Chapelle, “Underlying causes of the improved storage properties of $\text{TiMn}_{1.5}$ by annealing treatment”. *ACS Applied Energy Materials*, vol.8, issue 2, pp.998-1005, 2025 <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02527>