



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke substitués

Jean-Claude Crivello

► **To cite this version:**

Jean-Claude Crivello. Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke substitués. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00010686

HAL Id: tel-00010686

<https://theses.hal.science/tel-00010686>

Submitted on 19 Oct 2005

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

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

N° d'ordre: 7915

THÈSE

Présentée devant l'université de Paris-Sud - Orsay

pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
Mention CHIMIE - MÉTALLURGIE ET MATÉRIAUX

par

Jean-Claude CRIVELLO

Équipe d'accueil : E.A.3547 - T.P.C.H.O.

École doctorale : Physico-Chimie du Sud de Paris (ED428)

Titre de la thèse :

***Contribution à l'étude des propriétés
thermodynamiques et électroniques d'hydrures de
composés de Haucke substitués***

soutenue le 29 juin 2005 devant la commission d'examen

Louissette	PRIESTER	Présidente
Annick	PERCHERON-GUÉGAN	Rapporteurs
Philipp	AEBI	
Klaus	YVON	Examineurs
Michèle	GUPTA	

« Je crois que l'eau sera employée un jour
comme combustible, que l'hydrogène et
l'oxygène qui la composent, utilisés ensemble
ou séparément, fourniront une source in-
épuisable de chaleur et de lumière » ,
Jules Vernes, *L'île mystérieuse* (1874).

« Avant vingt ans, la moitié de la Terre aura
visité la Lune » ,
Jules Vernes, *De la Terre à la Lune* (1865).

ちった ひとひら の はなびらが
また えだ に かえって いく。
おや! ちょお だ!

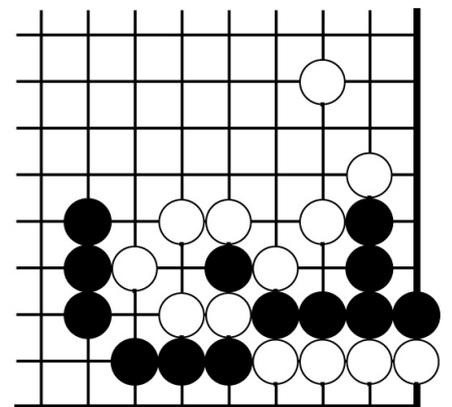
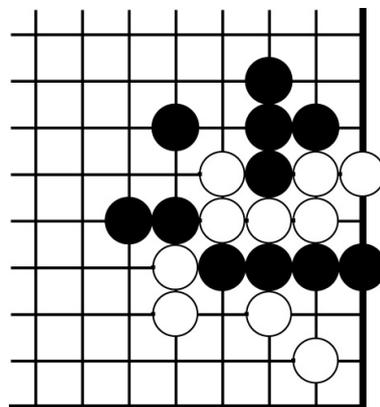
Une fleur tombée

Remonte à sa branche

Non, c'est un papillon!

Moritake (1472-1549)

« Frequently, who wins the fight is just a question of who has the more liberties » ,
James Davies, *Tesuji : Elementary Go Series*, Vol. 3, edited by Kiseido Publishing Company



Noir joue

Remerciements

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de « Thermodynamique et Physico-Chimie d'Hydrures et Oxydes », équipe d'accueil 3547 de l'Université Paris XI à Orsay.

Je tiens tout d'abord à remercier les enseignants et/ou chercheurs qui ont accepté de juger mon travail :

Louissette Priester, Professeur à l'Université Paris XI, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse ;

Annick Percheron-Guégan, Directrice de Recherche (CNRS) et Philipp Aebi, Professeur à l'Université de Neuchâtel (Suisse), pour avoir examiné ce travail et accepter la lourde tâche de rapporteur de thèse. Je leur adresse également mes remerciements pour leurs remarques pertinentes et l'appréciation de cette étude ;

À ces remerciements, j'associe Klaus Yvon, professeur à l'Université et Directeur du laboratoire de cristallographie de Genève (Suisse) pour l'intérêt qu'il a manifesté vis-à-vis de mes travaux en acceptant de participer à mon jury et pour son regard complémentaire.

J'exprime ma plus sincère gratitude à mes co-encadrants de thèse avec qui j'ai entretenu des rapports humains bien au-delà d'un simple échange de travail :

Michèle Gupta qui m'a dirigé durant ces années sur de nombreux points (recherche, enseignement, administratif...). Je tiens tout particulièrement à la remercier pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses qualités pédagogiques, pour m'avoir soutenu dans bien des moments et pour m'avoir donné les moyens d'atteindre les objectifs que je m'étais fixés ;

Pierre Dantzer pour sa générosité cachée mais surtout pour sa patience dont il a fait preuve à mon égard lors de mon « éducation » tant scientifique qu'humaine. Ses précieux conseils et réflexions m'ont été indispensables pour mener à bien mon travail et la rédaction de la thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier chaleureusement les différents chercheurs de notre petite équipe : M.-K. Loudjani pour les nombreuses discussions et les éclaircissements en métallurgie ; les thésards et post-doctorants pour leur sympathie et leur aide à bien des niveaux : Nathalie (*Elle était mon guide...*), Sylvain et Jocelyn-kun.

Je suis également reconnaissant à la participation de chercheurs extérieurs au laboratoire tel que J.-M. Joubert pour l'aide dans l'interprétation des spectres de diffraction, V. Paul-Boncour pour avoir porté un intérêt à l'ensemble de mes études et aux différents échanges obtenus lors de diverses conférences, en particulier avec H. Uchida. Qu'ils en soient tous remerciés.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'efficacité des moyens informatiques de l'IDRIS pour les calculs de structures électroniques et grâce aux échantillons de Japan Steel Works pour les mesures expérimentales.

Mes pensées vont à P. Dubot pour m'avoir donné envie de poursuivre dans la Recherche lors d'un stage de maîtrise, à l'équipe des techniciens de l'ICMMO pour leur bonne humeur et aux différentes rencontres effectuées à Orsay lors des Conseils ou grâce à l'enseignement.

J'exprime aussi ma profonde reconnaissance à tous mes Amis du quotidien rencontrés à Orsay pour leur compagnie et leur soutien moral : les thésards en maths (Toto, Lionel, Benoit), mon *très cher* J.-P., Nico et sa petite famille, « le Caud », Nada et bien sûr tous les colocataires du bâtiment 5b des Cytises que j'ai pu croiser depuis 2000 en particulier : Pierrot, Vin'ce, Fredo, Tonino, François et Guillaume... Ces rencontres, je les dois à M. et Mme Théobald que je souhaite remercier vivement pour leur confiance pendant ces années.

Un énorme Merci à tous les autres Amis qui m'ont sorti de mon exil orcéen. Conscient d'en oublier, je me risque à citer Anne, Armelle, les Céline, Christophe, Christol, Delphine, Fred, Fredo, Fabien, Loïc, Manuela, Mathieu, Nathalie, Nico, Saïd, Sam,... Sans oublier les membres d'assos qui m'ont accompagné : les doctorants d'ADDoc, membres du club de Go d'Orsay et surtout de l'association de Tai Chi Chuan ITCCA Bourges avec toute son équipe encadrante, dont Paul, Michelle, les J.-F., Séverine, William... Un sincère Merci à Laurence pour avoir supporté mes humeurs et sacrifices, et pour avoir partagé ces années d'épanouissement ensemble.

Mes derniers et plus particuliers remerciements se portent naturellement à toute ma famille : mes parents Rose et Joseph, mes frères et sœurs Patrice, Pascale, Paule et Éric, pour leur confiance et leurs encouragements qu'ils m'ont toujours témoignés. Je n'oublie bien sûr pas mes beaux-frères et sœurs ainsi que tous mes neveux et nièces : que ces derniers continuent de m'apporter joie et bonheur dans l'éclat de leur jeunesse.

Table des matières

Présentation générale	5
I Généralités	7
Introduction	11
1 Environnement, énergie et hydrogène	13
2 Composés intermétalliques et hydrures	23
3 Le système AB_5 -H ₂	33
Bibliographie	45
II Étude expérimentale des propriétés thermodynamiques	55
Introduction	59
1 Thermodynamique des systèmes CIM-H ₂	61
2 Dispositif expérimental	75
3 Étude des systèmes $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ -H ₂ et $\text{MmNi}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}$ -H ₂	85
Bibliographie	113
III Étude de la structure électronique	115
Introduction	119
1 Méthodes de calcul <i>ab initio</i> de la structure électronique	121
2 Étude de la structure électronique	135

2	
3 Étude de la rigidité des composés intermétalliques	165
Conclusions	173
Bibliographie	175
Conclusions générales et perspectives	183
Annexes	iii
A Méthodes et approximations de calculs	v
B Notations des variables, constantes physiques, tables	vii
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xvi
Bibliographie	xix
Résumé - Abstract	xx

Présentation générale

DÉPUIS le début du XXI^e siècle, nous avons assisté à une prise de conscience de la nécessité de préserver l'écosystème de notre planète. Le réchauffement de la Terre, accompagné de catastrophes écologiques de plus en plus fréquentes, témoigne de la fragilité de notre environnement. Sur le plan économique, les dernières « activités militaires » en Irak rappellent également l'importance du contrôle de l'exploitation des énergies fossiles. Ces événements majeurs ont incité les pays « riches » à soutenir plus sérieusement que par le passé une politique énergétique tournée vers des énergies renouvelables et non polluantes. L'hydrogène fait partie de ces vecteurs énergétiques, alternative qui se distingue par le fait que sa réaction de combustion ne produit que de l'eau et de la chaleur.

Les programmes nationaux ou internationaux proposés soutiennent en priorité des recherches menées sur la production, le stockage et la distribution de l'hydrogène, incluant les aspects stationnaires (site de production et de stockage) ou dynamiques (transport). Une des propositions est l'utilisation de composés intermétalliques dont certains peuvent absorber l'hydrogène de façon réversible sous certaines conditions de pression et de température en formant des hydrures. Cette option est prometteuse car les densités volumiques de l'hydrogène stocké sous cette forme peuvent atteindre des valeurs supérieures à celle de l'hydrogène liquide. En plus de leurs propriétés de stockage, ces composés possèdent la possibilité de convertir l'énergie chimique en chaleur en offrant un large champ d'applications dans le domaine des pompes à chaleur chimiques, comme il a été démontré par de nombreux prototypes. Aujourd'hui, les hydrures intermétalliques sont couramment utilisés tant au niveau du consommateur (batteries à hydrures pour l'électronique portable), que sur le plan industriel comme dans les détecteurs à incendie, le stockage d'isotopes d'hydrogène ou encore pour la purification de gaz.

Durant cette thèse, nous nous sommes orientés vers l'étude des composés intermétalliques de type phase de Haucke AB_5 où A et B sont des métaux de transition ou des terres rares. Les composés AB_5 sont largement utilisés dans de nombreuses applications comme les batteries en raison de leur bonne tenue à la corrosion par rapport aux autres matériaux. Les substitutions sur les sites A et B de ces systèmes ont aussi été étudiées car elles permettent de moduler les propriétés thermodynamiques pour des applications spécifiques souhaitées.

L'étude de ces matériaux a été réalisée avec une double approche.

Dans un premier temps une étude thermodynamique portant sur des matériaux issus de l'élaboration industrielle a été réalisée : un composé $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ et un polysubstitué $\text{Mm}B_5$ où Mm est un mélange de terres rares et $B=\text{Ni}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}$. Ces composés possèdent une densité gravimétrique de l'ordre de 1% et permettent aussi bien des applications mobiles qu'orientées vers un usage stationnaire. Cependant, un phénomène d'hystérésis se manifeste lors de tout cycle d'absorption-désorption. Il est impératif de prendre en compte cette propriété pour préserver l'efficacité d'utilisation de ces composés. Lors de l'évolution de différentes croissances de phases, l'hystérésis obtenue sera alors caractérisée, en particulier à l'aide du chemin thermodynamique emprunté.

En parallèle avec ce travail expérimental, nous avons également développé l'étude des propriétés électroniques de composés de Haucke substitués et de leurs hydrures. Des calculs de type *ab initio* ont été réalisés pour établir le rôle de l'élément de substitution sur l'évolution des structures électroniques des systèmes ANi_5 ($A=\text{La}, \text{Y}, \text{Ca}$) et $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \dots$) pour différentes concentrations x . L'hydrogène modifie profondément les propriétés électroniques de la matrice hôte dans laquelle il s'insère. L'étude des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x\text{H}_y$ a aussi été réalisée car elle permet d'analyser les facteurs qui contrôlent la stabilité et la capacité maximum d'absorption d'hydrogène de ces composés. Lors de l'insertion de l'hydrogène, les propriétés électroniques mais aussi élastiques participent à la stabilité de l'hydrure. Les modules de rigidité de ces différents composés ont alors été calculés afin de corrélérer la variation de ce paramètre physique aux propriétés d'absorption d'hydrogène de la matrice hôte.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante.

La première partie fait le point sur l'économie de l'hydrogène et présente une synthèse sur les composés intermétalliques et leurs hydrures, en particulier des phases de Haucke AB_5 .

La seconde partie concerne l'étude expérimentale. Après avoir décrit le protocole de mesures, nous présenterons les résultats de la caractérisation thermodynamique, complétés par l'analyse du comportement du matériau dans les boucles d'hystérésis.

Enfin l'approche théorique est présentée dans la troisième partie : après avoir présenté les méthodes et approximations des calculs, les résultats de l'étude des structures électroniques seront analysés en détail. L'étude de la rigidité de ces composés sera présentée dans un dernier chapitre.

Première partie

Généralités

Sommaire

Introduction	11
1 Environnement, énergie et hydrogène	13
1.1 Réchauffement de la planète et pollution	13
1.2 L'hydrogène : vecteur d'énergie - stockage	18
2 Composés intermétalliques et hydrures	23
2.1 Familles de CIMs - hydrures	23
2.2 Amélioration des propriétés	26
2.3 Intérêt fondamental	27
2.4 Potentialité et applications	29
2.4.1 Machines chimiques à hydrures	29
2.4.2 Stockage de l'hydrogène et de ses isotopes	29
2.4.3 Applications en électrochimie	30
2.4.4 Autres applications	30
3 Le système AB_5-H_2	33
3.1 Cristallographie des phases de Haucke	33
3.1.1 Le système $LaNi_5 - H_2$	33
3.1.2 Substitution du nickel, formation de $LaNi_{5-x}M_x$	35
3.2 Données bibliographiques des composés étudiés	37
3.2.1 Le système $LaNi_5 - H_2$	38
3.2.2 Autres AB_5	39
3.2.3 Substitutions sur le site du nickel : $LaNi_{5-x}M_x$	40
Bibliographie	45

Introduction

LA crise pétrolière des années 70 avait favorisé l'émergence de nombreux programmes internationaux dans le domaine de l'énergie, et avait déjà contribué à démontrer la potentialité des hydrures métalliques dans le domaine du stockage et des machines chimiques à hydrures. Ces dernières années, l'accroissement de la demande énergétique et l'aggravation alarmante des problèmes de pollution atmosphérique ont permis de relancer les recherches sur les systèmes énergétiques fonctionnant avec l'hydrogène, comme les piles à combustible (PACs). Ainsi, 3 décennies plus tard, la communauté se retrouve confrontée aux problèmes de stockage et de sécurité. Ce dernier est un paramètre extrêmement important à prendre en compte lorsqu'un marché grand public est en jeu. Il nécessite la mise en place de nouvelles normes de sûreté qui devront être applicables à l'échelle internationale.

Les composés intermétalliques hydrurés, certes pénalisés par leur faible capacité gravimétrique présentent néanmoins le meilleur compromis lorsque l'aspect sécurité est pris en compte. En effet, pour les PACs, les conditions de stockage et de soutirage (P_{H_2} au voisinage de 2 bars à température ambiante) peuvent être satisfaites pour un certain nombre de composés intermétalliques disponibles à l'échelle industrielle. Ces réservoirs de stockage à base d'hydrures permettent de cibler le développement de piles à combustible pour les applications stationnaires telles que la fourniture d'énergie pour les bâtiments, le tertiaire ou les particuliers.

Notons que la recherche japonaise a relancé des travaux sur les pompes à chaleur à hydrures couplant ainsi l'amélioration technologique des réservoirs de stockage à la recherche de nouveaux matériaux, alors que la Communauté Européenne, sous l'influence de *lobbies* allemands et français (Air Liquide, CEA), semble préférer le stockage sous très hautes pressions (au-delà de 300 bars). Le développement de telles unités de stockage témoigne d'une avancée technologique remarquable, mais il restera à convaincre le consommateur d'accepter ce choix et de circuler avec des réservoirs à hydrogène sous très haute pression. En outre, le coût de la compression n'est pas négligeable puisqu'il est estimé à plus de 25 % du coût de l'énergie stockée.

Les hydrures métalliques disponibles actuellement ne dépassent pas une capacité de stockage en poids de l'ordre de 2%. Ils se forment à partir de matériaux qui appartiennent à plusieurs types de familles de composés intermétalliques AB , AB_2 et AB_5 . La substitution

d'éléments engendre dans certains cas une meilleure stabilité sans perte importante de la capacité de stockage à température ambiante, une bonne tenue en cyclage et d'une diminution sensible de l'hystérèse pour de faibles taux de substitutions. De nouveaux matériaux de structure cubique centrée développés par la recherche japonaise franchiraient le seuil de 2% et dépasserait même les 3%. Leur utilisation reste pénalisée actuellement par la dégradation des capacités de stockage au long terme.

Le premier chapitre de cette partie dresse un bilan énergétique mondial et évalue l'hydrogène comme vecteur d'énergie. Le second chapitre analyse l'intérêt porté sur les hydrures de composés intermétalliques. Enfin dans le troisième chapitre, les phases de Haucke AB_5 sont détaillées d'un point de vue structural et thermodynamique.

Chapitre 1

Environnement, énergie et hydrogène

1.1 Réchauffement de la planète et pollution

Toutes les observations climatiques, publiées par les instances internationales concordent pour constater le réchauffement de la Terre. Les variations de température à la surface de la planète, enregistrées ou déduites indirectement, sont représentées sur la figure 1.1.

Une analyse exhaustive de l'évolution climatique se trouve dans le rapport publié par le GIEC¹ [1]. Ce rapport explicite les conséquences alarmantes liées aux changements climatiques, parmi lesquelles on retiendra l'élévation du niveau de la mer et la modification des cycles hydrologiques. En fait, l'équilibre de l'écosystème est déjà menacé dans les régions où ont été constatées une augmentation des précipitations intenses et des cyclones, et même l'apparition de zones nouvelles frappées par la sécheresse. Les différents *scenarii* et projections proposés [2] affirment que, sans remède, la situation ira en s'aggravant pour atteindre en **2100** une élévation de la température du globe entre **1,5 et 5,8 °C** [1].

¹GIEC (ou IPCC) : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (<http://www.ipcc.ch/>), associé à la WMO (World Meteorological Organization) et à l'UNEP (United States Environment Program).

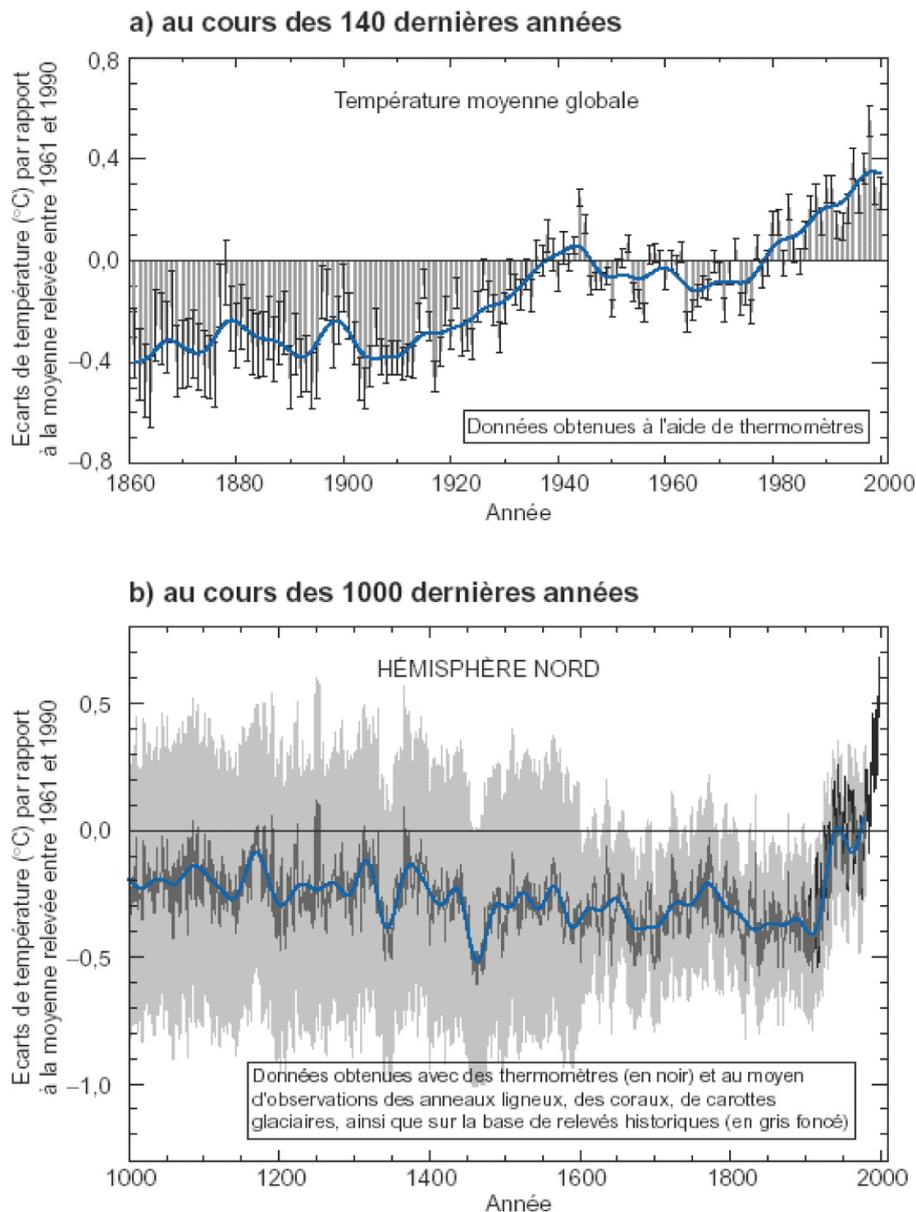


FIG. 1.1: Variations de la température à la surface de la Terre : a) au cours des 140 dernières années et b) au cours des 1000 dernières années [1].

L'accélération du réchauffement au cours des cinquante dernières années trouve son origine dans l'augmentation de la quantité des gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère, elle-même générée par l'accroissement de l'activité industrielle à l'échelle mondiale (figure 1.2). Ce phénomène a commencé à se manifester dès le XIX^e siècle, au début de l'ère industrielle avec l'utilisation des énergies fossiles primaires pour assurer le fonctionnement des machines thermiques.

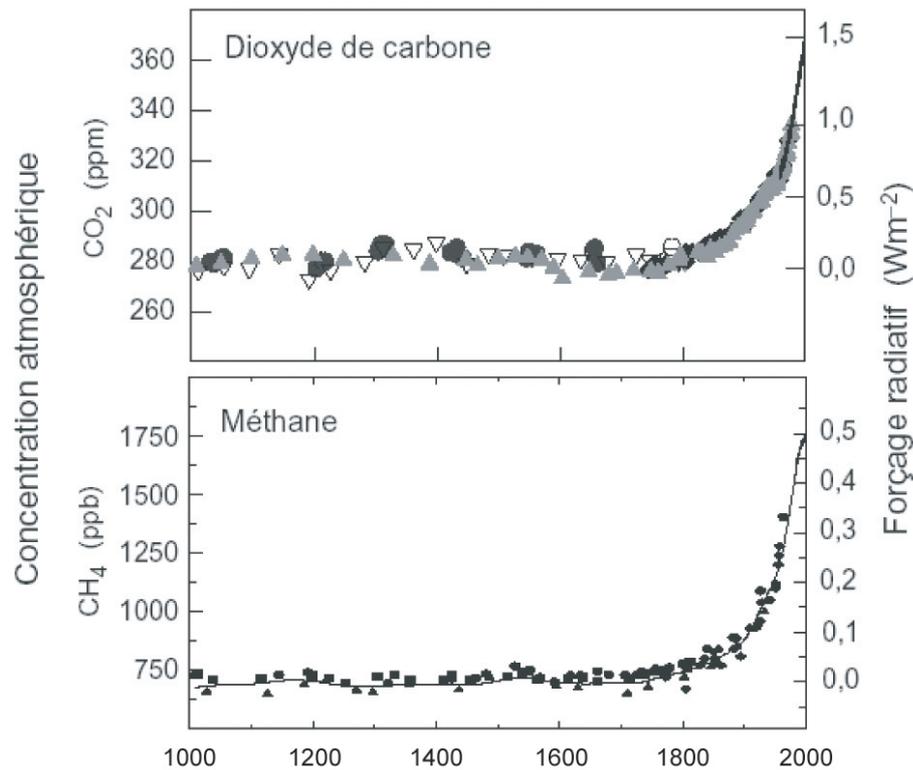


FIG. 1.2: Concentrations atmosphériques globales de 2 des principaux gaz à effet de serre. Les données sont obtenues à partir des relevés des carottes glaciaires et des mesures atmosphériques directes au cours des quelques dernières décennies [1].

Aujourd'hui, la production mondiale d'énergie primaire s'élève à 10 milliards de tep^{2†} par an et représente 86% de la production mondiale d'énergie, les 14% restant étant assurés par les énergies renouvelables. Ces 86% sont répartis entre le pétrole (36%), le charbon et le gaz (22% chacun) et l'uranium (6%). En tenant compte de l'accroissement de la population mondiale, des délocalisations, du développement accéléré des pays en voie de développement, d'une demande énergétique sans cesse croissante des pays développés, la consommation d'énergie primaire ne peut qu'augmenter et amplifier la dégradation de notre environnement, à moins d'une intervention et d'une volonté politiques marquées pour diversifier les sources d'énergie.

Au problème de pollution s'ajoute également le problème des réserves des ressources. Notons que les estimations des réserves publiées en 2001 (tableau 1.1) correspondent aux valeurs publiées il y a 30 ans.

^{2†}La tep est une unité conventionnelle équivalente à $41,8 \cdot 10^9$ J provenant de la chaleur générée par la combustion d'une tonne de pétrole d'une qualité particulière.

TAB. 1.1: Réserve mondiale connue [3] et consommation d'énergies primaires annuelle [3], évaluation de la durée restante avec le rapport réserve/consommation annuelle [3, 4].

Type de combustible	Réserve mondiale en 2001 (Gtep)	Consommation annuelle en 2000 (Gtep)	$\frac{R}{C}$ (années)	
			[3]	[4]
Pétrole	142	3,47 ($\simeq 40\%$)	40,6	41.0
Gaz Naturel	148	2,10 ($\simeq 24\%$)	60,7	67.1
Charbon	520	2,34 ($\simeq 27\%$)	204	192
Nucléaire	-	0,69 ($\simeq 8\%$)	-	-

En dépit des progrès technologiques qui auront un impact tant sur la découverte de nouvelles réserves que sur l'exploitation de gisements plus profonds, ou encore sur l'amélioration des rendements des moteurs thermiques, il semble utopique d'espérer une augmentation importante des valeurs actuelles pour assurer la survie de la planète. Enfin, au sujet de la consommation individuelle, il est bon de garder en mémoire l'inégalité observée et maintenue entre pays riches et pays pauvres (tableau 1.2).

TAB. 1.2: Consommation d'énergies primaires annuelle par habitant en fonction des différentes zones géographiques (tep/hab) [3, 5] en 2002.

Zone	(tep/hab) [3]	(tep/hab) [5]
Moyenne Mondiale	1,7	1,66
Amérique du Nord	6,5	7,04
<i>dont États-Unis</i>	8,1	8,57
Amérique Latine	1,1	1,23
Europe de l'ouest	3,4	3,76
<i>dont France</i>	4,2	4,63
Afrique	0,6	0,39
Moyen Orient	2,3	2,67
Asie + Océanie	0,9	0,84
<i>dont Chine</i>	0,9	0,84
<i>dont Japon</i>	4,1	4,35

Il est clair que l'enjeu du XXI^e siècle, annoncé par la convention et le protocole de Kyoto [6], qui n'a pas encore été signé par les États-Unis d'Amérique (premiers pollueurs avec 25 % des émissions mondiales de CO₂, figure 1.3), concerne la réduction de l'émission des gaz à effets de serre. Cela est possible avec une utilisation croissante d'énergies renouvelables et non polluantes, cela se fera si les pays s'engagent à pratiquer une politique déterministe dans cette voie, qui inclut une politique de fortes contraintes aux pollueurs mais également un effort de recherche soutenu vers les nouvelles énergies. Le protocole de Kyoto s'inscrit dans cette démarche et impose des normes plus sévères sur les rejets pour les pays développés (diminution de 5% en 2010).

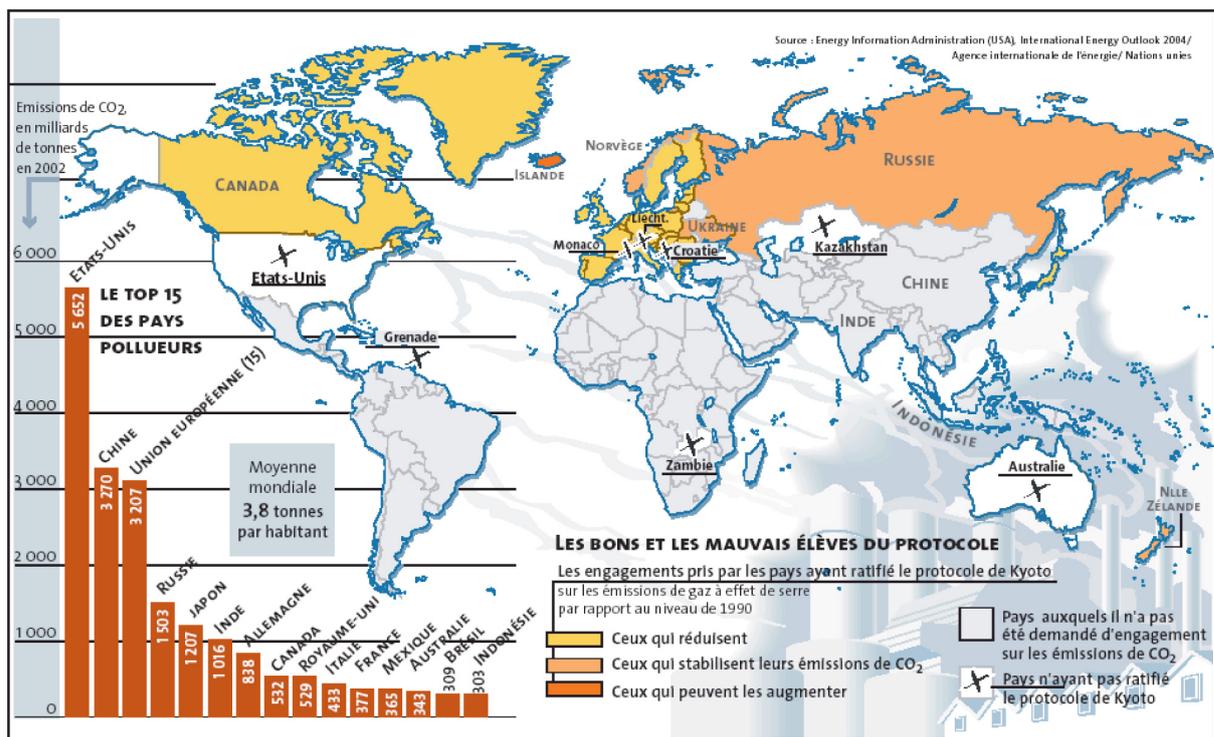


FIG. 1.3: Classement des plus grands pays émetteurs de CO₂ et des pays ayant ratifiés le protocole de Kyoto [7].

En 2002, pour une consommation totale d'énergie évaluée à 1,475 milliards de tep, l'Europe en produisait 11,3% issues de différentes sources d'énergies renouvelables [8] comprenant :

- la biomasse : tous les matériaux organiques naturels (agriculture, forêt, algues...) peuvent être utilisés énergétiquement par combustion, gazéification, fermentation alcoolique ou production de biogaz. C'est une source attractive puisque sa conversion donne lieu à l'émission d'une quantité de CO₂ équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération. L'écobilan est donc théoriquement nul. Notons que l'utilisation énergétique de déchets organiques permet simultanément une valorisation sensée des déchets (voir [9] et références contenues) ;
- l'énergie solaire, d'origine thermique ou photovoltaïque. Le soleil émet sur Terre en une heure la même quantité d'énergie en rayonnement que les hommes consomment en un an.

- Cette énergie reste encore trop peu exploitée. Lin *et al.* pensent que la contribution de cette source pourrait couvrir 3,6% des besoins énergétiques mondiales en 2025 [10];
- l’hydraulique ne possède plus de sites à équiper en Europe de l’ouest. Une estimation indique que l’énergie hydraulique produit actuellement environ 20% de l’électricité mondiale [11];
 - la géothermie, cette source est pondérée par l’histoire géologique de la planète. L’Islande a su mettre à profit depuis plusieurs dizaines d’années la présence de ses sources chaudes naturelles [12];
 - l’énergie éolienne, la France, dans le cadre du programme EOLE 2005, fait un pas vers cette énergie disponible *a priori* sur tout le territoire;
 - les autres énergies, telles que celles générées par les marées (usine de la Rance en France) ou les vagues [13], témoignent de la diversité des ressources disponibles et exploitables.

1.2 L’hydrogène : vecteur d’énergie - stockage

Les différentes projections montrent que l’évolution de la consommation énergétique touchera plus particulièrement les secteurs du résidentiel, tertiaire et du transport. C’est donc vers ces secteurs que les efforts devraient être portés en priorité. À ce titre, l’alcool issu de la biomasse ou du colza, représente une avancée certaine vers les énergies de substitution dans le transport. Le Brésil utilise un dérivé de canne à sucre pour remplir ses réservoirs automobiles depuis une trentaine d’années et démontre que le changement est possible et viable économiquement [14].

Sur le long terme, avant la fin du XXI^e siècle, les experts pensent que l’hydrogène pourrait représenter le vecteur d’énergie le plus important. Ses propriétés et les avantages que l’on peut en tirer représentent incontestablement un atout considérable pour notre environnement. Rappelons seulement que l’hydrogène est un vecteur d’énergie propre, non toxique dont le résidu après combustion est constitué uniquement d’eau. Il est également l’élément le plus abondant sur Terre, où 1% se trouve à l’état gazeux, le reste dans l’eau et les hydrocarbures. Enfin, la molécule d’hydrogène se caractérise par son énergie chimique massique environ 3 fois supérieure à celle des hydrocarbures, 142 contre 47 MJ.kg⁻¹ pour le pétrole.

Gaz léger, il est également caractérisé par une diffusivité élevée, et de ce fait pour peu qu’un local soit correctement ventilé, l’hydrogène gazeux présentera moins de risques dit « d’accumulation » qu’un gaz « lourd » comme le gaz naturel. Rappelons que la limite d’explosivité est de 4% en volume dans l’air.

Toutes ces propriétés attrayantes n’en font pas pour autant un combustible à usage simple et de nombreux problèmes restent à résoudre. Ainsi, la production de l’hydrogène devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins, alors qu’aujourd’hui son coût

demeure excessif pour pouvoir soutenir une comparaison avec les hydrocarbures ou le gaz naturel. Le moyen de stockage du gaz et les normes de sécurité associées à toute la chaîne allant du site de production au consommateur, ne sont pas encore établis mais l'ensemble soulève des enjeux économiques importants. À cet égard, de nombreuses synthèses sur le développement et l'intégration future de l'hydrogène sont disponibles dans la littérature [15, 16, 17, 18, 19].

Actuellement, l'hydrogène est stocké et disponible à l'état gazeux, liquide ou sous la forme d'hydrures de composés intermétalliques, l'atome d'hydrogène se trouvant en position interstitielle dans la matrice métallique. Pour être concurrentiels avec l'essence, les réservoirs de stockage devraient atteindre les 6% d'hydrogène en poids. Ce chiffre avait été désigné comme objectif à atteindre par le DOE³ [20], après accord avec les constructeurs automobiles. Le choix du moyen de stockage doit également tenir compte de la densité volumique. À titre comparatif et dans l'éventualité de disposer de 4 kg d'hydrogène pour alimenter une PAC afin de parcourir 400 km, Schlapbach et Züttel [21] ont calculé les différents volumes correspondant aux possibilités de stockage mentionnées ci-dessus. Les résultats présentés sur la figure 1.4 montrent tout l'intérêt du stockage « solide » lorsque la priorité est donnée à la densité volumique.

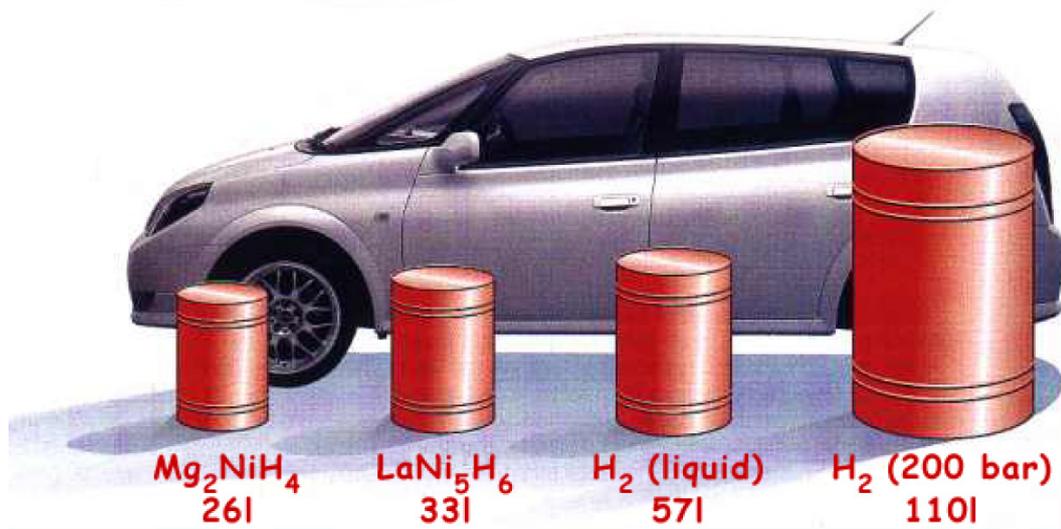


FIG. 1.4: Volume d'hydrogène correspondant à 4 kg nécessaire à alimenter une PAC pour parcourir 400 km [21].

Pour des applications énergétiques stationnaires, l'utilisation des hydrures conviendra. Les nouveaux réservoirs en matériaux composites à base de fibres de carbone renforcées permettent d'atteindre les 450-600 bars, mais occupent toujours un volume supérieur à la masse équivalente stockée sous la forme d'hydrures, où ces derniers à la température ambiante, peuvent aisément maintenir une pression d'hydrogène au voisinage des 2 bars, pression sollicitée par l'alimentation de la PAC.

³DOE : Departement Of Energy (États-Unis).

Le stockage « liquide » reste attractif sur le plan volumique, mais reste coûteux à cause de l'énergie perdue par l'étape de compression. En effet, la température de liquéfaction de l'hydrogène à 1 bar est de -253°C , alors que l'enthalpie de vaporisation s'élève à 449 kJ.kg^{-1} . Un réservoir liquide, pour éviter la surpression et limiter les pertes par évaporation, doit bénéficier d'une excellente isolation thermique, tout en restant en système ouvert. Le constructeur automobile BMW a réalisé des prototypes de démonstration à partir de ce mode de stockage et annonce une perte de 3% en volume pour 24 heures malgré leur système d'isolation avancé [22].

La solution du stockage pourra passer par le stockage « solide » à condition de concilier capacité massique et volumique, et trouver en conséquence le matériau approprié parmi de nombreux hydrures métalliques, covalents ou ioniques. Züttel a cartographié la potentialité des différentes familles de composés en reportant la densité volumique ρ_{vol} en fonction de la densité massique ρ_{mas} de chaque composé [23].

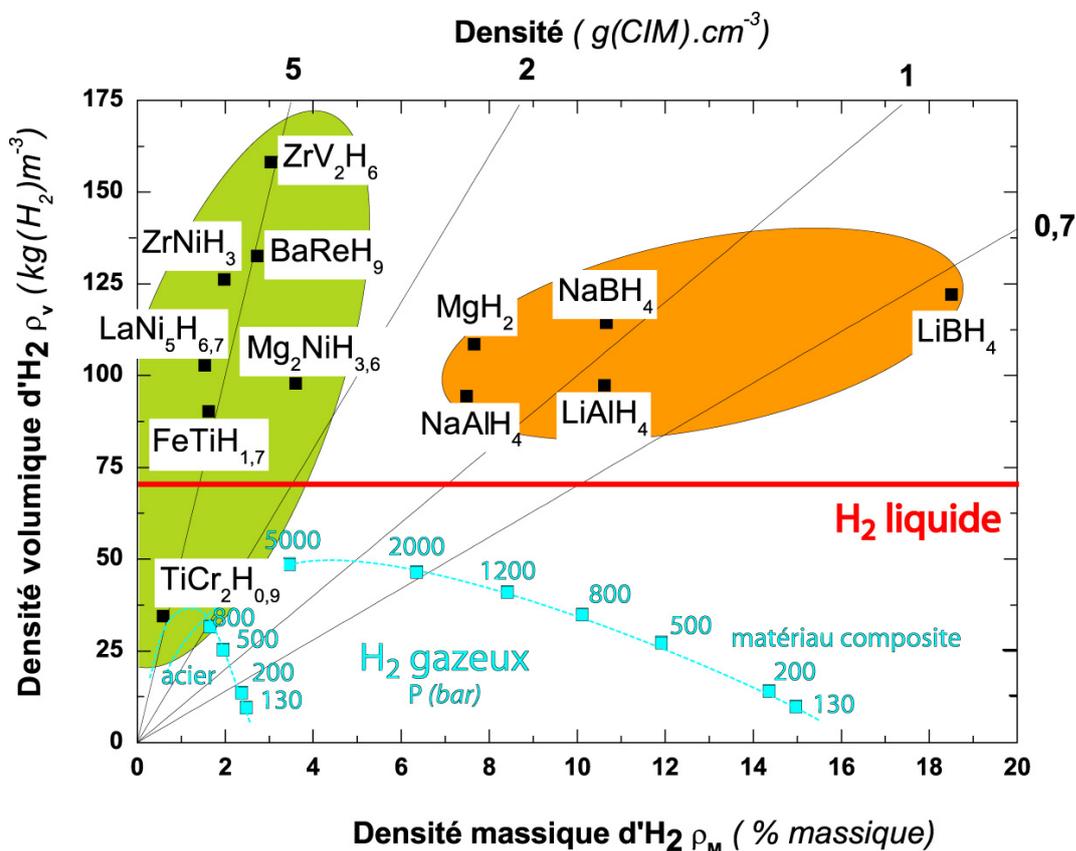


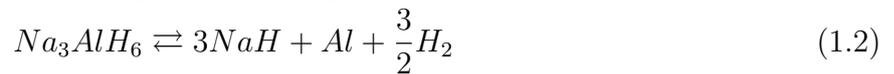
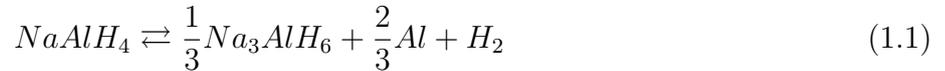
FIG. 1.5: Densité volumique et massique d'hydrogène de quelques CIMs et alanates, à l'état liquide ainsi qu'à l'état gazeux dans un réservoir en acier et en matériau composite, Züttel [23].

Les résultats reportés sur la figure 1.5 font apparaître 2 groupes bien distincts :

- les composés intermétalliques avec d'excellentes densités volumiques pénalisés par le paramètre massique et les hydrures « légers », covalents ou ioniques qui satisfont simultanément aux critères volumiques et massiques ;

- les familles des alanates, dont les mécanismes de décomposition avaient été présentés par Claudy *et al.* [24] dès 1979, sont pénalisées par les conditions de réaction, température élevée et décomposition trop lente. Ces dernières années, Bogdanović *et al.* [25] ont réussi à améliorer l'aspect cinétique par l'ajout de dopage au titane qui agit comme catalyseur.

Les étapes de la décomposition de NaAlH_4 sont présentées ci-dessous :



Les étapes sont réversibles, mais les conditions de synthèse de NaAlH_4 restent un handicap puisqu'il faut opérer à 270 °C sous pression de 175 bars d' H_2 pendant 2-3 heures [26, 27].

Le stockage de l'hydrogène a également été envisagé à partir de nouvelles structures, où les études s'orientent vers les composés à grande surface spécifique, comme les nanotubes de carbone ou les MOFs [28] (*Metal Organic Frameworks*). Les nanotubes de carbone ont présenté un faux espoir avec des résultats très controversés. Une gamme de capacités massiques en hydrogène de 1% de Hirscher *et al.* [29] à 60% du groupe de Northwestern University [30] a été présentée. Un article de synthèse annonce qu'environ 2% à température ambiante serait la valeur à prendre en référence [31].

Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons uniquement aux systèmes composés intermétalliques-hydrogène.

Chapitre 2

Composés intermétalliques et hydrures

Le problème du stockage de l'hydrogène n'a pas été encore résolu de façon pleinement satisfaisante à ce jour. Les réservoirs très haute pression soulèvent de nouveaux problèmes (sécurité en cas de choc, coût et entretien des compresseurs) qui ne peuvent pas être ignorés. On peut prévoir que leur utilisation se limitera à des prototypes de démonstration. L'hydrogène liquide semble également avoir un avenir limité, essentiellement en raison des pertes associées à la vaporisation. À court et moyen terme, il semble donc que la possibilité de stockage à partir de composés intermétalliques (CIMs) soit à considérer sérieusement.

Ce chapitre décrit succinctement les grandes familles de CIMs à l'origine de nombreux travaux de recherche, la démarche suivie pour améliorer les propriétés de stockage, les nombreux problèmes fondamentaux soulevés par l'insertion de l'hydrogène dans la matrice métallique, pour conclure par la présentation de quelques applications à base d'hydrures, applications connaissant une exploitation commerciale ou restreinte encore à l'état de prototypes.

2.1 Familles de CIMs - hydrures

Historiquement le premier hydrure de CIM fut découvert en 1958 par Libowitz [32]. À cette époque, les recherches s'orientaient sur le développement d'hydrures métalliques utilisables comme ralentisseurs de petits réacteurs nucléaires. Tout l'intérêt de cette découverte n'est apparu que dans les années 1970 avec la découverte fortuite de l'hydrure $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ par les chercheurs de Philips [33], alors qu'ils tentaient de modifier les propriétés magnétiques de composés de Haucke en y insérant de l'hydrogène. Ce sont essentiellement ces mêmes chercheurs qui ont souligné toute la potentialité technologique de ces matériaux allant du stockage, des machines thermiques sans oublier le domaine de l'électrochimie.

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des hydrures de composés intermétalliques est très active. Elle vise à élargir les gammes de température et de pression d'utilisation des composés disponibles et les champs d'applications associés. Les principales études s'orientent en priorité vers une augmentation des densités gravimétriques, une meilleure réversibilité

et tenue en cyclage avec le temps et enfin, une amélioration des cinétiques de réaction. La compréhension des différents mécanismes associés aux transformations de phases est en revanche beaucoup moins avancée.

Les principales familles de CIMs de type AB_n sont reportées dans le tableau 2.1, avec leur structure cristallographique, la capacité massique et la densité volumique pour certains exemples. La pression de plateau P_{H_2} correspondant à la formation de l'hydrure à la température T est également indiquée. Une revue des structures cristallographiques de composés intermétalliques est donnée dans l'article [34].

TAB. 2.1: Familles de composés intermétalliques avec exemples d'hydrures.

Structure	Ex. hydrure	% mas.	ρ_V (kg.m ⁻³)	P_{H_2} (bar)	T (K)	Ref.
$Fm\bar{3}m$	PdH _{0,77}	0,72	19,81	1	420	
AB $Cmcm$	ZrNiH _{2,5}	1,65	152,44	0,4	500	[35]
- $Pm\bar{3}m$	TiFeH _{1,7}	1,63	90,27	1,5	300	[36]
AB_2 $Fd\bar{3}m$ -C15	ZrV ₂ H _{5,7}	2,89	150,26	1	110	[37]
- $P6_3mc$ -C14	TiCr ₂ H _{0,9}	0,59	34,54	2	230	[38]
AB_5 $P6/mmm$	LaNi ₅ H _{6,7}	1,54	102,82	2	300	[39]
c.c.	Ti _{0,435} V _{0,490} Fe _{0,075} H _{1,2}	2,4	-	50	573	[40]

Dans les différentes familles de type AB_n , A est généralement une terre rare ou un élément de transition et B un élément de transition. Le seul composé A forme généralement un hydrure stable contrairement à B . On distingue différentes caractéristiques selon les familles :

- les CIMs AB forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Le système ZrNi-H₂ par exemple, se compose de deux phases : un mono-hydrure et un tri-hydrure avec un large domaine de non-stœchiométrie se formant avec un plateau d'absorption de 0,4 bar pour 226 °C [35, 41] ;
- les CIMs AB_2 , couramment appelés phases de Laves, existent sous 2 structures principales différentes, une phase hexagonale C14 de type MgZn₂ ou une phase cubique C15 du type MgCu₂. On trouve également une troisième phase C36 hexagonale (type MgNi₂). Ces phases sont principalement basées sur des composés où A est une terre rare ou un élément de transition (A =Eu, Zr, Y, Ti,...). Le rapport des rayons atomiques est compris entre $1,05 < r_A/r_B < 1,67$ [42]. Il est idéal pour $r_A/r_B = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \simeq 1,225$. Ce sont des composés qui se forment par réaction péritectique comme montre l'exemple de ZrCr₂ sur figure 2.1a.

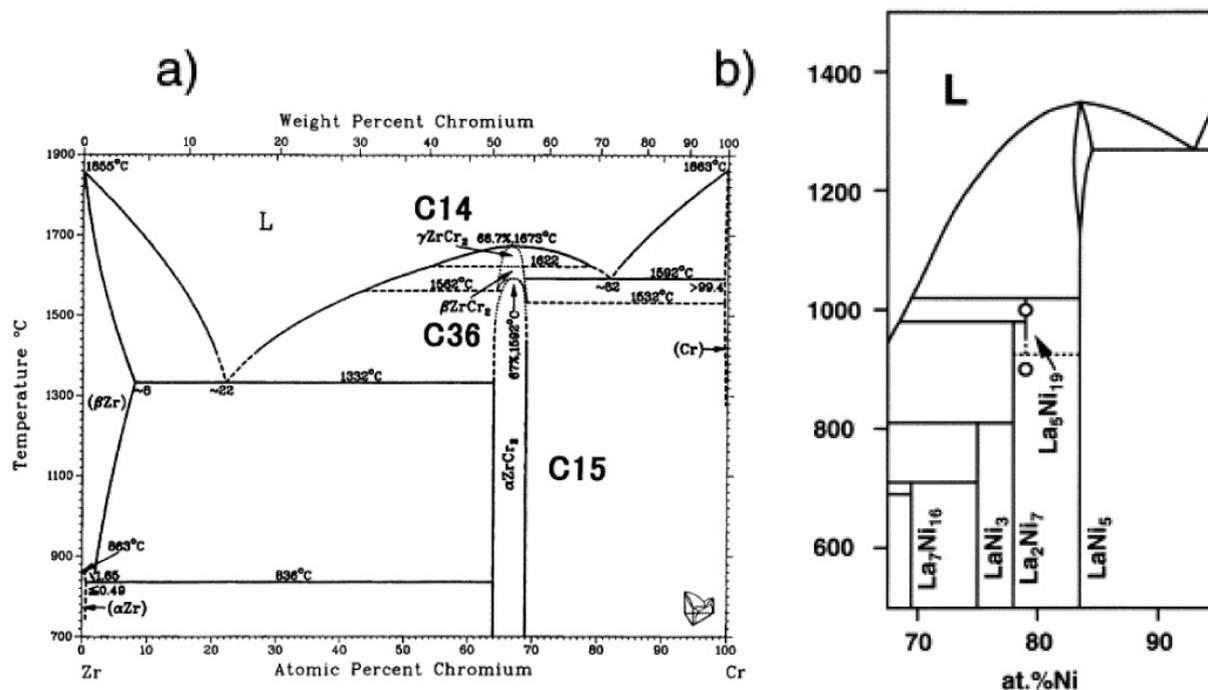


FIG. 2.1: Diagrammes de phases des systèmes binaires de a) Zr-Cr [43] et de b) La-Ni [44].

Caractérisés par une cinétique de première absorption en hydrogène (activation) généralement lente, ces CIMs sont très sensibles aux impuretés à base d'oxygène [45] ;

- les CIMs AB_5 , phases de Haucke, ont été les plus étudiés. LaNi_5 représente le composé « prototype ». Bien que les capacités massiques de stockage ne dépassent pas 1,8%, leur intérêt par rapport aux AB_2 réside dans leur plus grande résistance à la corrosion en milieu alcalin, en particulier avec la substitution par du cobalt sur le site du nickel. Le composé LaNi_5 se forme par fusion congruente à 1350 °C avec un faible domaine d'homogénéité jusqu'à 1000 °C (figure 2.1b) ;
- de nouveaux composés ternaires polyphasés désignés sous le nom de solutions solides cubiques centrées dérivées de phases de Laves, ont été découverts en 1995 par Akiba et Iba [40, 46]. De nombreux progrès restent encore à faire mais les densités gravimétriques obtenues de l'ordre de 3% sont encourageantes.
- La synthèse et la caractérisation de nouveaux hydrures complexes a été activement poursuivies dans plusieurs laboratoires [47, 48, 49, 50].

2.2 Amélioration des propriétés

Les substitutions modifient les propriétés atomiques et électroniques du composé parent. De nombreuses propriétés physiques sont modifiées, dont en particulier les caractéristiques thermodynamiques (température et pression d'absorption-désorption d'hydrogène). La modulation de ces différentes propriétés joue donc un rôle crucial dans la sélection des alliages pour des applications technologiques spécifiques. Des choix économiques interviennent aussi dans les substitutions comme par exemple le remplacement de la terre rare par du mish-métal Mm, mélange de terres rares que l'on trouve à l'état naturel.

Le choix des éléments de substitution est très large dans les familles AB_n . La substitution sur le site A se fait principalement par Mm pour des raisons de coût (dans le cas particulier des composés AB_5). La substitution sur le site B a un effet sur la variation des propriétés du composé.

Par exemple dans LaNi_5 , la substitution sur les sites du nickel par un élément approprié aura pour principal effet de réduire les pressions de plateaux des isothermes d'absorption/désorption (figure 2.2a), sauf dans le cas particulier du platine [51].

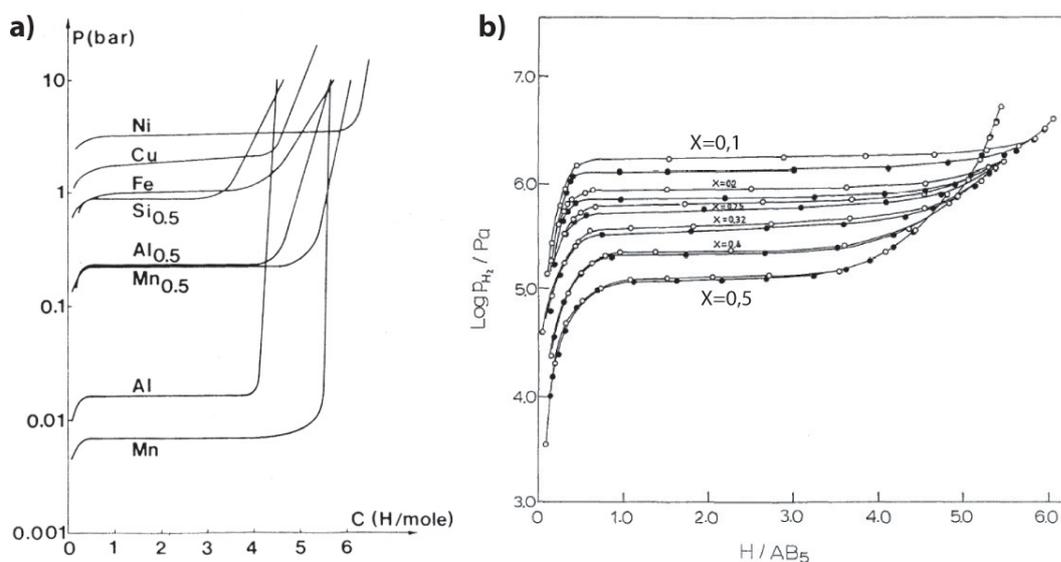


FIG. 2.2: Isothermes a) de désorption à 313 K de quelques composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, Percheron-Guégan et al. [52] et b) d'absorption (o) et désorption (•) à 373 K de $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ pour $x=0,10$ à $0,50$, Luo et al. [53].

On énumère ici les principales substitutions de Ni :

- Co : le cobalt a pour principal effet de former deux phases hydrures à deux plateaux de pression différents [54]. Cette substitution entraîne aussi une meilleure tenue en cyclage du fait de la diminution de la corrosion [55];
- Al : la substitution par de l'aluminium entraîne un abaissement de la pression d'équilibre et réduit considérablement la capacité d'absorption avec l'augmentation du volume de maille.

- Dès un taux de substitution égal à 1, la capacité maximum d'absorption d'hydrogène chute en dessous de 4 [56]. La présence de l'aluminium accroît la tenue en cyclage de l'hydrure ;
- Mn : la substitution par le manganèse abaisse également la pression de plateau d'absorption et possède des effets similaires à celle de l'aluminium avec une amplitude moindre. Le plateau de pression reste plat jusqu'à un taux de substitution $x \simeq 0,3$ [57]. Par contre, la durée de vie des matériaux pour les applications électrochimiques est réduite [58] ;
 - Sn : la substitution par l'étain est extrêmement favorable. En effet, les composés substitués sont plus stables et conservent pour de faibles taux de substitution leur capacité de stockage ($x < 0,2$). L'étain a également une influence favorable sur le caractère irréversible de la transformation puisqu'il diminue l'hystérésis [53]. La décroissance de la pression de plateau associée à l'augmentation du taux de substitution est représentée sur la figure 2.2b.

2.3 Intérêt fondamental

Ces matériaux présentent aussi un grand intérêt fondamental. En effet, l'hydrogène modifie profondément les propriétés physiques de la matrice hôte dans laquelle il s'insère [59, 60].

Notons par exemple que l'insertion de H peut rendre supraconductrices des matrices qui ne le sont pas telles que le palladium [61] et ses alliages avec les métaux nobles [62], le thorium [63] ; à l'inverse, l'hydrogène peut détruire la supraconductivité de certains matériaux (Niobium, phases de Laves type $Zr_{1-x}Hf_xV_2$ [64]...).

L'hydrogène modifie les propriétés magnétiques de la matrice hôte. Une très riche variété de propriétés magnétiques décrites dans les articles de revue [65, 66] sont observées selon la teneur en hydrogène, en particulier dans les CIMs RE_xM_y à base d'éléments de terre rares (RE) à électrons $4f$ et d'éléments de transition M de la série $3d$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) à électrons localisés. L'insertion de l'hydrogène a d'une part un effet de « pression négative » sur la maille favorisant la localisation des moments magnétiques des éléments de transition et conduit d'autre part à des effets chimiques importants. Par exemple dans le système AMn_2-H_2 , il a été clairement montré que le couplage antiferromagnétique des atomes Mn-Mn est fortement dépendant de l'occupation (taux et nature des sites) des atomes d'hydrogène [67, 68]. L'hydrogène influence les interactions magnétiques dans le sous-réseau frustré des atomes Mn et la mise en ordre magnétique à longue distance [69].

La formation d'hydrures modifie aussi les propriétés de conductibilité électrique : des transitions métal-semiconducteur ont été observées dans les hydrures de terres rares [70, 71]. Cette propriété est tout particulièrement intéressante sur ces composés élaborés sous forme de films minces puisqu'elle peut être associée à une transition optique d'un état réfléchissant à transparent dans le cas de la formation d'hydrures d'yttrium [70, 72, 73] et de transparent à métallique pour des films minces d'ytterbium [74].

Les premières études théoriques ont commencé dans les années 50, par les travaux de Friedel sur l'écrantage de l'hydrogène et les enthalpies de dissolution de l'hydrogène dans les métaux nobles [75]. Ces travaux ont été poursuivis, jusqu'à la fin des années 70, par de nombreuses études de l'impureté hydrogène dans les métaux simples, dans le cadre du modèle du jellium [76, 77]. Ces différentes études ont montré que la forte perturbation introduite par le potentiel coulombien du proton, ne peut être traitée par la théorie de la réponse linéaire.

Les premiers calculs *ab initio* de structure électronique ont été réalisés sur des hydrures binaires [78, 79] et plus tard sur des hydrures de composés intermétalliques tel que FeTi, Mg₂Ni et LaNi₅ [80, 81]. Ces études ont clairement montré que le modèle de bandes rigides tel que le modèle protonique (dans lequel l'hydrogène cède son électron et participe au remplissage de la bande de conduction, le niveau de Fermi est alors décalé vers les plus hautes énergies) ou le modèle anionique (dans lequel le remplissage des bandes associées aux états *s* de l'hydrogène et situées à basse énergie, conduit à un dépeuplement de la bande de conduction du métal, le niveau de Fermi est déplacé vers les plus faibles énergies), sont beaucoup trop rudimentaires pour décrire ces systèmes.

L'insertion d'un atome d'hydrogène dans une matrice hôte conduit à de profondes modifications de la structure électronique. Les effets principaux sont associés à :

1. l'augmentation (ou dans quelque cas particuliers la contraction) du volume de la maille élémentaire, parfois accompagnée de changements structuraux qui modifient la symétrie des états et les largeurs de bandes ;
2. le potentiel attractif du proton affecte les fonctions d'onde du métal de densité non nulle sur le site interstitiel de H. Cet effet conduit à la stabilisation des états du métal par formation de bandes liantes métal-hydrogène. Cette interaction peut être suffisamment importante pour abaisser au-dessous l'énergie de Fermi des états vides du métal ;
3. les interactions H-H additionnelles dans les hydrures possédant plus de 2 atomes d'hydrogène par maille élémentaire induisent de nouvelles structures à basse énergie dans la densité d'états ;
4. la présence d'électrons supplémentaires apportés par les atomes d'hydrogène et la différence entre ce nombre d'électrons et le nombre de nouveaux états conduit au déplacement du niveau de Fermi de la matrice hôte.

Alors que le premier facteur a un effet négatif sur la stabilité puisqu'il conduit à la décohésion du composé, les facteurs 2 et 3 contribuent à stabiliser le système, le rôle du quatrième facteur est stabilisateur seulement dans le cas où l'énergie de Fermi de l'hydrure se déplace vers les plus faibles énergies.

2.4 Potentialité et applications

Au-delà du stockage de l'hydrogène par des CIMs de nombreuses applications industrielles spécifiques utilisent les hydrures [82,83,84,85]. Par exemple, la première application remonte aux années 1980 avec la commercialisation des détecteurs à incendies à base d'hydrures, systèmes universellement utilisés aujourd'hui [86].

2.4.1 Machines chimiques à hydrures

L'absorption (ou désorption) de l'hydrogène par un alliage étant exothermique (ou endothermique), il est possible de transformer de la chaleur en énergie chimique et de convertir à nouveau cette énergie soit en chaleur, soit en travail. Ainsi en couplant deux hydrures ayant des caractéristiques d'absorption différentes, de l'énergie thermique peut-être transférée d'une source chaude et d'une source froide vers une température intermédiaire. Dans de telles machines, l'hydrogène est le seul fluide de travail. Ce concept a été développé pour la première fois par Terry en 1977 [87]. Le choix des meilleurs couples pour satisfaire les niveaux de température requis pour différents types de machines a été précisément étudié par Dantzer *et al.* [88,89,90]. Le sens des transferts d'hydrogène rencontré dans les machines chimiques à hydrure est représenté sur la figure 2.3.

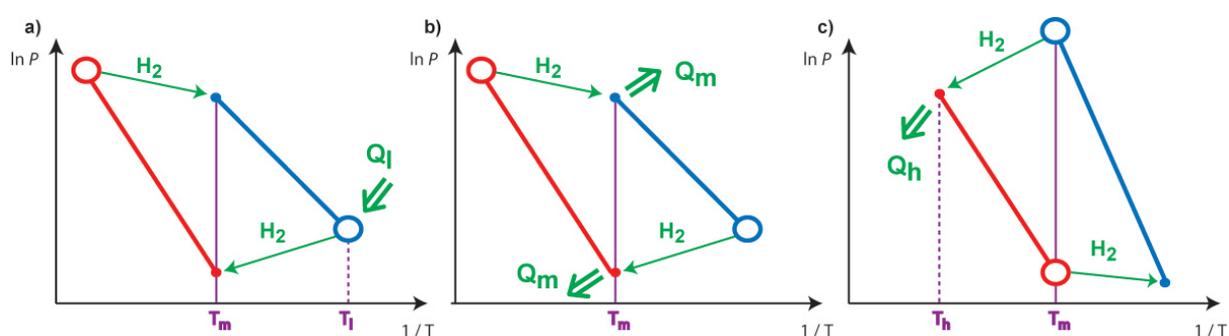


FIG. 2.3: Représentation schématique de différents dispositifs de machines chimiques à hydrure [82, 84]. a) air conditionné ou réfrigérateur, b) pompe à chaleur, c) thermo-transformateur à hydrogène.

Ajoutons que la société JPL en collaboration avec la NASA a développé un compresseur énergétique à base d'hydrures. Ce système a pour but de refroidir un appareillage optique dans l'espace sans perturbation mécanique [91]. L'appareil fonctionne en utilisant du $ZrNi$ pour absorber l'hydrogène produit par évaporation de l'hydrogène liquide et du $LaNi_5$ substitué à l'étain pour assurer la fonction de compresseur.

2.4.2 Stockage de l'hydrogène et de ses isotopes

Dans le chapitre précédent, nous avons indiqué l'intérêt du stockage de l'hydrogène pour des applications portables ou stationnaires. De plus, les isotopes de l'hydrogène, le deutérium

et le tritium peuvent aussi être stockés dans des matrices métalliques. Ces études sont essentiellement prises en charge par l'industrie nucléaire et les institutions concernées.

On peut aussi utiliser les propriétés absorbantes des CIMs pour effectuer une séparation isotopique ou plus simplement purifier de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux. La séparation s'effectue en plusieurs étapes : après une première étape au contact d'un catalyseur diminuant les plus grosses impuretés, le gaz est successivement chauffé pour le séparer du O_2 , CO et CH_4 . Le résidu est ensuite au contact d'un alliage « piègeur » qui n'absorbe que l'hydrogène et peut le restituer dans une unité de stockage hydrure. Cette dernière étape est effectuée plusieurs fois selon le degré de pureté désiré.

2.4.3 Applications en électrochimie

Alors que les batteries nickel-hydrure ont été découvertes dans les années 1970 [92, 93, 94], ces batteries sont couramment utilisées aujourd'hui. Le nombre de batteries fabriquées dans le monde chaque année est considérable (10 milliards en 2000). Ces chiffres vont encore augmenter considérablement dans un proche avenir en raison de la demande croissante des applications grand public telles que l'électronique portable. De plus, les batteries Ni-Cd sont maintenant retirées du marché pour cause de nocivité du cadmium.

La recherche sur les choix des hydrures se poursuit d'une manière importante dans la sélection de matériaux pour l'électrode négative de batteries Ni-MH [95]. En effet, de nombreuses propriétés sont encore à améliorer : tenue à la corrosion, rapidité d'activation, décrépitation, tenue en cyclage, performance électrochimique...

2.4.4 Autres applications

La variation des propriétés du composé hôte au cours de l'absorption-désorption d'hydrogène permet également d'utiliser les hydrures comme différents capteurs. La société JPL a commercialisé un interrupteur thermique basé sur la variation de la conductivité thermique de l'hydrogène gazeux en équilibre avec un composé intermétallique [96]. De plus, les récentes découvertes sur les transitions métal-isolant et les propriétés optiques de certains hydrures [70] permettent d'envisager la création de nouvelles applications à partir de films.

Un aperçu des différentes applications technologiques des hydrures est présenté dans le tableau 2.2.

TAB. 2.2: Applications des hydrures [85].

Stockage	Séparateur gazeux	Machine à hydrure
Stationnaire Portable Stockage isotopes	Mélange gazeux Séparation d'isotopes Purification	Pompe à chaleur Thermo-transformateur Compresseur à hydrure Pompe cryogénique
Électrochimie	Autres	PAC
Batteries Ni-MH Catalyseur	Détecteur incendies Détecteur H ₂ Capteur thermiques Miroir commutatif* <i>* hydride switchable mirrors</i>	Pile à combustibles

Chapitre 3

Le système $AB_5\text{-H}_2$

Nous allons maintenant présenter le système qui nous intéresse tout particulièrement dans cette étude, à savoir les phases de Haucke type AB_5 substituées et leurs hydrures.

3.1 Cristallographie des phases de Haucke

3.1.1 Le système $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$

LaNi_5 cristallise dans une structure hexagonale type CaCu_5 ($P6/mmm$) où les atomes de lanthane occupent les sites $1a$, tandis que les atomes de nickel sont situés sur les sites $2c$ et $3g$ [97]. Ainsi, il existe 2 Ni dans le plan des La à $z=0$ et 3 Ni à $z=\frac{1}{2}$ dans la maille élémentaire (figure 3.1).

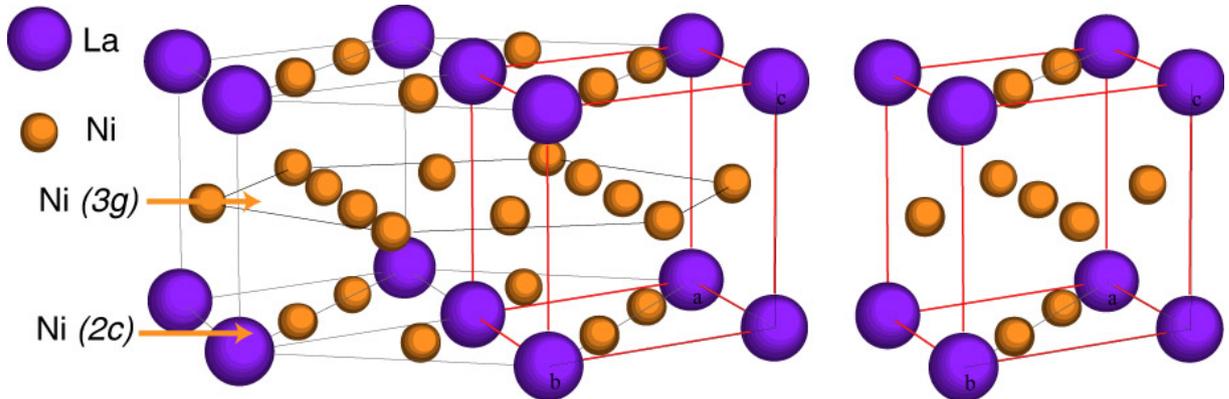


FIG. 3.1: Structure hexagonale de LaNi_5 et maille élémentaire.

L'étude par diffraction de neutrons du composé LaNi_5D_y ($y < 7$) a largement été effectuée [39, 98]. Elle a permis de connaître les sites d'insertion privilégiés de l'hydrogène. Différents modèles pour décrire l'occupation de ces sites existent. Nous retiendrons celui de Lartigue *et al.* [98] basé sur 3 sites interstitiels tétraédriques et un octaédrique répertoriés dans le tableau 3.1 et représentés sur la figure 3.2.

TAB. 3.1: Configurations des différents sites interstitiels de l'hydrogène dans le groupe d'espace $P6_3mc$ de $LaNi_5H_y$ pour $y=5$ et $y=7$ [98] utilisées dans les calculs et leurs équivalents dans le groupe d'espace $P6/mmm$.

Site	Type	voisins	Position	y=5	y=7	$P6/mmm$
D1,D2 (2b)	tétraédrique	Ni_4	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$	$z=0,800$	$z=0,826$	4h
D3,D4 (6c)	tétraédrique	La_2Ni_2	$x, 2x, \frac{1}{4}$	$x=0,146$	$x=0,826$	6m
D5,D6 (6c)	tétraédrique	$LaNi_3$	$x, 2x, z$	$x=0,225, z=0,333$	$x=0,180, z=0,300$	12o
D7 (12d)	octaédrique	La_2Ni_4	$x, 0, z$	$x=0,480, z=0,044$	$x=0,460, z=0,060$	12n

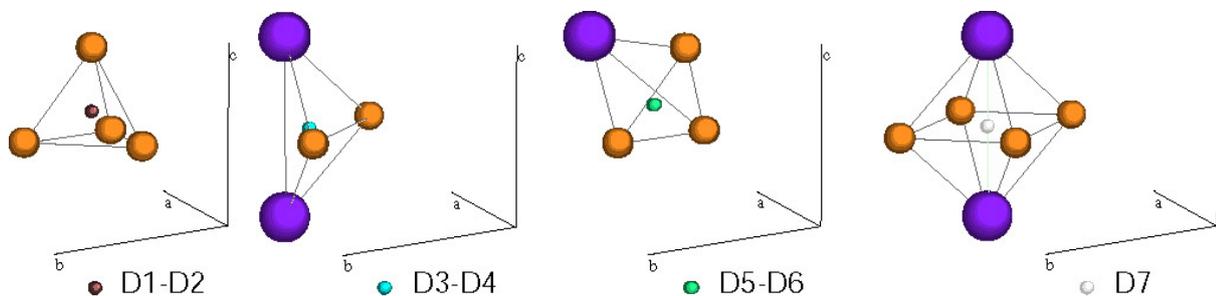


FIG. 3.2: Représentation des différents sites d'occupation de l'hydrogène dans $LaNi_5$.

Le remplissage des sites s'effectue à partir des critères géométriques proposés par Westlake [99], tels que :

- la taille du site, dont le rayon doit être au moins égal à $0,4\text{\AA}$;
- l'interaction répulsive des atomes d'hydrogène conduit à une distance minimum H-H de $2,1\text{\AA}$ (critère de Switendick [100]). Toutefois, ce dernier critère n'est pas toujours satisfait en particulier dans la classe de composés $REMInH_{1,333}$ ($RE=La, Ce, Pr, Nd$; $M= Ni, Pd, Pt$), récemment élaborés par Yartys *et al.* [101] pour lesquels de faibles distances H-H ($1,454\text{\AA}$) ont été observées.

Dans $LaNi_5$, les sites octaédriques La_2Ni_4 et les sites tétraédriques La_2Ni_2 sont occupés de façon prioritaire. Mais à forte concentration de deutérium, il existe une inversion d'occupation favorisant les sites $LaNi_3$. En effet, une transformation structurale est observée pour $y \geq 6$. Elle correspond à une mise en ordre des atomes D. Il en résulte une réduction de symétrie correspondant à un doublement de la maille selon l'axe \vec{c} (phase $LaNi_5H_y$ où $y > 6$). Nous exprimerons maintenant les coordonnées dans la maille double de symétrie $P6_3mc$ dans ce paragraphe.

À partir des données d'occupation des sites observées expérimentalement par diffraction de neutrons [98], les données utilisées dans notre calcul de structure électronique sont arrondies au demi-entier le plus proche pour modéliser une configuration dans une maille double (tableau 3.2).

TAB. 3.2: Occupations des sites par l'hydrogène dans la symétrie $P6_3mc$ obtenues expérimentalement par diffraction de neutrons et dans notre calcul de structure électronique pour $y=5$ et $y=7$.

Site interstitiel	LaNi ₅ D ₅	LaNi ₅ D _{6.7}	LaNi _{4.5} Sn _{0.5} D _{5.2}	LaNi ₅ H ₅	LaNi ₅ H ₇
ref.	[98]	[98]	[102]	-	-
D1,D2 (2b) type Ni ₄	0,20	0,83	0,21	0	1
D3,D4 (6c) type La ₂ Ni ₂	1,78	0,88	1,78	2	1
D5,D6 (6c) type LaNi ₃	0,68	1,99	0,56	0,5	2
D7 (12d) type La ₂ Ni ₄	2,34	3,0	2,61	2,5	3

Les hydrures modèles utilisés pour nos calculs sont représentés sur les schémas de la figure 3.3.

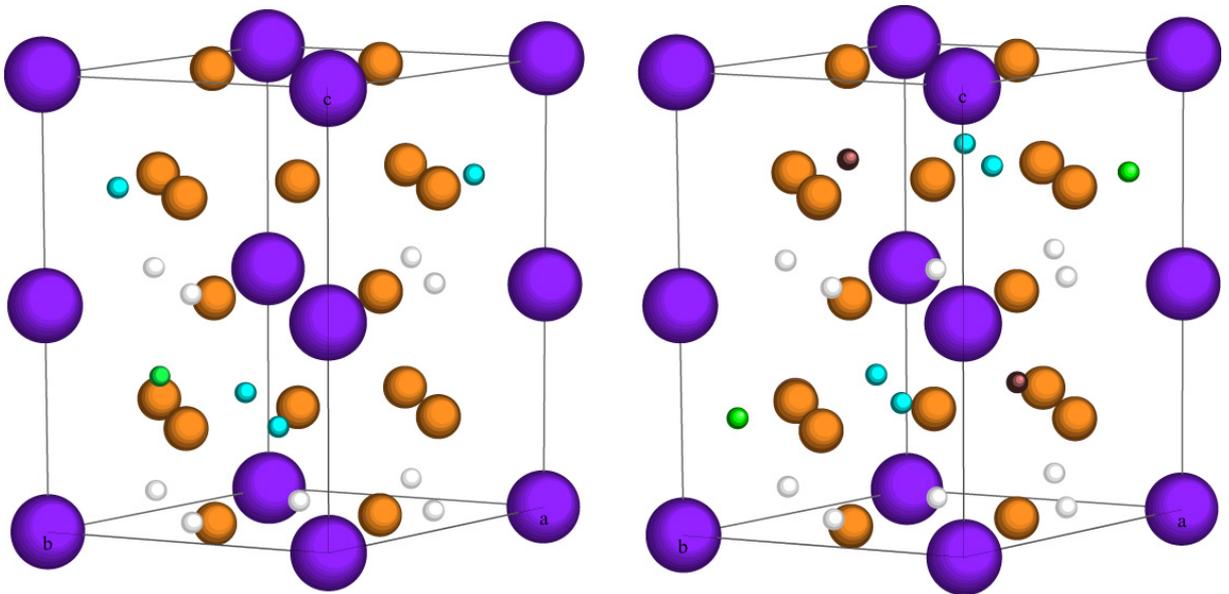


FIG. 3.3: Représentation de $LaNi_5H_5$ et $LaNi_5H_7$ dans la maille double selon l'axe \vec{c} .

3.1.2 Substitution du nickel, formation de $LaNi_{5-x}M_x$

Dans $LaNi_4M$, la substitution d'un atome de nickel par un élément M peut s'effectuer sur les sites $2c$ ou $3g$. Il est observé expérimentalement qu'elle s'effectue préférentiellement en

position 3g du plan médian $z = \frac{1}{2}$ pour différents éléments (ex : Sn [103], Al [104], Pt [51], Co [105]...). Par contre, pour le cuivre, le remplissage en position 2c n'est pas négligeable : on note 46,2% d'occupation pour Cu dans LaNi_4Cu [106].

À partir de considérations géométriques, Lundin *et al.* [107, 108] ont observé que le paramètre a de la maille hexagonale dépend fortement du rayon moyen des atomes occupant le site 3g, alors que le paramètre c dépend davantage du rayon moyen des atomes en position 2c.

Nous avons représenté ci-dessous les différents modèles utilisés dans les calculs de structure électronique (sites de substitution et sites occupés par l'hydrogène). Prenons l'exemple de la substitution de Ni par Sn pour $x = 0,5$ formant l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$. Le taux d'occupation des sites par les atomes d'hydrogène est semblable à celui de LaNi_5H_5 (Cf. tableau 3.2 sur $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{D}_{5,2}$), nous utiliserons ce modèle dans les mêmes conditions que l'hydrure LaNi_5H_5 en effectuant une substitution sur un Ni en site 3g. Avec les paramètres de mailles expérimentaux [103] de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$, l'atome d'étain possède ses premiers voisins aux distances indiquées dans le tableau 3.3 et schématisées sur la figure 3.4.

TAB. 3.3: Premiers voisins de l'atome d'étain et des atomes d'hydrogène dans $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ (sites, nombre et distances des voisins).

Voisins	1	2	3	4	5	6
Sn	H (D7*)	Ni (2c)	Ni (3g)	H (D3)	H (D7)	H (D7)
	1	4	4	4	2	2
	2,506	2,661	2,695	3,020	3,186	3,276
H (D3-D4) (La_2Ni_2)	Ni (3g)	H (D3)	H (D7)	H (D5)	La	Ni (2c)
	2	1	2	1	2	2
	1,661	2,361	2,368	2,523	2,553	2,778
H (D5-D6) (LaNi_3)	Ni (3g)	Ni (2c)	H (D7)	H (D7)	H (D3)	La
	2	1	1	1	2	1
	1,544	1,761	2,239	2,322	2,523	2,548
H (D7) (La_2Ni_4)	Ni (2c)	Ni (3g)	H (D5)	Ni (3g)	H (D3)	La
	2	1	1	1	1	1
	1,605	1,782	2,502	2,541	2,588	2,6151

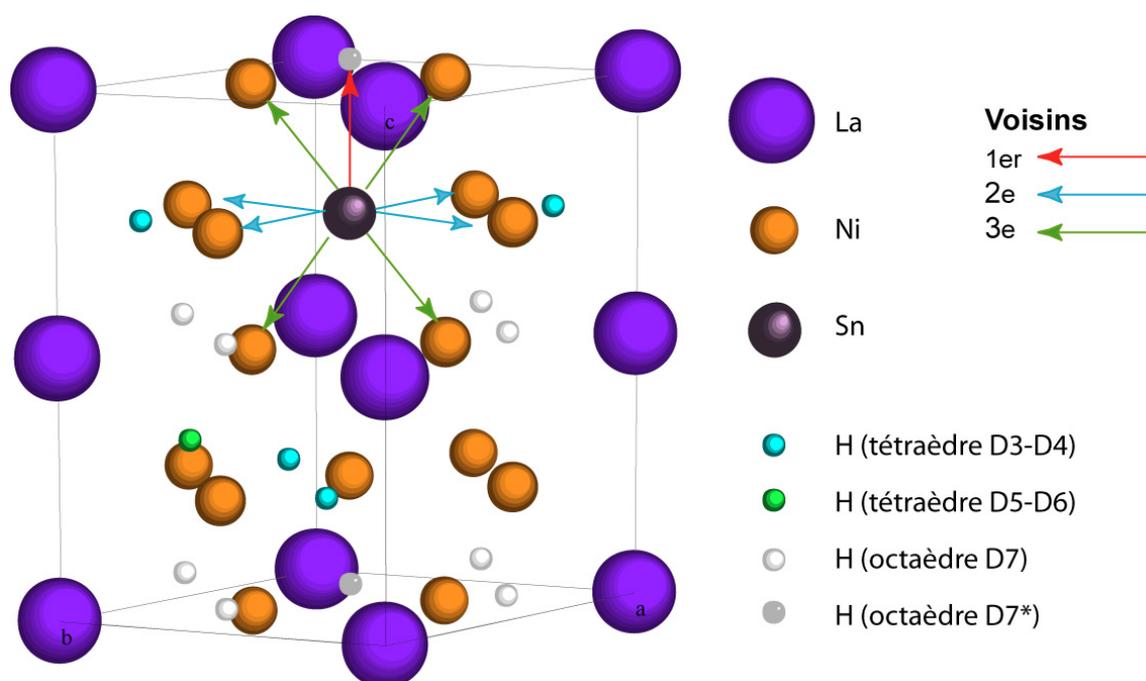


FIG. 3.4: Représentation de $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}H_5$ dans la maille double de symétrie $P6_3mc$.

3.2 Données bibliographiques des composés étudiés

Nous avons séparé la description bibliographique des composés étudiés en 3 sections correspondant aux 3 thèmes principaux d'étude que nous avons abordés dans la partie théorique :

- le système $LaNi_5-H_2$;
- les autres AB_5 ;
- les substitutions sur le site B : $LaNi_{5-x}M_x$.

Dans chaque partie, les données cristallographiques et thermodynamiques sont rassemblées sous forme de tableaux. Nous indiquerons **en gras** les paramètres ayant été retenus pour les calculs de structure électronique dans le cas où il existe plusieurs valeurs expérimentales.

3.2.1 Le système $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$

La structure de LaNi_5 a été largement étudiée. Nous utiliserons les paramètres de maille donnés dans le récent article [109]. Le volume de la maille élémentaire de l'hydrure augmente de plus de 23% pour $\text{H}/\text{M}=5$.

TAB. 3.4: Paramètres de maille de LaNi_5 dans le système hexagonal.

	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	Ref.
LaNi_5	5,0177	3,9811	0,7934	86,8047	[109]
LaNi_5	5,016	3,98	0,793	86,722	[98]
LaNi_5D_5	5,395	4,242	0,786	106,926	[98]
LaNi_5	5,015	3,985	0,795	86,785	[39]
LaNi_5D_7	5,388	4,279	0,794	107,592	[39]

Van Vucht *et al.* [33] ont été les premiers à étudier les propriétés thermodynamique d'absorption de LaNi_5 . Le tableau 3.5 donne la liste des plus récentes mesures : la capacité maximum d'absorption d'hydrogène H/M associée à la densité gravimétrique wt%, l'enthalpie ΔH_f et l'entropie de formation ΔS_f des hydrures et enfin, les pressions d'absorption et de désorption à la température étudiée.

TAB. 3.5: Propriétés thermodynamiques des hydrures de LaNi_5 .

Composition	H/M	wt%	ΔH_f	ΔS_f	P_{abs} / P_{des}	T	ref.
	max		(kJ/ mol H ₂)	(kJ/ mol H ₂ K)	(bar)	(K)	
LaNi_5	6,7	1,54	-30,2	-108,4	2,73/2,17	300	[110]
LaNi_5	6,45	1,48	-30,8	-107,8	2,51/1,67	300	[111]
LaNi_5	6,48	1,49	-30,8	-108	-/1,82	300	[112]
LaNi_5	5,79	1,33	-28	-104	1,05/0,53	-	[113]

Le composé LaNi_5 a une capacité de 6 H/M pour une pression d'environ 2 bars à température ambiante. L'enthalpie de formation de l'hydrure ΔH_f est de l'ordre de -30 kJ/mol H₂.

3.2.2 Autres AB_5

La substitution sur le site A par des atomes moins volumineux que le lanthane ($A=Ca, Y...$) entraîne une contraction de la maille alors que la substitution sur le site B par un atome plus gros ($Cu, Pt...$) conduit à une dilatation (tableau 3.6).

TAB. 3.6: Paramètres de maille de différents AB_5 dans le système hexagonal.

	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	Ref.
LaNi ₅	5,0177	3,9811	0,7934	86,8047	[109]
CaNi ₅	4,942	3.940	0,7972	83,336	[114]
	4,973	3,958	0,7958	84,787	[115]
YNi ₅	4,892	3,975	0,812	82,384	[116]
LaCu ₅	5,182	4,114	0,7939	95,673	[117]

La forte contraction de la maille associée à la substitution du lanthane par du calcium ou de l'yttrium engendre une forte augmentation de la pression d'équilibre P_{H_2} pour YNi₅ alors que dans le cas de CaNi₅, P_{H_2} diminue (tableau 3.7). Pour ce dernier composé, un second plateau de pression plus élevée ($P_{H_2}=25$ bar) est observé à partir de $H/M=4,2$ [118].

TAB. 3.7: Propriétés thermodynamiques de différents hydrures de AB_5 .

Composition	H/M	wt%	ΔH_f	ΔS_f	P_{abs} / P_{des}	T	ref.
	max		(kJ/ mol H ₂)	(kJ/ mol H ₂ K)	(bar)	(K)	
LaNi ₅	6,7	1,54	-30,2	-108,4	2,73/2,17	300	[110]
CaNi ₅	4,2-6*	1,78*	-	-	0,5-25*/-	300	[118]
YNi ₅	3,8	0,99	-	-	300/-	300	[119]
LaCu ₅	3,7	0,8	-42,7	127,3	-/5	374	[117]
LaCu ₅	3	0,65	-	-	0,3/-	298	[120]
LaPt ₅	4	0,82	-	-	1064/-	294	[121]
LaPt ₅	4	0,82	-4,2	-	-	-	[122]

La substitution sur le site du nickel par un atome plus volumineux conduit souvent à une réduction de la pression de plateau comme nous allons voir dans le prochain paragraphe. Toutefois, la substitution par le platine a un effet inverse puisque la pression d'absorption augmente considérablement. Ce comportement n'est pas encore compris.

3.2.3 Substitutions sur le site du nickel : $\text{LaNi}_{5-x}M_x$

Dans le tableau 3.8, nous avons rassemblé l'ensemble des données cristallographiques des composés $\text{LaNi}_{5-x}M_x$ étudiés où M est un métal de transition, un élément de type $s-p$, l'aluminium et un élément du groupe IVA ($M=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

TAB. 3.8: Paramètres de maille de $\text{LaNi}_{5-x}M_x$ où M est un élément de transition, ou un élément de type $s-p$, du groupe IIIA et du groupe IVA dans le système hexagonal.

	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	Ref.
LaNi_5	5,0177	3,9811	0,7934	86,8047	[109]
LaNi_4Cu	5,039	4,007	0,7952	88,10	[123]
LaCu_5	5,182	4,114	0,7939	95,673	[117]
LaNi_4Co	5,319	4,070	0,7652	99,721	[105]
LaNi_4Co	5,030	3,983	0,7919	87,272	[124]
$\text{LaNi}_4\text{CoD}_{4,4}$	5,342	4,090	0,7656	101,079	[124]
LaNi_4Mn	5,089	4,082	0,8021	91,552	[57]
LaNi_4Fe	5,053	4,020	0,7956	88,890	[102]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$	5,042	4,024	0,7981	88,592	[125]
LaNi_4Al	5,066	4,069	0,8032	90,438	[125]
LaNi_4Al	5,064	4,070	0,8037	90,388	[126]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$	5,007	3,992	0,797	86,672	[104]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	-	-	-	88.32	[111]
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$	5,033	4,010	0,7967	87,97	[127]
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}\text{D}_{5,16}$	5,366	4,191	0,781	104,49	[127]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}$	5,104	4,074	0,798	91,92	[103]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{D}_{5,2}$	5,390	4,317	0,801	108,6	[103]

Hormis le cas de la substitution par le silicium, la substitution sur le site du nickel engendre une dilatation de la maille.

Les différents hydrures étudiés cristallisent dans le système hexagonal sauf dans le cas de la substitution par un atome de cobalt. Pour $H/M=4$, une transition orthorhombique a été observée par Gurewitz *et al.* [105]. Les données proposées dans le groupe d'espace $Cmmm$ ont été utilisées pour effectuer le calcul où les atomes d'hydrogène occupent les sites octaédriques $4e$ et tétraédriques $4h$. Au-delà de la teneur $H/M>4$, l'hydrure de $\text{LaNi}_4\text{CoH}_y$ a été décrit dans le groupe de symétrie hexagonale $P6/mmm$ pour $y=4,4$ et $y=6,1$ [124].

Les enthalpies de formation expérimentales des CIMs rappelées dans le tableau 3.9 montrent que les composés substitués ($M=Mn, Fe, Co, Cu$) sont moins stables que $LaNi_5$.

TAB. 3.9: *Enthalpie de formation expérimentale des CIMs étudiés.*

	ΔH_f (kJ.mole ⁻¹)	T(K)	Ref.
$LaNi_5$	-127,7	298K	[56]
$LaNi_4Al$	-241,6	296K	-
$LaNi_5$	-161,2	298K	[128]
$LaNi_4Cu$	-143,2	298K	-
$LaCu_5$	-75,8	298K	-
$LaNi_4Fe$	-129,8	298K	[129]
$LaNi_4Mn$	-87,9	298K	-
$LaNi_5$	-159,0	298K	[130]
YNi_5	-204,6	298K	-
$LaNi_5$	-165,6	298K	[131]
$LaNi_4Co$	-146,4	298K	-
$LaNi_5$	-158,9	298K	[52]
$LaNi_4Co$	-147,3	298K	-
$LaNi_4Cu$	-143,1	298K	-
$LaNi_4Fe$	-129,7	298K	-
$LaNi_4Al$	-246,8	298K	-
$LaNi_4Mn$	-122,9	298K	-
$LaCu_5$	-75,7	298K	-

Pour l'ensemble de ces substitutions, les enthalpies de formation des hydrures ΔH_f sont plus basses que celle du composé parent $LaNi_5$. Ces hydrures sont donc plus stables et possèdent des pressions d'absorption d'hydrogène plus basses par rapport à celle de $LaNi_5$ à température ambiante (tableau 3.10). Les différents facteurs qui contrôlent la stabilité des hydrures de composés substitués seront identifiés dans la troisième partie de ce mémoire à l'aide de l'analyse des structures électroniques.

TAB. 3.10: Propriétés thermodynamiques d'hydrures de $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ où M est un élément de transition, ou un élément de type $s-p$ du groupe IIIA et du groupe IVA.

Composition	H/M	wt%	ΔH_f	ΔS_f	P_{abs} / P_{des}	T	ref.
	max		(kJ/ mol H_2)	(kJ/ mol H_2 K)	(bar)	(K)	
LaNi_5	6,7	1,54	-30,2	-108,4	2,73/2,17	300	[110]
LaNi_4Mn	5,4	1,2	-	-	0,02/-	293	[58]
LaNi_4Mn	4,2	1	-50	-	0,01/-	333	[57]
LaNi_4Co	4	0,9	-33	-109	1,4/-	313	[131]
LaNi_4Cu	5,2	1,2	-	-	1,1/-	293	[58]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$	5,4	1,29	-	-	0,17/-	293	[106]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$	5,4	1,29	-38,52	111,37	0,13/-	298	[56]
LaNi_4Al	~ 4	~ 1	-47,73	-118,90	0,007/-	298	[56]
LaNi_4Al	-	-	-53,17	-122,25	~ 2 /-	453	[132]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Si}_{0,5}$	3,5	0,83	-33,8	-116,6	0,72 / 0,50	300	[133]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Si}_{0,3}$	4,4	1,04	-33,8	-116,6	0,72 / 0,50	300	[133]
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Si}_{0,4}$	4,2	1,00	-33,6	-109,6	0,89 / 0,78	300	[110]
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Ge}_{0,4}$	4,1	0,93	-32,2	-104,4	0,85 / 0,70	300	[110]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}$	4,9	1,12	-35,4	-112,2	0,41 / 0,38	300	[111]
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$	6,36	1,42	-32,8	-105	- / 0,51	300	[112]
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$	5,33	1,19	-32,4	-106	0,24 / 0,17	-	[113]
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Sn}_{0,4}$	4,2	0,92	-38,0	-108,6	0,14 / 0,12	300	[110]
$\text{LaNi}_{4,61}\text{Sn}_{0,39}$	4,60	1,01	-34,6	-104	0,08 / 0,06		[113]
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}$	4,1	0,88	-40,4	-110,4	1,32 / 1,26	373	[53]

La décroissance de la capacité maximum d'absorption d'hydrogène en fonction de la chute des pressions de plateau d'absorption pour les composés substitués est illustrée sur figure 3.5.

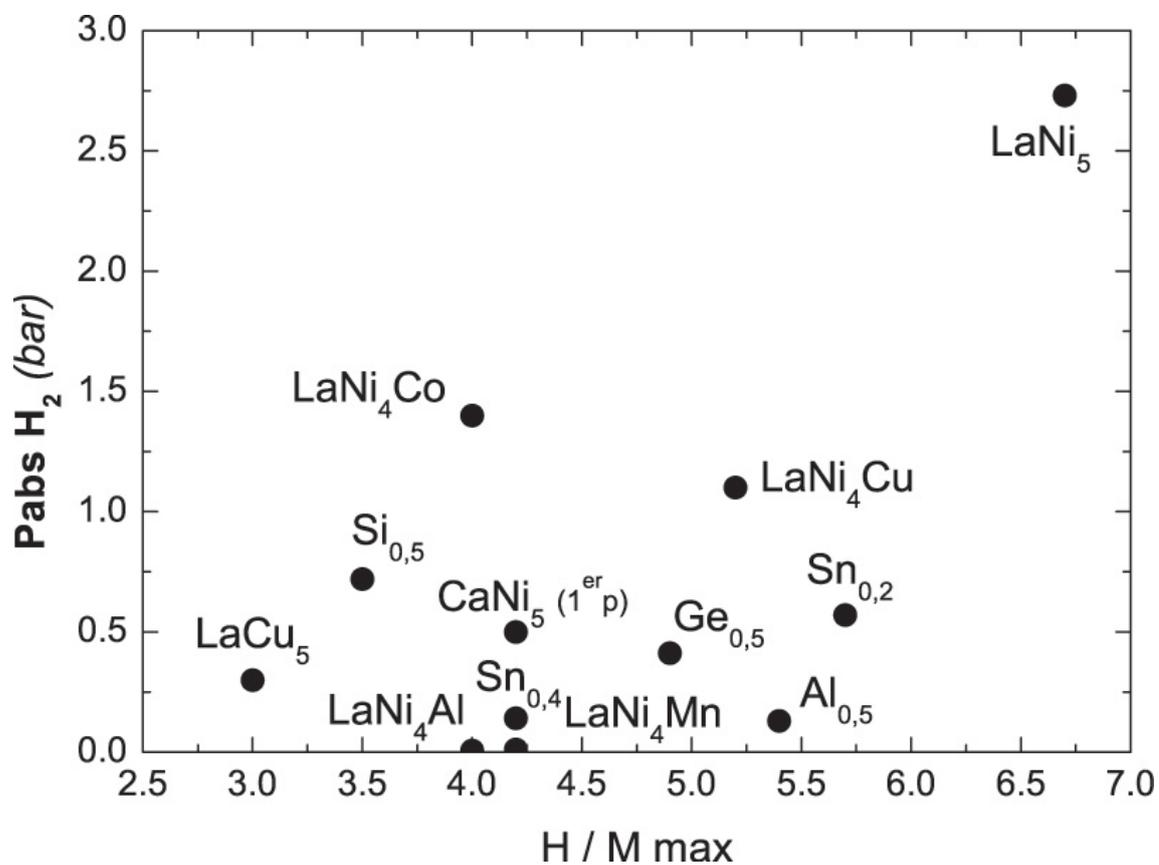


FIG. 3.5: Variation des capacités maximum d'absorption d'hydrogène en fonction des pressions de plateau d'absorption pour quelques composés AB_5 étudiés.

Bibliographie

- [1] IPCC. *Climate change 2001 - Synthesis report*. Robert T. Watson, 2001.
<http://www.ipcc.ch/>
- [2] IPCC. *Special Report on Emissions Scenarios*. N. Nakicenovic and R. Swart, 2000.
<http://www.grida.no/climate/ipcc/emission/>
- [3] AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE. *Bilans énergétiques des pays de l'OCDE : 2001/2002*. AIE-OCDE, 2004.
- [4] BP. « Statistical Review of World Energy, BP Statistical Review ». <http://www.bp.com/statisticalreview2004/>, 2004.
- [5] Energy Information ADMINISTRATION. « International Energy Annual 2002 ». <http://www.eia.doe.gov/>, 2005.
- [6] UNFCCC. *The convention and Kyōto protocol*. United Nations Framework Convention on Climate Change, Ratification of the Convention of 24 May 2004.
<http://unfccc.int/resource/convkp.html>
- [7] H. KEMPF. « Dossier : Kyoto an 1 ». *Le Monde* **16 février**, 2005.
- [8] Source EUROSTAT. *Bilans de l'énergie, Données 2001-2002*. Office statistique des Communautés européennes, 2004. <http://europa.eu.int/en/comm/eurostat/>
- [9] K. VIJAYARAGHAVAN et M.A.M. SOOM. « Trends in biological hydrogen production. A review ». *Int. J. Hydrogen Energy* à paraître, en ligne 23 décembre.
- [10] G.H. LIN et D.E. CARLSON. « Photovoltaics in the year 2025 ». *Int. J. Hydrogen Energy* **25**, pp. 807–811, 2000.
- [11] J. O'M BOCKRIS. *Energy Options : Real Economics and the Solar-Hydrogen System*. Australian and New Zealand Book Company, 1980.
- [12] T. SIGFUSSON. « ECTOS project in Iceland ». <http://www.ectos.is/>, 2004.
- [13] WAVEGEN. « Wavegen project in Scotland ». <http://www.wavegen.com/>, 2004.
- [14] UNICA. « São Paulo's representative in the sugar and alcohol industry ». http://www.unica.com.br/i_pages/home.asp, 2004.
- [15] S. DUNN. « Hydrogen futures : toward a sustainable energy system ». *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, pp. 235–264, 2002.

- [16] L. BARRETO, A. MAKIHIRA, et K. RIAHI. « The hydrogen economy in the 21st century : a sustainable development scenario ». *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, pp. 267–284, 2003.
- [17] C.C. ELAM, C.E. G. PADRÓ, G. SANDROCK, A. LUZZI, P. LINDBLAD, et E.F. HAGEN. « Realizing the hydrogen future : the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies ». *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, pp. 601–607, 2003.
- [18] J.A. RITTER, A.D. EBNER, J.WANG, et R. ZIDAN. « Implementing a hydrogen economy ». *Mater. Today* **6**, pp. 18–23, 2003.
- [19] C.-J. WINTER. « The hydrogen energy economy : an address to the World Economic Forum 2004 ». *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, pp. 1095–1097, 2004.
- [20] U.S. Departement of ENERGY. « Planned program activities for 2003-2010 : hydrogen storage ». <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>, 2003.
- [21] L. SCHLAPBACH et A. ZÜTTEL. « Hydrogen-storage materials for mobile applications ». *Nature* **414**, pp. 353–358, 2001.
- [22] BMW. *BMW Clean Energy*. The international BMW website, 2004. <http://www.bmw.com/generic/com/en/fascination/technology/cleanenergy/>
- [23] A. ZÜTTEL. « Materials for hydrogen storage ». *Mater. Today* **6**, pp. 24–33, 2003.
- [24] P. CLAUDY, B. BONNETOT, et J.M. LETOFFE. « Preparation and physiochemical properties of the aluminium hydride $\text{AlH}_3 \gamma$ ». *J Therm. Anal.* **15**, pp. 129–39, 1979.
- [25] B. BOGDANOVIĆ et M. SCHWICKARDI. « Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials ». *J. Alloys Comp.* **253-254**, pp. 1–9, 1997.
- [26] T. DYMOVA, N. ELISEEVA, S. BAKUM, et Y.M. DERGACHEV. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **215**, pp. 1369, 1974.
- [27] K.J. GROSS, G.J. THOMAS, et C.M. JENSEN. « Catalyzed alanates for hydrogen storage ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 683–690, 2002.
- [28] O.M. YAGHI. « Hydrogen storage in Microporous frameworks ». *J. Alloys Comp.*, à paraître.
- [29] M. HIRSCHER, M. BECHER, M. HALUSKA, U. DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, A. QUINTEL, G. S. DUESBERG, Y. M. CHOI, P. DOWNES, M. HULMAN, S. ROTH, I. STEPANEK, et P. BERNIER. « Hydrogen storage in sonicated carbon materials ». *Appl. Phys A* **72**, pp. 129–132, 2001.
- [30] A. CHAMBERS, C. PARK, R. T. K. BAKER, et N. M. RODRIGUEZ. « Hydrogen storage in graphite nanofibers ». *J. Phys. Chem. B* **102**, pp. 4253–4256, 1998.
- [31] S. ORIMO, A. ZÜTTEL, L. SCHLAPBACH, G. MAJER, T. FUKUNAGA, et H. FUJII. « Hydrogen interaction with carbon nanostructures : current situation and future prospects ». *J. Alloys Comp.* **356–357**, pp. 716–719, 2003.

- [32] G.G. LIBOWITZ, H.F. HAYES, et T.R.P. GIBB JR. « The system Zirconium-Nickel and Hydrogen ». *J Phys. Chem.* **62**, pp. 76–79, 1958.
- [33] J.H.N. Van VUCHT, F.A. KUJIPERS, et H.C.A.M. BRUNING. « Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds ». *Philips Res. Rep.* **25**, pp. 133–146, 1970.
- [34] K. YVON et P. FISCHER. *Crystal and magnetic structures of ternary metal hydrides. Topics in Applied Physics : Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, volume 63. Springer Verlag, 1988.
- [35] P. DANTZER, P. MILLET, et T.B. FLANAGAN. « Thermodynamic characterization of hydride phase growth in ZrNi-H₂ ». *Metall. Mater. Trans. A* **32A**, pp. 29–38, 2001.
- [36] D. FRUCHART, M. COMMANDRE, D. SAUVAGE, A. ROUAULT, et R. TELLGREN. « Structural and activation process studies of Fe-Ti-like hydride compounds ». *J. Less-Common Met.* **74**, pp. 55–63, 1980.
- [37] A.N. BOGDANOVA, A.V. IRODOVA, G. ANDRE, et F. BOURÉE. « The ZrV₂D₆ crystal structure ». *J. Alloys Comp.* **356-357**, pp. 50–53, 2003.
- [38] T. KABUTOMORI, H. TAKEDA, Y. WAKISAKA, et K. OHNISHI. « Hydrogen absorption properties of Ti-Cr-A (A=V, Mo or other transition metal) B.C.C. solid solution alloys ». *J. Alloys Comp.* **231**, pp. 528–532, 1995.
- [39] P. THOMPSON, J.J. REILLY, L.M. CORLISS, J.M. HASTINGS, et R. HEMPELMANN. « The crystal structure of LaNi₅D₇ ». *J. Phys. F (Met.-Phys)* **16**, pp. 675–685, 1986.
- [40] E. AKIBA et H. IBA. « Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution ». *Intermetallics* **6**, pp. 461–470, 1998.
- [41] N. MICHEL. « *Étude des propriétés thermodynamiques, microstructurales et électroniques du système ZrNi-H₂* ». Thèse, Université Paris XI - Orsay, 2001.
- [42] J.H. ZHU, C.T. LIU, L.M. PIKE, et P.K. LIAW. « A thermodynamic interpretation of the size-ratio limits for Laves phase formation ». *Met. Mat. Transact.* **30A**, pp. 1449–1451, 1999.
- [43] T.B. MASSALSKI, J.L. MURRAY, L.H. BENNETT, et H. BAKER. *Binary alloy phase diagram*. Metals Park (OH) : American Society for Metals, 1986, p.882.
- [44] H. INUI, T. YAMAMOTO, Zhang DI, et M. YAMAGUCHI. « Microstructures and defect structures in intermetallic compounds in the La–Ni alloy system ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 140–145, 1999.
- [45] B. KNOSP, L. VALLET, et P. BLANCHARD. « Performance of an AB₂ alloy in sealed Ni–MH batteries for electric vehicles : quantification of corrosion rate and consequences on the battery performance ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 770–774, 1999.

- [46] H. IBA et E. AKIBA. « The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys ». *J. Alloys Comp.* **231**, pp. 508–512, 1995.
- [47] K. YVON. « Complex Transition-Metal Hydrides. In « Advanced Materials in Switzerland » ». *Chimia* **52**, pp. 613–619, 1998.
- [48] W. BRONGER et G. AUFFERMANN. « New ternary alkali-metal-transition-metal hydrides synthesized at high pressures : Characterization and properties ». *Chem. Mater.* **10**, pp. 2723–2732, 1998.
- [49] D. NOREUS. « Correlation of macroscopic properties and atomic-structure in some metal-hydrides ». *Chem. Scripta* **10-28**, pp. 123–124, 1988.
- [50] K. YVON, G. RENAUDIN, C.M. WEI, et M.Y. CHOU. « Hydrogenation-Induced Insulating State in the Intermetallic Compound LaMg_2Ni ». *Phys. Rev. Lett.* **94**, 066403, 2005.
- [51] J.-M. JOUBERT, J. CHARTON, et A. PERCHERON-GUÉGAN. « Investigation of structural and hydrogen absorption properties in the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x\text{-H}_2$ system ». *J. Solid State Chem.* **173**, pp. 379–386, 2003.
- [52] A. PERCHERON-GUÉGAN, C. LARTIGUE, et J.-C. ACHARD. « Correlation between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted LaNi_5 compounds ». *J. Less-Common Met.* **109**, pp. 287–309, 1985.
- [53] S. LUO, W. LUO, J.D. CLEWLEY, Ted B. FLANAGAN, et L.A. WADE. « Thermodynamic studies of the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{-H}$ system from $x = 0$ to 0.55 ». *J. Alloys Comp.* **231**, pp. 467–472, 1995.
- [54] H.H. van MAL, K.H.J. BUSCHOW, et F.A. KUIJPERS. « Hydrogen absorption and magnetic properties of $\text{LaCo}_{5x}\text{Ni}_{5-5x}$ compounds ». *J. Less-Common Met.* **32**, pp. 289–296, 1973.
- [55] G.D ADZIC, J.R. JOHNSON, S. MUKERJEE, J. MCBREEN, et J.J. REILLY. « Function of cobalt in AB_5H_x electrodes ». *J. Alloys Comp.* **253-254**, pp. 579–582, 1997.
- [56] H. DIAZ, A. PERCHERON-GUÉGAN, J.-C. ACHARD, C. CHATILLON, et J.C. MATHIEU. « Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides ». *Int. J. Hydrogen Energy* **4**, pp. 445–454, 1979.
- [57] C. LARTIGUE, A. PERCHERON-GUÉGAN, J.-C. ACHARD, et F. TASSET. « Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ compounds and their related hydrides ». *J. Less-Common Met.* **75**, pp. 23–29, 1980.
- [58] T. SAKAI, K. OGURO, H. MIYAMURA, N. KURIYAMA, A KATO, H ISHIKAWA, et C. IWAKURA. « Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries ». *J. Less-Common Met.* **161**, pp. 193–202, 1990.
- [59] L. SCHLAPBACH. *Topics in Applied Physics : Hydrogen in intermetallic Compounds I*, volume 63. Springer Verlag, 1988.

- [60] Y. FUKAI. *The Metal-Hydrogen System*. Springer Series in Materials, 1993.
- [61] T. SKOSKIEWICZ. « Superconductivity in the Palladium-Hydrogen and Palladium-Nickel Hydrogen systems ». *Phys. Stat. Sol. (a)* **11**, pp. K123–126, 1972.
- [62] B. STRIZKER et H. WÜHL. *Topics in Applied Physics : Hydrogen in Metals II*, volume 29. Springer Verlag, 1978.
- [63] C. B. SATTERTHWAITE et D. T. PETERSON. « Preparation, electrical and superconducting properties of massive $\text{Th}_4\text{H}_{1.5}$ ». *J. Less-Common Met.* **26**, pp. 361–368, 1972.
- [64] V.A. MARCHENKO et V.M. POLOVOV. « Properties of the normal state and superconductivity in the Laves phases of $\text{V}_2\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x$ ».
- [65] K.H.J. BUSCHOW. *Hydrogen absorption in Intermetallic compounds*, volume 6 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. K.A. Gschneidner, L. Eyring, 1984.
- [66] G. WIESINGER et G. HILSCHER. *Magnetic properties, Mössbauer effect and Superconductivity. Topics in Applied Physics : Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, volume 63. Springer Verlag, 1988.
- [67] P. CADAVEZ-PERES, I.N. GONCHARENKO, et I. MIREBEAU. « Competing magnetic anisotropies in the mixed rare-earth Laves hydrides ». *Phys. Rev. B* **64**, 094419, 2001.
- [68] P. CADAVEZ-PERES, I. MIREBEAU, R. KHAN, I.N. GONCHARENKO, E. VINCENT, et O.L. MAKAROVA. « Magnetic fluctuations in frustrated Laves hydrides $R(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{H}_y$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}$) ». *Phys. Rev. B* **67**, 224426, 2003.
- [69] I.N. GONCHARENKO, I. MIREBEAU, A.V. IRODOVA, et E. SUARD. « Magnetic and hydrogen ordering in the frustrated Laves hydrides $R\text{Mn}_2\text{H}_{4.5}$ ($R=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) : A neutron-diffraction study ». *Phys. Rev. B* **59**, pp. 9324–9331, 1999.
- [70] J.N. HUIBERTS, R. GRIESSEN, J.H. RECTOR, R.J. WIJNGAARDEN, J.P. DEKKER, D.G. de GROOT, et N.J. KOEMAN. « Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties ». *Nature* **380**, pp. 231–234, 1996.
- [71] P. VAJDA. *Hydrogen in rare-earth metals, including $R\text{H}_{2+x}$ -phases*, volume 20. K.A. Gschneidner, North Holland, Amsterdam 1995, p 207.
- [72] C. KOITZSCH, J. HAYOZ, M. BOVET, F. CLERC, L. DESPONT, C. AMBROSCH-DRAXL, et P. AEBI. « Fermi-surface topology of rare-earth dihydrides ». *Phys. Rev. B* **70**, 165114, 2004.
- [73] J. HAYOZ, C. KOITZSCH, M. BOVET, D. NAUMOVIĆ, L. SCHLAPBACH, et P. AEBI. « Electronic structure of the YH_3 phase from angle-resolved photoemission spectroscopy ». *Phys. Rev. Lett.* **90**, 196804, 2003.
- [74] S. BÜCHLER, R. MONNIER, L. DEGIORGI, et L. SCHLAPBACH. « Valence transitions in Yb hydrides ». *Z. phys. Chem.* **163**, pp. 579, 1989.
- [75] J. FRIEDEL. « The distribution of electrons round impurities in monovalent metals ». *Phil. Mag.* **43**, pp. 153–189, 1952.

- [76] Z.D. POPOVIC et M.J. STOTT. « Nonlinear, Self-Consistent Theory of Proton Screening in Metals Applied to Hydrogen in Al and Mg ». *Phys. Rev. Lett.* **33**, pp. 1164–1167, 1974.
- [77] Z.D. POPOVIC, M.J. STOTT, J.P. CARBOTTE, et G.R. PIERCY. « Theory of the heat of solution of hydrogen in Al and Mg using nonlinear screening ». *Phys. Rev. B* **13**, pp. 590–602, 1976.
- [78] A.C. SWITENDICK. *1. Basic Properties. Topics in Applied Physics : Hydrogen in metal I*, volume 28. Springer Verlag, 1978.
- [79] G. ALEFELD et J. VÖLKL. *Topics in Applied Physics : Hydrogen in metal I and II*, volume 28-29. Springer Verlag, 1978.
- [80] M. GUPTA. « Electronic properties of intermetallic transition metal hydrides ». *J. Less-Common Met.* **88**, pp. 221–230, 1982.
- [81] M. GUPTA et L. SCHLAPBACH. *Electronic properties. Topics in Applied Physics : Hydrogen in intermetallic Compounds I*, volume 63. Springer Verlag, 1988.
- [82] P. DANTZER. *Metal hydride technology : a critical review. Topics in Applied Physics : Hydrogen in metal III*, volume 71. Springer Verlag, 1997.
- [83] P. DANTZER. *A. Interstitial Intermetallic Alloys : Progress in Metal-Hydride Technology*. Kluwer : Dordrecht. Grandjean, F et al. Ed., 1995, p.107.
- [84] P. DANTZER. « Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications ». *Mater. Sci. Eng. A* **329-331**, pp. 313–320, 2002.
- [85] G. SANDROCK et R.C. BOWMAN JR. « Gas-based hydride applications : recent progress and future needs ». *J. Alloys Comp.* **356-357**, pp. 794–799, 2003.
- [86] J.M. WELTER. « Active control devices based on metal-hydrogen systems ». *J. Less-Common Met.* **104**, pp. 251–257, 1984.
- [87] L.E. TERRY. « Hydrogen-hydride absorption systems and methods for refrigeration and heat pump cycles ». *U.S. Patent.* **4,055,962**, 1977.
- [88] P. DANTZER et E. ORGAZ. « Thermodynamics of the Hydride Chemical Heat-Pump - Model (I) ». *J. Chem Phys* **85**, pp. 2961–2973, 1986.
- [89] P. DANTZER et E. ORGAZ. « Thermodynamics of Hydride Chemical Heat-Pump .2. How to Select a Pair of Alloys ». *Int. J. Hydrogen Energy* **11**, pp. 797–806, 1986.
- [90] E. ORGAZ et P. DANTZER. « Thermodynamics of the Hydride Chemical Heat-Pump .3. Considerations for Multistage Operation ». *J. Less-Common Met.* **131**, pp. 385–398, 1987.
- [91] B.D. FREEMAN, E.L. RYBA, R.C. BOWMAN JR, et J.R. PHILLIPS. « Progress towards the development of hydrogen sorption cryocoolers for space applications ». *Int. J. Hydrogen Energy* **22**, pp. 1125–1131, 1997.
- [92] M. EARL et J. DUNLOP. *COMSAT Tech. Rev.* **3**, pp. 437, 1973.

- [93] H. EWE, E.W. JUSTI, et K. STEPHAN. *Energy Conversion* **13**, pp. 109, 1973.
- [94] A. PERCHERON-GUÉGAN, J.-C. ACHARD, et J. SARRADIN. « Brevet français ». *num. 7516160*, 1975.
- [95] F. CUEVAS, J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, et A. PERCHERON-GUÉGAN. « Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries ». *Appl. Phys. A* **A72**, pp. 225–238, 2001.
- [96] M. PRINA, J.G. KULLECK, et R.C. BOWMAN JR. « Assessment of Zr-V-Fe getter alloy for gas-gap heat switches ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 886–891, 2002.
- [97] J.H. WERNICK et S. GELLER. « Transition Element-Rare Earth compounds with the Cu_5Ca structure ». *Acta Cryst.* **12**, pp. 662–665, 1959.
- [98] C. LARTIGUE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et J.-C. ACHARD. « Hydrogen (deuterium) ordering in the $\beta\text{-LaNi}_5\text{D}_{x>5}$ phases : a neutron diffraction study ». *J. Less-Common Met.* **113**, pp. 127–148, 1985.
- [99] D.G. WESTLAKE. « Hydrides of intermetallic compounds : a review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites ». *J. Less-Common Met.* **91**, pp. 1–20, 1983.
- [100] A.C. SWITENDICK. *Z. Phys. Chem NF* **117**, pp. 89, 1979.
- [101] V.A. YARTYS, R.V. DENYS, B.C. HAUBACK, H. FJELLVÅG, I.I. BULYK, A.B. RIABOV, et Ya.M. KALYCHAK. « Short hydrogen–hydrogen separations in novel intermetallic hydrides, $\text{RE}_3\text{Ni}_3\text{In}_3\text{D}_4$ (RE=La, Ce and Nd) ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 132–140, 2002.
- [102] V. PAUL-BONCOUR, M. GUPTA, J.-M. JOUBERT, A. PERCHERON-GUÉGAN, P. PARENT, et C. LAFFON. « Investigation of the electronic properties of substituted LaNi_5 compounds used as material for batteries ». *J. Mater Chem.* **10**, pp. 2741–2747, 2000.
- [103] J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, R. ČERNÝ, R.C. BOWMAN JR, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « Crystallographic study of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) compounds and their hydrides ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 124–129, 1999.
- [104] J.-C. ACHARD, A.J. DIANOUX, C. LARTIGUE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et F. TASSET. *The rare earths in modern science and technology*, volume 3, p481-486. G.J. McCarthy and H.B. Silber and J.J. Rhyne, Plenum Publishing Corporation, New York, 1982. Structure of Al, Cu and Si substituted LaNi_5 and the corresponding β -deuterides from powder neutron diffraction.
- [105] E. GUREWITZ, H. PINTO, M.P. DARIEL, et H. SHAKED. « Neutron diffraction study of LaNi_4Co and $\text{LaNi}_4\text{CoD}_4$ ». *J. Phys. F : Met. Phys.* **13**, pp. 545–554, 1983.
- [106] M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, Y. CHABRE, J. BOUET, J. PANNETIER, et E. RESSOUCHE. « Intrinsic behaviour analysis of substituted LaNi_5 -type electrodes by means of in-situ neutron diffraction ». *J. Alloys Comp.* **231**, pp. 537–545, 1995.

- [107] C.E. LUNDIN, C.B. MAGEE, et F.E. LYNCH. « A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds ». *J. Less-Common Met.* **56**, pp. 19–37, 1977.
- [108] C.B. MAGEE, J. LIU, et C.E. LUNDIN. « Relationships between intermetallic compound structure and hydride formation ». *J. Less-Common Met.* **78**, pp. 119–138, 1981.
- [109] J.-M. JOUBERT, R. ČERNÝ, M. LATROCHE, E. LEROY, L. GUÉNÉE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « A structural study of the homogeneity domain of LaNi_5 ». *J. Solid State Chem.* **166**, pp. 1–6, 2002.
- [110] S. LUO, Ted B. FLANAGAN, et R.C. BOWMAN JR. « Hydrogen isotherms for $\text{LaNi}_{4.6}\text{M}_{0.4}$ alloys where M = group 4A elements ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 531–535, 2002.
- [111] C. WITHAM, R.C. BOWMAN JR, et B. FULTZ. « Gas-phase H_2 absorption and microstructural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ge}_x$ alloys ». *J. Alloys Comp.* **253-254**, pp. 574–578, 1997.
- [112] G. SANDROCK. « A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 877–888, 1999.
- [113] M.L. WASZ et R.B. SCHWARZ. « Structure and properties of metal hydrides prepared by mechanical alloying ». *Materials Science Forum* **225-227**, pp. 859–868, 1996.
- [114] J. O. JENSEN, T. S. MØLLER, et N. J. BJERRUM. « Stability of CaNi_5H_x stored at temperatures between 20 and 150 degrees C ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 215–218, 2002.
- [115] A. YOSHIKAWA, Y. UYENISHI, H. IIZUMI, T. MATSUMOTO, N. TAKANO, et F. TERASAKI. « Determination of the position and occupancy of deuterium in CaNi_5 deuterides by neutron diffraction ». *J. Alloys Comp.* **280**, pp. 204–208, 1998.
- [116] B. ŠORGIĆ, Ž. BLAŽINA, et A. DRAŠNER. « A study of structural and thermodynamic properties of the $\text{YNi}_{5-x}\text{Al}_x$ -hydrogen system ». *J. Alloys Comp.* **265**, pp. 185–189, 1998.
- [117] F.E. SPADA, R.C. BOWMAN JR, et J.S. CANTRELL. « Hydrogen Absorption by LaCu_5 and Nuclear-Magnetic-Resonance (NMR) Studies of Hydrogen Diffusion in β - LaCu_5 Hydride ». *J. Less-Common Met.* **129**, pp. 261–270, 1987.
- [118] T. TAKESHITA, K.A. GSCHNEIDNER JR, D.K. THOME, et O.D. MCMASTERS. « Low-temperature heat-capacity study of Haucke compounds CaNi_5 , YNi_5 , LaNi_5 , and ThNi_5 ». *Phys. Rev. B* **21**, pp. 5636–5641, 1980.
- [119] T. TAKESHITA, K.A. GSCHNEIDNER JR, et J.F. LAKNER. « High pressure hydrogen absorption study on YNi_5 , LaPt_5 and ThNi_5 ». *J. Less-Common Met.* **78**, pp. P43–P47, 1981.
- [120] T. TAKESHITA, O.D. MCMASTERS, et K.A. GSCHNEIDNER JR. *The rare earths in modern science and technology*, volume 2, p563-567. G.J. McCarthy and H.B. Silber and

- J.J. Rhyne, Plenum Publishing Corporation, New York, 1980. Low Temperature Heat Capacity Studies on Hydrogen Absorbing Intermetallic Compounds.
- [121] Y. CHUNG, T. TAKESHITA, O.D. MCMASTERS, et K.A. GSCHNEIDNER JR. « Influence of the lattice and electronic factors on the hydrogenation properties of the RNi_5 -base (R is a rare earth) Haucke compounds : results of low temperature heat capacity measurements ». *J. Less-Common Met.* **74**, pp. 217–223, 1980.
- [122] I.D. WEISMAN, L.H. BENNETT, A.J. MCALISTER, et R.E. WATSON. « $LaNi_{5-x}Pt_x$: NMR investigation of structural and electronic properties ». *Phys. Rev. B* **11**, pp. 82–91, 1975.
- [123] J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, R. ČERNÝ, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « Hydrogen cycling induced degradation in $LaNi_5$ -type materials ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 208–214, 2002.
- [124] M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et F. BOURÉE-VIGNERON. « Investigation of the crystallographic structures of $LaNi_4CoD_{4.4}$ and $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}D_x$ ($x=2.0$ and 4.6 D/f.u.) by neutron powder diffraction ». *J. Alloys Comp.* **265**, pp. 209–214, 1998.
- [125] M. BEREZNITSKY, A. ODE, J. E. HIGHTOWER, O. YEHESEKEL, I. JACOB, et R.G. LEISURE. « Elastic moduli of polycrystalline $LaAl_xNi_{5-x}$ ». *J. Appl. Phys.* **91**, pp. 5010–5015, 2002.
- [126] A. PERCHERON-GUÉGAN, C. LARTIGUE, J.-C. ACHARD, P. GERMI, et F. TASSET. « Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of $LaNi_5$, $LaNi_{5-x}Al_x$ and $LaNi_{5-x}Mn_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides) ». *J. Less-Common Met.* **74**, pp. 1–12, 1980.
- [127] J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, R.C. BOWMAN JR, A. PERCHERON-GUÉGAN, et F. BOURÉE-VIGNERON. « Structural study of the $LaNi_{4.6}Ge_{0.4} - H_2$ system using X-ray and neutron powder diffraction ». *Appl. Phys. A* **A74**, pp. S1037–39, 2002.
- [128] A. PASTUREL, F. LIAUTAUD, C. COLINET, C. ALLIBERT, A. PERCHERON-GUÉGAN, et J.-C. ACHARD. « Thermodynamic study of the $LaNi_{5-x}Cu_x$ system ». *J. Less-Common Met.* **96**, pp. 93–97, 1984.
- [129] A. PASTUREL, C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON-GUÉGAN, et J.-C. ACHARD. « Thermodynamic properties of $LaNi_4M$ compounds and their related hydrides ». *J. Less-Common Met.* **84**, pp. 73–78, 1982.
- [130] A. PASTUREL, C. COLINET, C. ALLIBERT, P. HICTER, A. PERCHERON-GUÉGAN, et J.-C. ACHARD. « A theoretical and experimental study of the enthalpies of formation of $LaNi_5$ -type compounds ». *phys. stat. sol.* **125**, pp. 101–106, 1984.
- [131] C. COLINET, A. PASTUREL, A. PERCHERON-GUÉGAN, et J.-C. ACHARD. « Enthalpies of formations and hydrogenation of $La(Ni_{1-x}Co_x)_5$ compounds ». *J. Less-Common Met.* **134**, pp. 109–122, 1987.

- [132] M.H. MENDELSON, D.M. GRUEN, et A.E. DWIGHT. « $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ is a Versatile Alloy System for Metal Hydride Applications ». *Nature* **269**, pp. 45–47, 1977.
- [133] F. MELI, A. ZÜTTEL, et L. SCHLAPBACH. « Surface and bulk properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ alloys from the viewpoint of battery applications ». *J. Alloys Comp.* **190**, pp. 17–24, 1992.

Deuxième partie

Étude expérimentale des propriétés thermodynamiques

Sommaire

Introduction	59
1 Thermodynamique des systèmes CIM-H₂	61
1.1 Formalisme	61
1.2 Enthalpie libre de formation	63
1.3 Transformation de phase, conditions réversibles	64
1.4 Transformation du 1 ^{er} ordre : Hystérésis	67
1.5 L'hystérésis et ses conséquences	71
2 Dispositif expérimental	75
2.1 Introduction	75
2.2 Bâti expérimental	75
2.2.1 Descriptif et fonctionnement	75
2.2.2 Appareillage, métrologie	78
2.3 Programmes de commandes - Pilotage du banc	83
3 Étude des systèmes LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H₂ et MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H₂	85
3.1 Introduction	85
3.2 Caractérisation structurale	86
3.2.1 LaNi _{4,8} Sn _{0,2}	86
3.2.2 MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44}	88
3.2.3 Conclusions	89
3.3 LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂	89
3.3.1 Problèmes et objectifs	89
3.3.2 Activation et reproductibilité des états	90
3.3.3 Boucles internes	92
3.3.4 Conclusions	96
3.4 MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂	96
3.4.1 Objectifs	96

3.4.2	Activation	96
3.4.3	Caractérisation thermodynamique-Aspects énergétiques	98
3.4.4	Boucles internes	103
3.4.5	Conclusions	111

Bibliographie**113**

Introduction

LES différentes applications envisageables ou en cours de développement concernant les systèmes CIM-H₂ semblent au premier abord facilitées par le nombre élevé de composés disponibles. Plusieurs centaines de composés sont inventoriées et reportées dans la littérature, composés pour lesquels les propriétés thermodynamiques suggèrent un fonctionnement sur des domaines de température et de pression extrêmement étendus, allant de 10 K à plusieurs centaines de degrés et de quelques mbars à une centaine de bars.

En fait, cette offre n'est qu'apparente. Pour s'en convaincre il suffit d'observer que tout type d'applications requiert, pour fonctionner dans des conditions optimales, des contraintes extrêmement précises et limitées sur la température et sur la pression. Prenons pour exemple la recherche d'un matériau de stockage où l'hydrogène est destiné à alimenter une pile à combustible de type PTFE¹. Dans ce cas, le réservoir stationnaire sera sollicité pour fournir le gaz sous une pression de l'ordre de 2 bars au voisinage de la température ambiante, alors que le soutirage d'hydrogène devra être aussi régulier que possible, nécessitant au cours de la décomposition de l'hydrure la présence d'un plateau de pression horizontal sur le domaine biphasé. Une pente trop marquée impliquerait un asservissement de la température du composé à la pression afin de réguler le débit gazeux. La recharge du réservoir sollicitera quant à elle d'autres contraintes dont la plus sévère est en rapport avec la qualité de l'hydrogène gazeux fourni. Il est impératif de minimiser les possibilités de contamination par des impuretés qui engendreraient des pertes irréversibles de la capacité de stockage (traces de CO...). Enfin, le nombre de cycles d'absorption-désorption à satisfaire sans subir de dégradation représentera un paramètre non négligeable. En tenant compte de l'ensemble de ces remarques, il apparaît que le nombre et le choix de composés se réduit à quelques dizaines!

Dans la recherche du(des) matériau(x) approprié(s), la connaissance des propriétés thermodynamiques reste primordiale puisque celles-ci informent sur les conditions de stabilité des matériaux et permettent d'envisager le fonctionnement de l'application à partir des températures et des pressions imposées. D'autre part, l'estimation de la capacité maximum effective d'hydrogène que l'on peut transférer, la connaissance des énergies dégagées ou absorbées au cours des cycles, mais également le caractère d'irréversibilité de la transformation à l'état solide, serviront à affiner la sélection des matériaux.

¹PTFE : Pile à membrane polymère en polytétrafluoroéthylène.

Outre l'irréversibilité extrinsèque provoquée par une contamination malencontreuse, il faut se pencher sur l'irréversibilité intrinsèque liée à la formation d'un hydrure. L'une est associée à la formation de défauts au niveau de la microstructure du composé et trouve essentiellement son origine dans la formation de dislocations, de défauts d'empilements... La succession de cycles contribue à fragiliser le matériau jusqu'à la rupture, les observations microstructurales par exemple au MEB faisant apparaître un aspect « écroui » de la surface des grains du matériau. L'autre source d'irréversibilité est associée à l'hystérésis, phénomène abondamment rencontré en science des matériaux. Elle se manifeste dans les transformations de phases ou les changements de structure, dans certaines transitions d'ordre-désordre, sans négliger l'hystérésis présente dans les milieux magnétiques.

Pour les réactions solide-gaz, l'observation macroscopique de l'hystérésis s'effectue par les variables thermodynamiques Pression, Température et Composition. Dès lors, l'approche expérimentale thermodynamique représente une technique privilégiée pour aborder le phénomène, avec la possibilité d'analyser l'évolution des systèmes pendant les transformations. C'est l'objet de l'étude décrite dans ce chapitre.

La démarche expérimentale ne peut pas être dissociée du problème de la modélisation du phénomène. Par le passé, la plupart des modèles étaient issus de recherches sur les matériaux magnétiques. Le pionnier fut F. Preisach en 1935 [1] qui, par une approche intuitive, au détriment de la compréhension du phénomène, a réussi à apporter une solution. Dans les années 50, D.H. Everett *et al.* reprenait cette approche pour l'appliquer à d'autres systèmes que les systèmes magnétiques [2]. En 1970, un progrès considérable a été accompli par le mathématicien russe M.A. Krasnosel'skii [3]. Ce dernier a développé le contenu mathématique du modèle qui a été séparé du support physique, produisant ainsi un outil privilégié applicable à une grande variété de systèmes. Cette nouvelle approche a été confortée dans les années 90 par I.D. Mayergoyz [4], toujours sur les systèmes magnétiques et transposée par J. Ortín aux cycles d'hystérésis dans les alliages à mémoire de forme [5].

Récemment, D. Hochereau [6] a montré, au sein de notre équipe, que la transposition du modèle était envisageable pour décrire une isotherme complète. Le modèle fut validé à l'aide de l'isotherme du système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ à 25 °C. Dans le cadre de ce travail, notre objectif expérimental a consisté à chercher d'autres domaines de validité qui permettraient de généraliser l'applicabilité du modèle au comportement thermodynamique des hydrures, quelle que soit la structure cristalline du composé intermétallique, ce dernier pouvant au demeurant être monophasé ou polyphasé...

Après quelques rappels de thermodynamiques, nous présenterons l'équipement ainsi que les conditions expérimentales que nous avons respectées. Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus à partir de composés de type AB_5 .

Chapitre 1

Thermodynamique des systèmes

CIM-H₂

L'utilisation des hydrures à des fins de stockage, de purification ou d'autres applications allant du détecteur d'incendie aux machines chimiques, est étroitement corrélée aux propriétés du domaine biphasé. Ce domaine présente l'avantage de transférer une masse importante d'hydrogène à pression constante puisque la variance d'un tel système est réduite à 1 avec la présence de 3 phases (2 phases solides et 1 gazeuse) et de 2 constituants (le composé et l'hydrogène).

L'enjeu économique a certainement influencé l'objectif des études sur la transformation de phases qui pour la plupart se limitent aux déterminations des pressions de plateaux, négligeant ainsi les aspects fondamentaux de l'élaboration (décomposition) des composés du type solide-gaz, délaissant également les mécanismes de transformation ou les problèmes associés à l'évolution de la structure au cours du temps.

Ainsi l'élaboration d'alliages ou de composés intermétalliques interstitiels tels que les hydrures, oxydes ou nitrures constitue une classe particulière dans la mesure où la synthèse peut-être obtenue sous atmosphère gazeuse contrôlée par réaction directe entre le solide et le gaz concerné à la température T . La caractérisation des composés interstitiels implique bien évidemment l'aspect structural et l'aspect thermodynamique où les conditions de stabilité du matériau seront définies par les variables P , T et composition.

La présentation qui suit débute par des rappels de thermodynamique et se poursuit par une analyse de la transformation de phase en présence de l'hystérésis et des problèmes associés.

1.1 Formalisme

Dans l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux d'insertion, il est préférable d'introduire le rapport atomique $r = \frac{n_H}{n_M}$ et $\theta = \frac{r}{\beta}$ comme variable de composition. Dans ces conditions, n_H est le nombre d'atomes d'hydrogène sur les sites interstitiels, n_M le nombre

d'atomes métalliques et β le nombre total de sites interstitiels accessibles à l'hydrogène par atome métallique. En tenant compte de n_V , représentant le nombre de sites interstitiels vacants, on obtient :

$$\theta = \frac{r}{\beta} = \frac{n_H}{n_H + n_V} = \frac{n_H}{\beta n_M} \quad (1.1)$$

θ représente bien la fraction des sites occupés sur tous les sites disponibles du sous-réseau interstitiel. Lorsque tous les sites sont occupés θ est égal à 1. On retrouve ainsi la description de la composition des solutions interstitielles avec les mêmes limites que pour la fraction molaire x utilisées pour suivre les variations de la composition dans les solutions de substitution, soit :

$$0 < \theta < 1 \quad 0 < x < 1$$

Dans la littérature, les grandeurs thermodynamiques (intégrales ou partielles) concernant les systèmes hydrurés sont reportées indifféremment par rapport à x , n ($n = n_M + n_H$), n_H , n_M , βn_M ... L'énergie libre molaire G du système peut alors s'exprimer à l'aide des expressions suivantes :

$$G_n = \frac{G}{n}, \quad G_H = \frac{G}{n_H}, \quad G_M = \frac{G}{n_M}, \quad G_l = \frac{G}{\beta n_M} \quad (1.2)$$

Le choix de la variable de composition a une conséquence importante dans la détermination graphique des potentiels chimiques des constituants. Les potentiels chimiques des constituants seront déterminés à partir de G_l .

L'énergie libre totale d'un système comprenant n_H atomes d'hydrogène et n_M atomes d'un constituant métallique est donnée par :

$$G = n_H \mu_H + n_M \mu_M \quad (1.3)$$

où les potentiels chimiques sont établis par les expressions des dérivés partielles :

$$\mu_H = \left. \frac{\partial G}{\partial n_H} \right|_{P,T,n_M} \quad \text{et} \quad \mu_M = \left. \frac{\partial G}{\partial n_M} \right|_{P,T,n_H} \quad (1.4)$$

Pour la température T , la pression P et le nombre de constituants métalliques n_M constant, l'équation 1.1 donne :

$$\left. \frac{\partial n_H}{\partial \theta} \right|_{P,T,n_M} = \beta n_M \quad (1.5)$$

L'expression de μ_H devient alors :

$$\mu_H = \frac{1}{\beta n_M} \left. \frac{\partial G}{\partial \theta} \right|_{P,T,n_M} = \left. \frac{\partial G_l}{\partial \theta} \right|_{P,T,n_M} \quad (1.6)$$

En divisant l'expression 1.3 par βn_M et en substituant μ_H par la dernière équation, on obtient :

$$\frac{1}{\beta}\mu_M = G_l - \theta \left. \frac{\partial G_l}{\partial \theta} \right|_{P,T,n_M} \quad (1.7)$$

La représentation de $G_l = f(\theta)$ est schématisée sur la figure 1.1a et est comparée à la représentation classique $G_n = f(x)$ (figure 1.1b). Il est important de souligner que pour une valeur de $\theta = \theta_H$, le potentiel chimique μ_H (équation 1.3) est obtenu par la pente de la courbe au point $P(\theta_H, G_l(P))$, alors que l'intersection de la tangente au point P avec l'axe des ordonnées ($\theta = 0$) donne la valeur de μ_M/β .

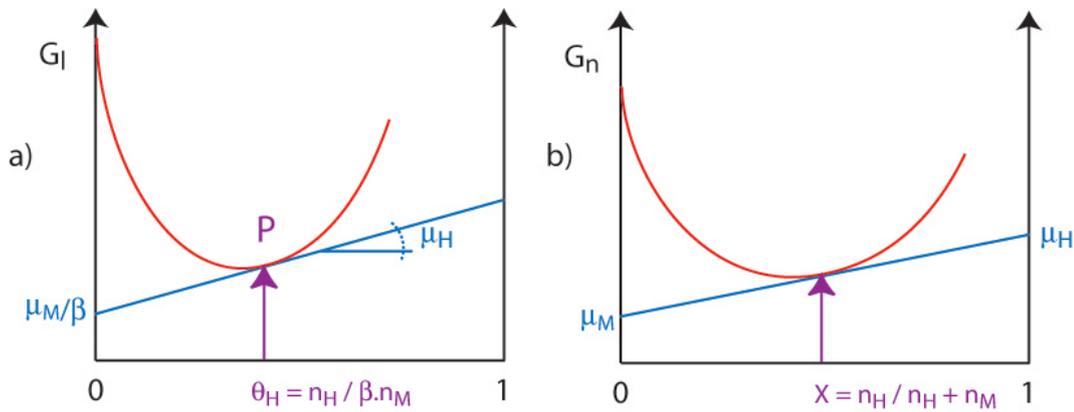


FIG. 1.1: Enthalpie libre molaire a) G_l en fonction de la composition θ , b) G_n en fonction de la fraction atomique x .

1.2 Enthalpie libre de formation

L'exploitation technologique d'un hydrure dépend de sa stabilité en pression. Celle-ci est évaluée à partir de son énergie libre de formation. Pour un métal ou un composé intermétallique en présence d'hydrogène, l'hydrure représente une phase ordonnée, par opposition à la solution interstitielle où les atomes d'hydrogène sont répartis de façon aléatoire sur les sites disponibles. L'énergie de formation du composé « hydrure » est définie comme l'énergie libre de la réaction G_r entre une mole d'hydrogène et le métal ou le composé intermétallique, auquel cas la réaction de formation hypothétique s'écrit :



Pour les conditions standards, M pur et H_2 sous 1 bar, on obtient :

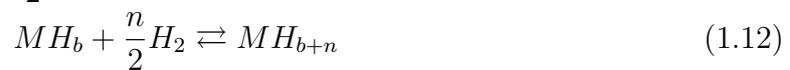
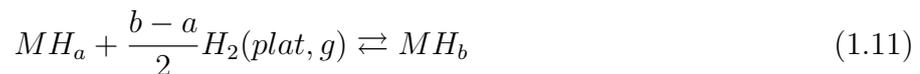
$$\Delta G_f^o(MH_n) = \Delta G_r(n) \quad (1.9)$$

Ici, ΔG_f^o représente l'énergie libre de formation standard égale à l'énergie libre de réaction pour le composé MH_n à la température T . Bien que cette description thermodynamique ne

corresponde pas à la réalité, la phase hydrure précipitant à partir de la solution solide saturée, elle sera utilisée en première approximation pour comparer rapidement les différences de stabilité entre plusieurs composés hydrurés. Par contre, l'exploitation optimum d'un réacteur devra s'appuyer sur des paramètres thermodynamiques plus rigoureux.

1.3 Transformation de phase, conditions réversibles

Dans la présentation qui suit, on suppose que la réaction d'hydrogénation obéit à la thermodynamique de Gibbs, c'est à dire que l'équilibre thermodynamique est atteint dans des conditions réversibles. Pour des conditions isothermes et en supposant la formation d'un seul hydrure, l'absorption d'hydrogène par le composé intermétallique se traduit par les réactions 1.10 à 1.12, où a et b représentent la composition aux limites de phases exprimée en rapport atomique, « *plat* » indique que le système est dans le domaine à deux phases.



La réaction 1.10 correspond à la formation de la solution solide ayant un domaine d'existence plus ou moins étendu suivant la température et le caractère endothermique ou exothermique de la réaction. À saturation, l'absorption d'hydrogène provoquera la précipitation de la phase hydrure, réaction 1.11. Lorsque la transformation est terminée, pour les variables pression et température imposées, l'hydrogène est absorbé par la phase hydrure et forme un composé non-stœchiométrique (ou une nouvelle solution d'hydrogène dans le composé), réaction 1.12.

Le comportement thermodynamique de ces trois réactions est bien évidemment régi par la règle des phases de Gibbs. Ainsi, pour la réaction (1.10), la présence de deux constituants, l'hydrogène et le composé intermétallique, de deux phases, phase gazeuse et solution solide, donne une variance de deux. Dans ce cas, la pression croît en fonction de la composition. La précipitation de la phase hydrure provoque la perte d'un degré de liberté, la pression reste constante au cours de la transformation de phase. Quelle que soit l'application, c'est ce domaine que l'on est amené à exploiter. Les figure 1.2a et 1.2b rassemblent les paramètres thermodynamiques associés aux trois réactions induites par l'hydrogène, en supposant que l'hydrogénation n'induit pas des modifications structurales du sous-réseau métallique (b) et le cas où l'hydrogénation provoque un changement de structure (a).

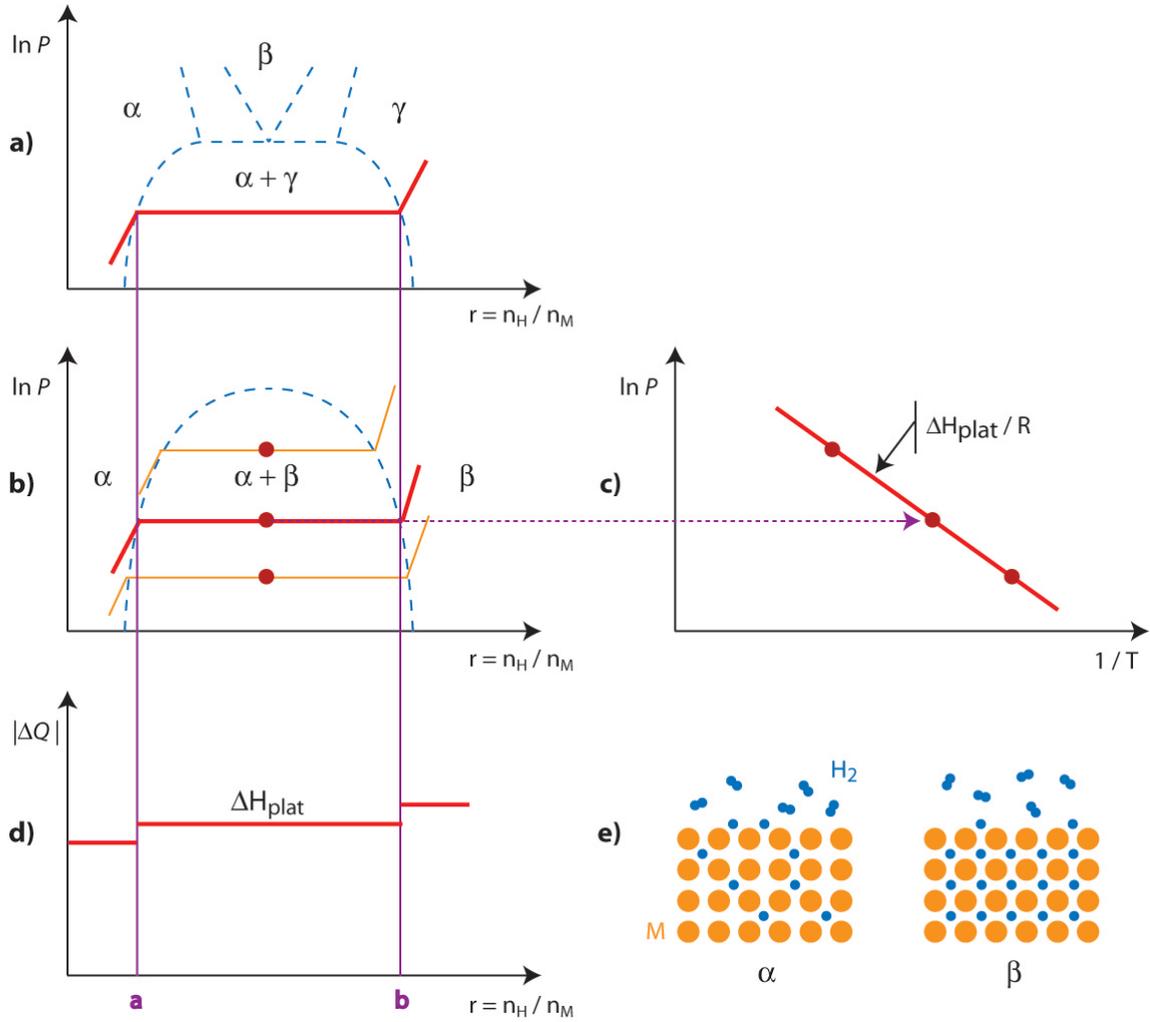


FIG. 1.2: a) Isotherme idéale où l'hydrogène induit un changement structural. b) Isotherme idéal où la structure est conservée. c) Droite de van't Hoff dérivée de la région biphasée. d) Chaleur dégagée durant l'absorption d'hydrogène. e) Représentation schématique de la phase α et β .

Dans le cas d'un système à lacune de miscibilité (figure 1.2b), l'équilibre satisfait entre la solution saturée, la phase hydrure et l'hydrogène, permet d'écrire :

$$\mu_M^\alpha(P, T, a) = \mu_M^\beta(P, T, b) \quad (1.13)$$

$$\mu_H^\alpha(P, T, a) = \mu_H^\beta(P, T, b) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(P, T) \quad (1.14)$$

Pour le domaine à deux phases, on obtient :

$$\Delta\mu_{plat} = \mu_H^\alpha - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^o = \mu_H^\beta - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^o = \frac{1}{2}RT \ln P_{plat} \quad (1.15)$$

et la relation,

$$\Delta G = \Delta\mu_{plat} \quad (1.16)$$

Le potentiel chimique relatif, $\Delta\mu_{plat}$, représente la variation d'énergie libre standard de Gibbs pour la réaction 1.11, lorsque l'hydrogène gazeux est sous 1 bar, MH_a et MH_b étant dans leur

état standard. On en déduit les relations bien connues :

$$\Delta H_{plat} = \frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1.17)$$

$$\frac{\Delta H_{plat}}{R} = \frac{1}{2} \frac{d \ln P_{plat}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1.18)$$

Cette dernière équation est plus couramment employée sous le nom d'équation de van't Hoff dont la représentation graphique a été, et reste, abondamment utilisée dans la littérature pour cerner les performances des composés hydrurés. Elle relie la pression de plateau à la chaleur dégagée (absorbée) pendant le processus de formation (décomposition) de la phase hydrure. Dans une première étape, ΔH_{plat} peut approximer la chaleur de formation de l'hydrure, ΔH_f , afin d'évaluer sa stabilité. On retrouve le système hypothétique présenté ci-dessus au paragraphe 1.2. Les erreurs sont associées à l'étendue du domaine de solubilité et à la non-stœchiométrie de l'hydrure, on néglige la contribution de l'intégration des enthalpies molaires partielles relatives correspondantes. Finalement, en tenant compte de ces approximations, les équations 1.16 et 1.18 se mettent sous la forme :

$$\frac{1}{2} \ln P_{plat} = \frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{\Delta S_f}{R} \quad (1.19)$$

où ΔS_f représente l'entropie de formation.

Pour conclure cette analyse et à titre d'exemple, nous allons, à partir des « droites » de van't Hoff, rechercher les composés pouvant assurer le stockage et servir de source à hydrogène pour alimenter une pile à combustible. Supposons que les composés soient sollicités pour travailler sur une plage de température allant de 0 à 100 °C et des pressions de transfert inférieures à 10 bar. Les résultats sont présentés sur la figure 1.3 pour quelques composés représentatifs de matériaux disponibles commercialement. Les matériaux recherchés satisfaisant aux contraintes sont localisés dans le rectangle délimité par les pointillés. Parmi les composés AB_5 , CaNi_5 dispose de la plus grande capacité, 1,9% en masse,. Malheureusement la présence de plusieurs plateaux et une tendance à la décomposition ne permettent pas d'envisager son utilisation. Par contre, le composé $\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$ (type AB_2) sert actuellement au stockage d'hydrogène pour alimenter une pile à combustible, développée par Siemens, fournissant l'énergie de propulsion d'un sous-marin [7].

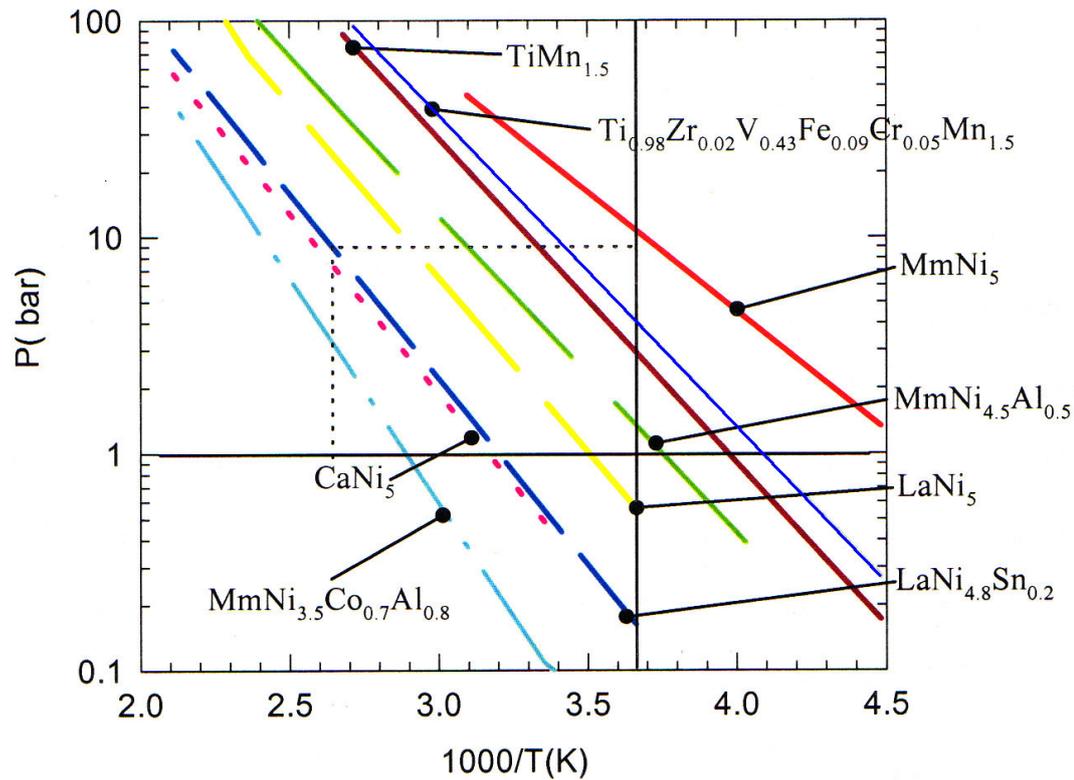


FIG. 1.3: Exemple de sélection de quelques composés intermétalliques pour des applications de température entre 0 et 100 °C et à une pression inférieure à 10 bar.

1.4 Transformation du 1^{er} ordre : Hystérésis

Le comportement thermodynamique des systèmes réels est beaucoup plus complexe que ne le laisse apparaître la description précédente. Cela est dû au phénomène d'hystérésis présent dans la plupart des transitions de phase du premier ordre, auxquelles sont associées des états métastables. Ces états métastables sont corrélés aux discontinuités observées dans les dérivées premières de l'enthalpie libre. Ainsi, toute transformation du premier ordre rencontrée dans les systèmes à lacune de miscibilité ou dans les transitions impliquant des changements structuraux présente de la métastabilité : on s'aperçoit donc que la compréhension de la métastabilité est indissociable de la compréhension de l'hystérésis.

Considérons une transformation ($\alpha \rightarrow \beta$) et suivons l'évolution de la transformation à l'aide de la figure 1.4.

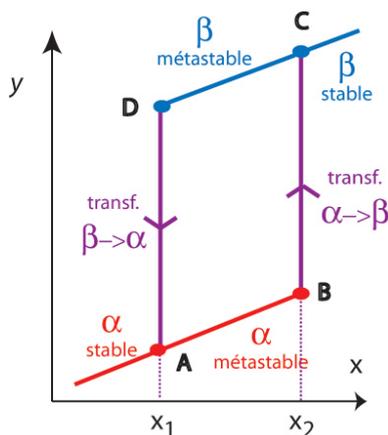


FIG. 1.4: Hystérésis, cas idéal. Domaine de stabilité.

Soit x la variable indépendante. Lorsque la variable x croît à partir du point A, le système suit le chemin AB, domaine de métastabilité. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu pour la valeur x_2 , en suivant le parcours BC. Lorsque la variable x , suit exactement le chemin inverse de x_2 à x_1 , la variable y prend un parcours différent, le système n'est pas réversible. Le chemin passe par la branche métastable CD de la phase β avant que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ soit observée à la valeur x_1 en suivant la trajectoire DA. Cette description est conforme au comportement observé dans les systèmes CIM- H_2 , x correspond à la pression et y à la composition du composé hydrure. ABCDA représente un cycle complet d'hystérésis.

Cette définition du cycle obéit à deux critères essentiels :

- le cycle doit être parcouru de manière quasistatique ;
- le cycle doit être reproductible lors de la production de n cycles puisque l'hystérésis est une propriété intrinsèque.

Cette définition non ambiguë du cycle d'hystérésis est souvent oubliée dans de nombreuses caractérisations thermodynamiques et comme on pourra le voir, elle impose des contraintes extrêmement difficiles à maintenir au cours de la réalisation expérimentale.

La caractérisation thermodynamique est faite dans la plupart des cas par volumétrie, gravimétrie, plus rarement par volumétrie couplée avec un microcalorimètre [8]. Dans des systèmes très stables ou encore à basse température, les transitions de phases induites par l'hydrogène seront détectées par mesures de résistivité [9].

Ainsi les conditions expérimentales permettent de distinguer principalement quatre types de manifestation de l'hystérésis :

- l'hystérésis de pression, résulte d'expériences isothermes ;
- l'hystérésis thermique, observée pour des expériences isobares ;
- l'hystérésis de solubilité ou de précipitation ;
- l'hystérésis observée à composition constante.

Dans cette étude, les investigations se feront sur l'hystérésis de pression. Par convention, on porte la pression sur l'axe des ordonnées et la composition sur l'axe des abscisses, dès lors ce type de représentation sera adopté pour la suite de l'exposé. On retrouve donc ci-dessous la figure 1.4, sous la forme conventionnelle, la représentation de l'hystérésis de pression pour un système idéal.

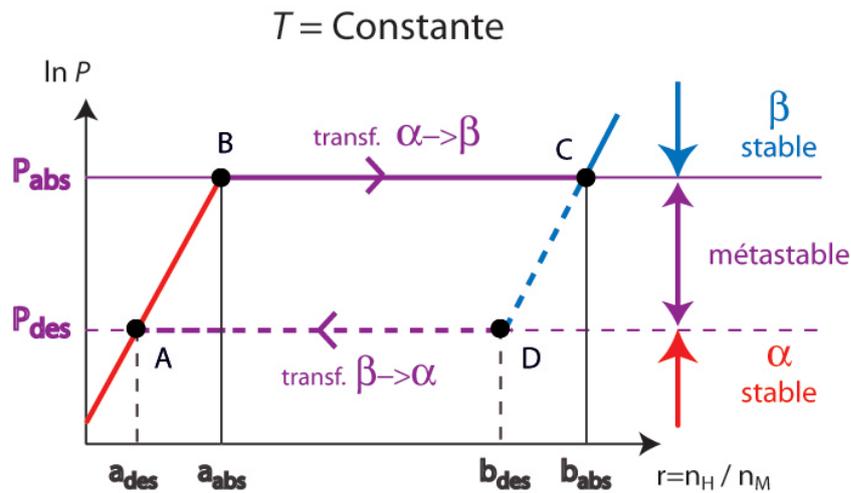


FIG. 1.5: Représentation d'une hystérésis, chemins AB et CD = transformations réversibles, chemins CD et DA = transformations irréversibles.

Les chemins thermodynamiques différents en absorption et en désorption conduisent à des pressions de plateaux et des limites de phases tels que :

$$P_{abs} > P_{des} \quad a_{abs} > a_{des} \quad b_{abs} > b_{des} \quad (1.20)$$

Les conséquences sont immédiates : l'équation 1.11, ainsi que les équations 1.13 et 1.14 doivent être écrites en toute rigueur pour chaque processus, alors que les diagrammes de phases doivent également être établis pour le processus d'absorption et de désorption.

À notre connaissance, la seule étude complète a été effectuée par Wicke et Blaurock [10] en 1987 pour les systèmes Pd-H₂ et Pd-D₂, dont les résultats sont représentés sur la figure 1.6.

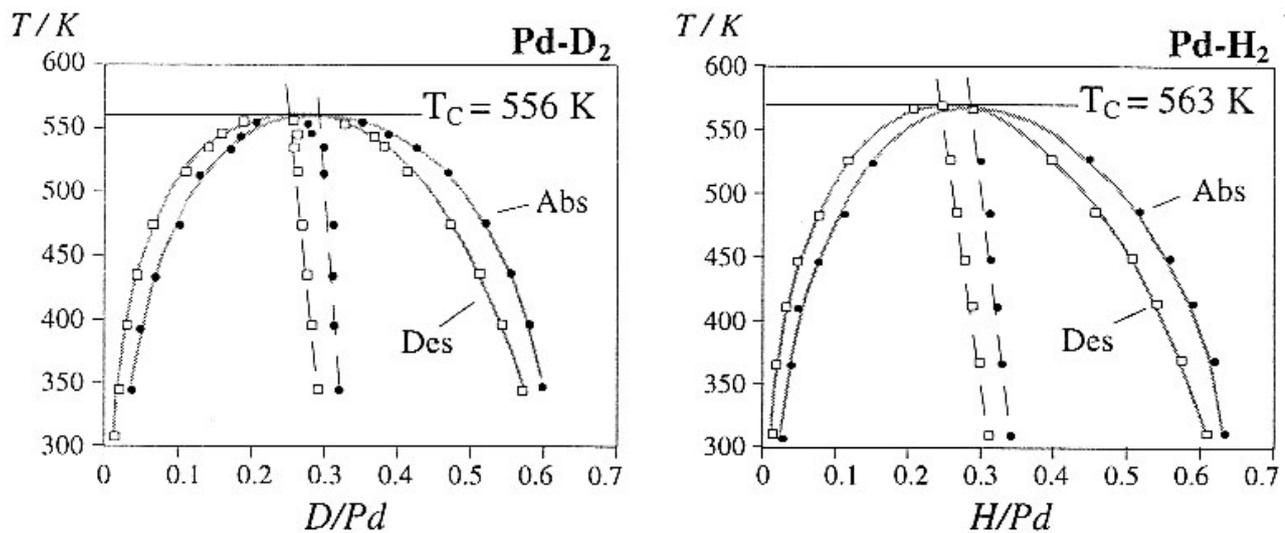


FIG. 1.6: Diagrammes de phases pour les systèmes Pd-H₂ et Pd-D₂, d'après [10].

Le système Pd-H₂ ayant une lacune de miscibilité, il se distingue par l'existence d'un point critique. Ainsi pour chaque système (H₂ et D₂), les températures critiques restent identiques en absorption et en désorption mais sont observées à des compositions différentes, soit $r_C=0,295$ pour l'absorption et $r_C=0,257$ pour la désorption pour le système Pd-H₂.

Puisque seuls des états métastables sont atteints au cours de la transformation, on peut raisonnablement se poser la question du problème posé par la localisation de l'état d'équilibre thermodynamique, quelque part à l'intérieur de la boucle ?

L'autre conséquence immédiate de la présence d'hystérésis est d'imposer l'existence de deux droites de van't Hoff, l'une pour la formation, l'autre pour la décomposition de l'hydrure (figure 1.7).

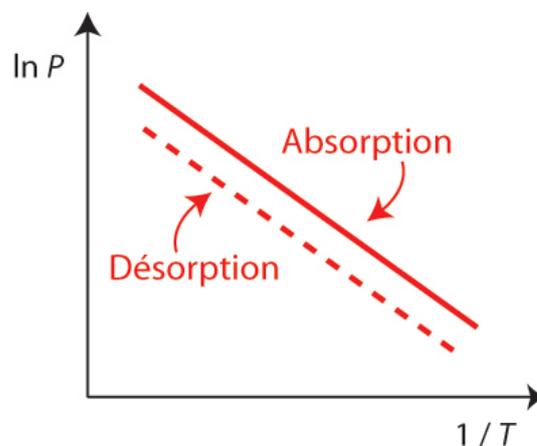
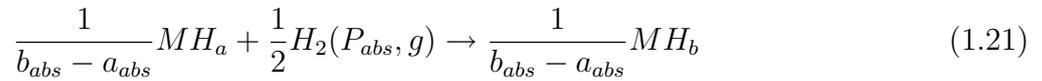


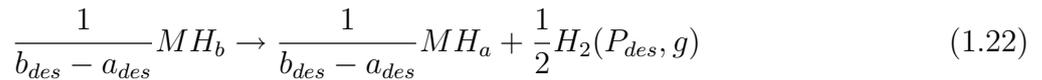
FIG. 1.7: Effet de l'hystérésis sur les droites de van't Hoff

1.5 L'hystérésis et ses conséquences

Nous venons de voir que le potentiel chimique de l'hydrogène est plus élevé pendant la phase de formation que pendant la phase de décomposition de l'hydrure. Les réactions correspondantes s'écrivent :



pour la formation à partir de la solution saturée, et :



pour la décomposition.

a_{abs} , a_{des} , b_{abs} et b_{des} sont exprimés par le rapport $r = \frac{n_H}{n_M}$ où n_H est le nombre de moles d'atomes hydrogène et n_M le nombre de moles d'atomes métallique ($n_M=6$ pour LaNi₅). Les réactions d'enthalpie libre pour la réaction 1.21 et 1.22 sont :

$$\Delta G_f = \frac{1}{2}RT \ln \frac{P_{abs}}{P_0} \quad (1.23)$$

$$\Delta G_d = \frac{1}{2}RT \ln \frac{P_{des}}{P_0} \quad (1.24)$$

Ici, les ΔG_i s'expriment par mole d'hydrogène gazeux et par rapport à l'état standard de l'hydrogène gazeux, alors que le gaz est supposé suivre un comportement idéal. En fait si la pression reste constante pendant la transition, la présence d'hystérésis impose un degré de liberté supplémentaire puisque $P_{abs} \neq P_{des}$, qui malheureusement aura un coût énergétique s'élevant à :

$$\Delta G_{perte} = \Delta G_f - \Delta G_d = \frac{1}{2}RT \ln \frac{P_{abs}}{P_{des}} \quad (1.25)$$

Cette énergie est dissipée au milieu extérieur sous forme de chaleur, et conduit à une production d'entropie totale par cycle.

La production d'entropie peut être calculée sans pour autant connaître son origine. En effet, suivant Prigogine et Defay [11], la variation d'entropie d'un système fermé est scindée en deux contributions :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad (1.26)$$

où $\delta_e S$ représente le flux d'entropie dû aux échanges avec le milieu extérieur alors que $\delta_i S$ représente la contribution résultante des transformations internes, avec deux possibilités :

$$\text{processus réversible : } \delta_i S = 0 \quad (1.27)$$

$$\text{processus irréversible : } \delta_i S > 0 \quad (1.28)$$

Lorsque le système décrit un cycle complet pour revenir à son état initial, la variation totale d'entropie du système est nulle, soit :

$$\oint dS = \oint \delta_e S + \oint \delta_i S = 0 \quad (1.29)$$

ainsi,

$$\oint \delta_e S = - \oint \delta_i S \quad (1.30)$$

Cette dernière relation permet de calculer la production totale d'entropie puisqu'il suffit d'évaluer le flux d'entropie échangé entre le système et le milieu extérieur, ou encore :

$$\delta_e S = \frac{\delta q}{T} \quad \text{et} \quad \oint \delta_e S = \oint \frac{\delta q}{T} \quad (1.31)$$

où $\oint \delta q$ représente l'énergie totale calorifique échangée pendant les différentes étapes du cycle, en tenant compte de (1.25), on obtient finalement :

$$\oint \delta_i S = \frac{\Delta G_{\text{perte}}}{T} \quad (1.32)$$

De plus, si nous tenons compte du critère fondamental de reproductibilité du cycle, l'équation 1.30 prend la forme

$$\oint \delta_i S = C^{te} \quad (1.33)$$

pour des cycles identiques.

Cette dernière relation a des conséquences sur le plan expérimental. En effet le non respect de cette condition implique nécessairement que d'autres phénomènes physiques insuffisamment contrôlés ou non identifiés se manifestent au cours de la réalisation du cycle, ce qui entraîne une modification de l'évaluation de la transformation.

L'aspect « finalité » motivant notre démarche, il est judicieux de conclure concrètement en soulignant l'influence de l'irréversibilité sur la gestion d'un réservoir. Le phénomène étant amplifié par le couplage de deux réacteurs, la description s'appliquera à une pompe à chaleur à hydrures dont le principe de fonctionnement est représenté schématiquement sur la figure 1.8a mettant en jeu une transformation réversible, sur la figure 1.8b pour le cas irréversible.

Retenons que le cas réversible n'admet qu'une solution, solution identique lorsque le procédé fonctionne dans le mode direct (pompe à chaleur, réfrigérateur) ou inverse (transformateur de chaleur). La solution unique pour trois niveaux de température T_h , T_m et T_l est schématisée par niveaux de pression de transfert A-B et C-D et par les couples M1-M2. Dans ces conditions, le rendement est maximum et correspond au rendement de Carnot [12, 13].

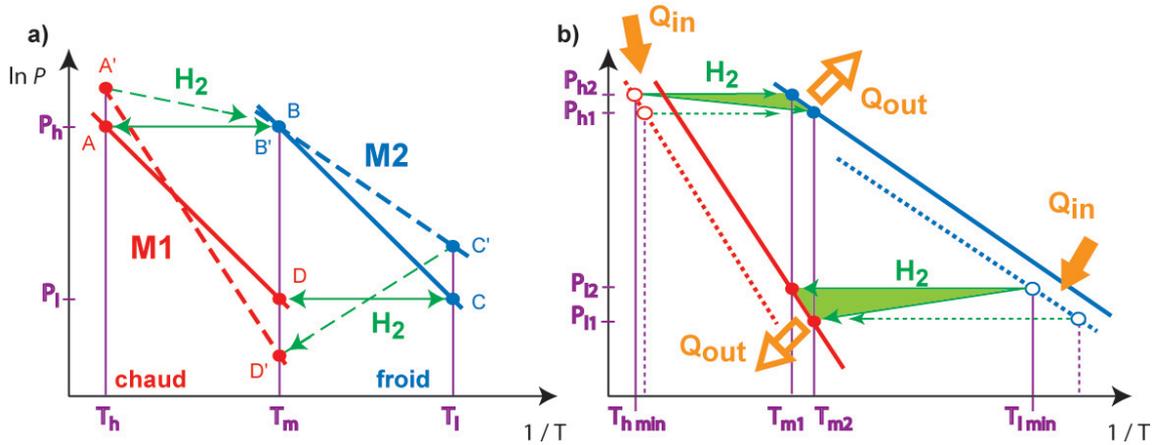


FIG. 1.8: Représentation d'une pompe à chaleur grâce aux droites de van't Hoff de C_H en rouge et C_L en bleu : a) cycle idéal sans ΔP (lignes continues) et avec ΔP (lignes pointillées), b) cycle avec hystérésis, absorption (lignes continues) et désorption (lignes pointillées).

Une légère surpression ($A \rightarrow A'$, $C \rightarrow C'$) peut être exercée sans avoir de conséquences sur les niveaux de températures de fonctionnement du procédé. La présence d'hystérésis, outre son implication sur le coût énergétique, se traduit également sur les conditions de fonctionnement. En tout premier lieu, il nous faut distinguer le mode direct (pompe) du mode inverse (transformateur). Dans le cas présenté (mode pompe), on s'aperçoit que pour fonctionner sur une plage de température $T_{m1} - T_{m2}$ sur laquelle s'effectueront les rejets thermiques, le mode pompe sera limité par des températures de seuil T_{hmin} et T_{lmin} imposées par la désorption.

Un des objectifs de ce travail a donc consisté à rechercher les états thermodynamiques susceptibles de satisfaire à l'équation 1.33. Ces travaux ont l'originalité de couvrir un double intérêt, fondamental lié à la compréhension de l'élaboration et décomposition des hydrures et appliqué en espérant contribuer à un meilleur fonctionnement de réacteurs à hydrures.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental. Après une description de ses différentes possibilités opératoires, de l'instrumentation utilisée et de sa gestion par ordinateur, la présentation s'achèvera par des mesures types permettant de rendre compte de la précision avec laquelle les différentes grandeurs physiques sont déterminées.

2.1 Introduction

La littérature témoigne que la caractérisation thermodynamique des systèmes binaires métaux-hydrogène s'est faite sans faire état d'une grande dispersion des valeurs, à l'exception peut-être des systèmes terres rares-H₂, où dans ce cas l'influence de la pureté de la terre-rare est à mettre en cause [14]. Par contre, les premiers travaux publiés sur les composés intermétalliques hydrogénés ont montré l'existence de grandes dispersions des grandeurs thermodynamiques. Ici dans bien des cas, l'inhomogénéité du matériau en est la source, mais la plus marquante provient du rôle crucial joué par les problèmes de couplages entre les transferts thermiques et la réaction d'absorption à l'intérieur d'un lit pulvérulent. Les effets de ces couplages sur la cinétique de transformation avaient été mis en évidence par Dantzer et Orgaz [15], l'analyse étant complétée par des études approfondies sur les transferts thermiques par Pons [16, 17].

Le développement du banc expérimental de caractérisation avait pour objectif de minimiser la création de gradients de température au sein des échantillons étudiés, pour espérer maîtriser avec précision et rigueur le chemin thermodynamique associé à la transformation.

2.2 Bâti expérimental

2.2.1 Descriptif et fonctionnement

Une vue schématique du banc volumétrique de précision est présentée sur la figure 2.1. Il est installé dans une salle thermostatée dont la température oscille au maximum de $\pm 0,4$ °C sur une période de 24 h. L'équipement permet simultanément d'effectuer des études

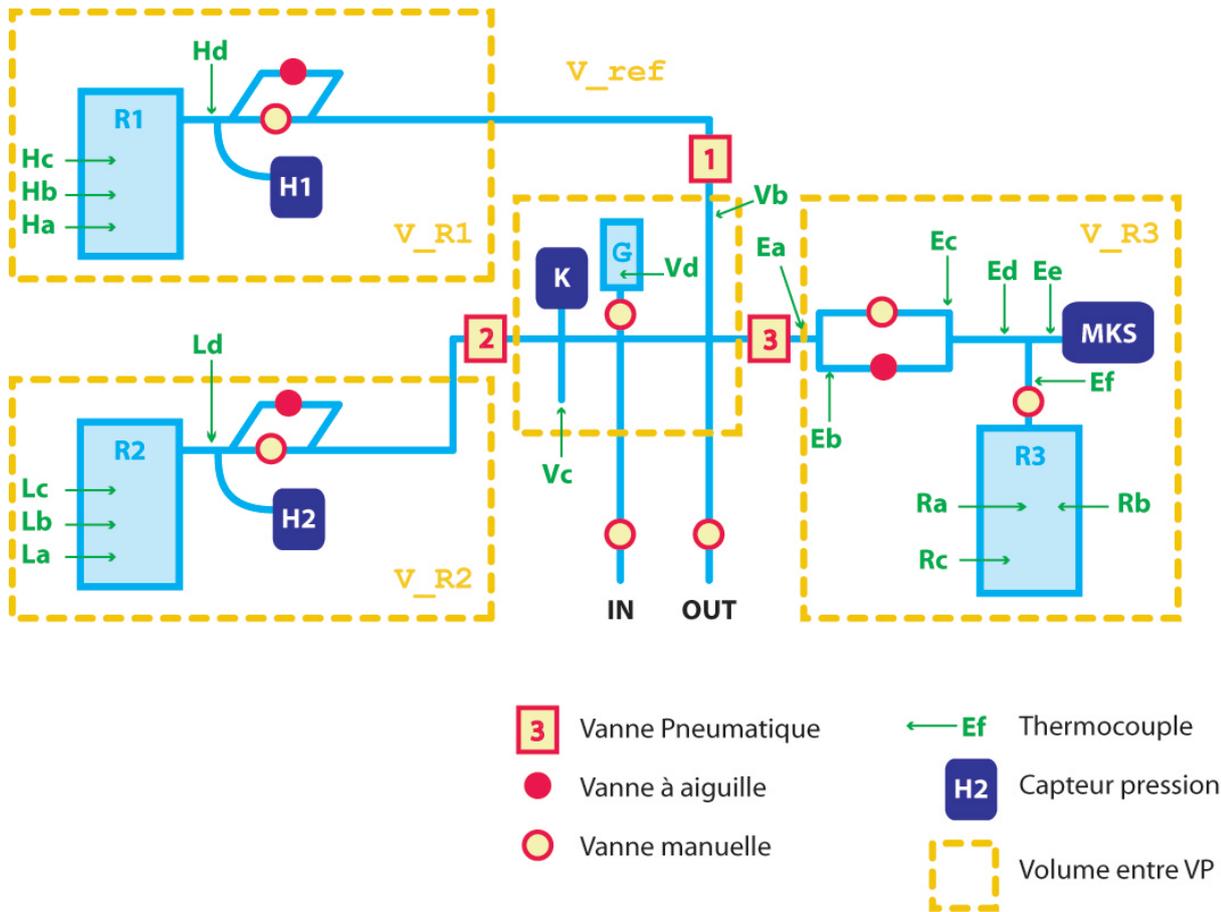


FIG. 2.1: Représentation du bâti expérimental haute pression.

thermodynamiques, tout en contrôlant la cinétique. Il opère sur les domaines de température et de pression imposés par le choix des équipements, soit de -20 °C à 200 °C pour les bains thermostatés et 15 bar pour la pression mesurée par un capteur MKS, associé au réacteur **R3**.

Le banc se compose de trois parties « extérieures » entourant une partie « centrale ». La séparation ou communication entre ces sous-ensembles est assurée par les vannes pneumatiques **1**, **2** et **3**. La partie gauche rassemble deux réservoirs de stockage à hydrures **R1** et **R2**. La partie droite contient le réacteur **R3** et le composé à caractériser, alors que la partie centrale constitue le volume de référence V_{ref} à partir duquel tous les bilans massiques sont effectués. Le choix d'utiliser des réservoirs à hydrures permet de satisfaire aux contraintes de sécurité par rapport aux bouteilles haute pression de 200 bar mais permet également de disposer d'une source très pure en hydrogène gazeux. Travaillant en circuit fermé, l'hydrogène est recyclé en permanence. À titre indicatif les valeurs des volumes « morts » occupés par la phase gazeuse pour l'ensemble du banc sont regroupées dans le tableau 2.1.

TAB. 2.1: Répartition en volume du bâti expérimental (cm^3).

VR1	VR2	Vref	VR3
176,35	178,32	151,418	83,350

Rappelons qu'un nouvel étalonnage est requis à chaque modification volumique d'un élément du dispositif. L'étude d'un nouveau composé passe donc obligatoirement par un nouvel étalonnage du réacteur.

Pour augmenter la précision dans le calcul du nombre de moles d'hydrogène, la température du gaz dans toute la distribution, tubulure, réservoirs et réacteur est mesurée par des thermocouples de type K montés *in situ*. Ces mesures de température ont permis de partitionner l'ensemble en volumes V_i auxquels sont affectés les températures T_i . La quantité d'hydrogène gazeuse est alors calculée avec l'équation des gaz parfaits. En introduisant la partition en volume, on obtient par exemple, pour le volume de référence :

$$n_{H_2} = \frac{P}{R} \sum_{i=1}^3 \frac{V_i}{T_i} \quad (2.1)$$

La pression maximum étant limitée à 15 bars, la fugacité du gaz est ignorée, l'erreur introduite serait de l'ordre de 0,5 % pour une pression d'hydrogène de 40 bar.

Le principe de fonctionnement du banc est représenté sur la figure 2.2 à l'aide de diagrammes de van't Hoff.

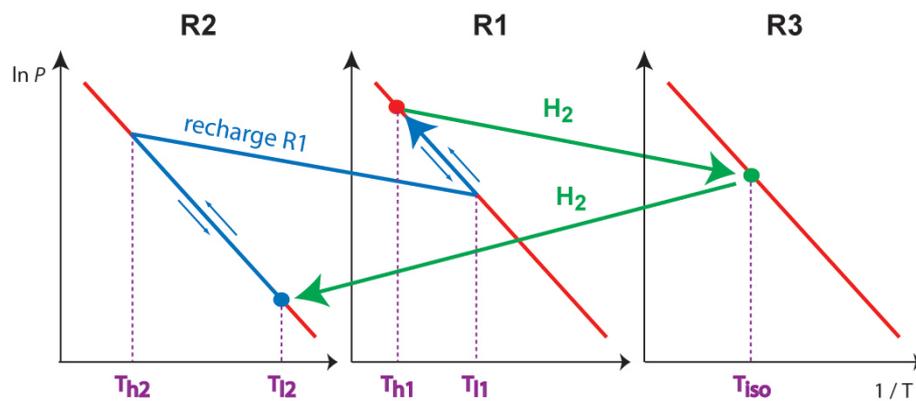


FIG. 2.2: Présentation schématique du fonctionnement du bâti : en vert, le chemin de désorption de R1 - absorption de R3 et désorption de R3 - absorption de R2; en bleu, la désorption de R2 - absorption de R1.

Après avoir saturé **R1** en hydrogène, quelques cycles sont réalisés entre **R1** et **R2** afin de disposer de l'hydrogène de haute pureté, minimisant la contamination du composé étudié. **R1** est la source d'hydrogène pour la phase d'absorption. L'addition séquentielle d'hydrogène pour décrire l'isotherme se fera par des soutirages d'hydrogène en provenance de **R1** pour charger le volume de référence. Le contrôle de la température de l'hydruure contenu dans **R1** permet de fixer la valeur de pression nécessaire au remplissage de V_{ref} . Pour la phase de désorption, c'est la température de l'hydruure contenue dans **R2** qui permettra le transfert du gaz de **R3** vers **R2**. Les réservoirs ont été dimensionnés pour assurer une dizaine d'isothermes avant de recycler l'hydrogène de **R2** à **R1**.

2.2.2 Appareillage, métrologie

a) Distribution gazeuse-réservoirs-réacteurs

Toute la distribution gazeuse, le corps et tête des réservoirs et réacteurs sont en acier 316L. Toute jonction entre différents éléments est assurée par des raccords VCR à joint Cu. L'ensemble a été testé à la tenue au vide et en pression sur une période de 10 jours. L'ouverture ou la fermeture des vannes pneumatiques est assurée par l'intermédiaire d'électrovannes montées en ligne sur la distribution gazeuse, offrant la souplesse d'un pilotage soit par ordinateur, soit manuel.

Les bains thermostatés proviennent de la société Huber et disposent d'une entrée programmable utilisée pour le contrôle automatique des températures.

b) Mesure de température

La mesure est effectuée par l'intermédiaire de thermocouples de type K ($\simeq 40\mu V/^\circ C$) de la société Thermocoax. Les capteurs sont à faible temps de réponse (quelques dizaines de millisecondes). La lecture est assurée par une centrale de mesures Mess. Nous revendiquons sur la valeur des températures lues une précision inférieure au $0,1^\circ C$ pour la chaîne des mesures dont nous disposons.

c) Mesure de pression

Le choix a été dicté au départ par la recherche de capteurs de précision, avec interfaçage standard avec des ordinateurs, sans négliger les contraintes imposées à la cellule de mesure pour opérer sous atmosphère d'hydrogène. La pression dans les réservoirs est mesurée par des capteurs Heise. Ils couvrent une gamme de 40 bar avec une précision de 0,05% de la pleine échelle. Ces capteurs sont relatifs, la mesure donnée est corrigée par la valeur de la pression atmosphérique. Cette dernière est suivie par un baromètre Mensor ayant une précision de 0,01% sur la plage de 800 à 1200 mbar.

Le capteur dédié à la mesure de la pression dans le volume de référence provient de la société Keller. Il fait appel à la technologie piézoélectrique et couvre une gamme de 0-20 bar

avec une précision annoncée par le constructeur de 0,01% de la pleine échelle, soit une lecture à ± 2 mbar. Côté réacteur, le capteur est un capteur capacitif MKS. La gamme de mesure est de 0 à 15 bar avec une précision de 0,05% de la mesure. Les signaux analogiques délivrés par les deux équipements sont lus par un multimètre digital Keithley.

d) Tests et performances

Avant toute nouvelle étude, toute une série de tests est effectuée. Ces tests comprennent la vérification de tenue au vide et en pression, la comparaison des performances des capteurs de pression, ainsi que la vérification du maintien du seuil de précision de la chaîne de mesure des températures. La technique volumétrique utilisant une partition des volumes, il est impératif de vérifier que celle-ci soit la meilleure possible. Ces tests sont répétés en fin d'étude pour détecter éventuellement toute évolution des performances.

Nous présenterons une partie des tests concernant l'extrémité de la plage d'utilisation du capteur MKS. La stabilité sous pression maximale est reproduite sur la figure 2.3a simultanément avec la variation de température dans l'élément de volume associé sur la figure 2.3b.

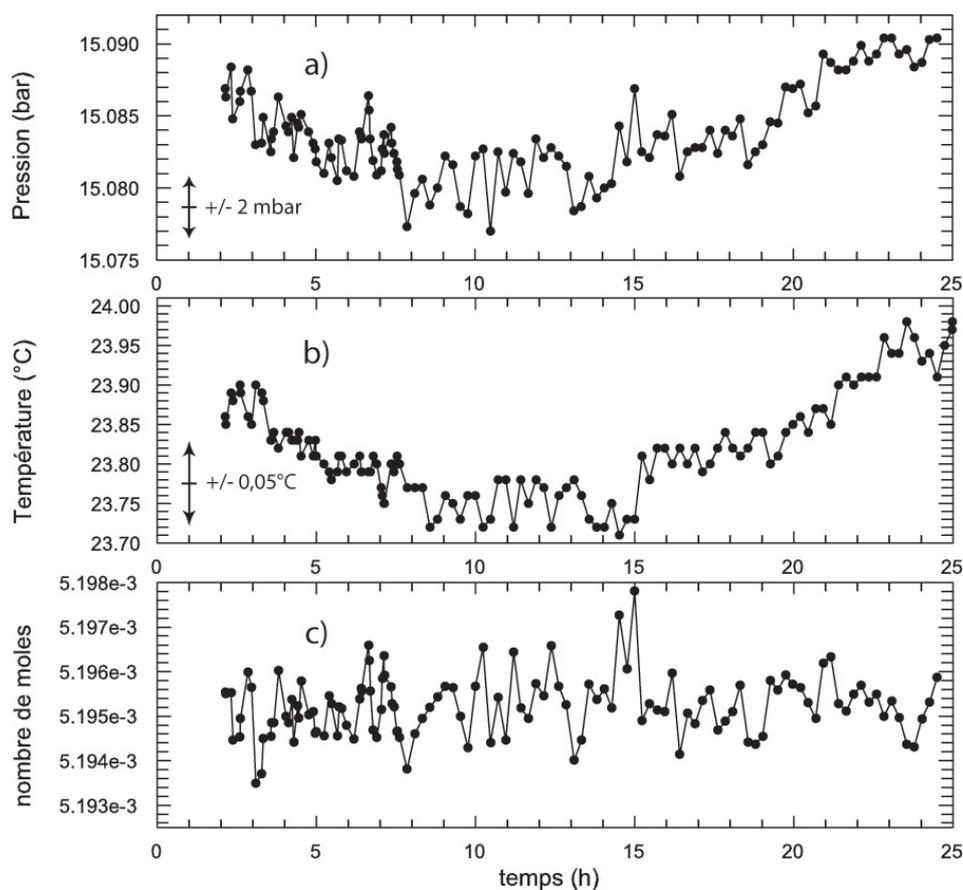


FIG. 2.3: Variation du capteur de pression MKS a) stabilité à la pression maximale, b) température dans l'élément associé, c) nombre de moles $n = \frac{V_{R3}}{R} \sum \frac{P_i}{T_i}$.

Les résultats montrent des fluctuations de ± 5 mbar, valeurs inférieures à celles que l'on pouvait espérer à partir des données du constructeur ($\pm 7,5$ mbar). D'autre part, les variations de la pression sont rigoureusement corrélées aux variations de la température démontrant la grande sensibilité de notre équipement. Le nombre de mole $n = \frac{V_{R3}}{R} \sum \frac{P_i}{T_i}$ dans le volume correspondant (V_{R3}) est représenté sur la figure 2.3c avec une fluctuation inférieure à $5\mu\text{mol}$ à cette pression.

Bien que chaque capteur soit fourni avec sa courbe d'étalonnage, nous avons constaté par le passé que les capteurs provenant de fournisseurs différents affichaient des valeurs légèrement différentes. En général, la précision sur la mesure est vérifiée, ce qui suggère que l'étalonnage d'un capteur est dépendant du constructeur.

Les résultats des tests comparatifs pour les capteurs Keller et MKS sont présentés sur la figure 2.4. Ce travail permet également de vérifier le degré d'hystérésis des cellules de mesures. Nous avons reporté la différence des pressions lues entre le capteur MKS et Keller ($P_{MKS} - P_{Keller}$) en fonction de la pression lue sur le capteur Keller.

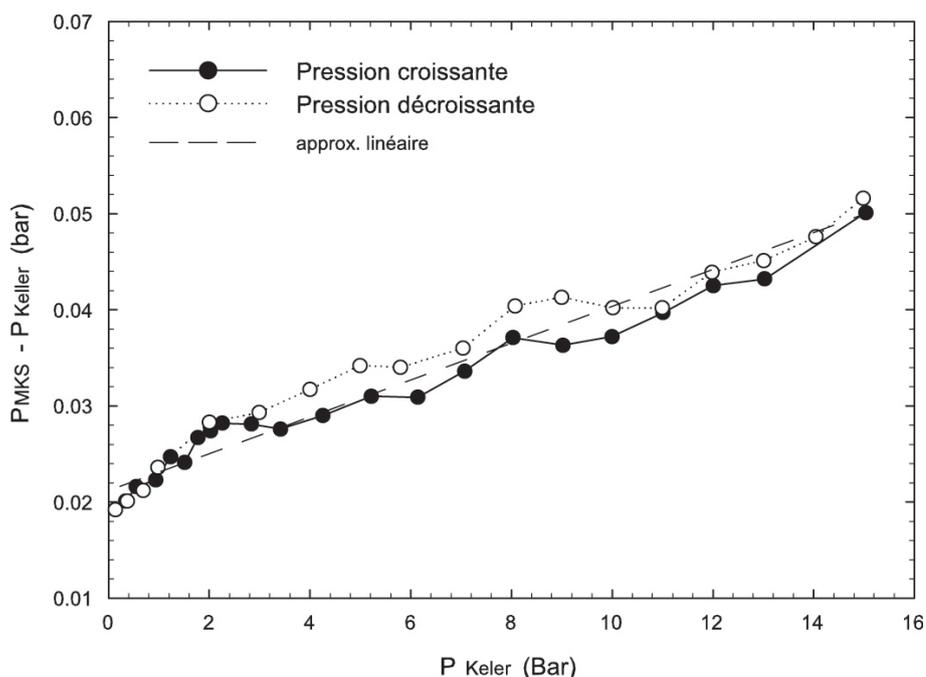


FIG. 2.4: Comparaison du capteur de pression MKS en fonction du capteur Keller, ● montée en pression de 0 à 15 bar, ○ descente de 15 à 0 bar.

La différence est notable puisqu'à basse pression la pression lue par le MKS est supérieure de 20 mbar. Cependant, ces mesures n'ont pas montré d'évolution par rapport à nos mesures antérieures, témoignant de la fiabilité et de la reproductibilité des équipements. Pour toutes les mesures futures, nous prenons pour « exacte » la mesure issue du capteur Keller. Les autres capteurs sont corrigés par rapport à de ce dernier. La correction est effectuée directement dans le programme.

La phase de test se termine par l'évaluation des fluctuations sur la mesure de température. Les résultats sont représentés sur la figure 2.5 où un thermocouple connecté au MESS est plongé dans une cellule de référence à 0 °C.

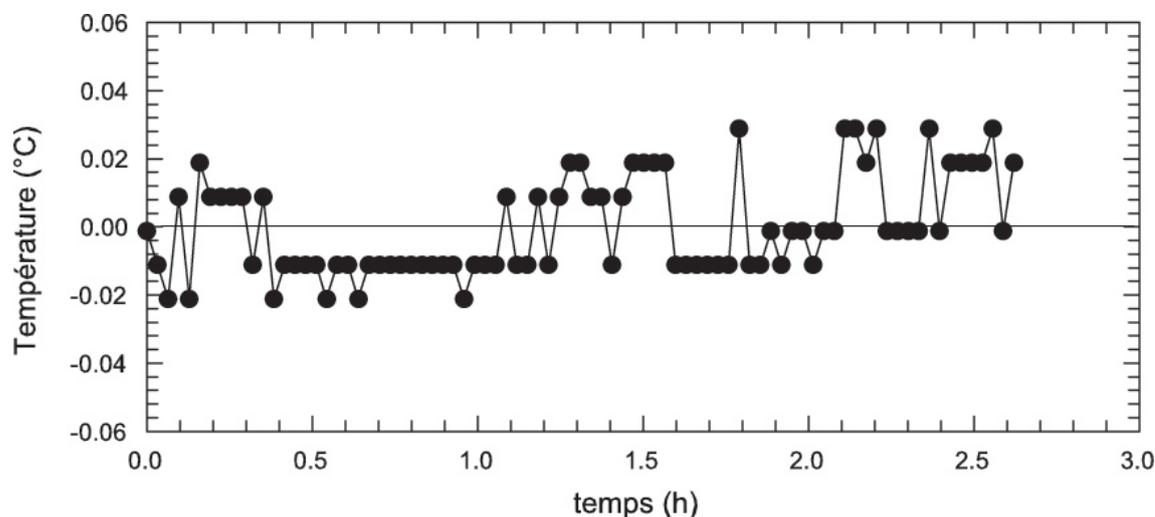


FIG. 2.5: Mesure de température en fonction du temps; thermocouple K connecté au MESS, référence cellule ICELL à 0 °C.

Le soin apporté au montage afin d'éviter les nuisances thermoélectriques parasites montre que la chaîne de mesure actuelle assure des mesures très précises ($\delta T < \pm 0,03$ °C) et très stables. Les mesures en régime dynamique impliquent que $\frac{dT}{dt}$ soit inférieur au temps de réponse du thermocouple. Nous verrons par la suite que des conditions de contrôle très strictes et très fines seront nécessaires pour suivre la variation de température du composé en cours de réaction.

e) Taux de fuite-fluctuations molaires

La qualité d'un système volumétrique pourrait être évaluée par son taux de fuite, résultant des différents assemblages et branchements tels que les passages étanches, les vannes, l'instrumentation... Les données constructeurs correspondent généralement à un taux de fuite pour une variation de pression de 1 bar. Le calcul a été effectué pour le volume de référence. Pour une durée de 48 h et une pression initiale de 2 bar, la pression devrait s'établir à 1,99903 bar, soit l'équivalent d'une perte de $8,09 \times 10^{-6} \mu\text{mol.s}^{-1}$. Les capteurs utilisés ne permettent pas de détecter de telles variations. Notons que pendant les expériences, l'hydrogène utilisé ne réside pas plus d'une heure dans le volume de référence avant d'être renouvelé. Les erreurs restent donc extrêmement faibles. Au pire, si l'obtention d'une isotherme demandait un mois, toujours pour une pression initiale de l'ordre de 2 bar, la perte s'élèverait au maximum à 0,26 μmol du côté du réacteur.

En supposant les corrections apportées à la lecture de pression « exactes », la contribution à l'incertitude sur le nombre de moles $\Delta n = \frac{V}{RT} \Delta P + \frac{PV}{RT^2} \Delta T$ serait de l'ordre de $1,315 \times 10^{-5}$ mol pour un nombre de mole $n = 6,070$ mmol (quantité de matière dans le volume de référence à 300 K pour une pression de 1 bar), soit une erreur relative $\frac{\Delta n}{n} \simeq \pm 2,17 \times 10^{-3}$.

En introduisant, l'incertitude sur les volumes, on obtient un Δn_V supplémentaire de l'ordre de 2×10^{-5} mol, soit $\frac{\Delta n}{n} \simeq \pm 5,3 \times 10^{-3}$.

L'incertitude sur les volumes est donc la source d'erreur la plus importante dans la détermination des bilans de masse. Ceci, toutefois, n'aura pas d'incidences sur les travaux à venir puisque une incertitude sur la connaissance des volumes n'engendrera qu'un décalage systématique sur la composition, les fluctuations n'étant qu'imputable à la détermination de P et T .

La figure 2.6 montre la précision avec laquelle le nombre de moles d'hydrogène peut être déterminé dans un élément de volume donné, compte tenu des fluctuations de pression et de température. Avec une différence maximum d'environ 0,1% par rapport à la valeur moyenne, nous obtenons des fluctuations dix fois plus faibles que les incertitudes nous permettent.

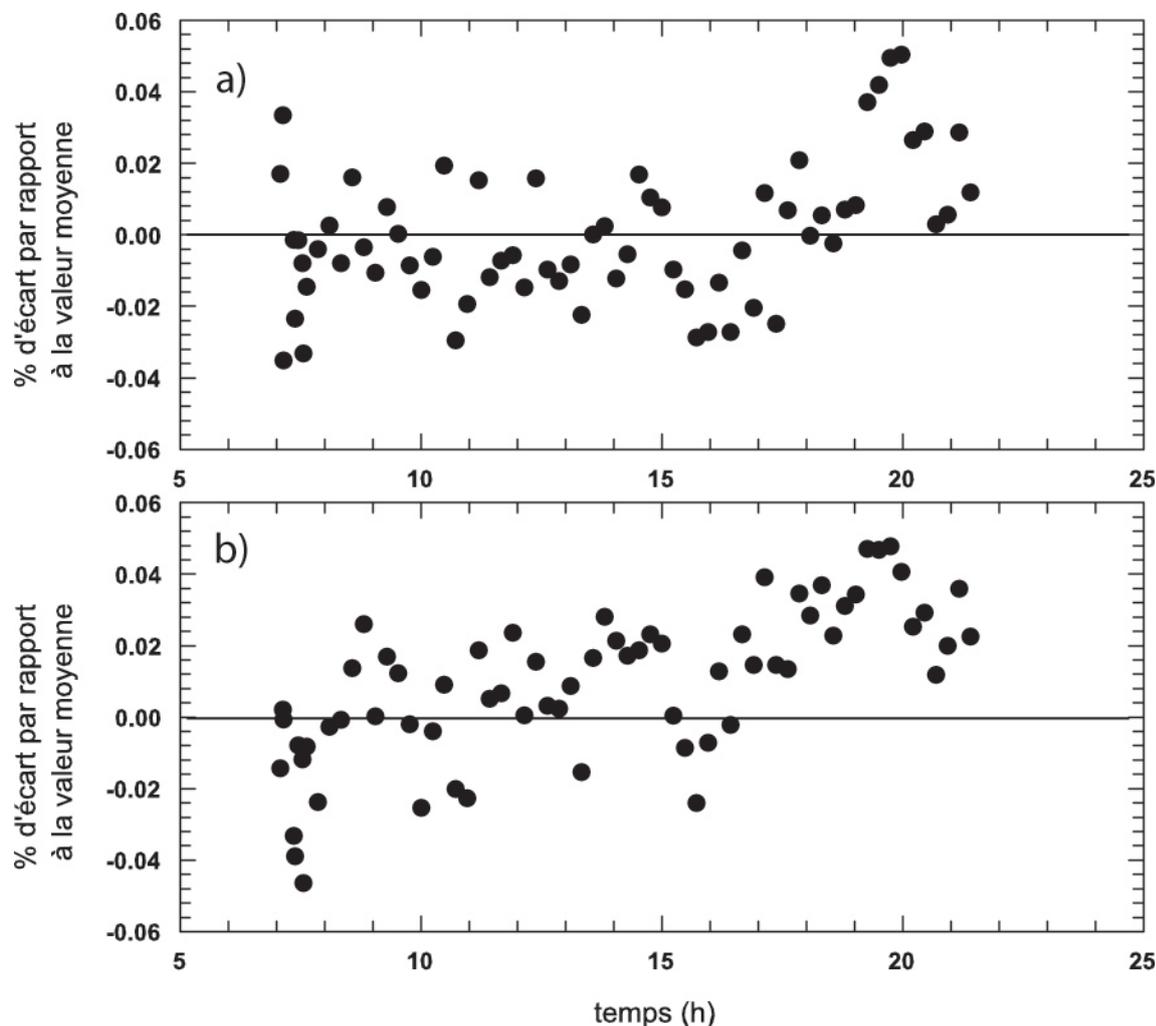


FIG. 2.6: Fluctuations du nombre de moles d'hydrogène calculé a) dans le volume de référence et b) dans le volume côté réacteur.

Pour conclure sur le taux de fuite, nous affirmons que le bâti est resté à 1,4 bar sous hydrogène pendant une soixantaine de jours. En effectuant le bilan molaire, nous avons noté une variation de $5,18 \cdot 10^{-5}$ sur 8,693 mmoles initiales dans le volume de référence, soit une fluctuation de seulement 0,45% sur près de 1400 h.

2.3 Programmes de commandes - Pilotage du banc

Nous présentons succinctement la gestion informatique du banc dans le cas concret qui nous concerne, c'est à dire le transfert d'hydrogène par quantités prédéfinies entre un réservoir à hydrure et le réacteur, l'opération étant répétée n fois pour décrire une isotherme. Les logiciels de base disponibles ont été développés et implantés par M.Y. Cai [18]. Ils sont portables sur d'autres bancs et permettent de disposer de tous les outils informatiques allant de la surveillance au contrôle, et à la mesure. Ils sont codés en Turbo Pascal 6. Le système d'exploitation installé est le D.O.S. 6. Les logiciels et les fichiers sont classés en fonction de leur niveau d'utilisation comme il est indiqué sur l'organigramme 2.7.

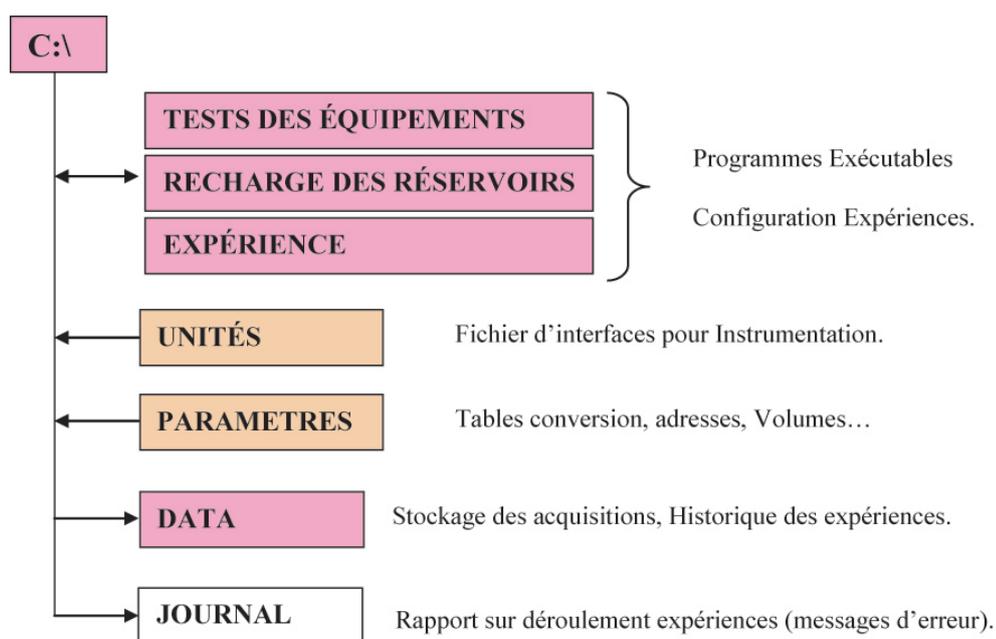


FIG. 2.7: Description de l'organisation des fichiers et programmes.

Tout programme dispose d'un fichier de configuration contenant tous les paramètres susceptibles d'être modifiés pour exécuter les expériences. Ce fichier est accessible au lancement du programme principal.

Le programme principal de la gestion de l'expérience proprement dite repose sur le découpage en plusieurs phases. Dans le cas présent, chaque expérience se déroule en cinq phases. Ce découpage a été rendu nécessaire pour limiter les effets négatifs dus aux coupures

de courant, encore trop nombreuses. À chaque phase correspond un fichier où sont stockés tous les paramètres expérimentaux de la phase $n - 1$, en particulier les bilans massiques. Après toute coupure durant la phase n , le système repartirait à la phase $n - 1$, seule les informations dynamiques sont perdues. L'organisation du programme est représentée sur la figure 2.8.

La fiabilité du programme étant validée par les études antérieures, le programme de commande a été modifié pour apporter encore plus de souplesse dans la régulation des boucles thermostatées, mais surtout pour apporter plus de souplesse et de précision dans la modulation du pas en H/M . Cette dernière étape était indispensable pour affiner la détection des changements de phases et pour étudier les boucles d'hystérésis.

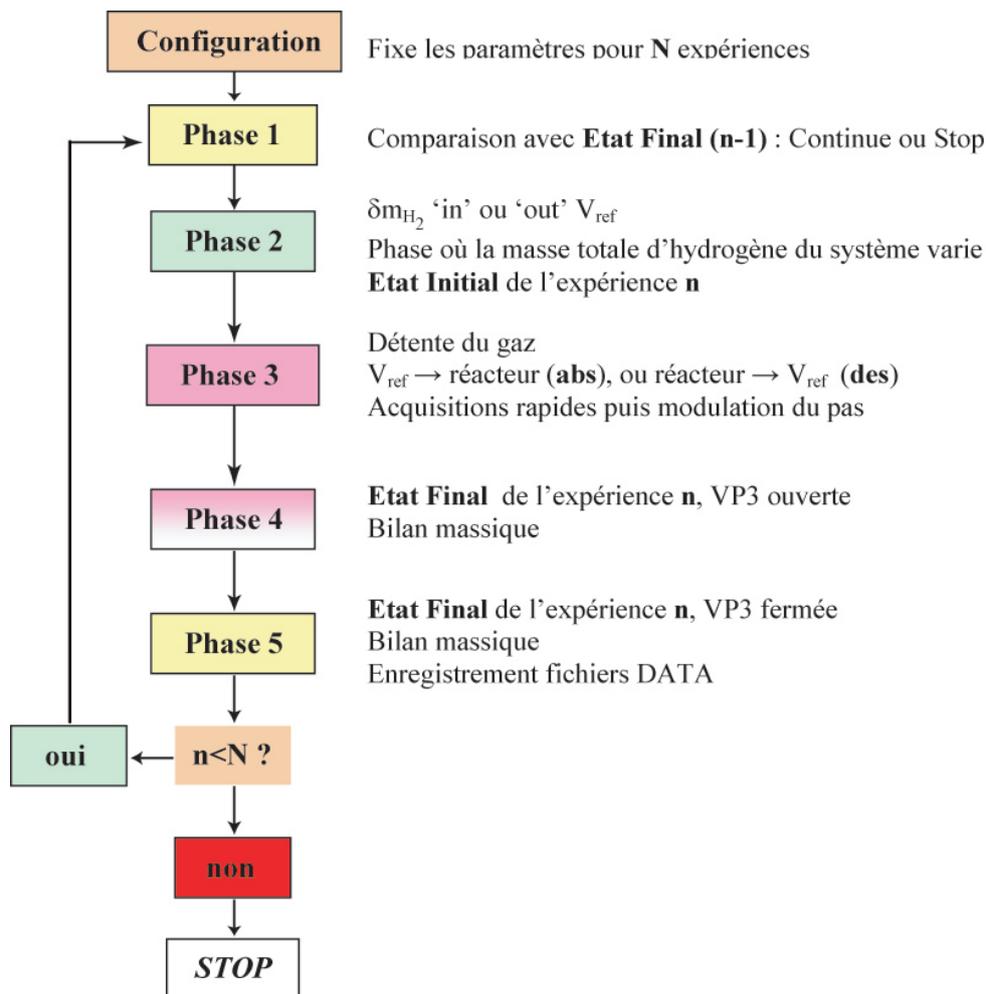


FIG. 2.8: Description des étapes successives lors du transfert de l'hydrogène vers le réacteur.

Chapitre 3

Étude des systèmes $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}\text{-H}_2$ et $\text{MmNi}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}\text{-H}_2$

3.1 Introduction

L'alimentation d'une pile à combustible à partir d'un réservoir de stockage à hydrure exige un contrôle rigoureux *i)* de la masse (débit) d'hydrogène entre le réservoir et la cible, *ii)* de l'énergie à injecter ou à dissiper pour maintenir les niveaux de pression et de débit. Le développement du réservoir passe tout d'abord par la sélection du matériau de stockage. Un mauvais choix ne permettra pas d'optimiser le procédé. En effet, toute tentative de modélisation se réduira à un exercice numérique dont les résultats pourront aider à comprendre les irréversibilités inhérentes au procédé, transferts thermiques, pertes de charge,... mais bien évidemment seront sans influence sur l'irréversibilité intrinsèque du matériau. D'un point de vue thermodynamique et économique, un réservoir requiert un composé à faible hystérésis, ayant pour effet de limiter le surcoût énergétique et de faciliter la gestion du niveau de pression. Dans ces conditions, on peut envisager la prédiction du comportement et donc de fonctionnement d'un réservoir. Pour avancer dans cette direction, il est impératif de connaître l'évolution des trajectoires suivies pendant les transformations de formation et de décomposition du matériau hydruré, et ceci quelle que soit sa composition. C'est dans ce contexte que nous avons situé notre étude, avec l'objectif annoncé dans la présentation générale de cette partie : chercher à généraliser le domaine d'application du modèle de Preisach-Krasnosel'skii à l'ensemble des composés intermétalliques.

Le choix des matériaux a été guidé par le souci de disposer de composés élaborés industriellement, appuyé par des études récentes au sein du groupe dans le cadre du projet HYPAC¹. Le composé $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ est élaboré par la société allemande GFE², alors que le composé

¹Projet HYPAC : HYdrogène Pour Alimenter une Pile À Combustible.

²GFE : Gesellschaft für Elektrometallurgie.

$\text{MmNi}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}$ est fourni par la société japonaise JSW³, toutes deux impliquées dans le domaine de production d'alliages ou de CIMs destinés à diverses applications impliquant les hydrures.

La présentation des travaux débute par la caractérisation structurale de chaque composé. Cette caractérisation a permis de bien cibler les attendus des recherches, gardant en mémoire que les expériences sont de longues durées et s'appuient sur un fonctionnement permanent des équipements, 24h sur 24. La présentation se complète par un rapport de la caractérisation thermodynamique effectuée pour chaque système hydrogéné.

3.2 Caractérisation structurale

La caractérisation structurale de chaque composé est réalisée sur le matériau brut tel qu'il a été reçu, aucun composé ne subira de traitement ou recuit ultérieur.

Les diffractogrammes sont enregistrés sur un diffractomètre de type X'pert de chez Philips en symétrie Bragg-Brentano, les longueurs d'ondes utilisées étant les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Chaque composé a été analysé dans les mêmes conditions de rayonnement (puissance, durée...). Les composés sont tamisés à $50\mu\text{m}$.

Les pics de diffraction sont affinés par des profils de type pseudo-Voigt. La méthode de Pawley et la méthode de Rietveld sont utilisées pour l'affinement des diagrammes à l'aide du logiciel Fullprof [19]. Dans le cas de la méthode de Pawley, les positions des raies sont indexées à partir du programme U-Fit. Le traitement par les deux techniques ayant donné des résultats similaires, nous présenterons les résultats obtenus par affinement Rietveld.

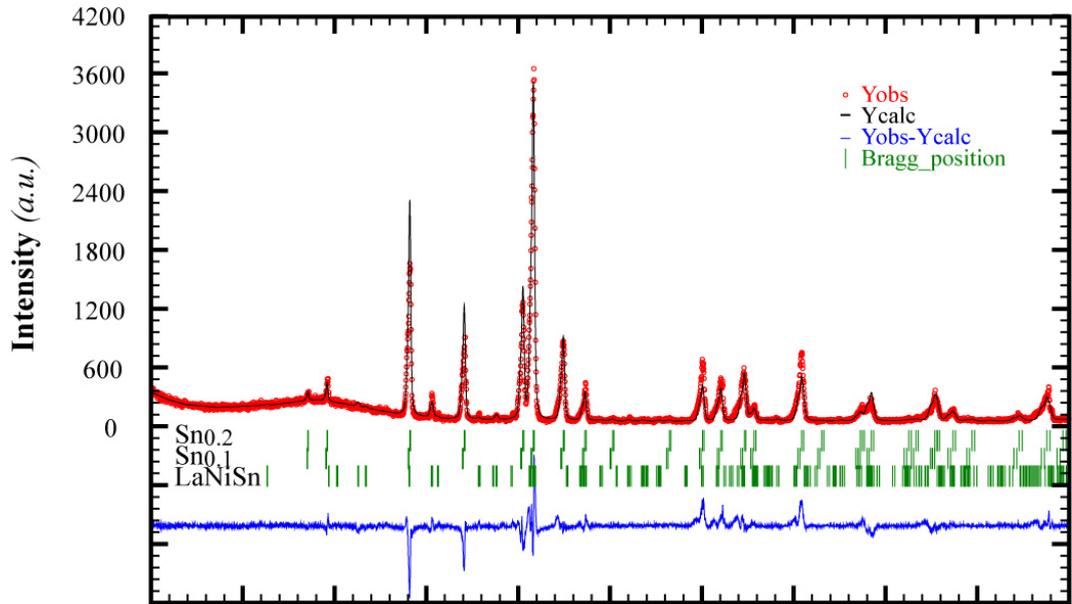
3.2.1 $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$

Le diagramme de diffraction est reporté sur la figure 3.1. Trois jeux de paramètres sont nécessaires pour effectuer la description complète du diagramme de poudre. Deux mailles hexagonales correspondent à des phases LaNi_5 substituées à l'étain avec un taux de 0,10 et 0,20 où les atomes d'étain sont en position $3g$. Ce domaine pourrait être interprété comme une phase unique où subsisterait une inhomogénéité importante distribuée en volume par la présence d'étain. La troisième série de paramètres correspond à LaNiSn de maille orthorhombique, de type TiNiSi . Cette phase avait par ailleurs été observée distinctement par X-EDS. L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 3.1. Les facteurs de mérite de l'affinement total sont $R_p=12,9$ et $\chi^2=5,64$.

³JSW : Japan Steel Works.

TAB. 3.1: Paramètres cristallographiques des trois phases présentes dans la poudre de $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$ par un affinement Rietveld.

Composé	Grp. d'espace	Paramètres (Å)	volume (Å ³)	R_{Bragg}	Composition
$LaNi_{4,9}Sn_{0,1}$	$P6/mmm$	a=5,026 c=3,991	87,315	17,2	53,94%
$LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$	$P6/mmm$	a=5,050 c=4,010	88,564	15,9	44,77%
$LaNiSn$	$Pnma$	a=7,627 b=4,635 c=7,667	271,064	35,1	1,29%

FIG. 3.1: Diagrammes de diffraction aux rayons-X de $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$: observé (points), calculé (ligne continue), différence (ligne du bas), pics des positions de Bragg (tirets). Composé brut modélisé par 3 phases.

À titre indicatif et de façon à pouvoir juger de la qualité du matériau par rapport à d'autres composés de même type, l'affinement a été effectué en ne considérant qu'une seule maille hexagonale dans le groupe d'espace $P6/mmm$. Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau 3.2.

TAB. 3.2: Paramètres cristallographiques d'une phase unique de $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$ par un affinement Rietveld.

Composé	Grp. d'espace	Paramètres (Å)	volume (Å ³)	R_{Bragg}	χ^2
$LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$	$P6/mmm$	a=5,036 c=4,000	87,860	14,4	8,49

3.2.2 $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$

L'analyse du composé fourni par JSW donne un aperçu de la composition des différents éléments constitutifs du mishmetal (tableau 3.3), qui montre un composé industriel riche en cérium.

TAB. 3.3: Composition massique et molaire de $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$.

	Mm				Ni	Mn	Al	O
	La	Ce	Pr	Nd				
wt%	8,67	17,90	2,08	5,29	62,10	0,50	2,89	0,044
n_i/n_T	0,26	0,53	0,06	0,15	4,38	0,04	0,44	0,01

Le diagramme de diffraction (figure 3.2) comporte sans équivoque un spectre avec des largeurs de raies plus étroites et plus intenses que celles observées pour le composé $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$.

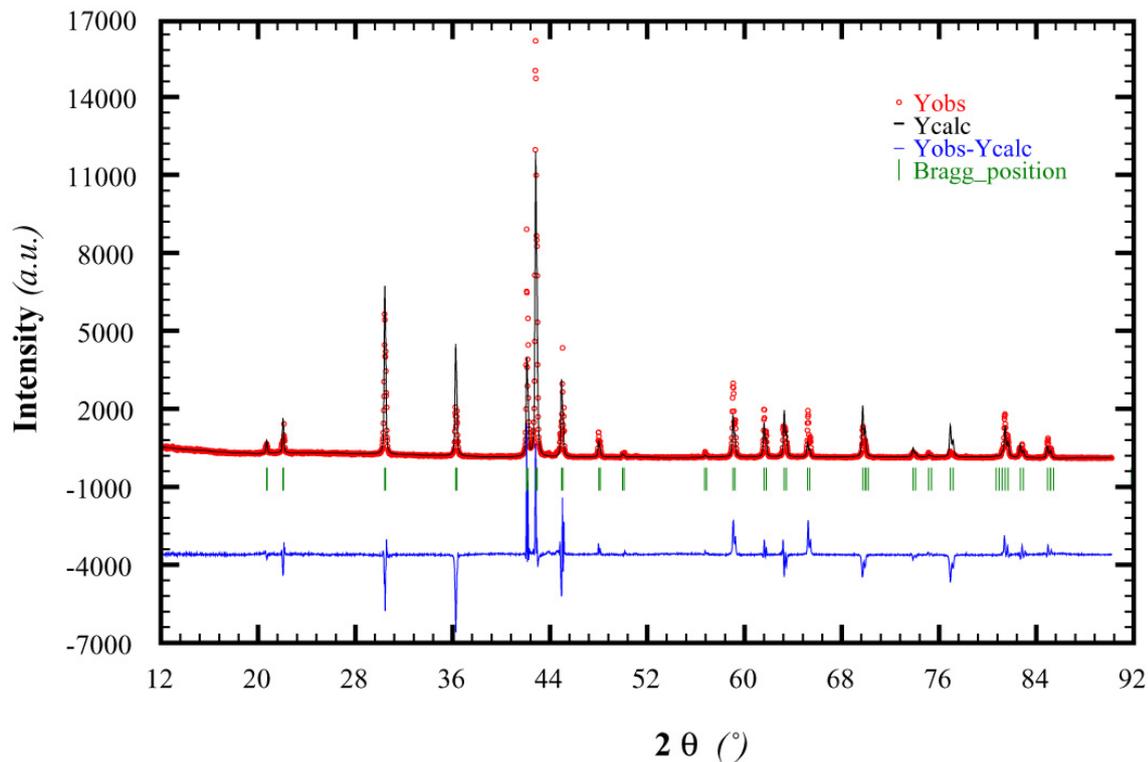


FIG. 3.2: Diagramme de diffraction aux rayons-X de $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$: observé (points), calculé (ligne continue), pics des positions de Bragg (tirets), différence (ligne du bas).

L'affinement, à partir d'une maille hexagonale appartenant au groupe d'espace $P6/mmm$ est effectué dans la configuration où les atomes de Mm occupent le site $1a$, 2 atomes de Ni sont localisés sur les sites $2c$ alors que les atomes restant (Ni, Mn, Al) se trouvent sur les sites $3g$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.4.

TAB. 3.4: Paramètres cristallographiques de $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$ par un affinement Rietveld.

Composé	Grp. d'espace	Paramètres (Å)	volume (Å ³)	R_p	R_{Bragg}	χ^2
$MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$	$P6/mmm$	a=4,953 c=4,030	85,640	19,0	32,5	27,1

Les résultats de l'affinement sont excellents en ce qui concerne la coïncidence observée sur la position des raies, mais moyens quant à la forme et l'intensité des pics. Cela s'est traduit par des facteurs de mérite élevés. Nous considérons néanmoins que ce composé est monophasé.

3.2.3 Conclusions

Nous disposons d'un composé polyphasé approchant $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$ et d'un composé monophasé de formule atomique $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$. Cette différence a été mise à profit pour aborder les études thermodynamiques. Le système polyphasé $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$ servira de support pour prouver que l'obtention d'états thermodynamiques reproductibles ne dépend pas du nombre de phases présentes mais uniquement des conditions d'élaboration des phases hydrures. Le second composé monophasé servira à compléter nos connaissances sur le comportement des trajectoires internes à la boucle d'hystérésis.

3.3 $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$

3.3.1 Problèmes et objectifs

On peut s'étonner que les études thermodynamiques des CIMs hydrogénés n'apportent quasiment aucune information sur les conditions d'élaboration des hydrures, surtout lorsque ces conditions sont directement corrélées à l'utilisation future du composé. La rigueur des conditions thermodynamiques exigées par la métallurgie de l'élaboration du composé brut, ne serait plus applicable quand il s'agit des réactions solide-gaz, que ce soit pour la formation d'hydrures ou comme on l'a vu ces dernières années, pour la formation d'oxydes supraconducteurs à haute température. La détermination et le contrôle des paramètres P et T associés à la formation ou la décomposition de l'hydrure, et ceci quelle que soit la composition globale du système ou du nombre de cycles accomplis, doit se manifester par la production d'états thermodynamiques identiques. En tenant compte de la réaction 1.33, la production de ces états demande au mieux que sur n cycles, l'évolution du matériau au cours des transformations induites par l'hydrogène, se traduise par une production constante d'entropie. Une valeur constante et minimale, correspondrait à l'irréversibilité intrinsèque de la transformation. Idéalement, cela revient à chercher

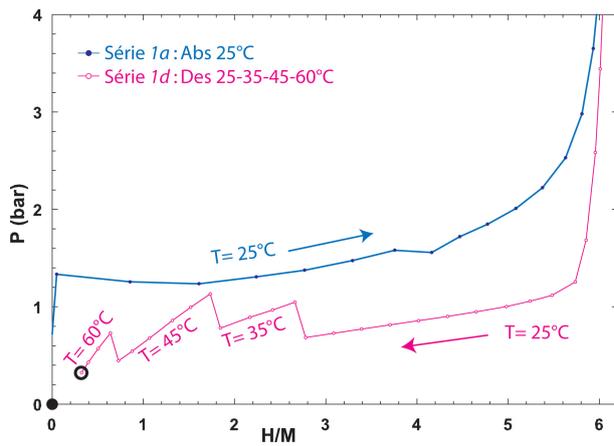
l'état métastable du système le plus stable. Pour valider cette analyse, une solution a consisté à reconstruire une série d'isothermes par « morceaux » à partir de trajectoires ayant des origines différentes.

3.3.2 Activation et reproductibilité des états

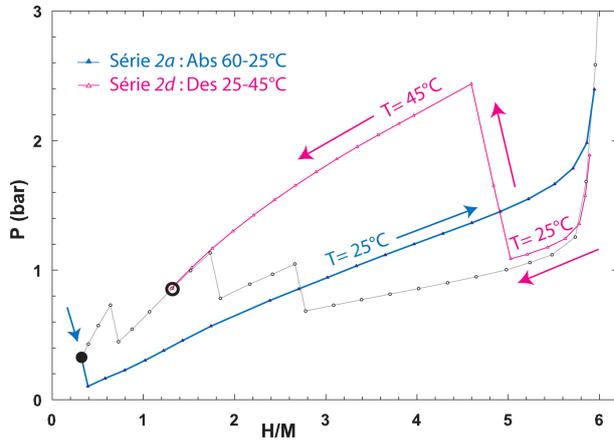
La phase d'activation consiste à soumettre le composé pour la première fois au contact de l'hydrogène à la température T sous une pression P_{H_2} . Cette phase est importante car elle prépare et conditionne le matériau pour son utilisation ultérieure. Elle s'achève en général par la formation d'un composé pulvérulent, très défectueux. L'état de surface des grains, marquée par une absence d'oxydes superficiels, ou encore par la présence de microfissures favorise les différentes étapes liées à la chimisorption dissociative tout en facilitant la diffusion de l'hydrogène atomique dans le *bulk*. Des études de microstructures ont montré que les défauts du composé jouent le rôle de chemin préférentiel pour cette diffusion [20, 21, 22].

Généralement, le processus d'activation est accéléré en chargeant le réacteur en hydrogène sous haute pression, en laissant réagir. Toutefois, en raison de la forte exothermicité liée à la réaction de transformation, il est préférable de rechercher un seuil minimum de pression à partir duquel le composé commencera à absorber (activation douce) et contrôler la variation de température de l'échantillon pendant l'absorption d'hydrogène. Pour éviter toute dépendance avec l'évolution de la microstructure, qui sans aucun doute affecterait les trajectoires, la contrainte expérimentale la plus sévère est donc sur la température, l'isothermicité de la transformation doit être respectée. Ce problème a été résolu en asservissant le débit d'hydrogène à la variation de température du composé, mais surtout en favorisant au maximum les transferts de chaleur dans la cellule de l'échantillon. Dans cette approche, on minimise la génération de gradients de température qui provoquerait localement des couplages, transferts de chaleur et de masse, néfastes au composé [16]. Expérimentalement, la qualité d'instrumentation et du contrôle permet d'imposer des critères de « quasi »-isothermicité de la transformation.

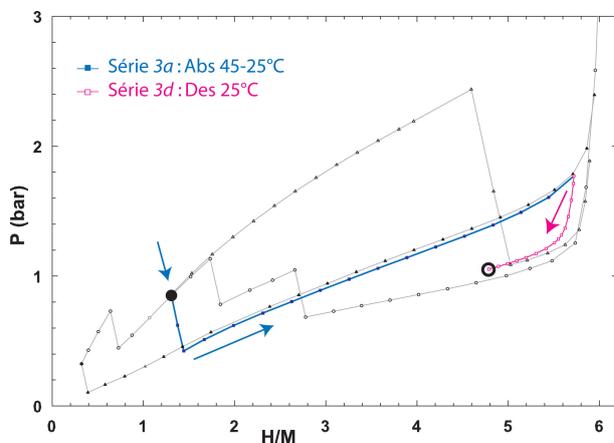
Les résultats de la phase d'activation sont présentés dans l'ordre du déroulement des expériences. La complexité « apparente » résulte des chemins que nous avons imposés dans le but de reconstituer les isothermes par « morceaux ». Ainsi, chaque série (1,2,3; a pour absorption, d pour désorption) ne présente qu'un point d'inversion du sens de transfert, point correspondant à l'arrêt programmé de la transformation. Ajoutons que l'état final de chaque série (désorption) ne correspond pas à l'état initial de la série. Pendant le régime de désorption, les discontinuités représentent les changements de température imposés à partir de différentes valeurs de la composition globale du système. Seule l'isotherme d'absorption à 25 °C a été « balayée » sur l'ensemble du domaine biphasé (série $2a$ et $3a$). Le détail des opérations accompagne chaque figure de 3.3 à 3.5.

FIG. 3.3: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: **série 1**.

L'activation débute à 25 °C. Le réacteur étant progressivement chargé à 1,4 bar sans observer d'absorption. La réaction s'enclenche après une attente de 2 heures, les injections suivantes sont exécutées toutes les 45 minutes jusqu'à saturation. Cette phase d'absorption est semi-automatique et permet d'affiner les paramètres de contrôle. La désorption (série 1d) commence à 25 °C jusqu'à $H/M=2,8$ et se poursuit à 35, 45 et 60 °C.

FIG. 3.4: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: **série 2**.

L'absorption reprend à 25 °C, la réactivité du matériau est déjà excellente. L'ordinateur prend le contrôle des expériences séquentielles en injectant le gaz toutes les 50 min avec un pas constant ($\delta H/M=0,3$). Le composé est totalement hydruré pour $H/M=5,9$ et $P_{H_2}=2,4$ bar. La désorption est légèrement supérieure à la pression de désorption de la série 1d, le composé n'est pas encore totalement activé. La montée en température accélère le procédé comme en témoigne le recouvrement des deux branches partielles de désorption à 45 °C.

FIG. 3.5: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: **série 3**.

La troisième absorption à 25 °C est plus stable de 12 mbar par rapport à la précédente (série 2a) et se poursuit jusqu'à $H/M=5,720$. La désorption est arrêtée à $H/M=4,789$, repassant maintenant par la branche 2d, afin de procéder à l'investigation de boucles internes. Au bout de ces trois séries, on peut considérer que le processus d'activation est achevé.

Cette première partie montre que la reproductibilité des états est satisfaite dès la 2^e série en phase de désorption. Elle permet d'envisager avec sérénité la poursuite des travaux sachant que tout écart dans les trajectoires pourra être imputable à de mauvaises conditions d'élaboration, sources de modifications au niveau microstructural avec la création de nouveaux défauts, ou encore des réarrangements atomiques à l'échelle locale (dislocations, migrations atomiques...)

3.3.3 Boucles internes

Ayant démontré expérimentalement que l'obtention d'états thermodynamiques reproductibles étaient acquis, pour peu que la formation et la décomposition de(s) hydrure(s) respectent des conditions isothermes, on peut désormais aborder l'étude de trajectoires internes aux boucles d'hystérésis. Dans cette démarche, nous tentons de mettre en évidence des propriétés caractéristiques du comportement liées au caractère irréversible de la transformation. Ces propriétés se retrouvent sous la forme d'hypothèses mathématiques hiérarchisées par Mayergoz [4], lorsque celui-ci a transposé le modèle d'hystérésis de Preisach-Krasnosel'skii aux systèmes magnétiques.

Dans le cas présent, on orientera l'étude des trajectoires internes pour apporter des réponses aux points suivant :

1. le point de retour ou de fermeture d'une boucle interne est-il toujours vérifié (notation RPM= *return point memory*) ?
2. le point mémoire peut-il être effacé et dans quelle(s) condition(s) ?
3. est-il toujours possible de décrire la même trajectoire à l'intérieur d'une boucle, quel que soit le point de départ, branche d'absorption ou de désorption ? On avance dans ce cas, l'existence d'un principe de superposition ;
4. la propriété de congruence est-elle vérifiée ?
5. quelle est l'influence de la température sur les propriétés énoncées ci-dessus ?
6. ces propriétés sont-elles généralisables à tout CIM ?

Dans un premier temps, les études ont porté principalement sur les points 1, 2 et 5, alors que toutes les boucles internes seront enclenchées pour une composition globale du système dans un état de désorption. Le caractère intrinsèque de la transformation se traduit par l'unicité des états. Cependant, cette propriété n'impose aucunement le fait que le point de fermeture d'une boucle interne repasse obligatoirement par le point de départ de la boucle, en particulier pour des composés intermétalliques multi-constituants et substitués. À priori au cours de la réalisation d'une boucle interne rien ne s'oppose à l'existence des trajectoires de la figure 3.6.

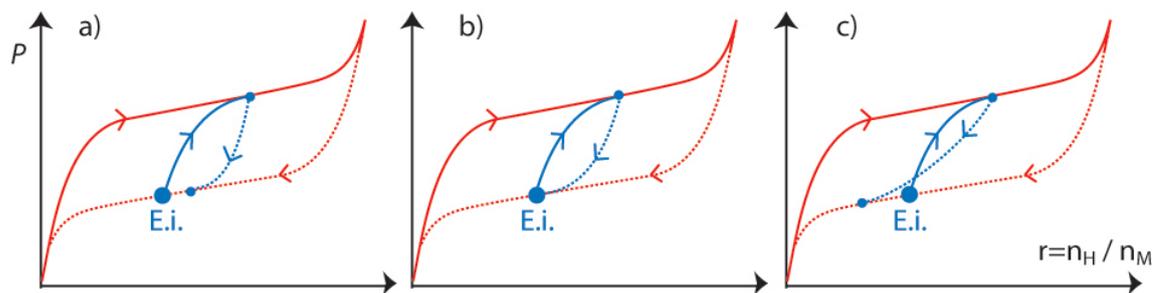


FIG. 3.6: Représentation schématique de 3 possibilités de boucles internes.

Toutefois, la présence d'un point retour (cas b de la figure 3.6), sur tout le domaine de composition et de température permet de classer les systèmes CIM- H_2 parmi les systèmes à point mémoire, systèmes pour lesquels d'autres propriétés spécifiques de comportement sont attendues.

Les résultats sont rassemblés sur les figures 3.7 à 3.10. Les expériences ont été effectuées à 25 et 35 °C. Les séries 4, 6 et 7 sont associées aux boucles internes et à l'existence du point mémoire, alors que la série 5 a eu également pour but de compléter l'isotherme de 35 °C et de préparer le composé dans l'état initial de désorption afin d'effectuer les boucles 6 et 7.

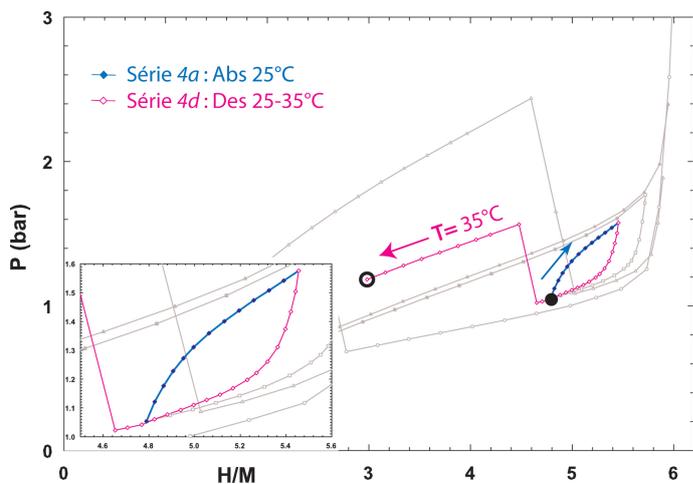
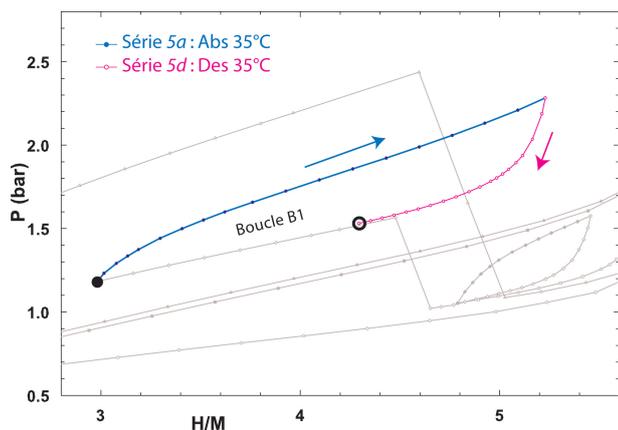


FIG. 3.7: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: *série 4*.

L'état final de désorption de la série $n - 1$ devient l'état initial de la série n , ($H/M=4,789$; $P=1,053$). L'absorption à 25 °C est arrêtée avant d'atteindre la branche d'absorption, puis le sens de transfert est inversé. La trajectoire suivie au cours de la désorption repasse exactement par l'état initial $H/M=4,789$, pour s'arrêter à $H/M=4,652$. La désorption se poursuit à 35 °C en vue de compléter l'isotherme de désorption à cette température.

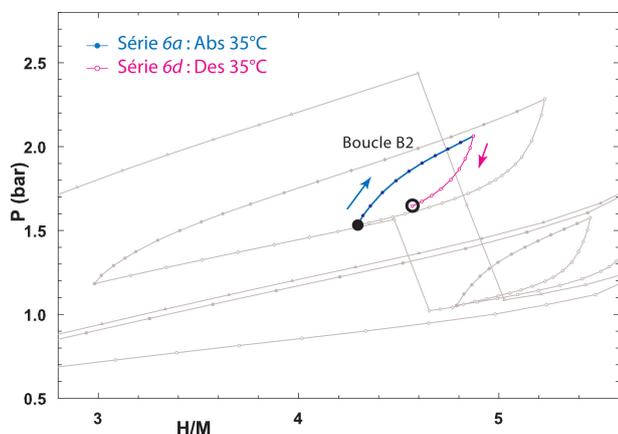


Cette série permet de compléter une partie de l'isotherme d'absorption à 35 °C de $H/M=2,978$ à $H/M=5,090$, composition où s'effectue l'inversion du transfert d'hydrogène. La désorption est arrêtée à $H/M=4,325$. La superposition des états de désorption issus de deux états thermodynamiques différents (désorption initiée à 25 °C série 4d et désorption initiée de l'isotherme à 35 °C) conforte le caractère reproductible des états thermodynamiques suivis par le système.

L'ensemble des trajectoires obtenues à 35 °C forme une grande boucle interne (boucle *B1*), dont les extrémités sont constituées par deux boucles partielles. L'une commençant sur l'isotherme de désorption à $H/M=2,982$ pour rejoindre l'isotherme d'absorption où la transformation se poursuit jusqu'à $H/M=5,228$, l'autre débutant sur l'isotherme d'absorption $H/M=5,228$ pour rejoindre l'isotherme de désorption.

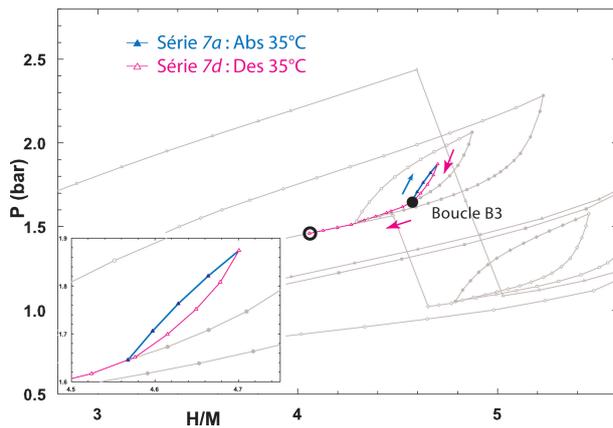
FIG. 3.8: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: *série 5*.

L'étape suivante est plus délicate à réaliser car elle implique des conditions de stabilité et de régulation de la température très fines. En effet, nous avons cherché à identifier certaines conditions d'évolution du système qui permettrait d'effacer un point mémoire. Partant de la branche de désorption à 35 °C, une boucle interne est créée (boucle *B2*), boucle dont la trajectoire sur le chemin de retour est momentanément interrompue pour générer une troisième boucle imbriquée dans la précédente, soit, exprimée différemment $B3 \subset B2 \subset B1$. On pouvait supposer que la présence de *B3* influencerait la « mémoire » de *B1*.



La boucle interne *B2* est initiée pour $H/M=4,291$, l'inversion de transfert est effectuée avant d'atteindre l'isotherme pour s'interrompre à $H/M=4,568$, après avoir exécuté le nombre de soutirages imposé (à $\delta H/M$ constant).

FIG. 3.9: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: *série 6*.



La boucle imbriquée $B3$ est initialisée sur la branche de désorption de la boucle $B2$. La désorption est réalisée à partir de $H/M=4,700$ et est poursuivie jusqu'à la composition $H/M=4,060$. Le système repasse par le point mémoire de $B3$ et poursuit sa trajectoire pour rejoindre le point mémoire de la boucle $B2$, qui n'a donc pas été effacé.

FIG. 3.10: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: *série 7*.

Une vue d'ensemble de toutes les trajectoires thermodynamiques suivies est représentée sur la figure 3.11.

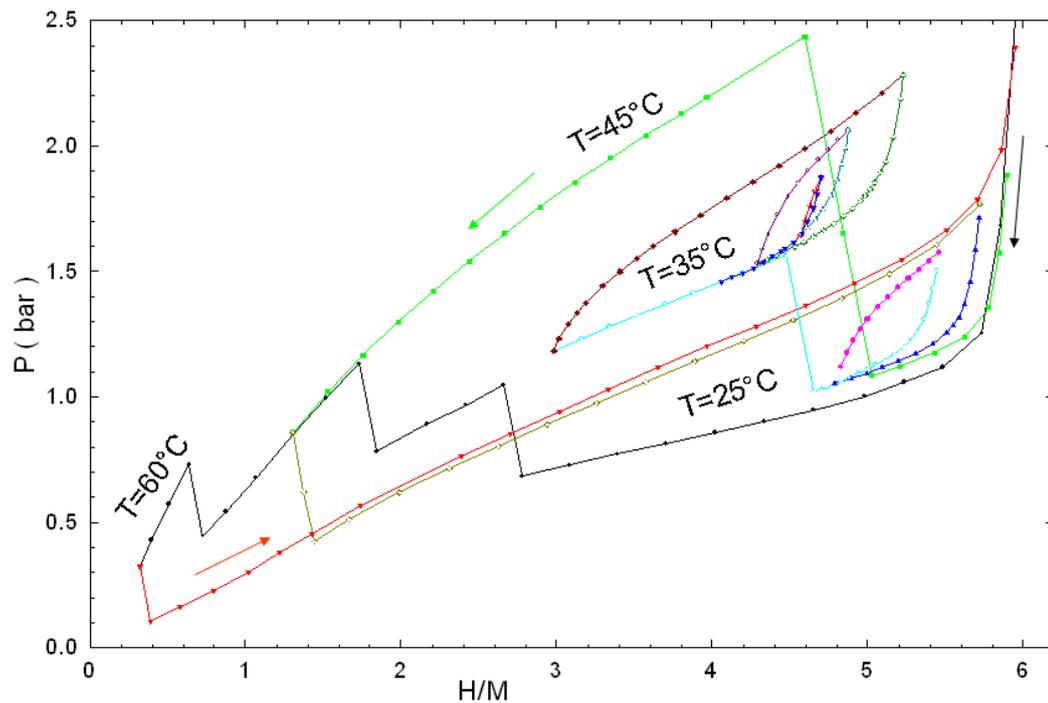


FIG. 3.11: $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$: isothermes partiellement reconstruites et boucles internes effectuées à 25 et 35 °C.

Les conditions dans lesquelles les mesures ont été acquises ont été explicitées dans le chapitre précédent consacré à la description du bâti expérimental. Notons qu'une intervention « manuelle » est nécessaire pour imposer une inversion de sens. En effet, le programme s'arrêtant à la composition programmée, nous sommes amenés à relancer les expériences pour la nouvelle valeur de composition à atteindre.

3.3.4 Conclusions

Si à partir d'un composé multiphasé, on impose la contrainte d'isothermicité au cours de la formation et de la décomposition de composés hydrurés, alors, dans ces conditions et seulement dans ces conditions, il sera possible d'atteindre la contribution intrinsèque de l'irréversibilité générée par l'hystérésis de la transformation. Dans ces conditions, les états thermodynamiques caractérisant le système ne peuvent être qu'uniques à la température T . L'étude de boucles internes a montré que le point mémoire était observé dans toutes les trajectoires qui ont été exécutées en partant d'une isotherme de désorption, pour différentes températures. La seconde étude va permettre de compléter nos connaissances sur d'autres points soulevés au début de ce paragraphe.

3.4 $\text{MmNi}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}\text{-H}_2$

3.4.1 Objectifs

Tous les aspects expérimentaux, évoqués précédemment, sont appliqués à l'étude de ce nouveau composé monophasé « industriel ». Nous avons effectué une approche thermodynamique complète, allant du processus d'activation à la détermination d'isothermes sur le domaine restreint de température de 20 à 45 °C. Ces mesures ont permis de calculer les paramètres énergétiques de la transformation. Enfin, le travail est complété par une analyse de boucles internes réalisées à partir de l'isotherme de 25 °C.

3.4.2 Activation

Après évacuation sous vide secondaire (10^{-6} mbar comme pression résiduelle), le réacteur est chargé en hydrogène toutes les heures pour atteindre 5,8 bar sans qu'aucun signe d'absorption n'ait été détecté. Le système est laissé 48h au repos. Le composé a commencé à réagir après les douze premières heures au taux de 0,04 H/M.h⁻¹. La procédure est reprise, les additions d'hydrogène sont suivies par une accélération marquée du taux de transformation, pour être arrêtée à la composition globale H/M=3,93. Le système est à nouveau laissé au repos pour 60 heures, durée pendant laquelle l'hydrogène continue d'être absorbé lentement et régulièrement pour atteindre H/M=4,476. Bien que la réaction d'absorption ne soit pas achevée et que le composé ne soit pas totalement hydruré, il a été décidé de désorber le matériau par soutirage d'hydrogène toutes les 50 minutes pour un pas de $\delta\text{H}/\text{M}=0,3$. (série 1d sur la figure 3.12).

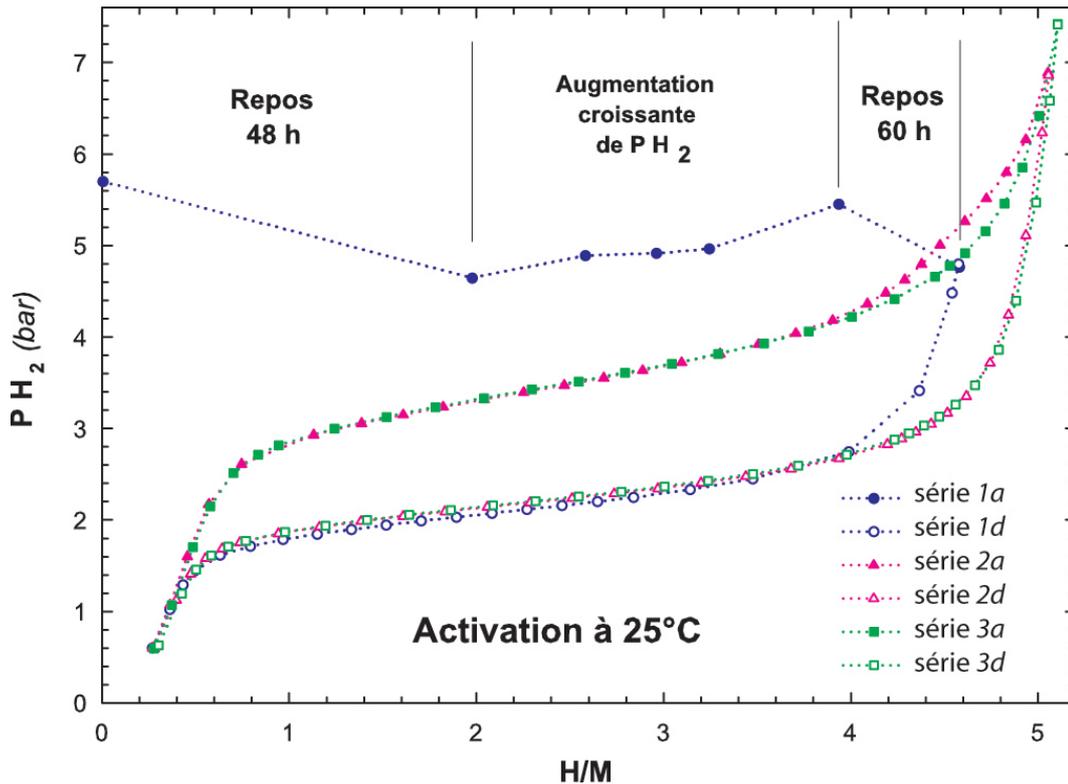


FIG. 3.12: $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$, 3 premières séries à 25 °C.

À partir de cet instant et jusqu'à la fin de l'étude, toutes les expériences sont pilotées par l'ordinateur et subissent la même contrainte sur les variations de température de l'échantillon : ne pas dépasser $\delta T=0,5$ °C au cours de la transformation, formation ou décomposition de l'hydrure.

Pour la seconde absorption, les additions sont réalisées toutes les 55 minutes et malgré une force motrice extrêmement faible (surpression maximum sur l'échantillon d'une centaine de mbar), l'hydrogène est absorbé dans un délai de 15 minutes. Les résultats de la seconde désorption, témoigne déjà d'une reproductibilité remarquable, en regard des résultats obtenus dans la série 1d. La troisième série a pour but de renforcer l'homogénéisation des grains et des particules, de comparer le taux de réactivité par rapports aux séries précédentes mais également de vérifier que la reproductibilité des états thermodynamiques est acquise.

Pour les trois séries de désorption, aucune différence de pression n'a été observée, alors que la seconde et troisième absorption montrent une reproductibilité remarquable jusqu'à $H/M=4$. Au-delà de cette composition, la différence de pression observée entre la série 2a et 3a est directement corrélée aux premières additions, la série 1a étant arrêtée avant d'assurer l'hydrogénation complète. En conséquence, l'absorption de l'hydrogène de la série 2 achève l'activation complète de l'échantillon, résultat confirmé par la troisième série.

3.4.3 Caractérisation thermodynamique-Aspects énergétiques

a) Isothermes

Les isothermes ont été mesurées sur l'intervalle de 20 à 40 °C. Cet intervalle de température conviendrait à une application de stockage.

Tout d'abord, nous commenterons les aspects expérimentaux associés à la gestion de la masse d'hydrogène à transférer, ainsi qu'aux variations de pression et de température pendant les transferts. Le mode de gestion des expériences avait été indiqué à l'aide de l'organigramme 2.8 (chapitre 2, page 84). Sur le plan pratique, les changements abrupts de pression, à l'approche des changements de phase, doivent également être pris en compte par le programme de commande si on veut *i*) éviter les « coups » de pression au moment de la charge ou du soutirage de l'hydrogène, et *ii*) améliorer la précision pour détecter le début de la transformation. Le programme en fin d'expérience n (phase 4) calcule le nombre de moles d'hydrogène à ajouter ou retirer du volume de référence pour pouvoir atteindre la composition requise par l'expérience $n + 1$. Ce calcul permet d'ajuster la température du réservoir et donc de la pression pour assurer les transferts d'hydrogène. Le calcul est affiné pendant la phase 2, laquelle correspond à l'état initial de l'expérience. À titre d'exemple, nous montrons sur la figure 3.13, le suivi expérimental du système pendant l'isotherme d'absorption à 32 °C. Les pressions reportées sont mesurées dans le volume de référence en phase 2, état initial expérience $n + 1$, et dans le volume du réacteur en phase 4, état final expérience n . Cette valeur est utilisée pour calculer le bilan massique alors que la vanne pneumatique entre le volume de référence et le réacteur est ouverte.

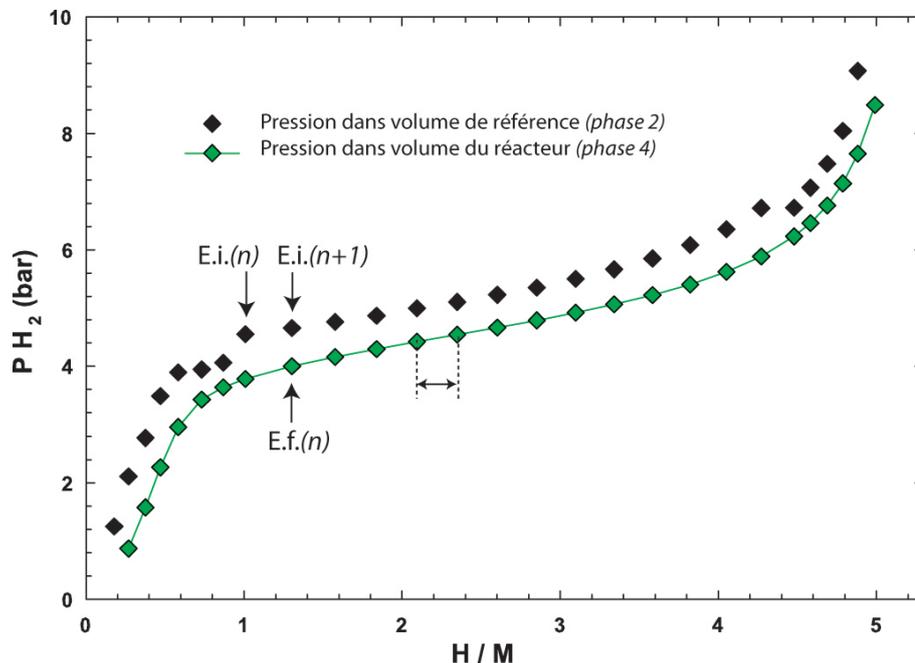


FIG. 3.13: Isotherme d'absorption à 32 °C : pression phase 4 (*E.f.* : état final) dans le volume du réacteur et pression phase 2 (*E.i.* : état initial) dans le volume de référence.

Le suivi temporel des pressions et des températures pendant la transformation indiquée par une double flèche sur la figure 3.13 est reporté sur la figure 3.14, alors que le système est en phase d'absorption à partir d'une composition initiale de $H/M=2,091$, la composition en fin d'absorption étant de $H/M=2,3487$. À l'ouverture de la vanne pneumatique (fin de phase 2), la variation de pression maximum côté volume de référence est de l'ordre de 500 mbar. Rappelons que le gaz est laminé par une vanne à aiguille. De ce fait, la grandeur précédente ne représente pas la force motrice appliquée à la transformation, qui reste beaucoup plus faible. Les variations de température de l'échantillon ainsi que les fluctuations de température mesurées dans le volume de référence, montrent très clairement que la réaction est pratiquement achevée au bout de 10 minutes alors que l'élévation maximum de température de l'échantillon s'élève de $0,3\text{ }^\circ\text{C}$ pendant l'absorption.

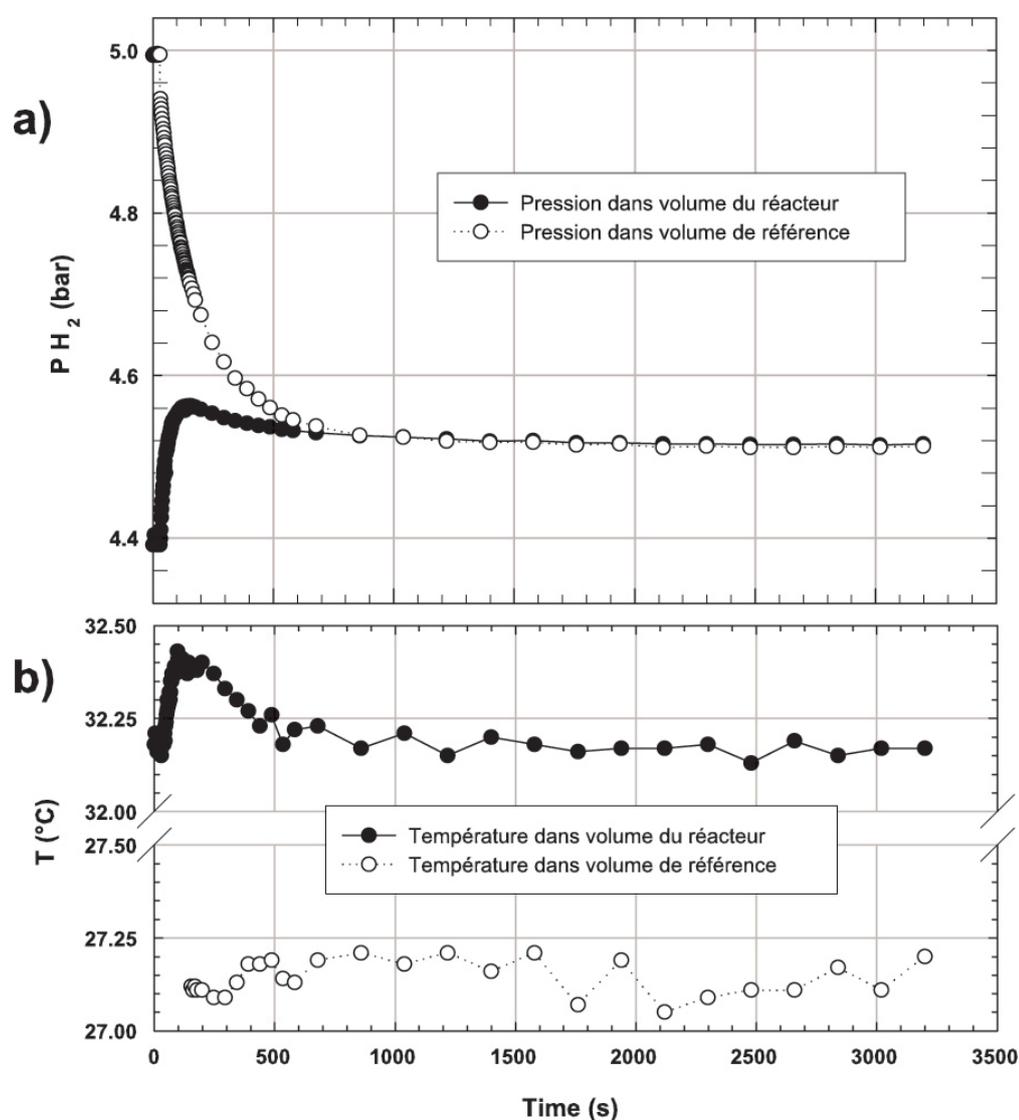


FIG. 3.14: a) Pressions et b) températures dans le volume de référence et dans le volume du réacteur pendant la détente à $32\text{ }^\circ\text{C}$ indiquée par une double flèche sur la figure 3.13 de $H/M=2,091$ à $H/M=2,349$.

L'ensemble des isothermes est présenté sur la figure 3.4.3. Par souci de clarté, les mesures concernant une isotherme complète, absorption et désorption, occupent la moitié supérieure de la figure, les isothermes 40 et 25 °C à gauche, 32 et 20 °C à droite. Toutes les isothermes d'absorption sont regroupées dans la partie inférieure gauche, les isothermes de désorption à droite. L'isotherme de 25 °C correspond à la série 3 reportée dans la phase d'activation.

Le déroulement des expériences a été le suivant. À la fin de la phase d'activation, série 3, le système a été totalement évacué (vide secondaire), puis les mesures ont concerné l'isotherme de 40 °C, suivie par l'isotherme de 20 °C, avant de conclure par l'isotherme de 32 °C.

Si l'on considère la potentialité de ce matériau pour alimenter une pile à combustible sous une pression de 2 bar au voisinage de 25 °C, les résultats montrent que l'on peut transférer l'hydrogène sur une plage minimum de $\Delta H/M=4$, ce qui représente une capacité massique utile de stockage en poids de l'ordre du 1%, la pression de « plateau » étant comprise entre 4 et 2 bar.

Le domaine de coexistence des phases ne peut pas être déterminé avec précision. En effet, les variations de pression à l'approche des changements de phases, bien qu'importantes, ont l'inconvénient de « s'étaler » quelque peu en composition, $\delta H/M \simeq 0,4$, le domaine de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ pourrait se manifester dès la composition $H/M|_{min}=0,6$ et se poursuivre jusqu'à $H/M|_{max}=4,6$. D'autres informations complémentaires sont nécessaires avant de pouvoir affirmer ces valeurs.

b) Aspect énergétique

Gardant à l'esprit les restrictions imposées par la thermodynamique de Gibbs, nous allons néanmoins évaluer les grandeurs énergétiques de la transformation.

D'un point de vue pratique, il est important de connaître l'énergie qui doit être évacuée pendant la formation ou fournie pendant la décomposition de l'hydruure, afin d'assurer la meilleure gestion pendant les différentes phases de transferts de l'hydrogène gazeux. D'un point de vue plus fondamental, il est important d'évaluer l'effet de la pente observé sur le plateau de transformation sur l'enthalpie « effective » de transformation.

L'enthalpie a été calculée à partir de l'équation de van't Hoff, modifiée pour tenir compte de la pente observée, soit :

$$\left| \frac{\Delta H^{\alpha \rightleftharpoons \beta}}{R} \right|_x = \left| \frac{1}{2} \frac{d \ln(P_{plat})}{d(1/T)} \right|_x \quad (3.1)$$

Avant d'appliquer (3.1) quelques traitements numériques des données « isothermes » se sont avérés nécessaires. Tout d'abord, les isothermes sont « *fittées* » en utilisant un algorithme de splin. Les résultats du *fit* sont représentés par les traits continus reportés dans la figure 3.16.

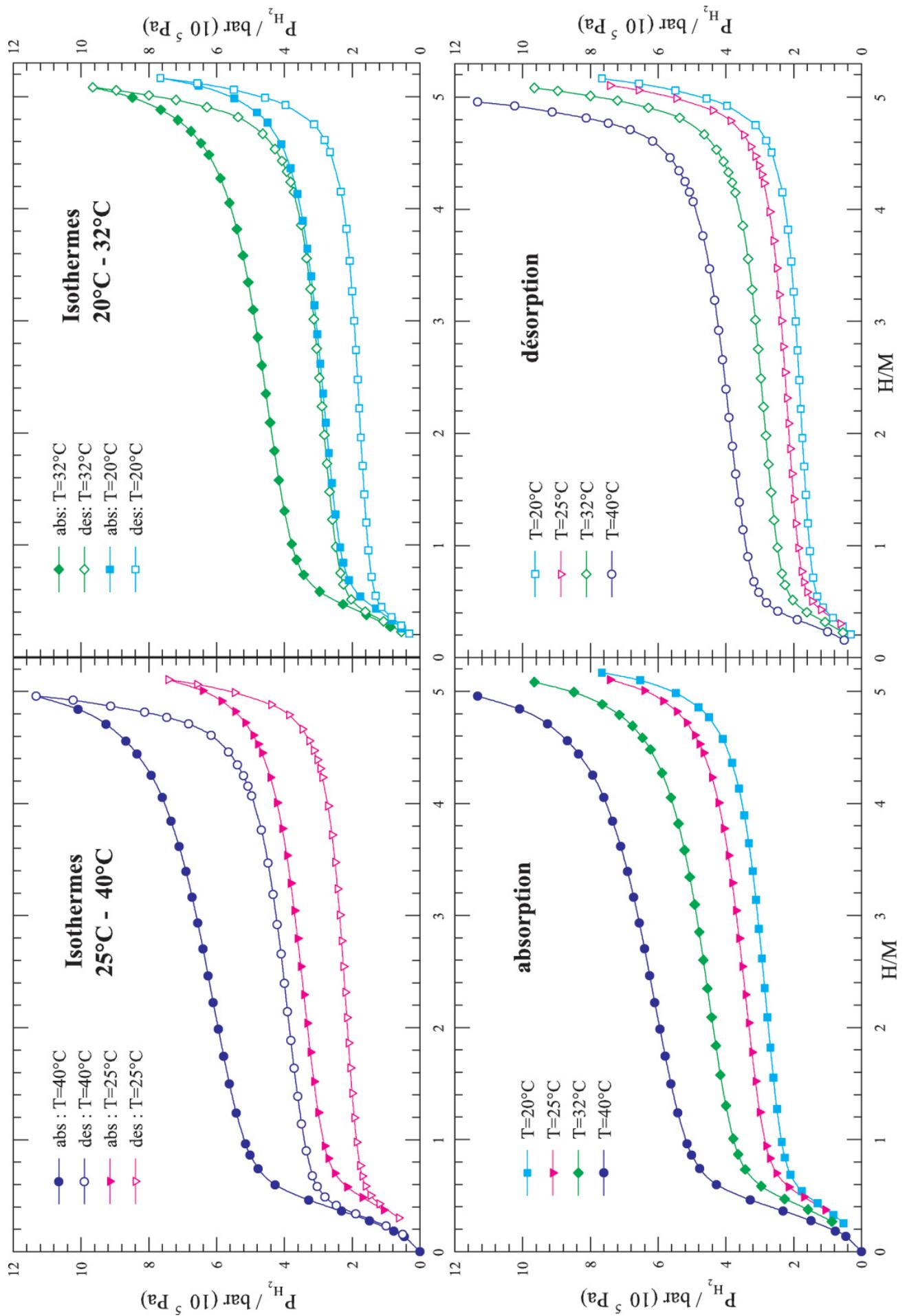


FIG. 3.15: Ensemble des isothermes d'absorption et désorption de $MmNi_{4.38}Mn_{0.04}Al_{0.44}-H_2$ à 20 - 25 - 32 - 45 °C.

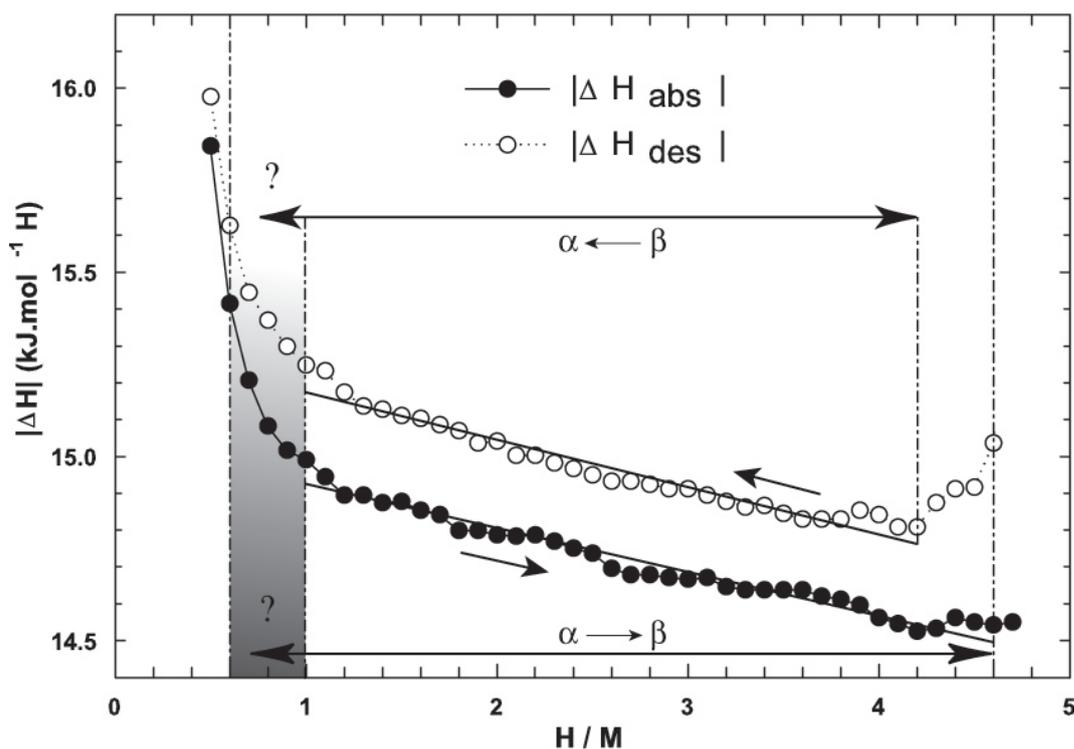


FIG. 3.16: Enthalpies d'absorption ΔH_{abs} ($\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$) et de désorption ΔH_{des} ($\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$) de $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}$

Pour un pas $\delta H/M$ imposé, la pression est recalculée à partir de l'isotherme *fittée*, fournissant un nouvel ensemble de couples (P_i, x_i) par température. Ces couples sont alors utilisés pour obtenir la dépendance en concentration requise par l'expression 3.1.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.16.

Rappelons que la valeur « vraie » de l'enthalpie de transformation sera obtenue si et seulement si le système est idéal (absence d'hystérésis et plateau constant pendant la transformation). Cependant, en présence d'hystérésis, la transformation ayant lieu à P_{plat} constant, l'enthalpie de transformation doit être identique pour la formation et la décomposition du composé, comme cela a été prouvé expérimentalement [23], par mesure directe de l'enthalpie pour la transformation $ZrNiH \rightleftharpoons ZrNiH_{3-\delta}$.

L'enthalpie, fonction d'état, doit être indépendante de la composition globale du système, puisque la traversée du domaine correspond au même phénomène de transformation.

Les résultats de la figure 3.16, montrent que $|\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}| < |\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}|$ alors que le système présente d'un point de vue énergétique une hystérésis relativement faible ($\sim 200 \text{ J.mol H}^{-1}$). Par contre, les valeurs obtenues témoignent d'une dépendance en concentration assez marquée. Les variations de l'enthalpie (valeurs absolues) diminuent avec la teneur globale en hydrogène. Cette variation a un effet sur la gestion thermique d'un réservoir, en particulier pendant les inversions de sens de transfert d'hydrogène.

Les résultats obtenus permettent également de préciser le domaine d'existence du domaine biphasé. À titre indicatif, nous reportons ci-dessous les variations de l'enthalpie effective calculée en fonction de la composition globale du système, expression linéaire et valeurs reportées dans le tableau 3.5.

TAB. 3.5: $\Delta H=f(r)$, $kJ.mol H^{-1}$.

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} = -(15,05-0,12r) \quad (r=H/M=1 \text{ à } 4,6)$$

$$\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha} = 15,30-0,13r \quad (r=H/M=1 \text{ à } 4,2)$$

$r=H/M$	1	2	3	4
$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$	-14,928	-14,806	-14,684	-14,562
$\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$	15,172	15,044	14,916	14,788

L'analyse énergétique complète sur un cycle ne sera pas présentée dans ce mémoire.

3.4.4 Boucles internes

a) Objectifs

Au cours du travail précédent, nous avons établi qu'il était crucial de garder un contrôle thermodynamique précis de la transformation, de minimiser les couplages entre les transferts de masse et de chaleur. Que ce soit pour le système $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}-H_2$ ou $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$, les états thermodynamiques décrits par les isothermes représentent la contribution irréversible de la transformation que l'on assimilera désormais à une hystérésis « statique », l'effet temporel devient négligeable dans nos expériences. La présence d'effet mémoire, généré à partir de boucles internes quelle que soit la composition et la température du système, permet de ranger les systèmes CIM- H_2 comme appartenant à la classe d'hystérésis statique à mémoire locale. Pour avancer dans l'étude du comportement de ces matériaux et dans la continuité des études rapportées au paragraphe 3.3.3, nous avons cherché à préciser les conditions d'effacement du point mémoire et à valider le principe de superposition des boucles.

Dans le souci de clarifier la présentation et la chronologie des boucles internes parcourues, la nomenclature schématisée sur la figure 3.17 a été adoptée.

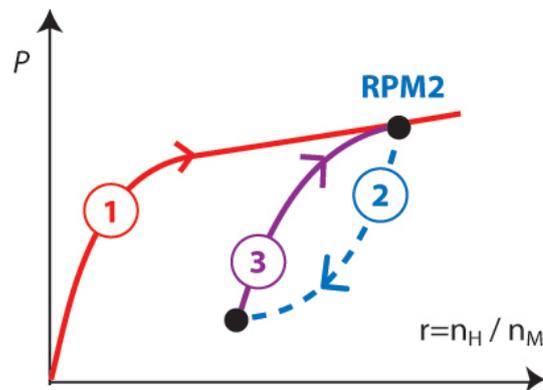
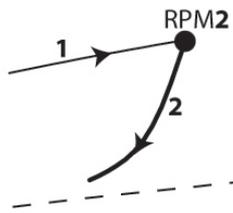


FIG. 3.17: Nomenclature schématisée pour la description des trajectoires de boucles internes.

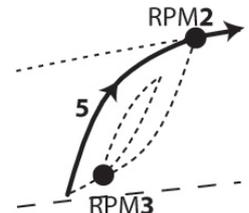
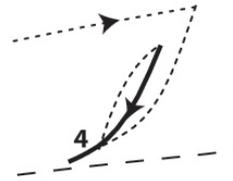
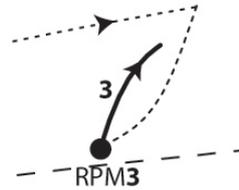
À toute trajectoire précédant une inversion du sens de transfert est associée un numéro. L'enclenchement d'une boucle sera repéré par le point mémoire, état initial de la boucle, accompagné du numéro de la trajectoire empruntée, soit $RPMn$. La boucle complétée est évidemment constituée par deux branches $(n, n + 1)$. De cette façon, les nombres impairs de RPM seront toujours attribués à un processus d'absorption et les nombres pairs réservés au processus de désorption.

En utilisant ces notations, le principe de superposition des boucles est schématisé sur la figure 3.18, en tenant également compte de la présence de boucles incluses dans la boucle interne principale. En réduisant à 1 le nombre de boucle totalement inscrite dans la boucle principale, le nombre de cas à envisager se réduira aux 4 cas présentés. (l'étude antérieure correspond au cas 2.2). Le principe est satisfait lorsque les enveloppes des boucles principales se superposent indépendamment de la présence des boucles internes. Dans ces conditions, les trajectoires formées par une boucle interne pour passer d'une isotherme d'absorption à l'isotherme de désorption et inversement seront toutes identiques, la forme et largeur des boucles représentant une propriété intrinsèque au système.

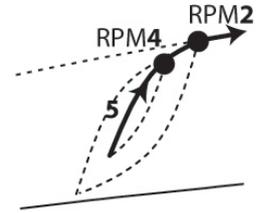
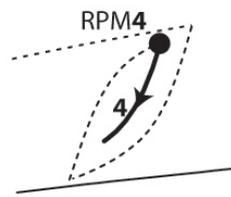
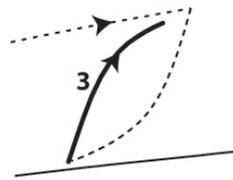
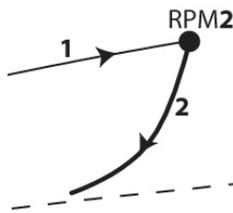
1. Boucle principale : état initial absorption



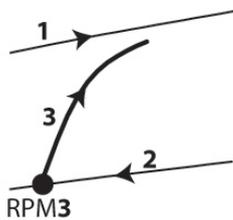
1.1 Boucle imbriquée : état initial désorption



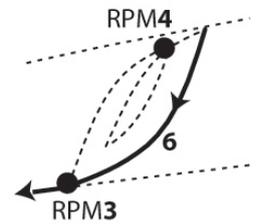
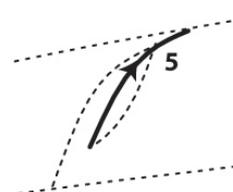
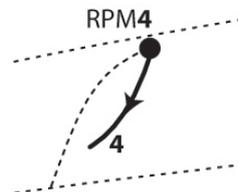
1.2. Boucle imbriquée : état initial absorption



2. Boucle principale : état initial désorption



2.1 Boucle imbriquée : état initial désorption



2.2 Boucle imbriquée : état initial absorption

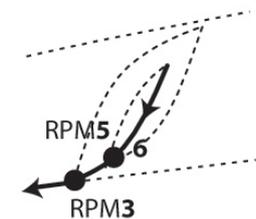
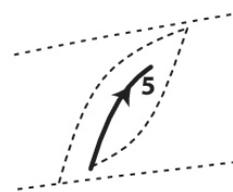
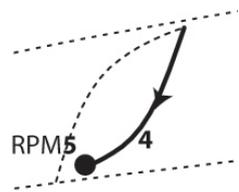
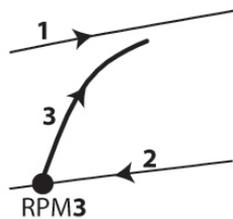


FIG. 3.18: Représentation schématique des différentes boucles principales contenant une boucle interne. Boucles créées à partir de l'isotherme d'absorption-désorption avec possibilité de boucles internes

b) Résultats

Deux types de branchements ont été effectués à partir de l'isotherme de 25 °C. Le premier à partir de l'isotherme d'absorption, le second à partir de l'isotherme de désorption. Ainsi, après avoir été évacué sous vide secondaire, les premières additions d'hydrogène se poursuivent pour atteindre la composition $H/M=3,085$ sur l'isotherme d'absorption, trajectoire (1). Après avoir produit un ensemble de trajectoires correspondant au cas 1.1 de la figure 3.18, l'étude est transposée vers les basses concentrations. La concentration $H/M=1,205$ atteinte, les analyses de comportement repartiront à partir de l'isotherme de désorption.

Tous les résultats concernant le premier branchement sont rassemblés sur la figure 3.19. L'amplification des trajectoires a été réalisée sur les figures 3.20. Nous avons également insérer dans ces figures l'isotherme de désorption correspondant à la dernière trajectoire produite (n°18).

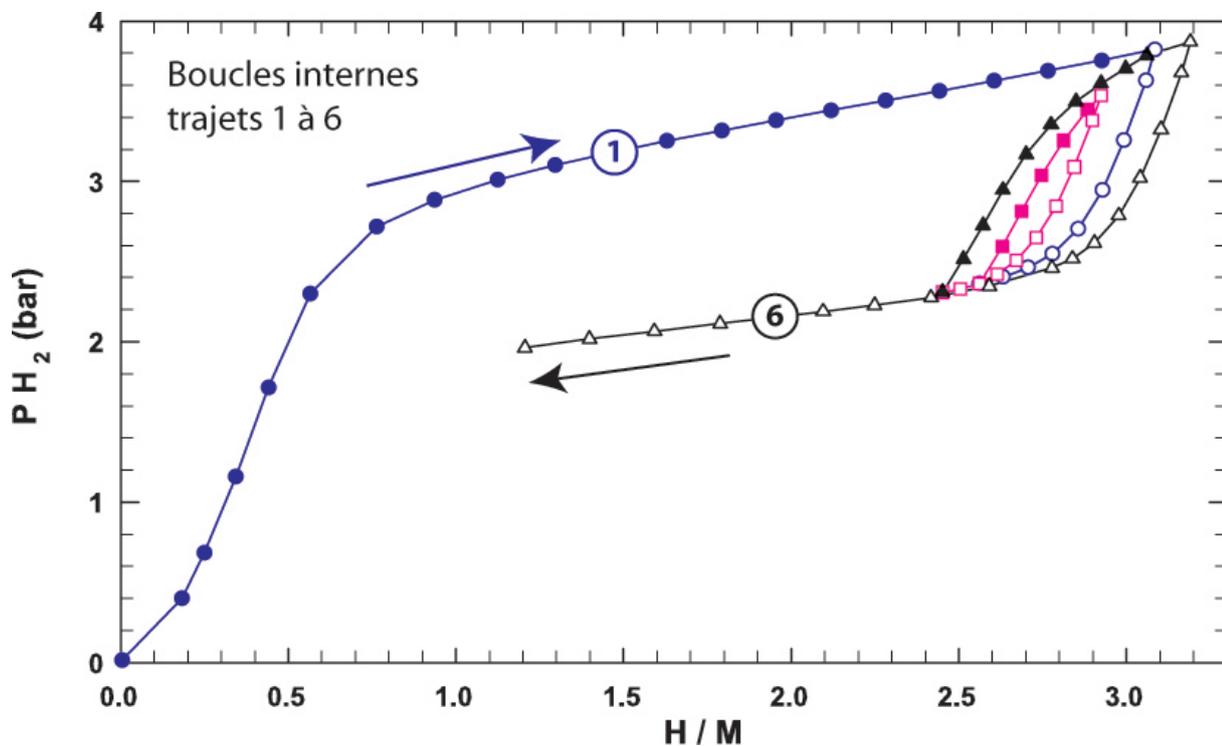


FIG. 3.19: $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$: première série de boucles d'hystérésis.

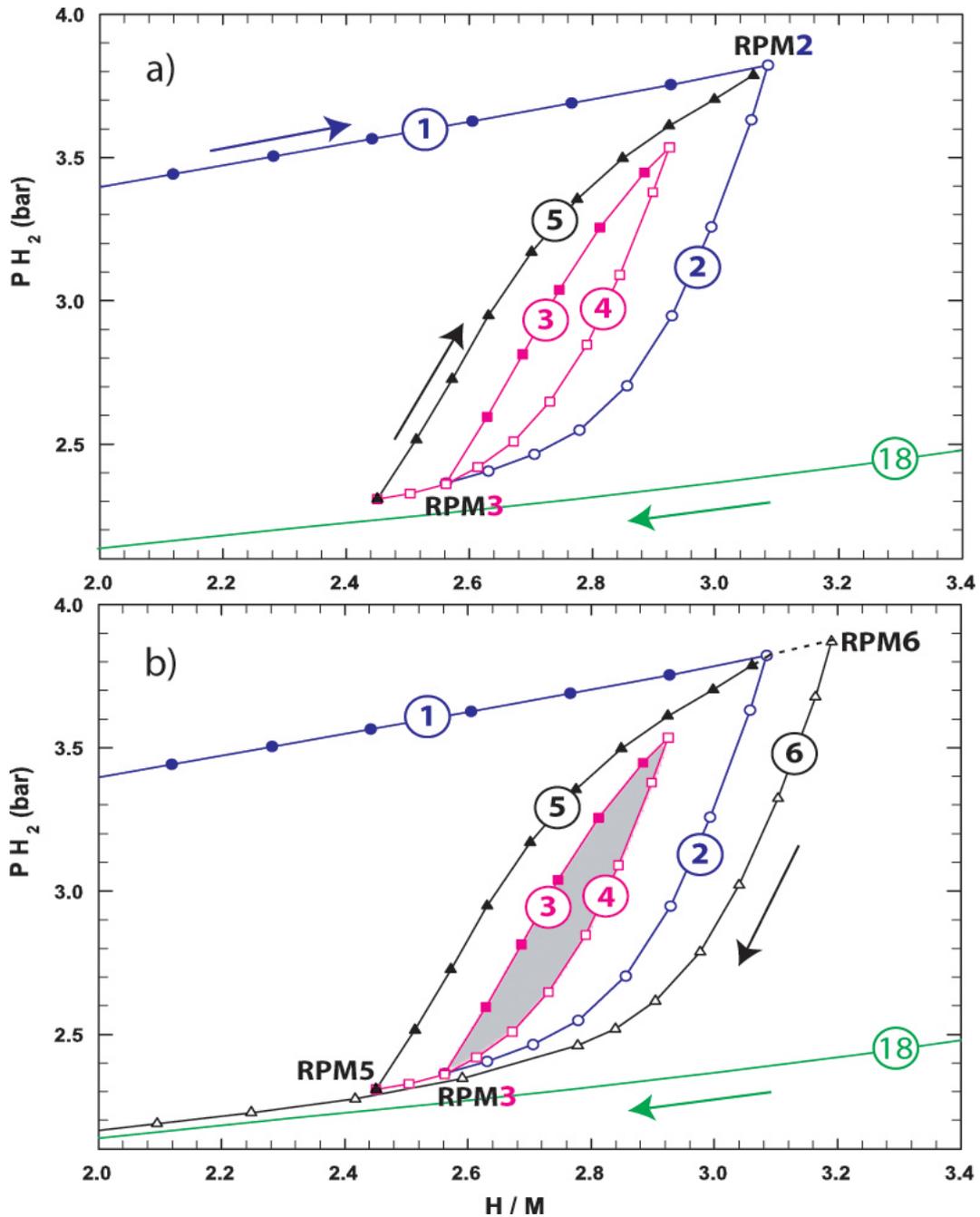


FIG. 3.20: $MnNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$: boucles d'hystérésis, boucle principale (2,5) et interne (3,4) initiée à partir de $H/M=3,085$.

La boucle principale (2,5) issue de **RPM2** comprend la boucle imbriquée (3,4) issue de **RPM3**, soit $(3,4) \subset (2,5)$. Les points de retour sont remarquablement respectés, comme en pouvait s'y attendre, la trajectoire (4) repasse exactement par **RPM3**, alors que la trajectoire (5) passe obligatoirement par **RPM2**. On peut affirmer sans équivoque que si la trajectoire (3) avait été prolongée, elle serait également repassée par **RPM2**, en formant la boucle (2,3). Après être repassé par **RPM2**, le système retrouve obligatoirement l'isotherme d'absorption. Un nouveau branchement est généré à la concentration $H/M=3,2$. On observe très bien sur

la figure 3.20 que la trajectoire (6) ne croise pas les trajectoires (2) et (4), pour finalement passer entre le **RPM5** et l'isotherme de désorption (18). Ainsi les points mémoires **RPM2** et **RPM5** sont « effacés ». Les trajectoires (5,6) ne forment pas une boucle. Il faut rappeler qu'au moment de ces mesures, l'isotherme de désorption (18) n'avait pas encore été décrite. Ces résultats consolident les premiers résultats acquis avec le composé $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ et précisent la trajectoire thermodynamique que le système doit emprunter.

La trajectoire (6) est stoppée à la composition $H/M=1,202$, relativement proche de la limite de phase $\beta \rightarrow \alpha$. Une vue globale des boucles issue de la branche de désorption est reproduite sur la figure 3.21. Les résultats sont amplifiés sur la figure 3.22.

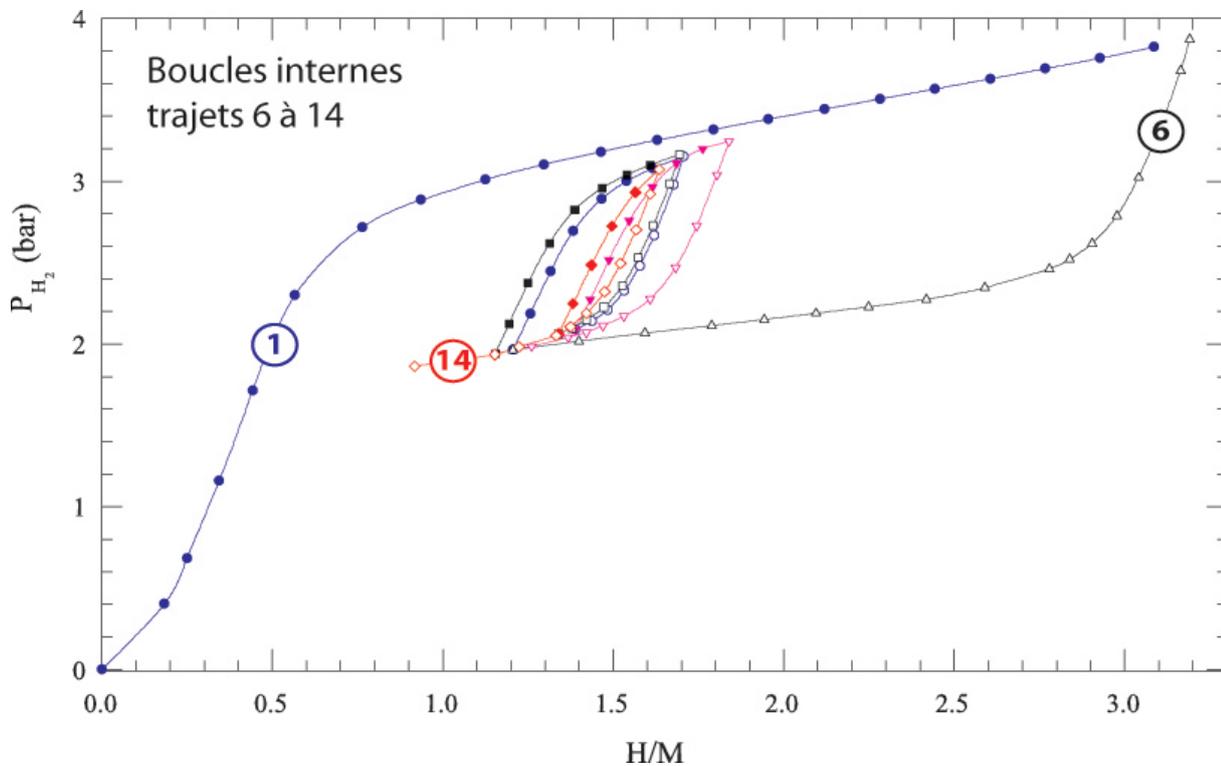


FIG. 3.21: $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$: deuxième série de boucles d'hystérésis

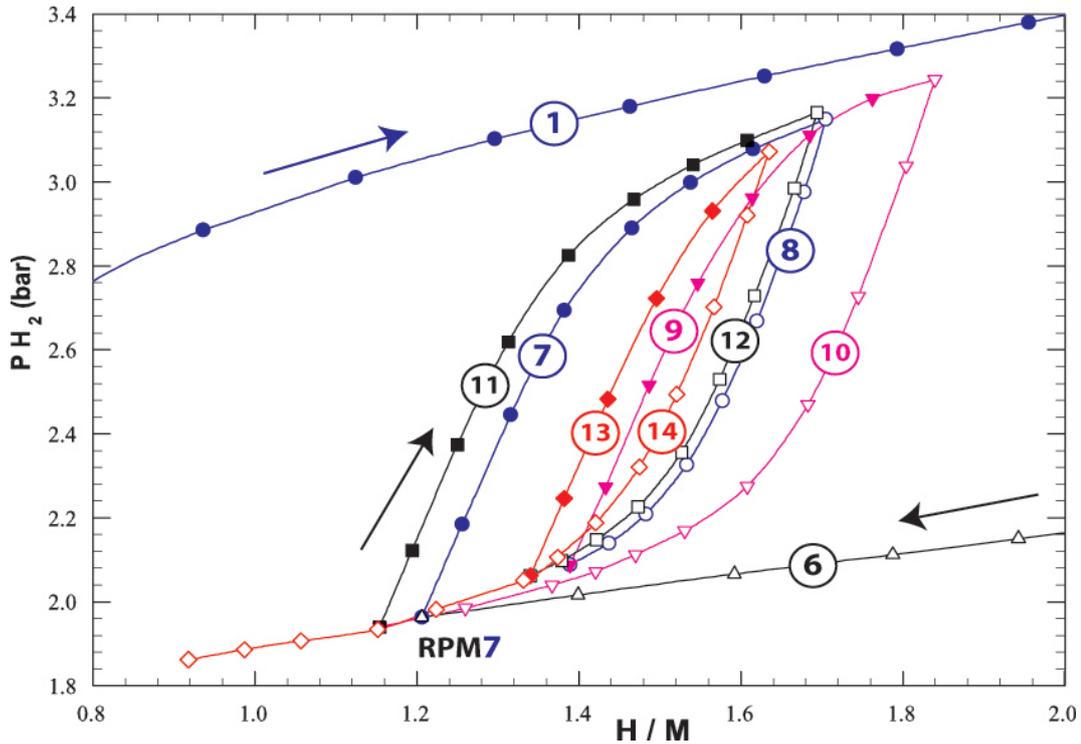


FIG. 3.22: $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$: boucles d'hystérésis issues de la branche de désorption, état initial **RPM7**.

La présentation se trouve simplifiée si l'on dissocie les chemins parcourus pour faire apparaître les trajectoires correspondant aux cas 2.1 et 2.2 de la figure 3.18. La figure 3.23a présente une boucle imbriquée (8,9) issue de la branche d'absorption (7), cas 2.1, alors que sur la figure 3.23b, la boucle interne (13,14) est produite à partir de la boucle de désorption (cas 2.2). Soit, $(8,9) \subset (7,10) \subset (13,14) \subset (11,12)$.

À ce stade, on souligne un nouveau critère de comportement commun à toutes les branches imbriquées, qu'elles soient enclenchées d'une branche d'absorption (figure 3.23a) ou de désorption (figure 3.20 et figure 3.23b). Toutes les trajectoires de fermeture (4), (9) et (14), au delà du point mémoire (**RPM3**, **RPM8** et **RPM13**) se confondent avec la trajectoire initiale de la boucle (2),(7) et (12). Ainsi, les trajectoires reconstruites après avoir éliminé les boucles imbriquées (8,9) et (13,14) sont reproduites sur la figure 3.24, qui laisse apparaître le recouvrement de deux boucles principales, la première (7,10) ayant pour état initial **RPM7**, la seconde (11,12) avec pour état initial **RPM11**.

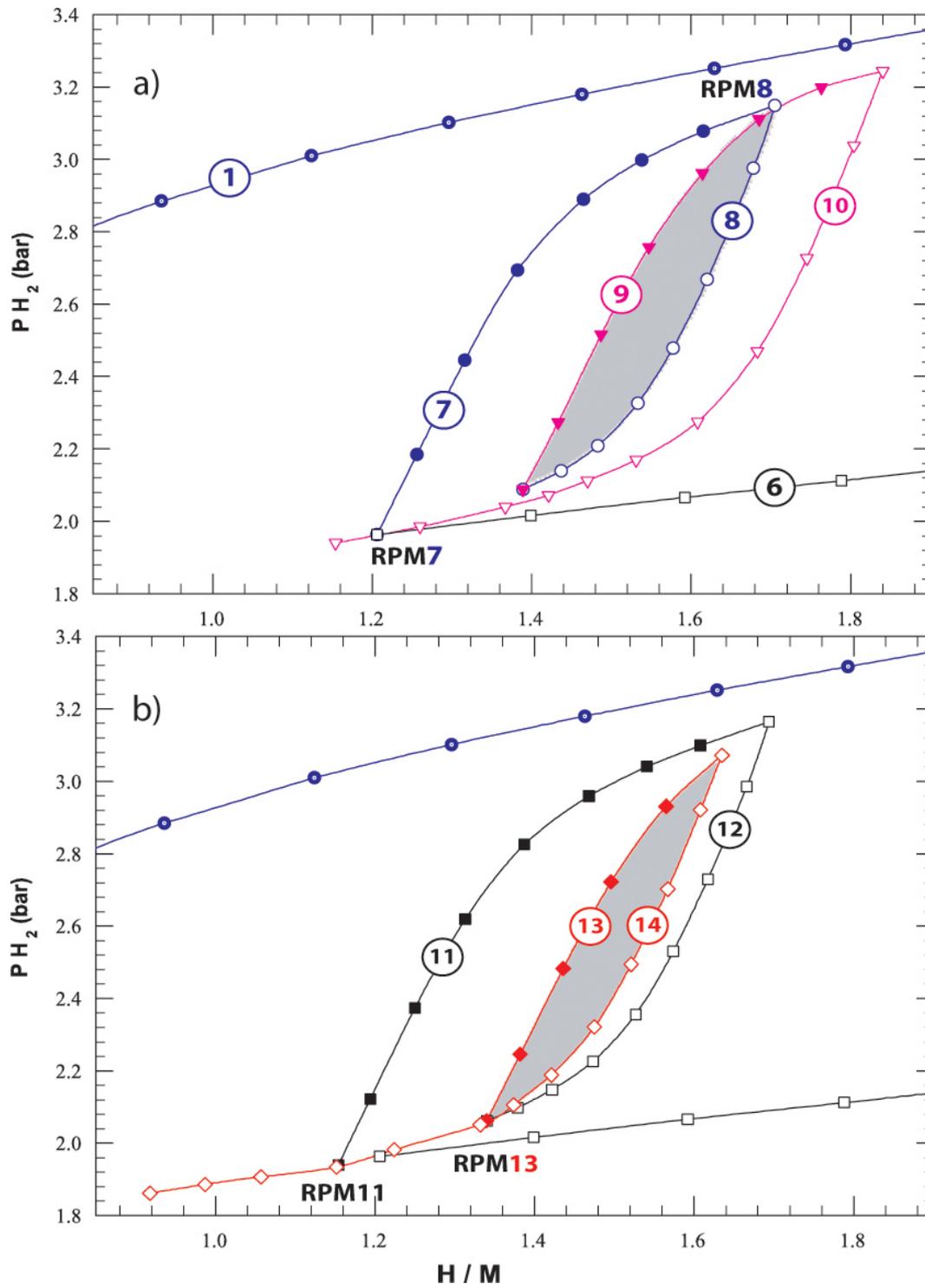


FIG. 3.23: $MmNi_{4.38}Mn_{0.04}Al_{0.44}-H_2$: décomposition de la deuxième série de boucles d'hystérésis.

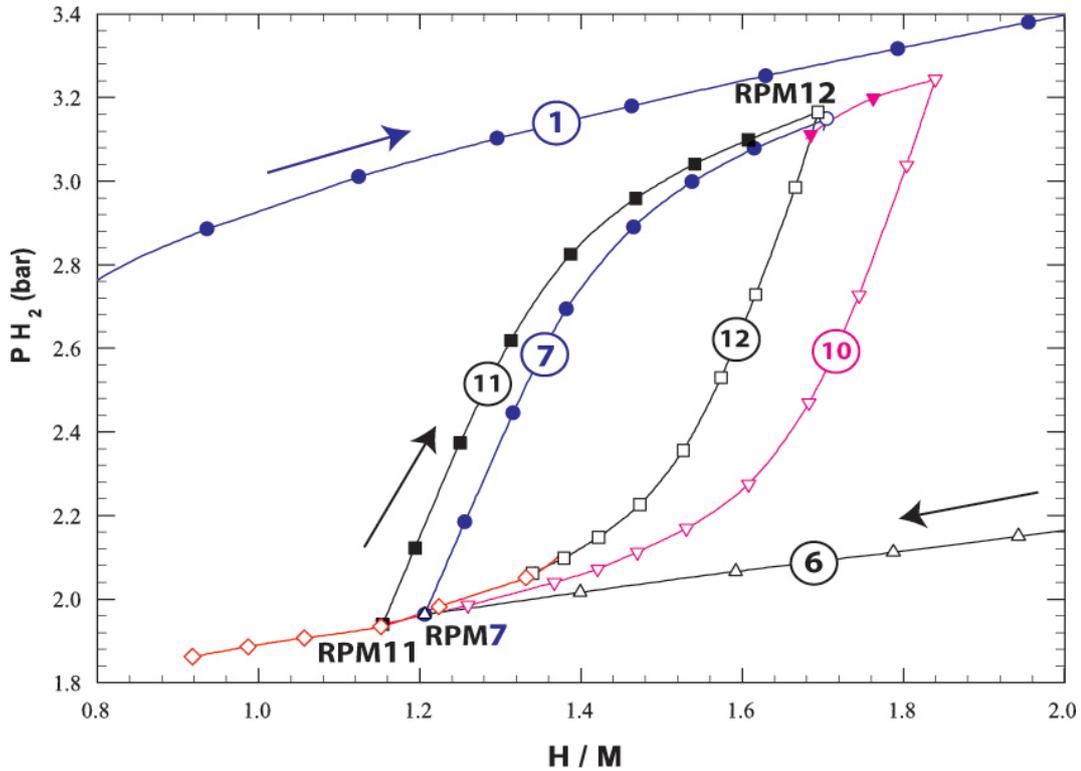


FIG. 3.24: $MmNi_{4,38}Mn_{0,04}Al_{0,44}-H_2$: séries de boucles d'hystérésis (7,10) et (11,12).

Les trajectoires représentées sont en tous points conformes aux trajectoires décrites sur la figure 3.23b, pour peu que l'on opère une rotation du graphe de 180° . Nous avons vu plus haut que la trajectoire (6) passait obligatoirement à l'extérieur de toute boucle dont l'état initial sur l'isotherme d'absorption correspondait à une composition inférieure. Par contre, l'inversion du sens de la trajectoire (6) n'avait pas été traitée. Cette situation est reproduite dans le cas présent, puisque l'inversion de sens de transfert de la trajectoire (11) est effectuée avant de rejoindre l'isotherme d'absorption, pour une composition inférieure à la composition d'inversion de la boucle (7,10). Dans ce cas, la trajectoire (12) devient une branche interne de la boucle (7,10) et de ce fait doit passer par le **RPM7** avant de rejoindre le **RPM11**, comme l'attestent les résultats obtenus.

3.4.5 Conclusions

Les trajectoires thermodynamiques décrites à l'intérieur de la boucle d'hystérésis ne sont pas quelconques. Au cours de cette étude, nous avons montré l'importance que joue le point mémoire sur les trajectoires, les conditions d'effacement du RPM, et en conséquence les trajectoires permises ou impossibles. Les trajectoires futures obéiront aux mêmes règles d'exclusion, que l'enclenchement d'une boucle se produise sur l'isotherme d'absorption ou de désorption.

Bibliographie

- [1] F. PREISACH. « Über die magnetische nachwirkung ». *Z. Phys.* **94**, pp. 277–302, 1935.
- [2] D.H. EVERETT et F.W. SMITH. « A general approach to hysteresis. part 2 : Development of the domain theory ». *Trans. Faraday Soc* **50**, pp. 187–197, 1954.
- [3] M. A. KRASNOSEL'SKII et A. V. POKROVSKII. *Systems with Hysteresis*. Springer-Verlag, Berlin, 1989. Première édition russe : Marek Niezgódka, Moscou, 1983.
- [4] I.D. MAYERGOYZ. *Mathematical models of hysteresis*. Springer-Verlag, 1991.
- [5] J. ORTÍN et A. PLANES. « Thermodynamics and hysteresis behavior of thermoelastic martensitic transformations ». *Journal de physique IV, Suppl. S C4* **1**, pp. 13–23, 1991.
- [6] D. HOCHEREAU. « Analyse et modélisation de l'hystérésis : Application aux transformations de phase dans les composés métalliques et intermétalliques en présence d'hydrogène ». Thèse, Université Paris XI - Orsay, 1999.
- [7] O. BERNAUER et C. HALENE. « Properties of metal hydrides for use in industrial applications ». *J. Less-Common Met.* **131**, pp. 213–224, 1987.
- [8] P. DANTZER et P. MILLET. « Advances in hydride phase growth : Automatic high precision calorimeter-volumetric devices, for thermodynamic and kinetics analyses ». *Rev. Sci. Instrum.* **71**, pp. 142–153, 2000.
- [9] P. VAJDA. *Hydrogen in rare-earth metals, including RH_{2+x} -phases*, volume 20. K.A. Gschneidner, North Holland, Amsterdam 1995, p 207.
- [10] E. WICKE et J. BLAUROCK. « New experiments on and interpretations of hysteresis effects of Pd-D₂ and Pd-H₂ ». *J. Alloys Comp.* **351**, pp. 351–363, 1987.
- [11] I. PRIGOGINE et R. DEFAY. *Chemical Thermodynamics*. translated by D.H. Everett. Langmans, Green and CO. London, 1954.
- [12] P. DANTZER et E. ORGAZ. « Thermodynamics of the Hydride Chemical Heat-Pump - Model (I) ». *J. Chem Phys* **85**, pp. 2961–2973, 1986.
- [13] P. DANTZER et E. ORGAZ. « Thermodynamics of Hydride Chemical Heat-Pump .2. How to Select a Pair of Alloys ». *Int. J. Hydrogen Energy* **11**, pp. 797–806, 1986.
- [14] P. DANTZER et O.J. KLEPPA. « High temperature thermodynamics of the yttrium-hydrogen systems ». *J. Chem. Phys.* **73**, pp. 5259–5263, 1080.

- [15] P. DANTZER et E. ORGAZ. « Hydriding kinetics : The role of thermal transfer ». *J. Less-Common Met.* **147**, pp. 27–39, 1989.
- [16] M. PONS. « Transfert de chaleurs dans la poudre de LaNi_5 et leur couplage avec la réaction d'hydrogénation ». Thèse, Université Paris VI, 1991.
- [17] M. PONS, P. DANTZER, et J.J. GUILLEMINOT. « A measurement technique and a new model for the wall heat transfer coefficient of a packed bed of (reactive) powder without gas flow ». *Int. J. Heat and Mass Transfert* **36**, pp. 2635–2646, 1993.
- [18] H.Y. CAI. « Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique de l'hydruration de composés intermétalliques. Etude du composé prototype $\text{LaNi}_{5\pm\delta}$ ». Thèse, Université Paris XI - Orsay, 1995.
- [19] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL. *FULLPROF : A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*. Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, p. 127, 1990. <http://www-11b.cea.fr/fullweb/powder.htm>
- [20] N. MICHEL. « Étude des propriétés thermodynamiques, microstructurales et électroniques du système ZrNi-H_2 ». Thèse, Université Paris XI - Orsay, 2001.
- [21] N. MICHEL, S. POULAT, P. MILLET, P. DANTZER, L. PRIESTER, et M. GUPTA. « ZrNi-H_2 : microstructural analysis of the thermodynamically controlled hydride phase growth, and electronic properties ». *J. Alloys Comp.* **330**, pp. 280–286, 2002.
- [22] N. MICHEL, S. POULAT, L. PRIESTER, et P. DANTZER. « Microstructural analysis of the thermodynamically controlled hydride phases grown in the ZrNi-H_2 system ». *Mater. Sci. Eng. A* **384**, pp. 224–231, 2004.
- [23] P. DANTZER, P. MILLET, et T.B. FLANAGAN. « Thermodynamic characterization of hydride phase growth in ZrNi-H_2 ». *Metall. Mater. Trans. A* **32A**, pp. 29–38, 2001.

Troisième partie

Étude de la structure électronique

Sommaire

Introduction	119
1 Méthodes de calcul <i>ab initio</i> de la structure électronique	121
1.1 Introduction	121
1.1.1 Description quantique du système électronique	121
1.1.2 Fonctions de Bloch	123
1.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT	124
1.1.4 Approximation de la densité locale - LDA	125
1.2 Organisation des calculs	126
1.2.1 Résolution auto-cohérente	126
1.2.2 Calcul des densités d'états	126
1.3 Calcul de structures de bandes : méthode APW	127
1.3.1 Potentiel cristallin dans l'approximation du « muffin-tin »	127
1.3.2 Potentiel du cristal	128
1.3.3 Fonctions d'onde APW	128
1.3.4 Résolution de l'équation de Schrödinger	130
1.4 Méthodes de linéarisation	131
1.4.1 Méthode LMTO	131
1.4.2 Approximation ASA	134
1.4.3 Méthodes LAPW - FPLAPW	134
2 Étude de la structure électronique	135
2.1 Système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$	135
2.1.1 Étude de LaNi_5	135
2.1.2 Étude de l'hydruure LaNi_5H_5	138
2.1.3 Étude de l'hydruure LaNi_5H_7	141
2.2 Substitutions sur le site du lanthane $M\text{Ni}_5$	142
2.2.1 YNi_5	142

2.2.2	CaNi ₅	144
2.3	Substitutions de Ni, LaNi _{5-x} M _x	146
2.3.1	Substitution par un élément de type <i>s - p</i> du groupe III, <i>M</i> =Al	146
2.3.2	Substitution par un élément de transition de type <i>s</i> , <i>M</i> =Cu	150
2.3.3	Substitution par un élément de la période 3 <i>d</i> , <i>M</i> =Mn, Fe, Co	153
2.3.4	Étude de l'hydrure LaNi ₄ CoH ₄	154
2.4	Substitution de Ni par un élément du groupe IVA, <i>M</i> =Si, Ge, Sn	155
2.4.1	LaNi _{5-x} Sn _x , <i>x</i> = 0,25 ; 0,5	155
2.4.2	LaNi _{4,5} Si _{0,5} et LaNi _{4,5} Ge _{0,5}	159
2.4.3	LaNi _{4,5} Sn _{0,5} H ₅ et LaNi _{4,5} Ge _{0,5} H ₅	160
3	Étude de la rigidité des composés intermétalliques	165
3.1	Intérêt de l'étude, études expérimentales	165
3.2	Méthode de calcul	167
3.3	Résultats et discussions	168
	Conclusions	173
	Bibliographie	175

Introduction

Dans le cadre d'applications à base d'hydrures et en particulier pour le stockage de l'hydrogène, les propriétés thermodynamiques (stabilité, capacité maximum d'hydrogène absorbé, pressions d'absorption d'hydrogène et températures d'absorption et désorption) jouent un rôle crucial dans la sélection des composés intermétalliques. Ces différentes propriétés peuvent être modulées par des substitutions grâce à des éléments de taille et de nature chimique différentes. Les substitutions modifient ainsi les propriétés élastiques et électroniques de la matrice hôte et par voie de conséquence, les propriétés d'absorption d'hydrogène. Afin de guider efficacement le choix des matériaux pour l'application souhaitée, il est alors nécessaire d'établir des lois de comportement et d'en comprendre l'origine microscopique. Dans le composé hydrure, l'interaction métal-hydrogène conduit aussi à des changements importants des propriétés élastiques et électroniques du composé hôte. Plusieurs effets, dont certains sont antagonistes, contrôlent la stabilité du composé :

- énergie élastique perdue avec l'augmentation des distances interatomiques au cours de la dilatation volumique ;
- énergie chimique gagnée par la création de la nouvelle liaison métal-hydrogène ;
- le déplacement du niveau de Fermi...

Afin d'analyser finement les différentes contributions, la détermination des propriétés électroniques et élastiques est alors nécessaire.

Dans la continuité des travaux réalisés au laboratoire sur l'étude des propriétés électroniques de différents CIMs et leurs hydrures, notre choix d'étude s'est orienté vers les composés de Haucke de type LaNi_5 substitués sur le site du lanthane ANi_5 ($A=\text{Y}, \text{Ca}$) et sur le site du nickel $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ pour différentes concentrations x , où M est un élément de type $s-p$ (Al), de type s (Cu), un élément de transition (Mn, Fe, Co) ou bien un élément du groupe IVA (Si, Ge, Sn). L'objectif général de cette partie du travail est d'apporter un éclairage au plan fondamental sur l'ensemble de ces composés en relation avec leurs propriétés d'absorption d'hydrogène, au moyen d'études par méthodes *ab initio* de la mécanique quantique dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation locale (LDA). L'étude a été complétée par le calcul des modules de rigidité de différents CIMs qui ont été corrélées aux propriétés d'absorption d'hydrogène de ces matériaux. Les résultats de nos calculs ont été comparés aux données expérimentales disponibles sur les systèmes étudiés.

Notons en particulier que l'étude expérimentales des propriétés élastiques des CIMs et de leurs hydrures a connu un essor récent au moyen de différentes approches telles que la spectroscopie par ultrasons en résonance [1, 2] et la diffraction de rayons X réalisée sur des échantillons sous la pression d'une enclume diamant [3]. Il est important de développer à la fois au plan expérimental et théorique l'étude des propriétés élastiques qui jouent un rôle crucial dans l'absorption d'hydrogène.

Plusieurs techniques expérimentales permettant d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques ont été développées et appliquées aux matériaux de stockage de l'hydrogène. Nous mentionnerons ci-dessous uniquement quelques techniques spectroscopiques qui donnent des informations sur la position, largeur et forme des bandes d'énergie occupées ou vides et sur les densités d'états totale et partielles. Une des méthodes les plus utilisées est la spectroscopie de photoémission [4, 5]. En photoémission de type UV (UPS), la bande de valence et certains niveaux de cœur sont accessibles avec une résolution de l'ordre du dixième d'électron Volt (eV), alors qu'en photoémission par rayons X (XPS), des niveaux de cœur plus profonds peuvent être également atteints. Bien souvent, la stabilité thermodynamique des hydrures est incompatible avec les conditions expérimentales des mesures sous vide et l'étude est alors limitée aux CIMs.

La photoémission à résolution angulaire (ARPES) est une technique très puissante qui permet d'obtenir les bandes d'énergie $E(\vec{k})$ [6, 7]. Elle est néanmoins très difficile à réaliser expérimentalement puisqu'elle nécessite une observation sur des monocristaux.

Alors que la photoémission est une technique d'analyse de surface, la spectroscopie d'émission de rayons X permet de sonder le massif du matériau (*bulk*). De plus, en raison des règles de sélections qui régissent les transitions électroniques, les densités d'états partielles peuvent être obtenues.

Les différents types de spectroscopies présentées jusqu'ici renseignent sur la position et la nature des états occupés, d'autres techniques comme la photoémission inverse [8] ou l'absorption de rayons X permettent d'obtenir la distribution électronique des états vides.

Les propriétés au niveau de Fermi peuvent aussi être déterminées à partir des mesures de chaleur spécifique électronique γ ou bien de susceptibilité magnétique car le terme de Pauli χ_P et γ sont proportionnels à la densité d'états au niveau de Fermi dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres.

L'ensemble de ces techniques expérimentales apporte de précieux résultats comparables directement aux calculs de structure électronique. Seuls des résultats de photoémission et de mesures de γ et χ_P seront présentés en support de notre discussion.

Dans un premier chapitre, les différentes méthodes de calcul utilisées seront présentées, la discussion s'effectuera par la suite autour de l'analyse des densités d'états totales ou décomposées en ondes partielles ($l = 0..3$) autour de chacun des sites atomiques sur une sélection de composés intermétalliques et de leurs hydrures. Le rôle de l'élément de substitution sur les propriétés électroniques du CIM, puis sur celles de l'hydrure correspondant, sont analysées dans le deuxième chapitre. Une étude de la compressibilité des composés intermétalliques sera présentée dans un dernier chapitre.

Chapitre 1

Méthodes de calcul *ab initio* de la structure électronique

Après avoir introduit les concepts fondamentaux de la description quantique de la structure électronique d'un cristal parfait et les approximations essentielles, nous présenterons la méthode APW¹ permettant d'introduire la notion d'orbitales de « Muffin-Tin », avant d'aborder en troisième point, les méthodes de linéarisation dont plus particulièrement la méthode LMTO².

1.1 Introduction

La mécanique quantique permet d'obtenir les niveaux énergétiques des entités chimiques grâce au calcul des fonctions propres et valeurs propres de l'hamiltonien, opérateur énergie totale H .

L'étude microscopique d'un ensemble de particules (noyaux, électrons), d'énergie totale E_T est basée sur la résolution de **l'équation de Schrödinger** :

$$H\Psi_T = E_T \cdot \Psi_T \quad (1.1)$$

Où Ψ_T est la fonction d'onde du système.

L'équation (1.1) ne peut pas être résolue exactement, nous devons donc effectuer un certain nombre d'approximations.

1.1.1 Description quantique du système électronique

Compte tenu de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, le mouvement de ces derniers peut être considéré comme infiniment rapide par rapport à celui des noyaux. Ainsi pour étudier les propriétés électroniques, nous utilisons **l'approximation de Born-Oppenheimer** : les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes. Nous notons

¹Augmented Plane Wave.

²Linear Muffin-Tin Orbitals.

l'hamiltonien des électrons \mathcal{H} , associé aux fonctions d'onde électroniques Ψ

On décrit un système de N électrons par la fonction $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2 \dots \vec{r}_N, \sigma_N)$. Les vecteurs \vec{r}_i indiquent les coordonnées des électrons et les σ_i sont les variables de spin.

Dans le cas d'un cristal contenant N_N noyaux de numéros atomiques Z_k repérés par les vecteurs \vec{R}_k , l'hamiltonien³ s'écrit :

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i}_{\mathcal{T}} - \underbrace{\sum_i^N \sum_k^{N_N} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{V_{ext}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{el-el}} \quad (1.2)$$

Où nous identifions les différents termes : \mathcal{T} le terme cinétique des électrons, V_{ext} le potentiel coulombien attractif électrons-noyaux et V_{el-el} le terme de répulsion électrons-électrons.

Dans l'**approximation de Hartree**, la fonction d'onde poly-électronique $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2 \dots \vec{r}_N, \sigma_N)$ est approximée par un produit de spin-orbitales mono-électronique χ_i ,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N) = \chi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) \cdot \chi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \chi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \quad (1.3)$$

Pour chaque i , le principe variationnel consiste à déterminer la fonction χ_i qui minimise l'énergie totale ($\forall \chi_i, \frac{\partial E}{\partial \chi_i} = 0$) et conduit à la résolution d'équations de Schrödinger mono-électroniques :

$$\mathcal{H}_i^H \chi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \epsilon_i \cdot \chi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (1.4)$$

Avec \mathcal{H}_i^H , l'opérateur de Hartree, contenant un potentiel coulombien répulsif représentant le champ moyen des $(N - 1)$ autres électrons :

$$\mathcal{H}_i^H = \underbrace{-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k^{N_N} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\text{termes monoélectroniques } h_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\chi_j(\vec{r}_j, \sigma_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (1.5)$$

Les variables de spin σ_i seront omises par la suite pour alléger les notations.

Dans l'**approximation de Hartree-Fock (HF)**, La fonction Ψ est approximée par le produit antisymétrisé de spin-orbitales mono-électroniques χ_i . Les électrons, particules indiscernables de spin $\frac{1}{2}$ sont des fermions qui obéissent au **principe d'exclusion de Pauli**. Ceci impose que Ψ doit être antisymétrique dans l'échange de deux électrons quelconques. Ψ peut alors s'exprimer sous la forme d'un déterminant de Slater [9] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_1(\vec{r}_2) & \dots & \chi_1(\vec{r}_N) \\ \chi_2(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_2) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

³Notons que \mathcal{H} est exprimé dans le système d'unités atomiques : $\hbar = m_{el} = |e| = 4\pi\epsilon_0 \equiv 1$.

Pour une fonction d'onde de type déterminant de Slater (1.6), l'application du principe variationnel conduit à la résolution des équations de Hartree-Fock $\mathcal{H}_i^{HF} \chi_i(\vec{r}_i) = \epsilon(i) \cdot \chi_i(\vec{r}_i)$ qui constituent un jeu de N équations intégral-différentielles couplées.

$$\mathcal{H}_i^{HF} = \underbrace{h_i}_{\text{termes monoélectroniques}} + \underbrace{\sum_{j \neq i}^N J_j}_{\text{termes coulombiens}} - \underbrace{\sum_{\substack{j \neq i \\ \sigma_i \neq \sigma_j}}^N K_j}_{\text{termes d'échange}} \quad (1.7)$$

Dans les termes bi-électroniques, on trouve l'opérateur coulombien J_j , déjà présent dans \mathcal{H}_i^H , ainsi que l'opérateur d'échange K_j , n'ayant pas de contrepartie classique. À ces opérateurs, on fait correspondre les intégrales suivantes :

$$J_{ij} = \int \int \frac{|\chi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot |\chi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot d\tau_i d\tau_j \quad (1.8)$$

$$K_{ij} = \int \int \chi_i^*(\vec{r}_i) \chi_j(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \chi_j^*(\vec{r}_j) \chi_i(\vec{r}_j) \cdot d\tau_i d\tau_j \quad (1.9)$$

L'énergie totale électronique est obtenue par la méthode du champ autocohérent (SCF⁴) :

$$E_{HF} = \sum_i^N \epsilon(i) - \frac{1}{2} \left[\sum_{j \neq i}^N J_{ij} - \sum_{\substack{j \neq i \\ \sigma_i \neq \sigma_j}}^N K_{ij} \right] \quad (1.10)$$

L'énergie de corrélation est définie par :

$$E_{corr} = |E_{HF} - E_{\text{expérimentale}}| \quad (1.11)$$

La densité électronique du système à l'état fondamental peut être calculée à partir de la somme suivante sur les états occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ.} \chi_i^*(\vec{r}) \chi_i(\vec{r}) \quad (1.12)$$

1.1.2 Fonctions de Bloch

L'électron dans un cristal est soumis à un potentiel V possédant la périodicité \vec{R} du cristal :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.13)$$

et sa fonction d'onde doit satisfaire à la condition de Bloch :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{R})] \quad (1.14)$$

⁴Self Consistent Field.

où \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque déterminé à l'aide des conditions cycliques de Born - Von Karman, ce vecteur n'est défini qu'à un vecteur de périodicité \vec{G} du réseau réciproque (RR) près.

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$

On peut donc restreindre l'étude des valeurs de \vec{k} à celles contenues dans la 1^{ère} zone de Brillouin (ZB), maille élémentaire du RR.

1.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT

Hohenberg, Kohn et Sham ont développé une théorie dans laquelle la densité électronique ρ joue un rôle central pour décrire un système de N électrons à l'état fondamental [10]. La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT⁵ est basée sur ces deux théorèmes :

1.1.3.1 Fonctionnelle de la densité

Soit N électrons dans un potentiel V_{ext} . L'hamiltonien \mathcal{H}_{el} est la somme de l'énergie cinétique \mathcal{T} , de l'énergie d'interaction répulsive entre électrons V_{el-el} et de l'énergie des particules dans le potentiel extérieur.

Le premier théorème démontre que l'énergie totale $E = \int \Psi^* \mathcal{H}_{el} \Psi d\vec{r}$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E[\rho] = \underbrace{\mathcal{T}[\rho] + V_{el-el}[\rho]}_{\mathcal{F}[\rho]} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r} \quad (1.15)$$

L'énergie cinétique et l'énergie d'interaction entre les électrons s'expriment en fonction de ρ . La fonctionnelle $\mathcal{F}[\rho]$ est universelle, indépendante de V_{ext} .

1.1.3.2 Principe variationnel

Il est prouvé que pour la densité ρ exacte de l'état fondamental, l'énergie correspondante est minimale. Si l'expression de cette unique fonctionnelle $\mathcal{F}[\rho]$ est connue, il suffit de minimiser l'expression de l'énergie pour obtenir l'état fondamental.

On introduit le multiplicateur de Lagrange λ pour contraindre l'intégrale de la densité à être égale à N , $N = \int \rho(\vec{r}).dr$, où on obtient l'équation d'Euler :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho(\vec{r})} = \lambda \quad (1.16)$$

En réécrivant (1.15) sous la forme :

$$E[\rho] = \mathcal{T}[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{E_{coul}} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}).d\vec{r} + E_{XC}[\rho], \quad (1.17)$$

⁵Density Functional Theory.

il apparaît l'énergie coulombienne E_{coul} et l'énergie d'échange et corrélations $E_{XC}[\rho]$. L'équation d'Euler devient :

$$\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = \lambda \quad (1.18)$$

Où

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) \quad (1.19)$$

Et

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.20)$$

Ainsi, pour un V_{eff} donné, on sait calculer $\rho(\vec{r})$ et $\mathcal{T}[\rho]$: il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique pour ce potentiel V_{eff} , ce qui donne un ensemble de fonctions mono-électroniques χ_i , d'où on déduit ρ par (1.12) et \mathcal{T} par :

$$\mathcal{T}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\vec{r}) \Delta_i \chi_i(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (1.21)$$

1.1.4 Approximation de la densité locale - LDA

L'application du principe variationnel conduit à la résolution d'un système d'équations mono-électroniques couplées. Le potentiel effectif auquel est soumis un électron est la somme du potentiel extérieur, du terme de Hartree (dû à la répulsion coulombienne entre électrons) et du potentiel d'échange et corrélations.

Pour des systèmes présentant des variations douces de la densité électronique, Kohn et Sham [11, 12] ont montré que l'énergie d'échange et corrélations $E_{XC}[\rho]$ peut être obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité locale ou LDA⁶.

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) \cdot d\vec{r} \quad (1.22)$$

où $\epsilon_{XC}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélations d'un gaz d'électrons uniforme de densité ρ . Autrement dit, ϵ_{XC} ne dépend que de la densité locale $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r} considéré et non de ρ en tout point.

En chaque point de l'espace, on calcule alors ϵ_{XC} comme si tout le système avait une densité uniforme égale à la densité en ce point. On trouve alors :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \rho \epsilon_{XC}}{\partial \rho} \quad (1.23)$$

⁶Local Density Approximation.

1.2 Organisation des calculs

1.2.1 Résolution auto-cohérente

Sachant que le potentiel cristallin dépend de la solution que nous cherchons à déterminer, la résolution des équations doit être effectuée de façon auto-cohérente.

Dans la méthode auto-cohérente, la résolution de l'équation de Schrödinger est réalisée pour un échantillonnage de valeurs de \vec{k} de la Zone de Brillouin considérée, les différentes étapes du calcul sont réitérées en boucle jusqu'à la convergence désirée. La figure 1.1 présente l'organigramme simplifié d'un calcul autocohérent de structure électronique.

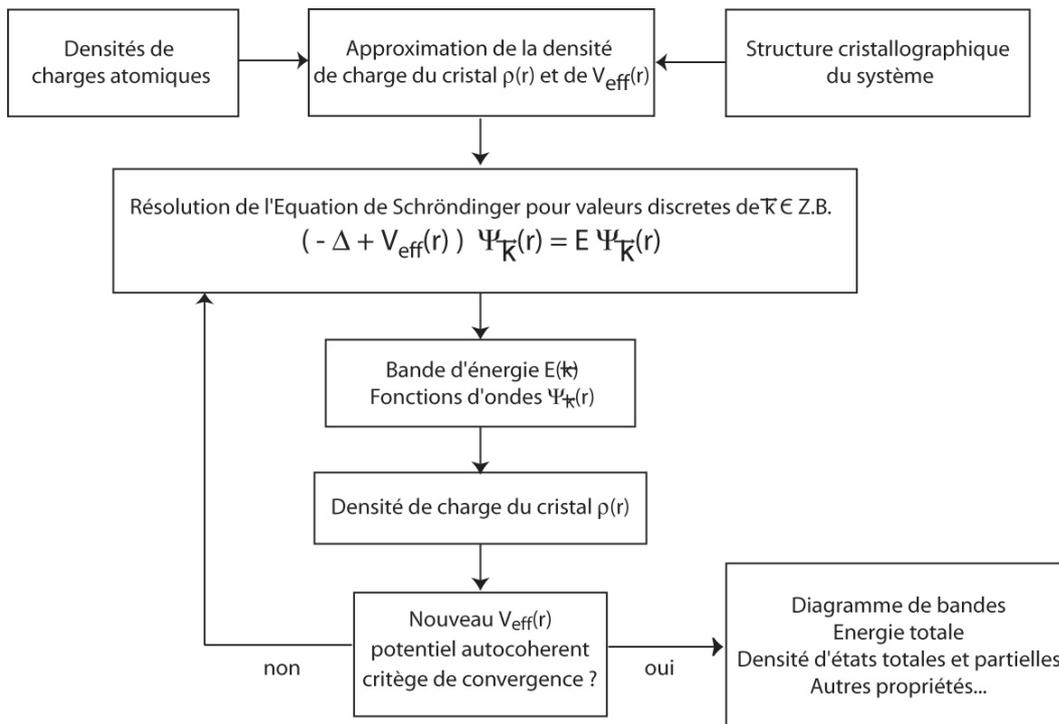


FIG. 1.1: Organigramme simplifié d'un calcul autocohérent de structure électronique.

Les calculs commencent à partir de la superposition des densités de charges atomiques pour une première approximation de la densité de charge du cristal et du potentiel. La résolution de l'équation de Schrödinger s'effectue par principe variationnel à partir d'une certaine base de fonctions selon la méthode utilisée. On peut alors redéfinir un nouveau potentiel, permettant d'effectuer une nouvelle itération jusqu'à obtention d'un critère de convergence satisfaisant.

1.2.2 Calcul des densités d'états

À partir des valeurs propres déterminées avec la dernière itération, les densités d'états sont obtenues par intégrations discrètes des états dans le RR. La portion irréductible de la ZB considérée est divisée en microzones dans lesquelles on suppose que l'énergie varie linéairement

(Pour plus de détails voir Annexe A.2, page vi).

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_i) + \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{k}_i} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_i) \quad (1.24)$$

1.3 Calcul de structures de bandes : méthode APW

Les méthodes *ab initio* utilisées pour résoudre les équations mono-électroniques en jeu dans le cas d'un solide utilisent des approches qui peuvent être différentes. Ces méthodes de calcul peuvent être classées en deux catégories : Soit on développe les fonctions d'onde sur une base fixe de fonctions choisies *a priori* (méthode des orbitales atomiques de type Slater ou gaussiennes, des ondes planes,...), soit sur une base de fonctions dépendantes du potentiel et de l'énergie (méthode cellulaire, méthode APW⁷ [13], méthode KKR⁸ [14, 15]).

Nous rappelons ici les principes de la méthode APW et nous indiquerons les difficultés numériques qui ont conduit au développement des méthodes de linéarisation LAPW [16] et LMTO [17].

1.3.1 Potentiel cristallin dans l'approximation du « muffin-tin »

L'approximation géométrique du « muffin-tin », noté MT, propose d'utiliser des potentiels à symétrie sphérique à l'intérieur de sphères, sans recouvrement entre elles, centrées sur chaque atome (région I sur la figure 1.2a) [13]. Le potentiel V_0 des régions interstitielles (région II) est supposé constant.

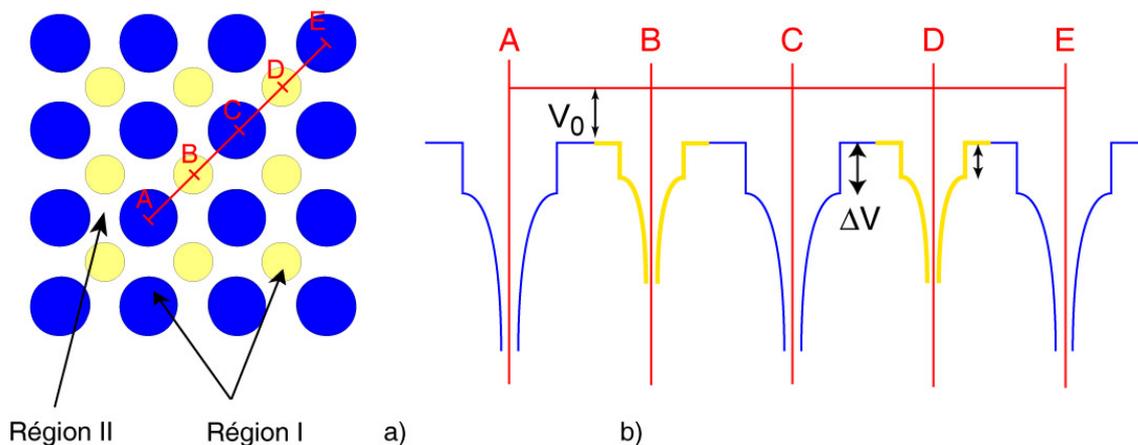


FIG. 1.2: a) Pavage de l'espace dans l'approximation du « muffin-tin ». b) Représentation du potentiel correspondant à la ligne d'atomes A-E.

La densité de charges du cristal $\rho(\vec{r})$ est définie à partir de la densité de charges atomiques de l'atome ν considéré $\rho_0(\vec{r})$ auquel s'ajoutent les contributions à symétrie sphérique de ses

⁷Augmented Plane Wave.

⁸Korringa-Kohn-Rostoker.

voisins distants de a_i :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \sum_{i \text{ voisins}} \rho_0(a_i, \vec{r}) \quad (1.25)$$

$$\text{avec } \rho_0(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occ}} \chi_i^*(\vec{r}) \chi_i(\vec{r}) \quad (1.26)$$

Les fonctions centrées sur chaque atome i sont exprimées par un développement de Löwdin sur les sites voisins de a_i (Voir annexe A.1).

Le calcul est initialisé avec les densités de charges atomiques $\rho_0(\vec{r})$ calculées dans l'approximation d'Hartree Fock avec les positions des atomes prises dans les positions idéales de la structure cristallographique du solide considéré (décrits en première partie).

1.3.2 Potentiel du cristal

Le potentiel coulombien d'un atome isolé $V_0(r)$ est la somme du potentiel attractif de son noyau (de charge Z) et répulsif de la part des autres électrons $U_0(r)$, figure 1.2b.

$$V_0(r) = -\frac{Z}{r} + U_0(r) \quad (1.27)$$

Où la contribution coulombienne $U_0(r)$ est solution de l'équation de Poisson :

$$\Delta U_0(r) = -4\pi \rho_0(r)$$

L'électron dans le cristal est soumis aux interactions attractives des noyaux et répulsives des autres électrons et au potentiel d'échange et corrélations.

$$V = V_{\text{coul}} + V_{XC} \quad (1.28)$$

Ainsi, le terme coulombien du potentiel du cristal sera celui de l'atome considéré auquel s'ajoutent les contributions à symétrie sphérique de ses voisins distants de a_i :

$$V_{\text{coul}}^{\text{crystal}}(r) = V_0(r) + \sum_{i \text{ voisins}} V_0(a_i, r) \quad (1.29)$$

Nous travaillons dans l'approximation LDA, telle que le terme d'échange-corrélations $V_{XC}^{\text{crystal}}(r)$ est fonctionnelle de la densité de charge locale $\rho(r)$. Nous obtenons ainsi le potentiel du cristal :

$$V_{\text{TOTAL}}^{\text{crystal}}(r) = V_{\text{coul}}^{\text{crystal}}(r) + V_{XC}^{\text{crystal}}[\rho(r)] \quad (1.30)$$

1.3.3 Fonctions d'onde APW

Les fonctions d'onde APW Ψ sont construites comme une combinaison linéaire d'ondes planes augmentées $\psi_i(\vec{k} + \vec{G}_i)$ où les vecteurs \vec{G}_i sont les vecteurs du RR :

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{i=1}^M C_i \psi_i \quad (1.31)$$

Dans une sphère de muffin-tin, le potentiel a une symétrie sphérique et l'équation de Schrödinger admet pour solutions ϕ_{lm} , produit d'harmoniques sphériques et d'une partie radiale⁹ :

$$\phi_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\hat{r}) \cdot R_l(r) \quad (1.32)$$

Puisque le potentiel V_ν est de symétrie sphérique, $R_l(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V_\nu \right] R_l = E' R_l \quad (1.33)$$

Dans la zone inter-atomique (région I de la figure 1.2a), le potentiel constant est pris pour origine des énergies, les solutions de l'équation de Schrödinger sont donc des ondes planes :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (1.34)$$

Dans une sphère (région I de la figure 1.2a), les fonctions APW sont des combinaisons des $\phi_{lm}(\vec{r})$, les coefficients A_{lm} sont déterminés en assurant la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} \cdot Y_{lm}(\hat{r}) \cdot R_l(r) \quad (1.35)$$

Selon la figure ci-dessous, le vecteur \vec{r} dont l'origine est le centre de la sphère ν , peut se décomposer en :

$$\vec{d} = \vec{d}_\nu + \vec{r} \quad (1.36)$$

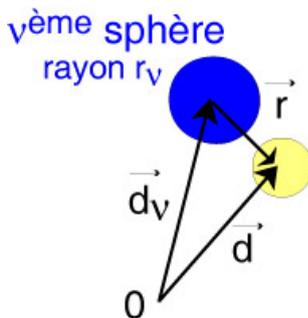


FIG. 1.3: Dans le voisinage de la $\nu^{\text{ème}}$ sphère, décomposition vectorielle à partir d'une origine arbitraire.

En utilisant le développement de $\exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})]$ en un produit d'harmoniques sphériques et de fonctions de Bessel \mathcal{J} , on obtient :

$$A_{lm} = 4\pi \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{d}_\nu)] (i^l) Y_{lm}^*(\hat{k}) \frac{\mathcal{J}_l(kr_\nu)}{R_l(r_\nu)} \quad (1.37)$$

Les fonctions d'onde APW ainsi obtenues sont de la forme :

$$\psi(\vec{k}, \vec{d}) = \begin{cases} 4\pi \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{d}_\nu)] \sum_l \sum_m (i^l) \mathcal{J}_l(kr_\nu) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \frac{R_l(r)}{R_l(r_\nu)} & \text{Région I} \\ \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{d})] & \text{Région II} \end{cases} \quad (1.38)$$

⁹On note \vec{r} , un vecteur de partie angulaire \hat{r} et de module r .

1.3.4 Résolution de l'équation de Schrödinger

Pour chaque i , les coefficients C_i de (1.31) sont déterminés en minimisant l'énergie par méthode variationnelle. On cherche $\left(\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0\right)$.

L'expression variationnelle de l'énergie possède un terme supplémentaire provenant de la discontinuité de la dérivée de la fonction d'onde à la frontière des deux régions (I et II), elle est donnée par :

$$E \int_{I+II} \Psi^* \Psi . d\Omega = \int_{I+II} \Psi^* \mathcal{H} \Psi . d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\substack{\text{surface} \\ \text{de la sphère}}} (\Psi_{II}^* + \Psi_I^*) \left(\frac{\partial \Psi_{II}}{\partial r} + \frac{\partial \Psi_I}{\partial r} \right) . dS \quad (1.39)$$

En substituant la combinaison linéaire (1.31) dans cette dernière équation, on obtient :

$$\begin{aligned} E \sum_{i,j} C_i^* C_j \int_{I+II} \underbrace{(\psi^i)^* \psi^j . d\Omega}_{\Delta^{ij}} &= \sum_{i,j} C_i^* C_j \int_{I+II} \underbrace{(\psi^i)^* \mathcal{H} \psi^j . d\Omega}_{H^{ij}} \\ + \sum_{i,j} C_i^* C_j \left[-\frac{1}{2} \int_{\substack{\text{surface} \\ \text{de la sphère}}} \underbrace{(\psi_{II}^i + \psi_I^i)^* \left(\frac{\partial \psi_{II}^j}{\partial r} + \frac{\partial \psi_I^j}{\partial r} \right) . dS}_{S^{ij}} \right] & \quad (1.40) \end{aligned}$$

S^{ij} est l'élément de matrice associé à la discontinuité à l'interface des deux régions et Δ^{ij} la matrice de recouvrement.

$$\sum_{i,j} (H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij}) C_i^* C_j = 0 \quad (1.41)$$

Cette équation admet des solutions non triviales lorsque le déterminant suivant est nul :

$$|H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij}| = 0 \quad (1.42)$$

Les éléments de matrice de l'équation (1.42) s'expriment de la façon suivante :

$$H^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij} = \Omega(k_i^2 - E) \delta_{ij} - 4\pi \sum_{\nu} S_{\nu}^2 \exp[i(k_{ij}^{\vec{}} \cdot \vec{d}_{\nu})] G_{\nu}^{ij} \quad (1.43)$$

où G_{ν}^{ij} s'exprime en fonction de polynômes de Legendre \mathcal{P}_l , fonction de Bessel \mathcal{J}_l et des dérivées logarithmiques de la fonction radiale à la surface des sphères de MT de rayon r_{ν} :

$$G_{\nu}^{ij} = (\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j - E) \frac{\mathcal{J}_1(k_{ij} \cdot r_{\nu})}{k_{ij}} - \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \mathcal{P}_l(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) \mathcal{J}_l(k_i \cdot r_{\nu}) \cdot \mathcal{J}_l(k_j \cdot r_{\nu}) \frac{R'_l(r_{\nu})}{R_l(r_{\nu})} \quad (1.44)$$

Les éléments de matrice calculés par cette méthode dépendent de l'énergie contrairement aux méthodes utilisant des bases fixes. Ceci entraîne des calculs lourds qui nous obligent à utiliser des méthodes de linéarisation pour les composés de structure complexe.

1.4 Méthodes de linéarisation

Puisque l'inconvénient majeur de la précédente méthode est la dépendance en énergie des éléments de matrice qui conduit à des calculs lourds, nous utiliserons une méthode de linéarisation permettant une plus grande rapidité des calculs pour les systèmes complexes étudiés.

Ces méthodes utilisent des fonctions à bases fixes. À l'intérieur des sphères de muffin-tin, les fonctions sont construites à partir d'ondes partielles et de leurs dérivées. Ainsi elles possèdent les avantages combinés des méthodes de type ondes partielles et des méthodes à bases fixes.

Dans la région interstitielle, les fonctions d'onde sont développées soit sur une base d'ondes planes (LAPW), soit sur combinaison linéaire d'ondes sphériques d'énergie fixée centrées sur les différents atomes (LMTO).

1.4.1 Méthode LMTO

La méthode LMTO¹⁰ est basée sur les travaux de O.K. Andersen [17] qui a introduit en 1975 la notion de linéarisation. Des programmes numériques basés sur cette méthode ont été mis au point en 1984 par H.L. Skriver [18]. Cette méthode permet, en comparaison avec les méthodes (KKR et APW), d'augmenter la rapidité de calcul par l'emploi de plusieurs approximations.

Comme pour la méthode APW, cette méthode se base sur la résolution auto-cohérente de l'équation de Schrödinger mono-électronique. L'avantage d'utiliser le principe variationnel avec une base de fonctions indépendantes de l'énergie est que l'équation séculaire devient linéaire en énergie et qu'il suffit de résoudre une équation aux valeurs propres.

Les fonctions sont construites à partir d'ondes partielles $\phi_l(E_\nu, \vec{r})$ et de leurs dérivées pour chaque valeur de l . À l'extérieur des sphères, les orbitales de muffin-tin sont des ondes sphériques d'énergie fixée et correspondant au déphasage $\frac{\pi}{2}$.

1.4.1.1 Formalisme

Pour chaque valeur de l , on utilise la fonction de base radiale, solution de l'équation de Schrödinger mono-électronique à l'intérieur de la sphère de muffin-tin de rayon S pour une valeur de l'énergie E_ν , notée :

$$\phi_{\nu l}(r) \equiv \phi_l(E_\nu, r) \quad (1.45)$$

La dérivée de cette fonction par rapport à l'énergie s'écrit :

$$\phi_{\nu l}^\bullet = \left(\frac{\partial \phi_l(E, \vec{r})}{\partial E} \right)_{E=E_\nu} \quad (1.46)$$

Par la suite, l'indice l sera souvent omis.

L'intégrale dans la sphère est normalisée à 1 ; la fonction et sa dérivée sont alors orthogonales :

$$\langle \phi_\nu^2(E, S) \rangle = \int_0^S \phi_l^2(E, r) r^2 \cdot dr \equiv 1 \quad \langle \phi_\nu^\bullet | \phi_\nu \rangle = 0 \quad (1.47)$$

¹⁰Linear Muffin-Tin Orbitals.

On s'intéresse à un domaine énergétique centré sur l'énergie E_ν . La valeur de E_ν la plus fréquemment utilisée est le centre de gravité de la bande considérée.

Le développement en série de Taylor pour E au voisinage de E_ν de la fonction d'onde partielle s'exprime par :

$$\phi(E, r) = \phi_\nu(r) + \epsilon \phi_\nu^\bullet(r) + \frac{1}{2} \epsilon^2 \phi_\nu^{\bullet\bullet}(r) + o(\epsilon^2) \quad (1.48)$$

Dans ce développement $\epsilon = E - E_\nu$, où E_ν est l'énergie de départ arbitraire.

La dérivée logarithmique correspondante à la surface de la sphère, s'écrit :

$$D_{\nu l}(E) = \frac{S}{\phi_{\nu l}(S)} \frac{\partial \phi_{\nu l}(S)}{\partial r} \quad (1.49)$$

$$D_{\nu l}^\bullet(E) = \frac{S}{\phi_{\nu l}^\bullet(S)} \frac{\partial \phi_{\nu l}^\bullet(S)}{\partial r} \quad (1.50)$$

1.4.1.2 Paramètres du potentiel

Intéressons-nous aux valeurs des dérivées logarithmiques $D_{\nu l}(E)$ pour un certain rayon S , qui dépendent seulement du potentiel $\nu(r)$ dans la sphère considérée. On peut montrer que cette dépendance en énergie peut s'exprimer à l'aide d'un petit nombre de paramètres. Soit $D_l(E)$ et $D_l(E_\nu)$ l'expression des dérivées logarithmiques à deux énergies E et E_ν :

$$\frac{1}{D_l(E) - D_l(E_\nu)} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S \phi_{nl}^2(S)}{E - E_{nl}} \quad (1.51)$$

On peut alors exprimer ce développement sous la forme d'une série de Laurent, avec $\epsilon = S^2(E - E_\nu)$:

$$\frac{1}{D_l(E) - D_l(E_\nu)} = \frac{1}{D - D_\nu} = -\frac{1}{m\epsilon} + a + b\epsilon + O(\epsilon^2). \quad (1.52)$$

où

$$m = m_l(E_\nu) \equiv -\frac{1}{S^3 \phi_\nu^2} \quad (1.53)$$

$$a = a_l(E_\nu) \equiv \sum_{n \neq \nu} \frac{1}{m(E_n) S^2 (E_n - E_\nu)} \quad (1.54)$$

$$b = b_l(E_\nu) \equiv \sum_{n \neq \nu} \frac{1}{m(E_n) S^4 (E_n - E_\nu)^2} \quad (1.55)$$

Les paramètres importants du potentiel du cristal sont donc D_ν , m , a et b .

Un choix naturel des fonctions de base dans la sphère indépendantes de l'énergie est constitué par les dérivées de l'onde partielle normalisée dans la sphère et s'expriment en fonction de ϕ et ϕ^\bullet par la combinaison linéaire suivante :

$$\phi(D, r) = \phi_{\nu}(r) + \omega(D) \phi_{\nu}^\bullet(r) \quad (1.56)$$

où

$$\omega(D) = -\frac{\phi_\nu(r) D - D_\nu}{\phi_\nu^\bullet(r) D - D_\nu^\bullet} \quad (1.57)$$

On peut alors montrer que les fonctions $D_l(E)$ et $\phi_l(E, S)$ sont paramétrisables en termes de a et b d'après :

$$a = -S\phi_\nu(S)\phi_\nu^\bullet(S) = [D(\phi_\nu^\bullet) - D_\nu]^{-1} \quad (1.58)$$

$$b = -\frac{1}{3}S^{-1}\phi_\nu(S)\phi_\nu^{\bullet\bullet}(S) = S^{-1}\phi_\nu^2(S)\langle\phi_\nu^{\bullet 2}\rangle \quad (1.59)$$

1.4.1.3 Précision de la méthode

Lorsque l'on considère l'équation de Schrödinger comme une équation aux valeurs propres, il est plus naturel d'utiliser $E_{nl}(D_l)$, c'est à dire d'inverser le développement (1.52). En ne retenant que les deux premiers termes du développement en série, on obtient :

$$[E(D) - E_{nl}] \simeq \left[mS^2 \left(a - \frac{1}{D - D_\nu} \right) \right]^{-1} \equiv \omega(D) = -\frac{\phi_\nu(S) D - D_\nu}{\phi_\nu^\bullet(S) D - D_\nu^\bullet} \quad (1.60)$$

D'où l'on tire une équation implicite pour ϵ_{Lau} :

$$[E(D) - E_{nl}] = \omega(D)[1 - mb\epsilon_{Lau}^2(D)] \equiv \epsilon_{Lau}(D) \quad (1.61)$$

Si l'on procède à une estimation variationnelle de l'énergie, on peut montrer qu'elle est aussi précise que ϵ_{Lau} . Cela permettra donc d'utiliser par la suite des fonctions d'onde indépendantes de l'énergie, et en conséquence une matrice séculaire du type donnée dans l'équation (1.41).

Sachant que les dérivées successives de $(H - E)|\phi\rangle = 0$ s'écrivent :

$$(H - E_\nu)|\phi_\nu^{(n)}\rangle = n|\phi_\nu^{(n-1)}\rangle \quad (1.62)$$

on peut alors mettre la variation de l'énergie sous la forme :

$$[E_{var}(D) - E_\nu] \equiv \epsilon_{var}(D) = \frac{\langle\Psi(D)|(H - E_\nu)|\Psi(D)\rangle}{\langle\Psi(D)|\Psi(D)\rangle} \quad (1.63)$$

$$\epsilon_{var}(D) = \frac{\omega(D)}{1 + mb\omega^2(D)} \quad (1.64)$$

La différence entre l'estimation variationnelle et l'approximation constituée par les trois termes de la série de Laurent est :

$$\frac{\epsilon_{var} - \epsilon_{Lau}}{\epsilon_{var}} \simeq -(mb\omega\epsilon_{Lau})^2 \quad (1.65)$$

En fait $E_{var}(D(\phi^\bullet)) = E_\nu$, et pour D dans l'intervalle $D_\nu + \left[a \pm \sqrt{\frac{b}{m}} \right]^{-1}$ autour de $D(\phi_\nu^\bullet)$, $E_{var}(D)$ a une pente positive non physique. Ce fait est illustré dans l'article de Andersen qui compare pour les électrons libres s , la dérivée logarithmique exacte $D(x) = x \cot x - 1$, $x = S\sqrt{E}$ avec les approximations de Laurent et variationnelles. On note, dans la région de $D < 0$, une description très précise donnée par le développement de Laurent et l'estimation variationnelle au troisième ordre. L'estimation par l'expression variationnelle est tout à fait erronée au voisinage de $D_{\nu^\bullet} = D(\phi_\nu^\bullet)$.

1.4.2 Approximation ASA

Si les sphères de muffin-tin ne se recouvrent pas, le calcul des intégrales sur le volume lors du processus variationnel de minimisation de l'énergie est compliqué par la présence de la région interstitielle. Pour contourner cette difficulté, les sphères MT sont remplacées par des sphères de Wigner - Seitz en recouvrement, dont le rayon S est choisi de manière à maintenir le potentiel du cristal constant. Dans l'approximation des sphères atomiques (ASA), la somme des volumes des sphères centrées sur les différents atomes est prise égale au volume total de la maille élémentaire :

$$\sum_i n_i \frac{4}{3} \pi S_i^3 = \Omega \quad (1.66)$$

Avec $\sum_i n_i = N$ le nombre d'atomes et Ω le volume de la maille étudiée.

Par ailleurs, une des approximations faites couramment dans l'ASA, consiste à admettre que κ^2 est constant et non $\kappa = E - V_{mtz}$. D'après les approximations faites par Andersen, les erreurs introduites par cette approximation sont inférieures à 1% de la largeur de bande. On peut donc négliger la dépendance de κ^2 avec l'énergie en prenant $\kappa = 0$ et travailler avec des constantes de structures indépendantes de l'énergie fixées pour chaque calcul.

1.4.3 Méthodes LAPW - FPLAPW

Dans l'article d'Andersen [17] sur la méthode LMTO, la méthode APW linéarisée a été exposée (LAPW¹¹). Dans cette méthode, toutes les équations sont linéarisées en énergie ϵ autour d'une valeur ϵ_0 avec des fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes dans la région interstitielle.

La méthode « Full Potential LAPW » (FPLAPW) est apparue plus récemment [19]. Elle consiste à corriger l'approximation de forme du potentiel. Toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en considération dans les éléments de matrice du l'hamiltonien. Cela alourdit considérablement le temps de calcul et empêche de choisir des mailles trop importantes.

¹¹Linear Augmented-Plane-Wave.

Chapitre 2

Étude de la structure électronique

L'étude de la structure électronique de différents composés intermétalliques AB_5 a été réalisée par la méthode LMTO, décrite dans le chapitre précédent. Le code de calcul utilisé a été développé à partir de ceux de Skriver [18]. Les termes d'échange et de corrélations du potentiel du cristal ont été calculés en utilisant l'approche de von Barth-Hedin [20].

Les résultats de l'ensemble de cette étude sont présentés sous la forme de densités d'états DOSs (Density Of States) en fonction de l'énergie, pour une formule unitaire (f.u.) d'un composé. Les DOSs ont été calculées par intégration discrète dans l'espace réciproque (Cf. Annexe A.2). Sur les figures, le niveau de Fermi (E_F) est pris pour origine.

Les DOSs ont été obtenues à partir d'un échantillonnage d'environ 300 points \vec{k} de la portion irréductible de la Zone de Brillouin (ZB) sur une centaine de cycles.

2.1 Système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$

Dans un premier temps, nous décrivons la structure électronique du système prototype $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ qui servira de référence pour les comparaisons avec ses composés substitués.

2.1.1 Étude de LaNi_5

La densité d'états totale calculée de LaNi_5 est tracée sur la figure 2.1, les densités décomposées par atome et par moment angulaire sont représentées sur la figure 2.2.

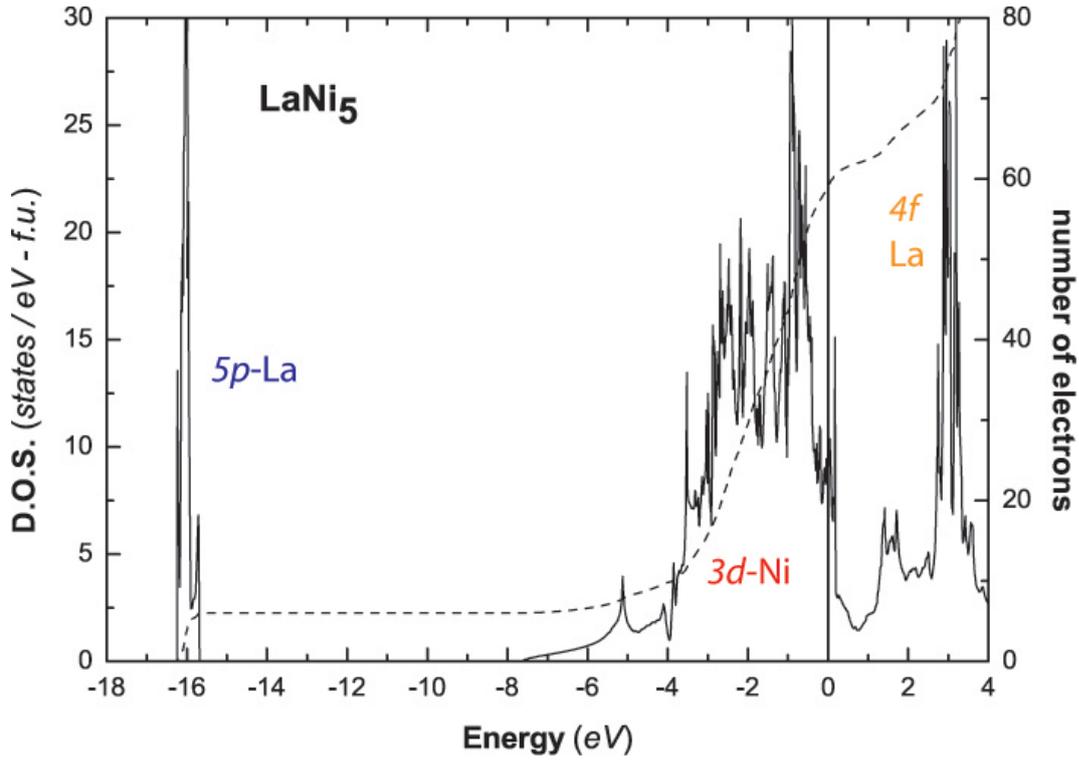


FIG. 2.1: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de LaNi_5 .

Par ordre d'énergies croissantes, on observe sur la figure 2.1 les états $5p$ du lanthane très localisés autour de -16 eV. La partie occupée de la bande de conduction de -8 à 0 eV est largement dominée par les états $3d$ du nickel, en interaction avec les états $5d$ du lanthane, elle est également hybridée avec les états s et p de Ni et La. Compte tenu de la différence d'environnements géométriques, la structure des états du nickel en site $3g$ ($z = \frac{1}{2}$) est légèrement différente de celle des sites $2c$. La largeur des bandes d du nickel dans LaNi_5 est plus faible que dans le nickel *c.f.c.* en raison de la légère augmentation des distances Ni-Ni et de la modification de l'environnement géométrique (Cf. analyse du tableau 2.1).

Dans le composé intermétallique, les bandes $3d$ du nickel ne sont pas entièrement remplies et le niveau de Fermi est situé dans une région de haute densité d'états, $\mathcal{N}(E_F) = 9,3$ états par eV, en accord avec les fortes valeurs expérimentales de la chaleur spécifique électronique ($\gamma_{exp} = 42,6$ [21]; $36,5$ mJ (mol LaNi_5) $^{-1}\text{K}^{-2}$ [22]) et de la susceptibilité magnétique ($\chi_P = 4,6 \cdot 10^{-6}$ emu/g [23]). Le composé intermétallique est paramagnétique. L'analyse de la densité d'états de LaNi_5 montre que ce composé n'est pas un système à transfert de charge. En effet, dans un composé idéal à transfert de charge, les 3 électrons externes du lanthane auraient été transférés vers les états du nickel situés à plus basse énergie, et les bandes d de Ni seraient entièrement remplies.

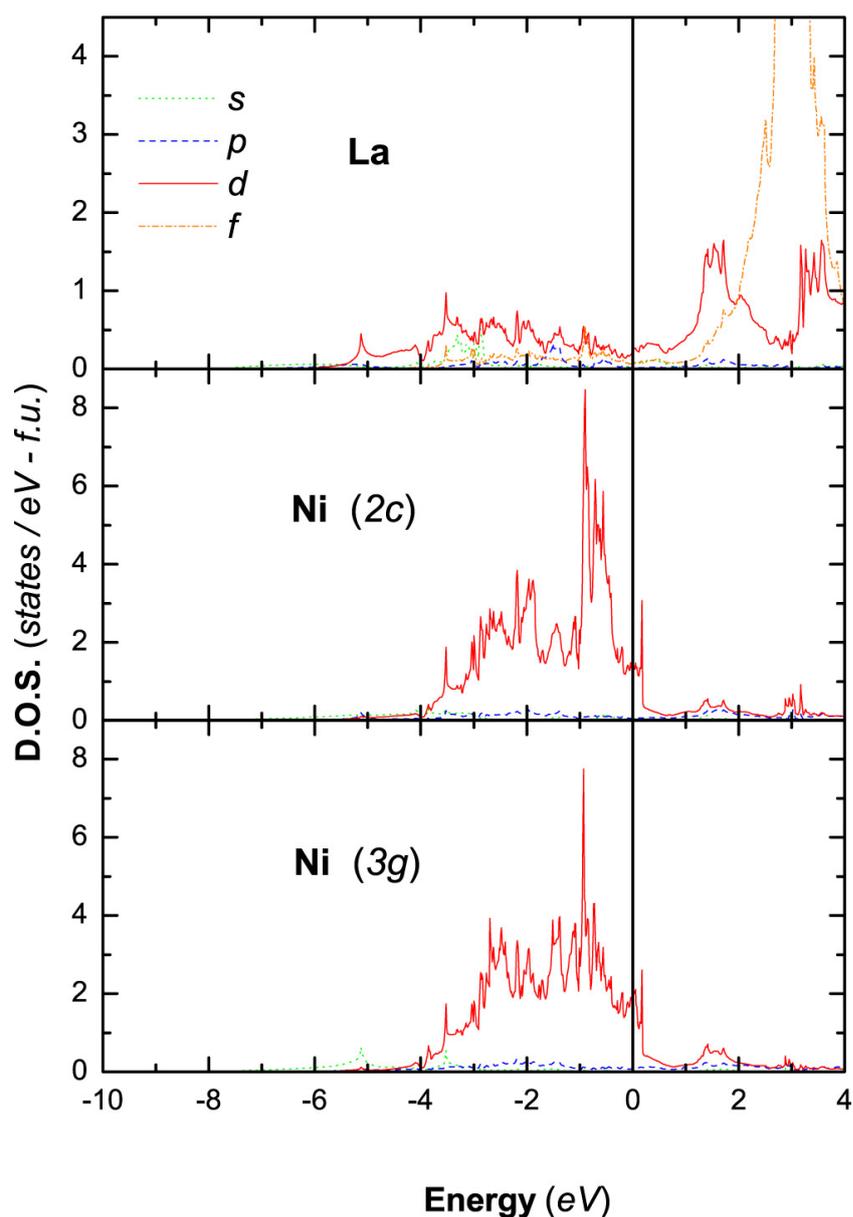


FIG. 2.2: Densités d'états partielles de $LaNi_5$ décomposées par atome et par moment angulaire.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec les calculs antérieurs [24, 25] ainsi qu'avec les spectres de photoémission [4, 26, 27] (figure 2.3a). Ces spectres montrent que la bande de conduction de $LaNi_5$ est comparable à celle du nickel pur. Ils indiquent clairement le remplissage incomplet des bandes $3d$ de Ni, qui constituent la contribution principale à l'énergie de Fermi. Les spectres de photoémission des niveaux de cœur obtenus par Schlapbach [27] montrent que les positions et allures des pics de $La-3d$ et $Ni-2p$ varient peu dans $LaNi_5$ en comparaison avec celles des métaux La et Ni, indiquant qu'il n'y a pas de transfert de charge significatif.

Les bandes $4f$ du lanthane sont inoccupées et localisées autour de 3 eV au-dessus du niveau de Fermi.

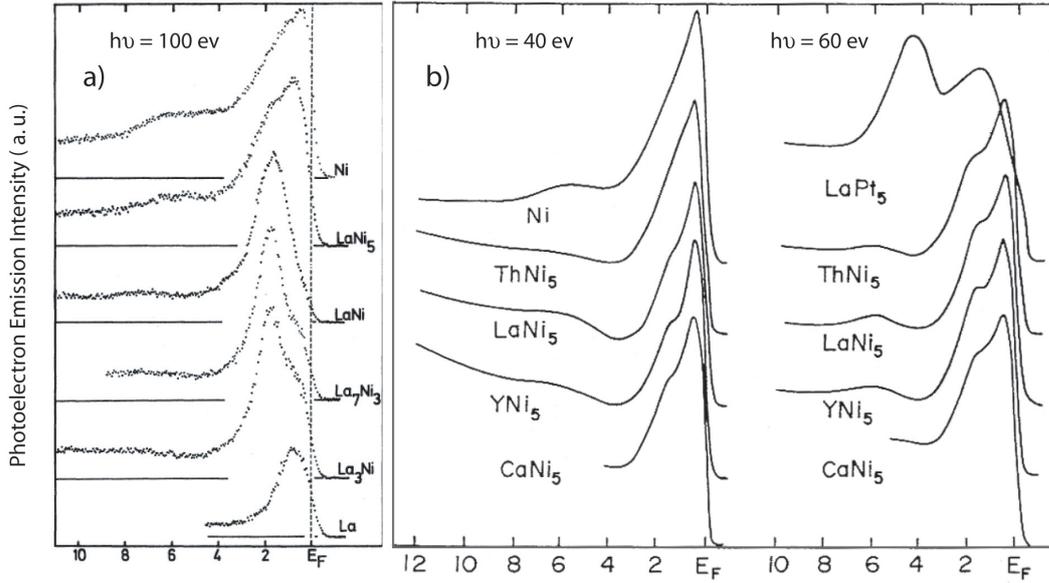


FIG. 2.3: Spectres de photoémission a) du système La-Ni Fuggle et al. [4] et b) de différents AB_5 , Weaver et al. [26].

TAB. 2.1: Environnements géométriques du nickel, volumes et largeurs de bandes dans différents composés.

composé	site	d_{Ni-Ni} (Å)	coordinence	$V(\text{Å})^3$	largeur de bande (eV)
Ni pur	<i>c.f.c.</i>	2,49	12		4,4 [28]
LaNi ₅	2 <i>c</i>	2,46	6	86,80	4,1
	3 <i>g</i>	2,46 ; 2,51	4 ; 4		
YNi ₅	2 <i>c</i>	2,44	6	82,38	4,2
	3 <i>g</i>	2,44 ; 2,45	4 ; 4		
CaNi ₅	2 <i>c</i>	2,43	6	83,34	4,3
	3 <i>g</i>	2,43 ; 2,47	4 ; 4		

2.1.2 Étude de l'hydruure LaNi₅H₅

À partir du modèle du tableau 3.2 de la page 35, nous avons effectué une première étude d'un hydruure de LaNi₅H_y pour $y=5$.

Afin de séparer la contribution de la dilatation volumique de celle de l'effet chimique sur la structure électronique, le composé LaNi₅H₀ de même volume que l'hydruure a été étudié. Les DOSs totales sont représentées sur la figure 2.4.

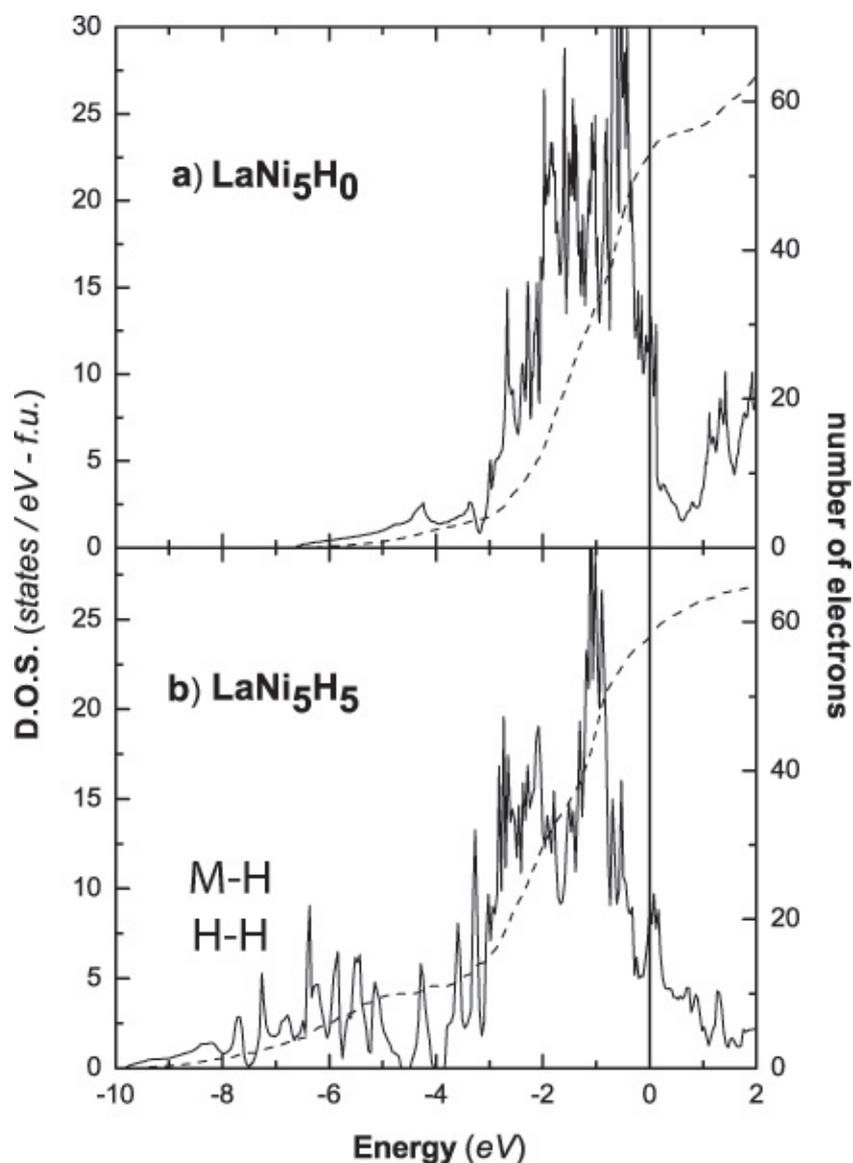


FIG. 2.4: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de a) $LaNi_5H_0$ et de b) $LaNi_5H_5$.

Pour $LaNi_5H_0$, la dilatation de la maille ($\Delta V = +23\%$) conduit un affaiblissement des interactions entre états $3d$ de Ni, la largeur de la bande de conduction diminue de 1 eV. Les propriétés au niveau de Fermi restent similaires à celles du composé intermétallique $LaNi_5$.

La densité d'états de l'hydrure ($y=5$) est représentée sur la figure 2.4b. Une nouvelle structure apparaît de -9,8 à -4,6 eV. Elle contient 10 électrons et est associée à l'interaction métal-hydrogène (M-H). Elle est responsable de la stabilité de l'hydrure. La contribution à la liaison chimique M-H, plus importante pour le nickel que pour le lanthane, est identifiée grâce à la figure 2.5. La largeur des bandes $3d$ du nickel est réduite dans l'hydrure à 3,5 eV par rapport à celle de $LaNi_5$ (4,1 eV), mais est plus importante que celle de $LaNi_5H_0$.

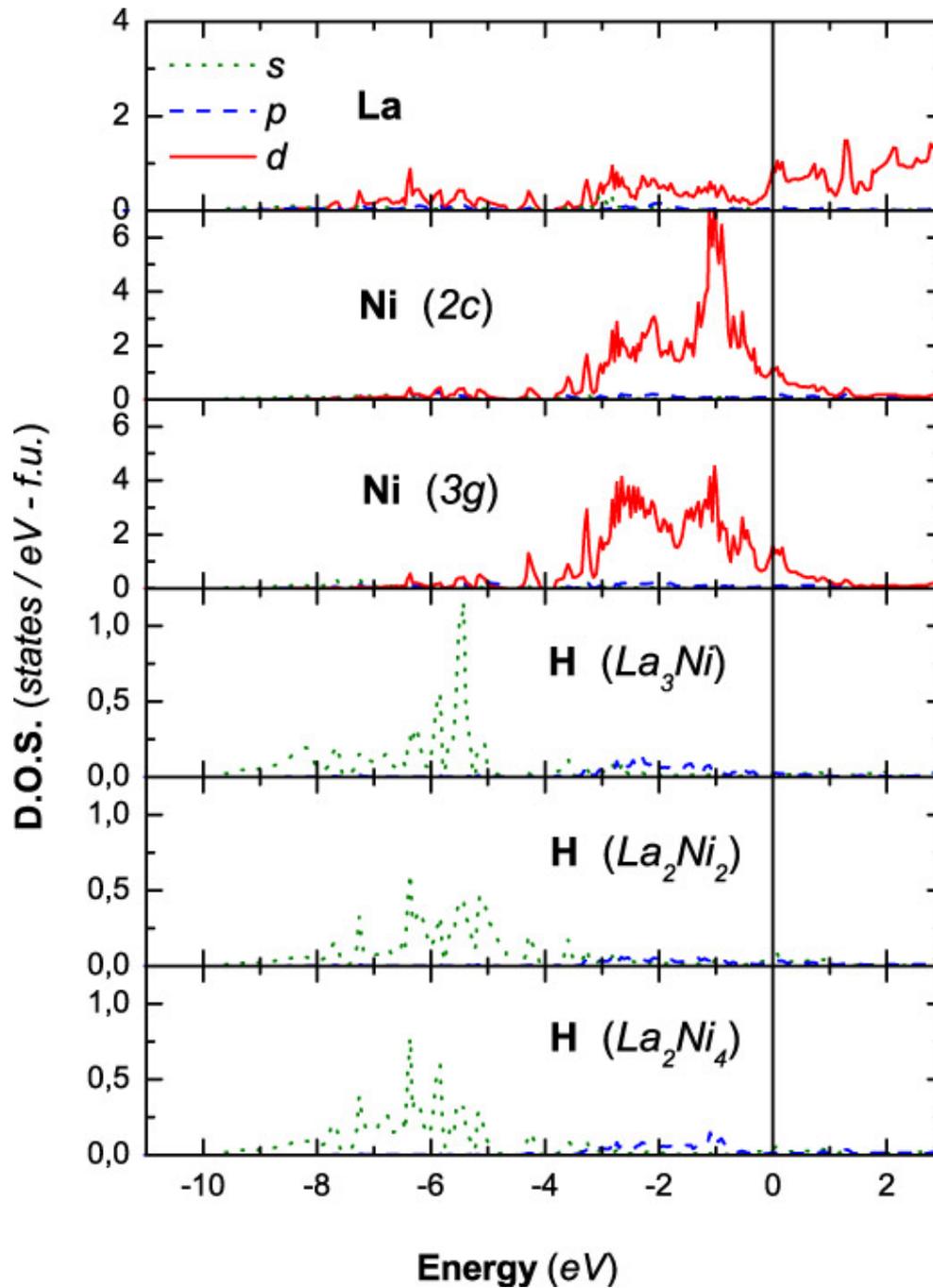


FIG. 2.5: Densités d'états partielles de LaNi_5H_5 décomposées par atome et par moment angulaire.

De plus, grâce aux électrons supplémentaires apportés par les atomes d'hydrogène, le niveau de Fermi est légèrement décalé vers les plus hautes énergies par rapport au composé LaNi_5H_0 . Les bandes $3d$ du nickel ne sont pas complètement remplies dans l'hydrure et E_F se situe dans un de ces derniers pics de la densité d'états ($\mathcal{N}(E_F)=8,9$ états/eV). Notons qu'à l'énergie de Fermi, l'hybridation avec les états $5d$ de La est plus importante dans l'hydrure que dans le composé intermétallique pur.

2.1.3 Étude de l'hydrure $LaNi_5H_7$

Comme indiqué dans le paragraphe 3.1.1 de la première partie, un abaissement de symétrie a lieu pour $y \geq 6$. Nous avons alors effectué le calcul de la densité d'états pour l'hydrure $LaNi_5H_7$ (figure 2.6).

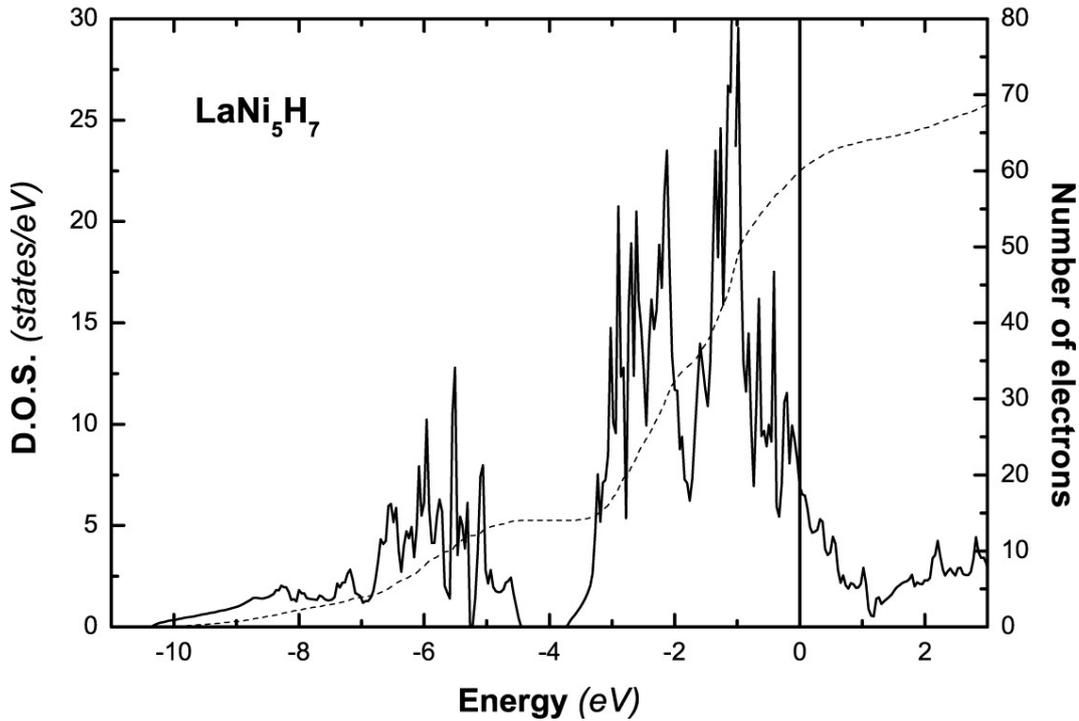


FIG. 2.6: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de $LaNi_5H_7$.

Les 7 bandes associées à l'interaction M-H et H-H sont plus larges et décalées vers les plus basses énergies (-10,3 à -4,5 eV), elles sont séparées par un gap de 0,44 eV de la bande de conduction. Ce gap est plus large que pour $LaNi_5H_5$ (0,24 eV). Ce facteur stabilise davantage ce composé. Grâce à l'apport d'électrons supplémentaires par l'hydrogène, le remplissage de la bande de conduction est mieux assuré, nous obtenons ainsi une chute de la densité au niveau de Fermi : $\mathcal{N}(E_F)=6,9$ états/eV en accord avec les mesures de chaleur spécifique électronique récapitulées dans le tableau 2.2. Les mesures de susceptibilité magnétique confirment aussi cette tendance avec une variation de $4,6 \cdot 10^{-6}$ à $1,3 \cdot 10^{-6}$ emu/g pour $LaNi_5H_6$ [23].

En plus de la diminution de la largeur de bande de conduction, notons que la dilatation progressive de $LaNi_5$ à $LaNi_5H_7$ engendre aussi une diminution de l'interaction La-Ni visible sur la décomposition des densités d'états (figure 2.2 et 2.5).

TAB. 2.2: Densité d'états calculée au niveau de Fermi et valeurs expérimentales de la chaleur spécifique pour LaNi_5 et ses hydrures.

	H/M	$\mathcal{N}(E_F)$	H/M	γ_{exp}	Ref.
	x	états/eV -f.u.	x	mJ (mol $M\text{Ni}_5$) ⁻¹ K ⁻²	
LaNi_5H_x	0	9,3	0	42,6	[21]
	5	8,9	6,4	40,4	-
	7	6,9	0	36,5	[22]
			6,3	30	-

2.2 Substitutions sur le site du lanthane $M\text{Ni}_5$

2.2.1 YNi_5

Les densités d'états totales et partielles présentées respectivement sur les figures 2.7 et 2.8, montrent que la substitution du lanthane par un atome isovalent, l'yttrium, conduit à des résultats très similaires.

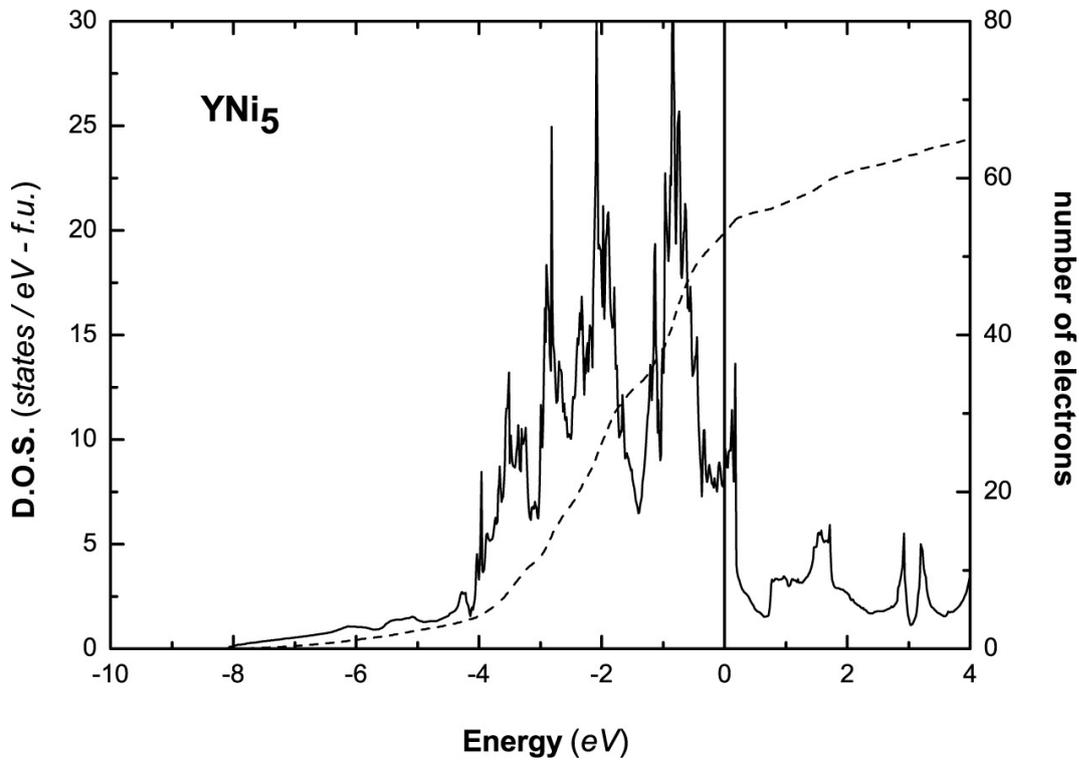


FIG. 2.7: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de YNi_5 .

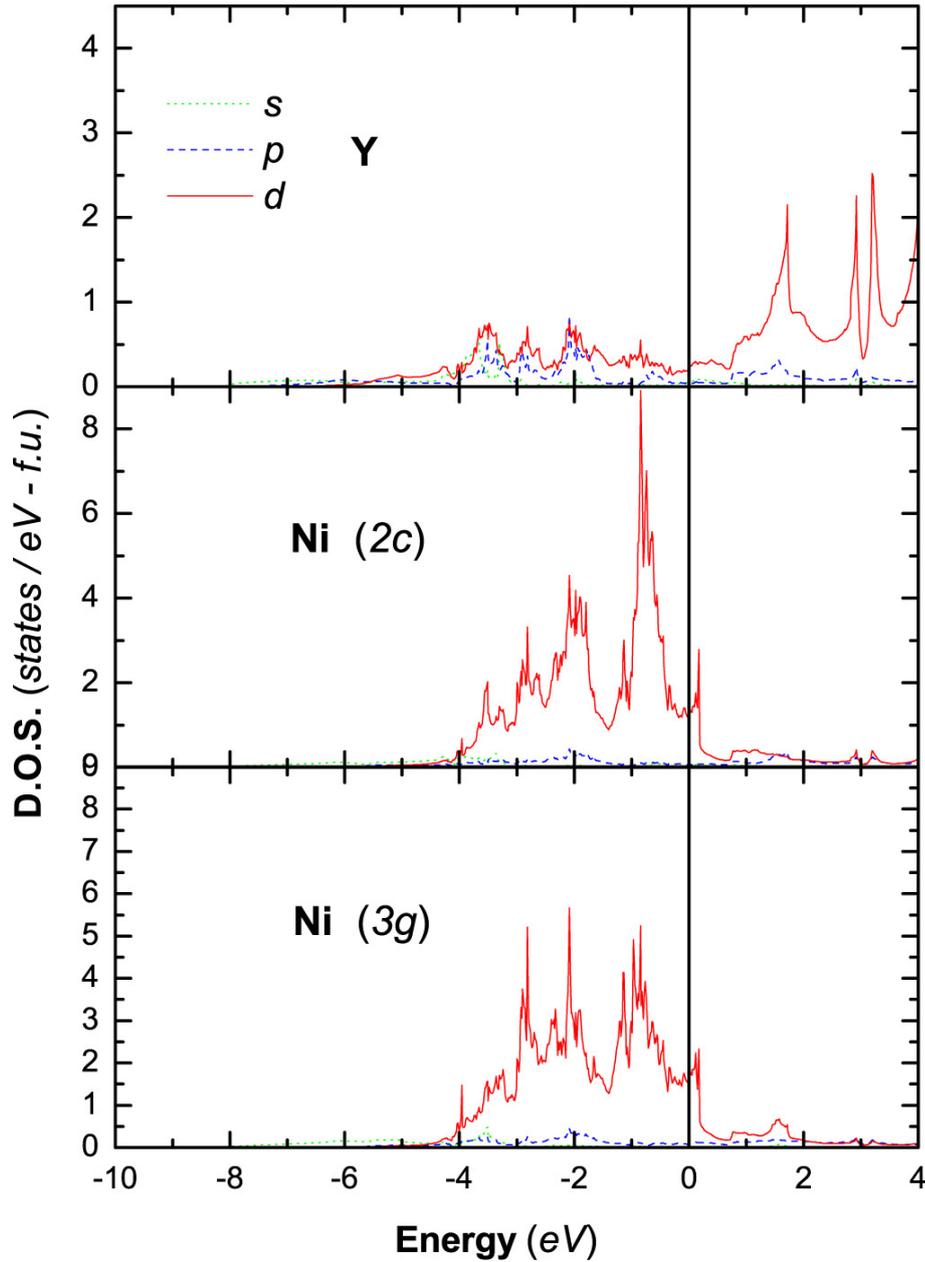


FIG. 2.8: Densités d'états partielles de YNi_5 décomposées par atome et par moment angulaire.

La structure principale des états occupés est dominée par la contribution Ni- $3d$, en interaction avec Y- $4d$. Ces états sont hybridés avec les états s et p de Ni et Y essentiellement pour les états s de -8 à -4 eV, et à plus haute énergie pour les états p . Les études de spectroscopie en photoémission de YNi_5 [26] montrent également que la bande de conduction est similaire à celle de $LaNi_5$ (figure 2.3b). Les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi sont très proches comme indiqué dans le tableau 2.3, en accord avec les mesures de chaleur spécifique électronique [29]. Nous notons toutefois un faible élargissement des bandes occupées dans YNi_5 par rapport à $LaNi_5$ qui s'explique par la contraction de la maille. Comme pour $LaNi_5$, les bandes d du nickel ne sont pas entièrement remplies, il n'y a pas de transfert de charge contrairement aux résultats de Suenobu *et al.* [30] basés sur des calculs de clusters.

On peut voir sur la figure 2.8 que la contribution Y-4*d* devient significative au-delà de 1 eV au dessus du niveau de Fermi. La différence notable dans les états vides par rapport à LaNi₅ est l'absence du pic caractéristique des orbitales 4*f* de La.

La forte différence de pression d'absorption d'hydrogène de YNi₅ par rapport à LaNi₅ ne peut donc pas être attribuée à un facteur électronique. Ce point sera discuté dans le chapitre suivant.

2.2.2 CaNi₅

La DOS totale et les DOSs partielles de CaNi₅ sont représentées respectivement sur les figures 2.9 et 2.10.

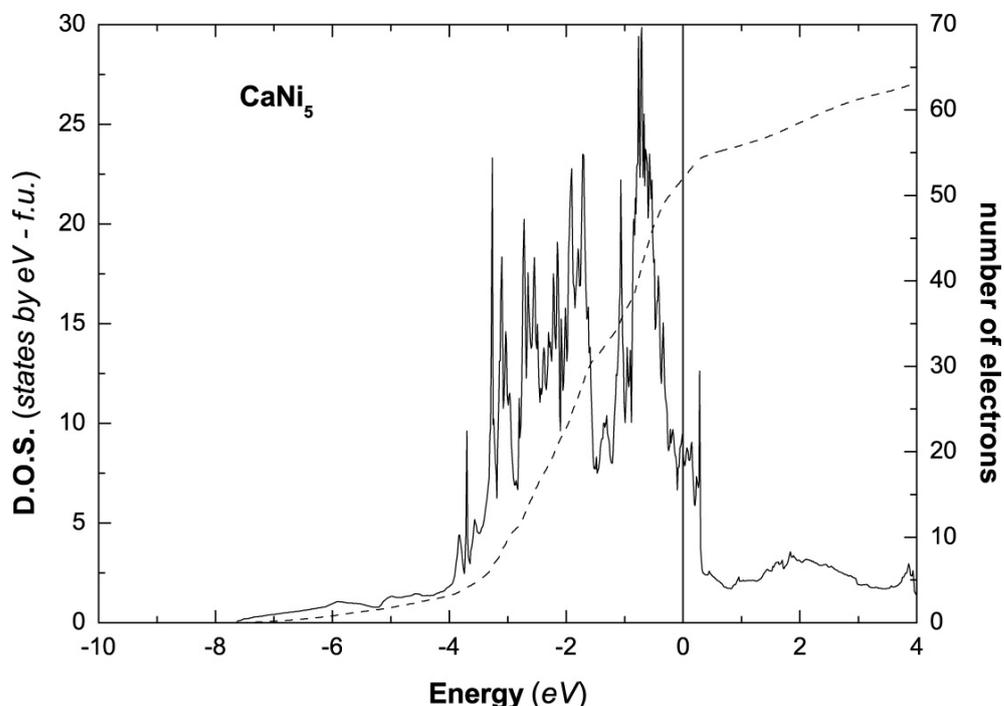


FIG. 2.9: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de CaNi₅.

Comme pour les composés LaNi₅ et YNi₅, les bandes 3*d* du nickel contribuent essentiellement aux états occupés de la bande de conduction, en accord avec les spectres de photoémission de la figure 2.3. La largeur de cette bande de conduction est légèrement plus forte (4,3 eV) que pour LaNi₅ en raison de la diminution de 4% de volume de la maille élémentaire. La contribution du calcium à la bande de conduction se décompose de manière presque égale en moments angulaires *s*, *p* et *d*. On note une plus faible contribution des états *d* de Ca aux états occupés, par rapport à LaNi₅ et YNi₅. Ceci est dû à la structure électronique du calcium qui possède des orbitales atomiques *d* inoccupées plus hautes en énergie que celles de La ou Y.

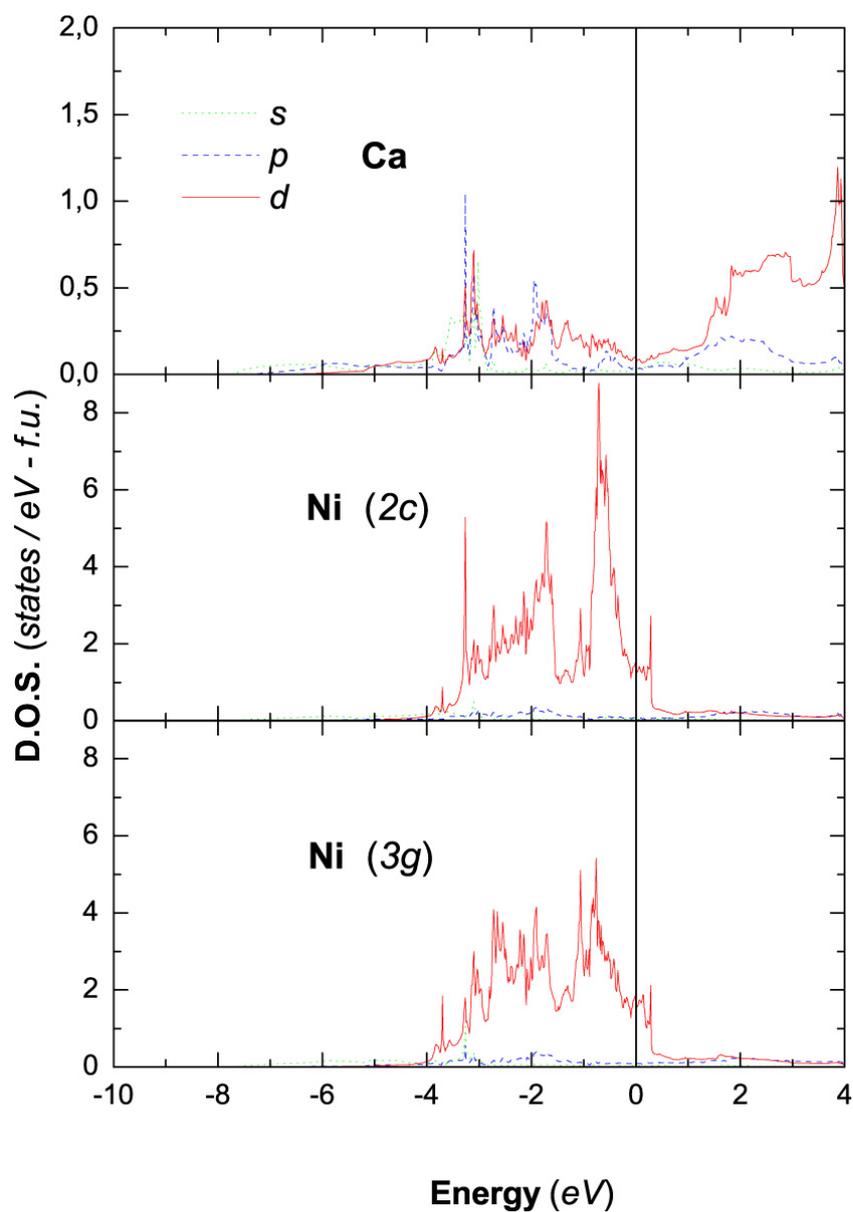


FIG. 2.10: Densités d'états partielles de $CaNi_5$ décomposées par atome et par moment angulaire.

L'occupation des structures d de Ni est plus faible dans $CaNi_5$. Nous obtenons une valeur de la densité d'état à E_F légèrement plus faible que dans les composés précédents ($\mathcal{N}(E_F)=8,6$ états/eV).

Les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi pour ces trois composés MNi_5 ($M=La, Y, Ca$) restent élevées et montrent des variations en accord avec celles des chaleurs spécifiques électroniques mesurées γ_{exp} , rassemblées dans le tableau 2.3.

TAB. 2.3: Densité d'états calculée au niveau de Fermi et valeur expérimentale de la chaleur spécifique, rappel du volume de la maille élémentaire et pression d'absorption à température ambiante pour LaNi_5 , YNi_5 et CaNi_5 .

	$\mathcal{N}(E_F)$ états/eV -f.u.	γ_{exp} mJ (mol $M\text{Ni}_5$) ⁻¹ K ⁻²	V (Å ³)	P_{abs} bar	Ref.
LaNi_5	9,3	36,5	86,80	2,73	[29]
YNi_5	9,6	36,4	82,38	300	[29]
CaNi_5	8,6	35,2	83,34	0,5	[29]

2.3 Substitutions de Ni, $\text{LaNi}_{5-x}M_x$

2.3.1 Substitution par un élément de type $s-p$ du groupe III, $M=\text{Al}$

La substitution de Ni par un élément de type $s-p$ comme l'aluminium sur les sites $3g$ a été effectuée pour les compositions $x=0,5$ et $x=1$. Les densités d'états totales sont indiquées sur la figure 2.11.

Les densités d'états partielles de LaNi_4Al sont représentées sur la figure 2.12. La structure associée aux états s de l'aluminium est nettement visible entre -9 et -6 eV, elle est observée sur le spectre de photoémission de la figure 2.13a. Les états $3p$ de Al sont visibles à plus haute énergie, ils sont hybridés avec les orbitales des autres atomes métalliques et ne forment pas de structure distincte.

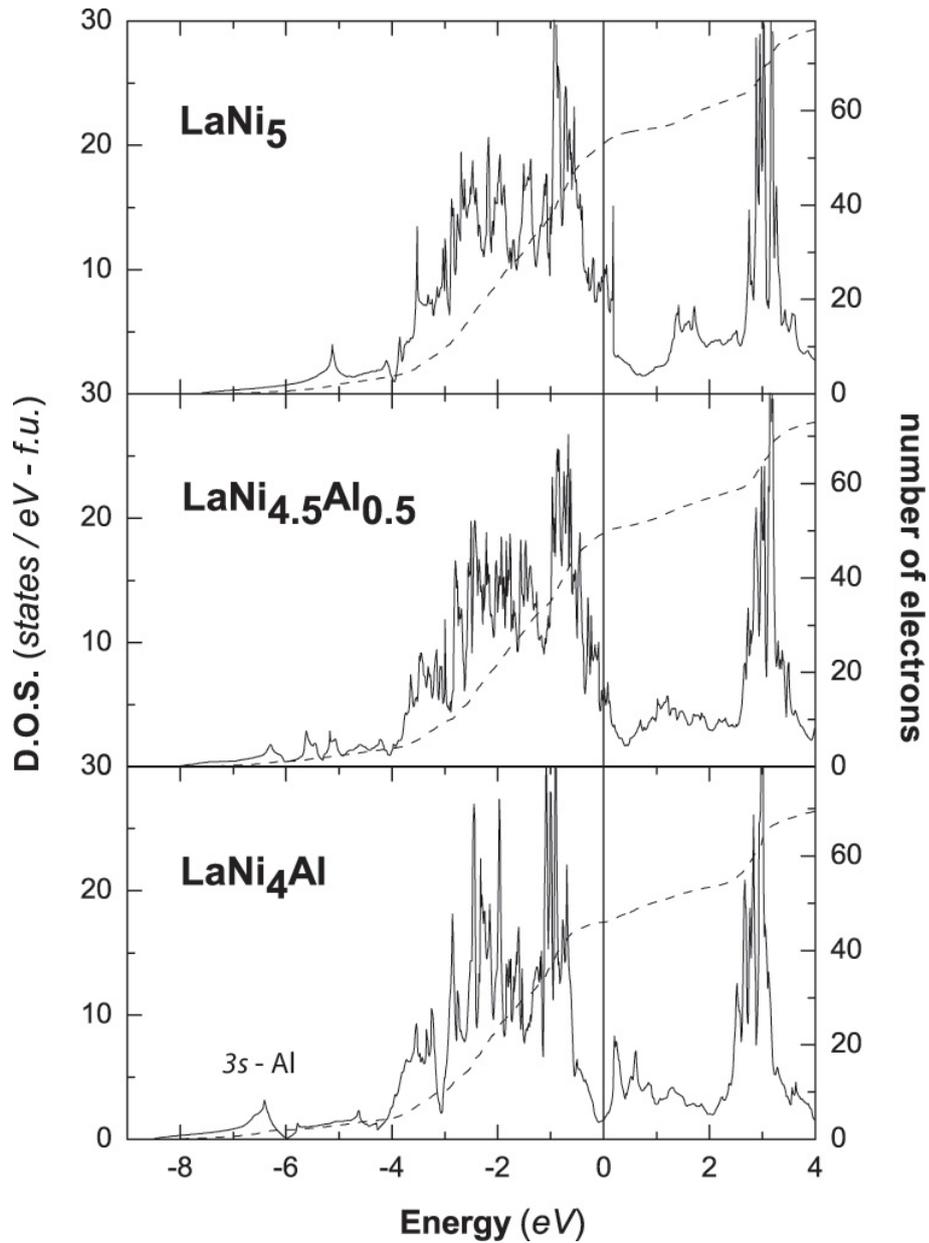


FIG. 2.11: Densités d'états totales (lignes continues) et nombres d'électrons (pointillés) de $LaNi_{5-x}Al_x$, $x = 0; 0,5; 1$.

La substitution de Ni par Al engendre un peuplement progressif de la bande de conduction qui augmente en fonction du taux de substitution x grâce à l'apport des électrons supplémentaires de l'aluminium. Le remplissage de la bande d est alors associé à une chute de la densité d'états au niveau de Fermi.

Dans le cas de $LaNi_4Al$, la partie liante des bandes $3d$ du nickel est intégralement remplie et la contribution de chaque atome à la densité d'états au niveau de Fermi est quasi-égale. Les valeurs des chaleurs spécifiques électroniques γ_{cal} obtenues à partir de $\mathcal{N}(E_F)$ par le simple

modèle du gaz d'électrons libres¹ sont comparées sur la figure 2.14 aux valeurs expérimentales de Takeshita [22] obtenues par micro-calorimétrie à très basse température.

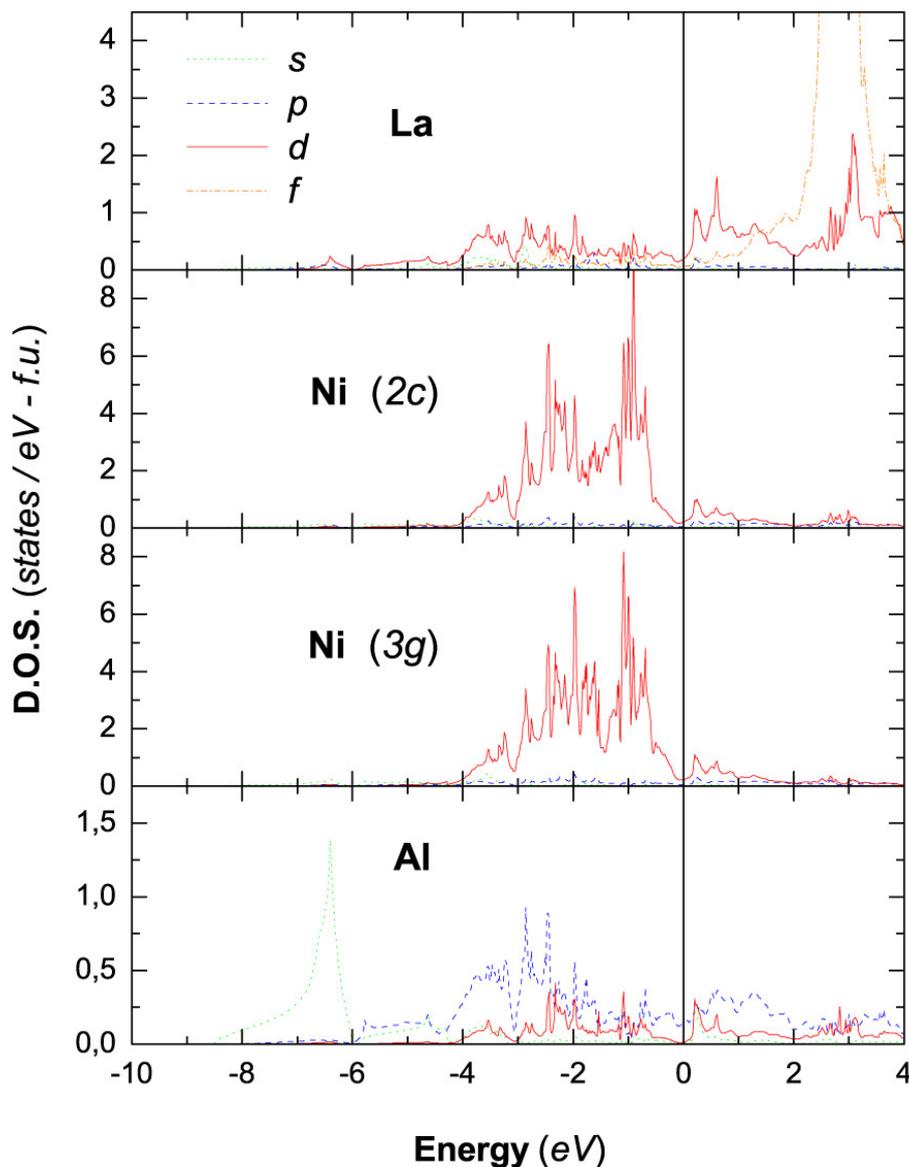


FIG. 2.12: Densités d'états partielles de LaNi_4Al décomposées par atome et par moment angulaire.

La tendance obtenue est en accord avec l'allure expérimentale où γ décroît lorsque le taux de substitution en aluminium x augmente jusqu'à $x = 1$. Nous suggérons aussi une augmentation de ces valeurs pour $x > 1$. En effet, pour LaNi_4Al , le niveau de Fermi se situe dans une vallée entre les états $3d$ de Ni occupés et les bandes $5d$ vides du lanthane. Le peuplement progressif de ces états pour des valeurs $x > 1$ conduira à des valeurs de $\mathcal{N}(E_F)$ plus importantes.

¹Calculé par $\gamma_{cal} = \frac{\pi}{3} k_B^2 \mathcal{N}(E_F)$, dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres sans prendre en compte les termes réhausseurs dus aux couplages électron-phonon et électron-électron.

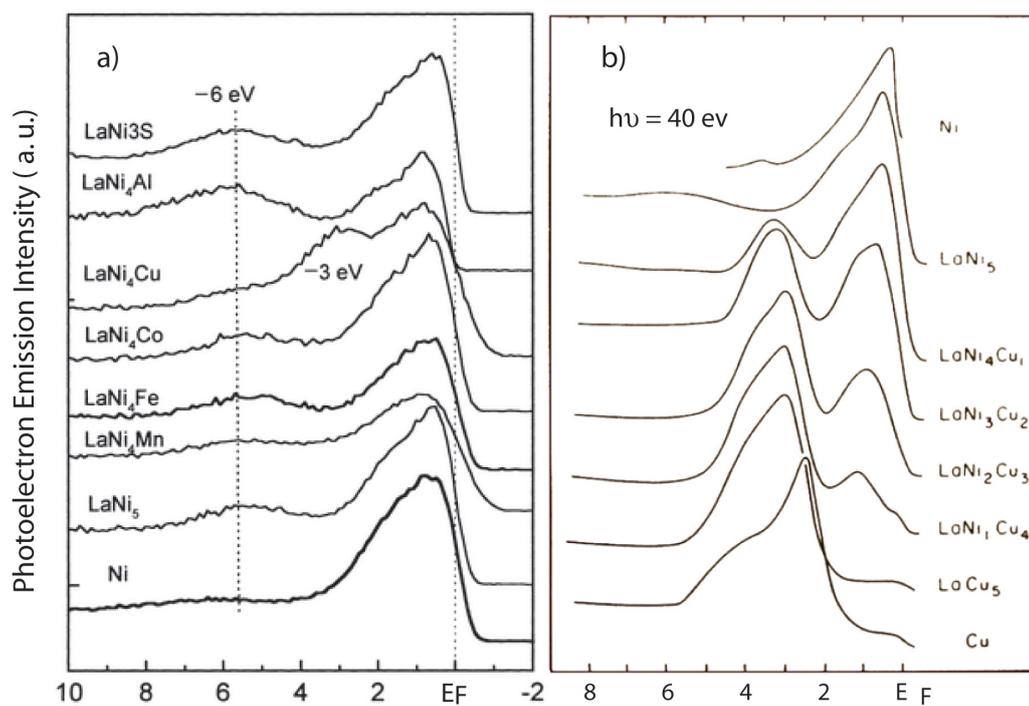


FIG. 2.13: Spectres de photoémission a) de différents $LaNi_{5-x}M_x$, Paul-Boncour et al. [31] et b) du système $LaNi_{5-x}Cu_x$, Wallace [32].

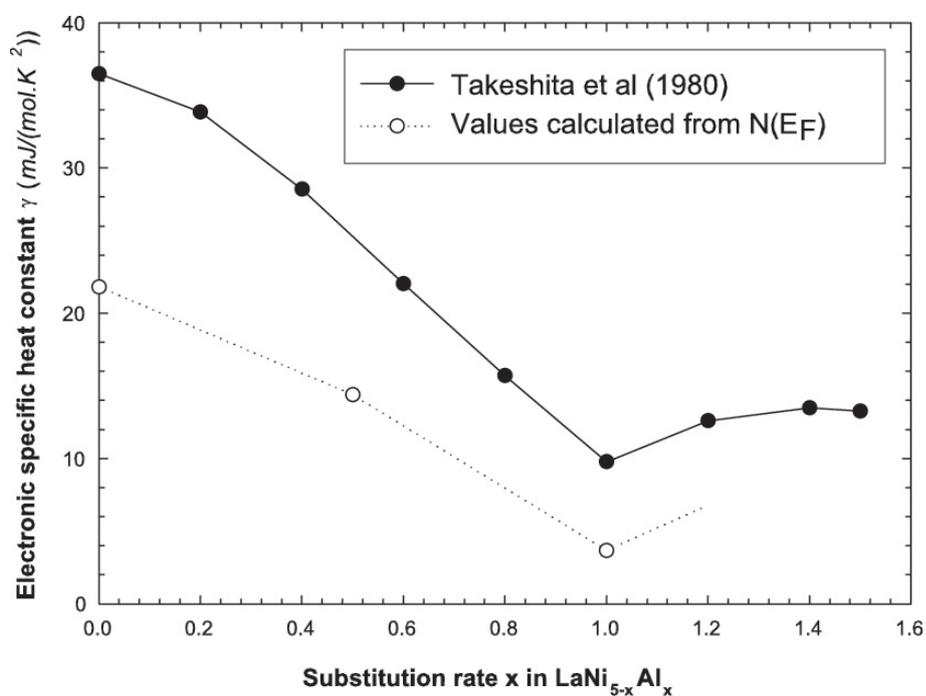


FIG. 2.14: Valeurs des chaleurs spécifiques électroniques \circ : γ_{cal} calculés et \bullet : γ_{exp} expérimentales en fonction du taux de substitution x en aluminium.

2.3.2 Substitution par un élément de transition de type s , $M=\text{Cu}$

Les densités d'états totales de $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ pour $x = 0, 1$ et 5 sont représentées sur la figure 2.15.

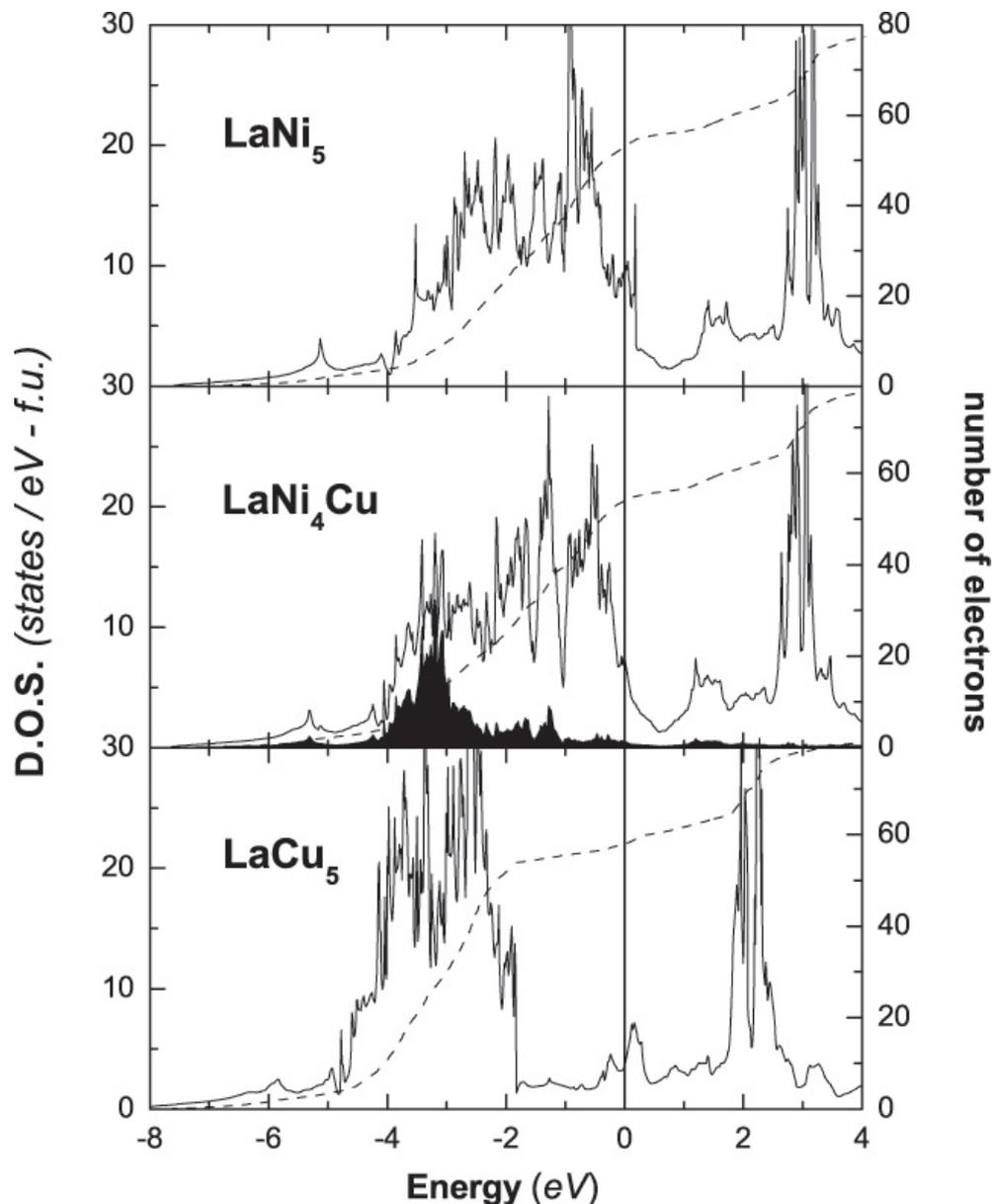


FIG. 2.15: Densités d'états totales (ligne continue) et nombres d'électrons (pointillés) de $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, $x = 0; 1; 5$. Pour LaNi_4Cu , la partie hachurée correspond à la contribution du cuivre.

Dans les composés LaNi_5 substitués par Cu sur le site du nickel, une nouvelle structure associée aux états $3d$ de Cu apparaît à plus basses énergies. Dans le cas de LaCu_5 , cette bande est située environ de -7 à $-1,8$ eV. Elle est majoritairement associée aux états $3d$ du cuivre et la position relative de cette structure se décale vers les plus basses énergies et croît en intensité pour un taux de substitution x croissant. Cet effet est visible en photoémission

sur la figure 2.13b. La largeur de la bande de conduction chute considérablement entre $LaNi_5$ (4,1 eV) et $LaCu_5$ (3 eV) en raison de la localisation plus fortes des états 3d de Cu par rapport à ceux de Ni. De plus, la distance des atomes premiers voisins de Cu-Cu dans $LaCu_5$ est de 2,54 Å comparée à 2,46 Å pour Ni-Ni dans $LaNi_5$. L'interaction liante entre les orbitales 5d de La et les orbitales 3d diminue de Ni à Cu.

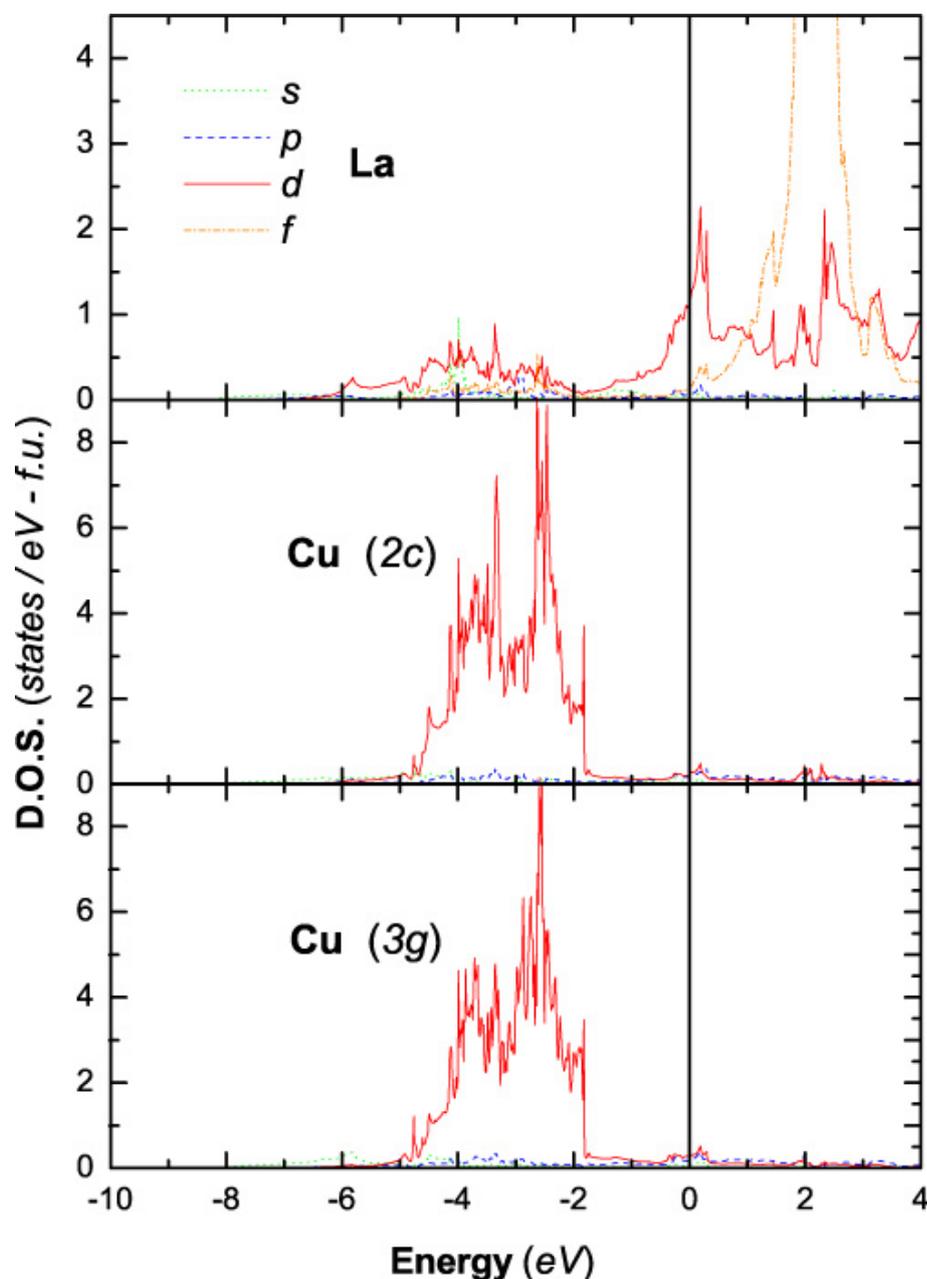


FIG. 2.16: Densités d'états partielles de $LaCu_5$ décomposées par atome et par moment angulaire.

Comme pour la substitution du nickel par l'aluminium, la substitution par un élément de transition situé à droite de Ni tel que Cu va décaler le niveau de Fermi vers les plus hautes

énergies grâce à l'apport des électrons s supplémentaires. Nous voyons, sur la figure 2.15, le remplissage progressif de la bande de conduction quand x augmente.

Alors que pour $x = 1$, le remplissage des pics $3d$ de Ni est encore incomplet, pour $x = 5$, E_F est situé à environ 1,8 eV au-dessus de ces bandes remplies. Le remplissage progressif a aussi été confirmé par les spectres de photoémission par Wallace *et al.* [32]. Les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi décroissent de LaNi_5 (9,3 eV) à LaNi_4Cu (7,4 eV) et à LaCu_5 (3,6 eV).

Les valeurs des chaleurs spécifiques électroniques calculées γ_{cal} sont représentées en fonction des valeurs expérimentales γ_{exp} pour tous les différents matériaux étudiés sur la figure 2.17.

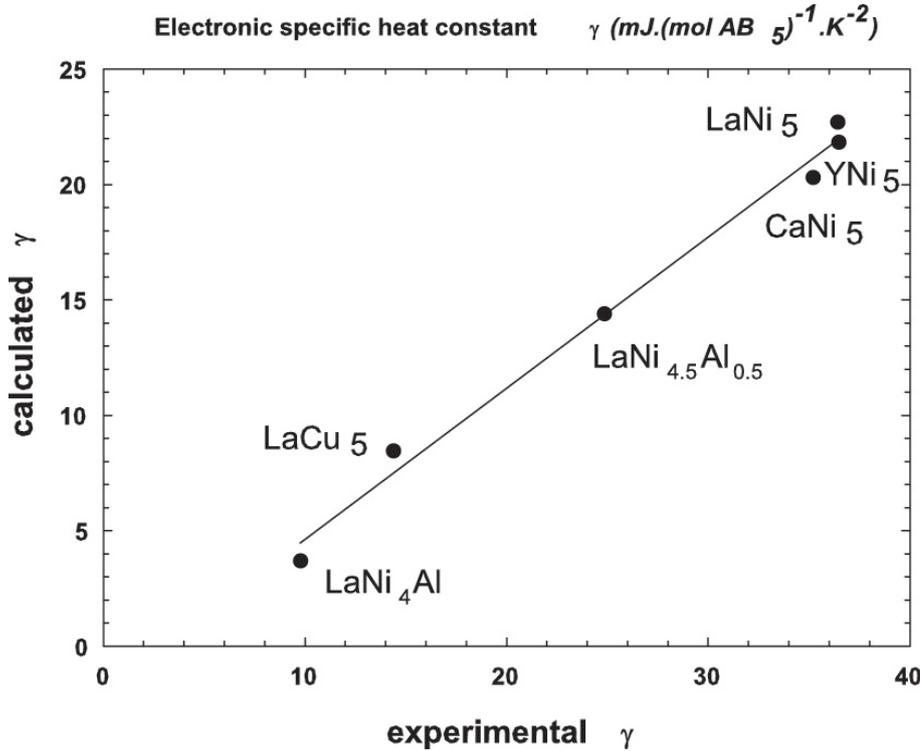


FIG. 2.17: Chaleurs électroniques spécifiques calculées en fonction des valeurs expérimentales.

Il s'avère que les densités d'états calculées au niveau de Fermi sont en accord avec la tendance expérimentale de variation des chaleurs spécifiques électroniques.

Le calcul de la substitution de Ni par Cu en position $2c$ a aussi été réalisé pour LaNi_4Cu . Dans ce cas, l'énergie totale du système possède une valeur comparable à celle obtenue par la substitution sur le site $3g$, nous trouvons $\Delta E_{3g-2c}^{TOT} = E^{TOT}(3g) - E^{TOT}(2c) = +1,8 \text{ mRy}$. Ce résultat explique les valeurs très proches des taux d'occupation du cuivre en position $2c$ ou $3g$. Par contre, pour des substitutions par d'autres éléments de la période $3d$, la position $3g$ est plus stable, nous obtenons $\Delta E_{3g-2c}^{TOT} = -10,1 \text{ mRy}$ pour LaNi_4Fe et une valeur plus négative pour LaNi_4Mn .

2.3.3 Substitution par un élément de la période 3d, $M=Mn, Fe, Co$

Les effets de la substitution dans le composé $LaNi_{5-x}M_x$ par un élément de transition situé à gauche de l'élément Ni dans la classification périodique ($M=Mn, Fe, Co$) pour un taux de substitution $x = 1$ sont visibles sur la figure 2.18.

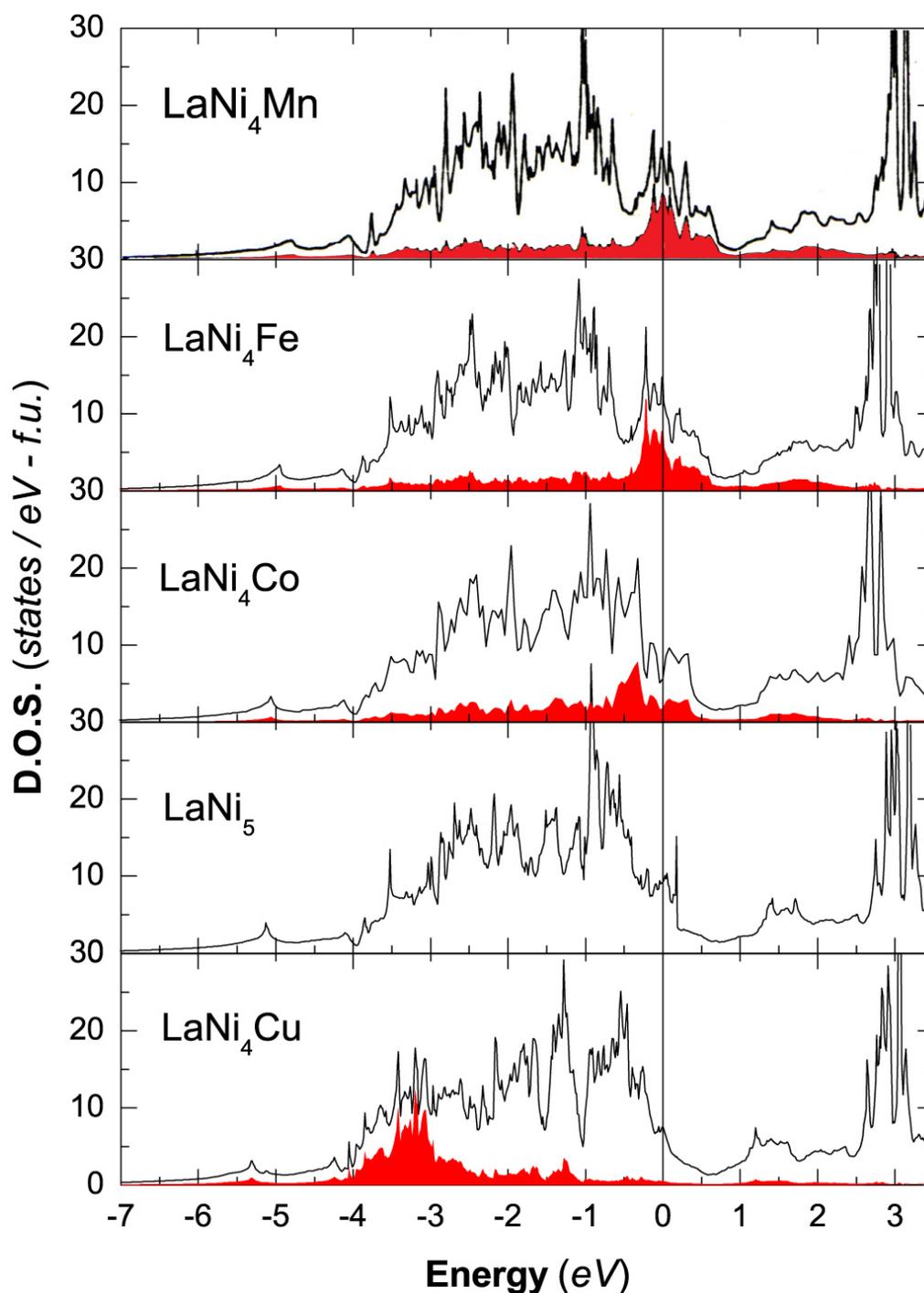


FIG. 2.18: Densités d'états totales de $LaNi_4M$ où $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ (ligne continue); densités d'états partielles des atomes de substitution hachurées.

Ce type de substitution par un élément à bandes $3d$ incomplètes ne s'accompagne pas d'un simple dépeuplement de la bande de conduction du nickel comme le suggérerait un modèle de bandes rigides. Une nouvelle structure apparaît au voisinage du niveau de Fermi. Elle est constituée de façon majoritaire par les orbitales $3d$ de l'élément de substitution, cette nouvelle structure se situe au-dessus des bandes $3d$ du nickel.

Plus distincte sur le cas où $M=\text{Mn}$, cette structure se rapproche des états du nickel pour $M=\text{Fe}$ et tend à se confondre pour $M=\text{Co}$. La position et la nature de la nouvelle structure ont été confirmées par analyse en photoémission [31] de la figure 2.13a. Le niveau de Fermi est situé dans cette structure étroite des éléments de substitution. Associé à la forte valeur de $\mathcal{N}(E_F)$, cet effet indique une tendance à l'ordre magnétique observé pour des taux de substitution plus élevés.

Contrairement à la substitution par un élément à bandes d incomplètes ($M= \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) à droite de Ni, le cas du composé LaNi_4Cu préalablement étudié montre que les états d apportés par l'élément de substitution ne vont pas se placer à plus haute énergie par rapport aux états $3d$ de Ni mais apparaissent en dessous de la structure Ni- $3d$.

Comme rappelé dans la première partie (tableau 3.9, page 41), les enthalpies de formation expérimentales des CIMs montrent que les composés substitués ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) sont moins stables que LaNi_5 . L'origine de cette décohésion s'explique en partie par les effets élastiques car la dilatation, ici provenant de la substitution par des atomes plus « gros », conduit à une augmentation de l'énergie totale du système. Toutefois, il a été clairement identifié que les effets électroniques sont responsables à plus de 50% de l'augmentation de l'enthalpie de formation des CIMs substitués [33].

2.3.4 Étude de l'hydrure $\text{LaNi}_4\text{CoH}_4$

Comme exemple d'hydrure de composé substitué par un élément de transition, prenons celui de $\text{LaNi}_4\text{CoH}_4$ dont nous représentons la densité d'états totale sur la figure 2.19.

Pour cet hydrure, quatre bandes associées aux interactions M-H et H-H sont observées entre -10,5 et -4,5 eV et contribuent à la stabilité du composé. Le niveau de Fermi de l'hydrure est situé dans une vallée de la DOS qui sépare les états liants $3d$ des métaux de transition avec les états La- $5d$, de leur contrepartie antiliante. Ainsi la valeur $\mathcal{N}(E_F)$ décroît fortement de l'intermétallique à l'hydrure.

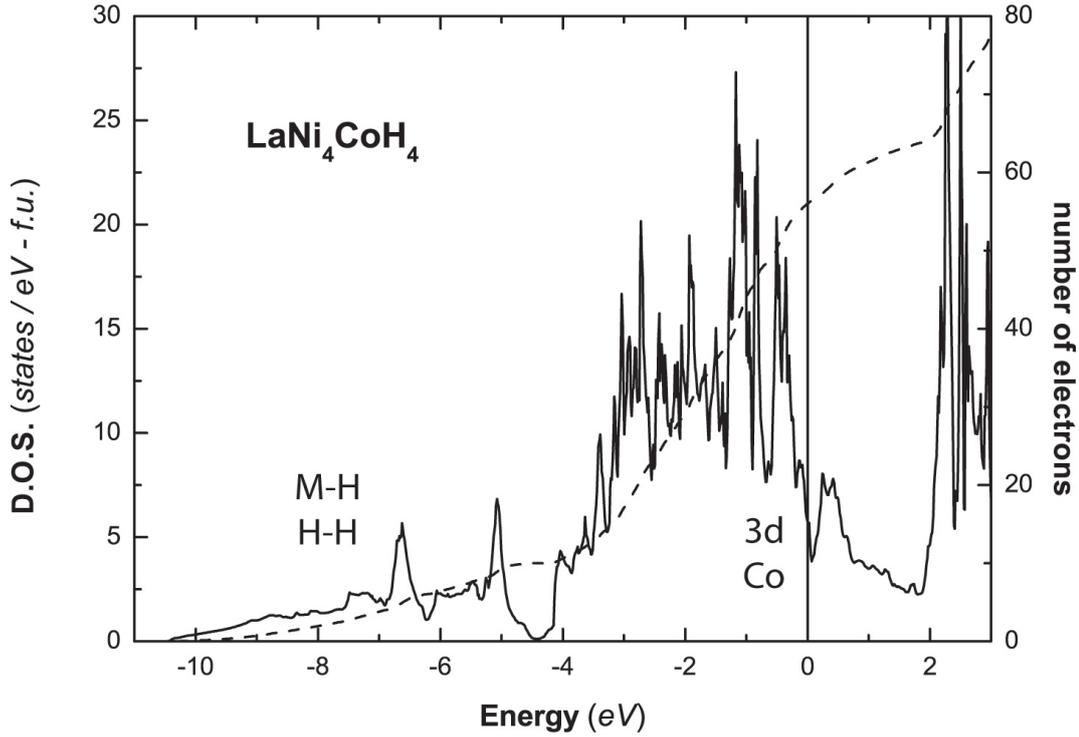


FIG. 2.19: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de $LaNi_4CoH_4$.

Le niveau de Fermi de l'hydruure est plus élevé que dans $LaNi_4Co$ puisqu'il correspond à un remplissage du pic principal de $Co-3d$ grâce à l'apport des électrons de l'hydrogène. Les isothermes de ce composé présentent deux plateaux, l'extrémité du premier plateau correspond à une capacité maximum d'hydrogène de $\frac{H}{M} = 4$ qui est associée au remplissage du pic de $Co-3d$ et à la position de E_F dans un minimum de densité d'états. Pour de plus fortes concentrations en hydrogène, $x > 4$, le décalage de E_F vers les plus hautes énergies est défavorable à la stabilité du composé et correspond à l'augmentation de la valeur de pression du deuxième plateau dans les isothermes d'absorption [34].

2.4 Substitution de Ni par un élément du groupe IVA, $M=Si, Ge, Sn$

Une analyse de la substitution de Ni par un élément $s-p$ est présentée ici par l'étude du système $LaNi_{5-x}M_xH_y$ où M est un atome de la colonne IVA (Si, Ge, Sn) avec un taux de substitution $x = 0,25; 0,5$ et pour $y = 0; 5$ [35].

Intéressons-nous dans un premier temps au composé substitué à l'étain.

2.4.1 $LaNi_{5-x}Sn_x$, $x = 0,25; 0,5$

La densité d'états totale est représentée sur la figure 2.20.

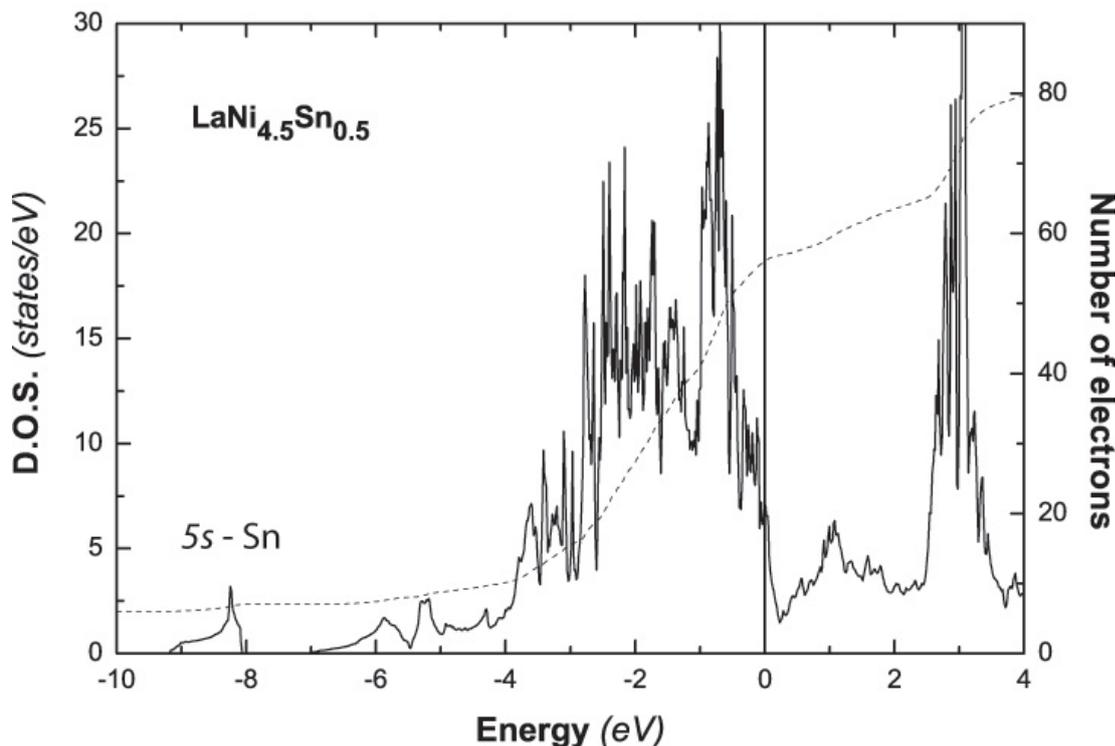


FIG. 2.20: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}$.

Par rapport au composé parent, une nouvelle structure apparaît dans la densité d'états de $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}$ localisée vers -9 eV sous le niveau de Fermi. Une analyse de la décomposition par atome et par moments angulaires à partir de la figure 2.21 permet d'identifier cette nouvelle structure aux états 5s de l'atome d'étain, elle est distincte contrairement au cas de la substitution par l'aluminium.

À plus haute énergie, on observe l'interaction des orbitales 5p de Sn avec les états s et p de La et Ni du bas de la bande de conduction puis avec ses orbitales d. L'interaction des états s – p de l'étain s'effectue préférentiellement avec les premiers voisins Ni (3g du même plan), mais également avec les autres atomes métalliques : ce facteur contrarie la diffusion des atomes métalliques. Ce phénomène a été invoqué pour expliquer la meilleure tenue en cyclage des composés substitués à l'étain par rapport à LaNi_5 [36].

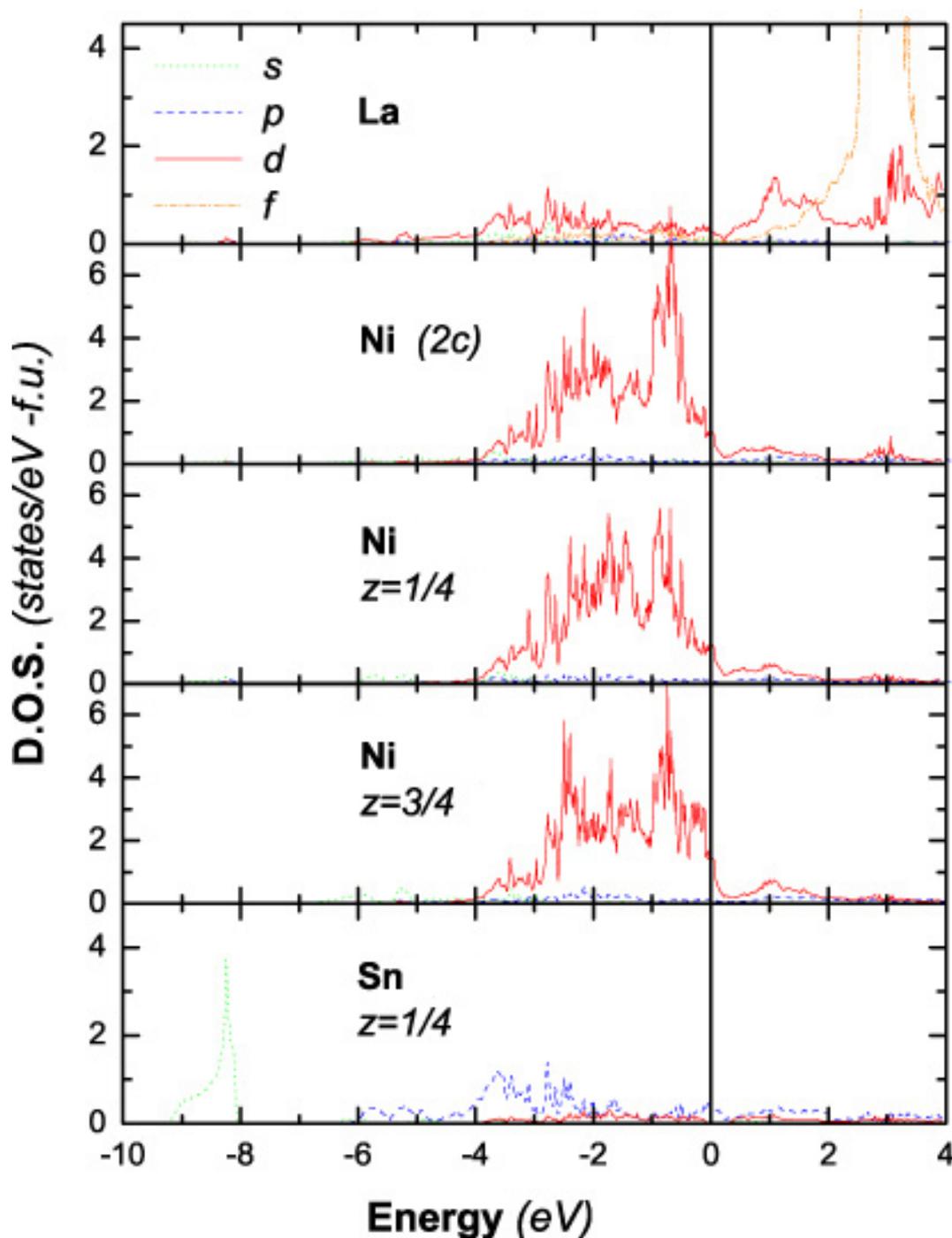


FIG. 2.21: Densités d'états partielles de $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}$ décomposées par atome et par moment angulaire en considérant une maille double selon l'axe \vec{c} .

Nous avons également étudié l'évolution du composé intermétallique en fonction du taux de substitution de Ni par Sn. La densité d'états de $LaNi_{4.75}Sn_{0.25}$ a été calculée en prenant une maille quadruple (figure 2.22).

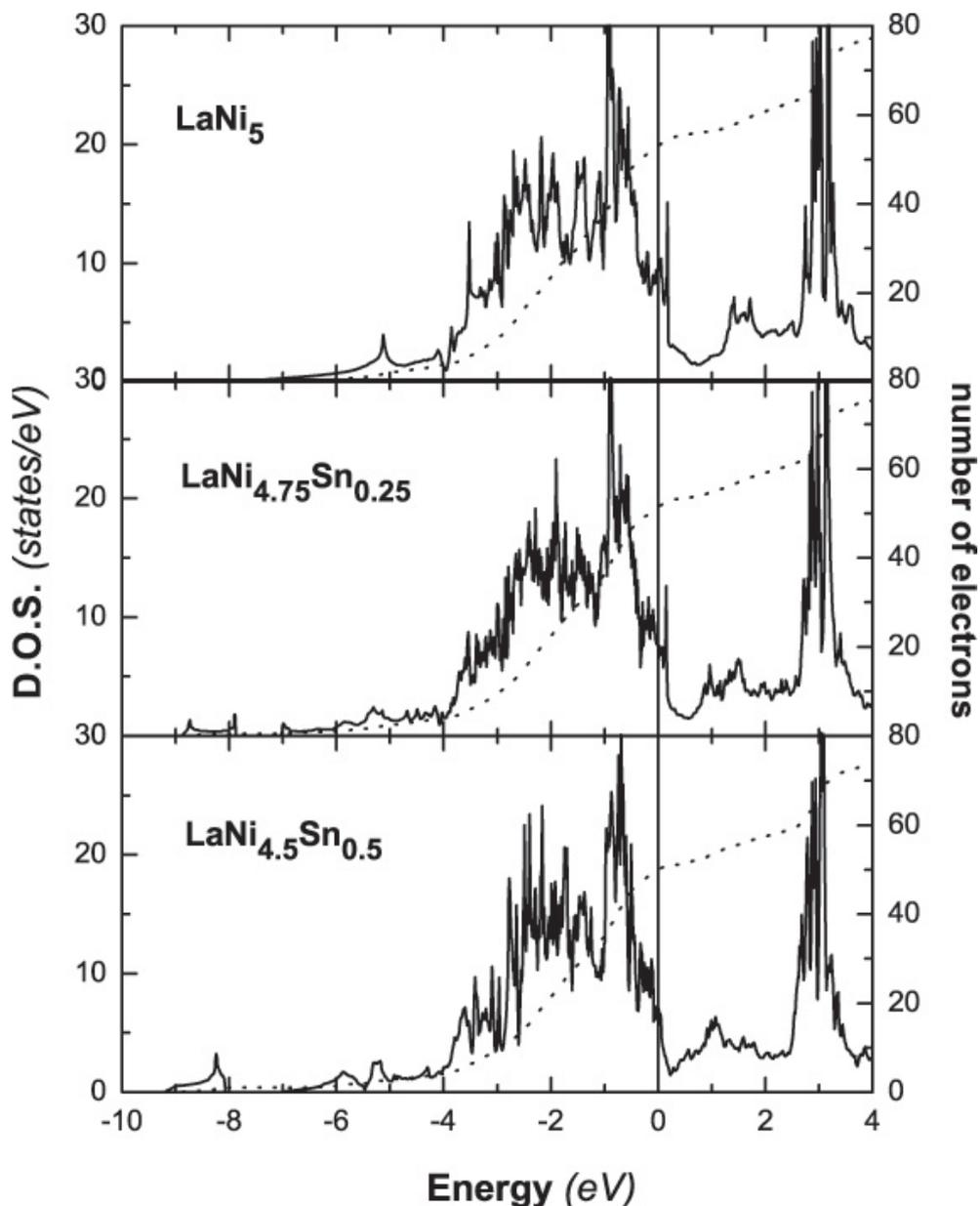


FIG. 2.22: Densités d'états totales et nombres d'électrons (pointillés) de $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$, avec $x = 0; 0,25; 0,5$.

Les structures associées à l'interaction de Sn avec les atomes métalliques sont également observées mais avec une plus faible amplitude que pour $x=0,5$.

Un meilleur remplissage de la bande de conduction, toujours dominée par les états $3d$ de Ni, est observé comme pour les composés substitués par des atomes de type $s - p$ et discutés dans le paragraphe précédent. Ce remplissage augmente avec le taux de substitution x en étain, ce qui a pour conséquence de faire chuter la densité d'états au niveau de Fermi $\mathcal{N}(E_F)$ de LaNi_5 de 9,3 à 7,6 états par eV pour $x=0,25$ et à 6,90 états par eV pour $x=0,5$.

Tout comme pour la substitution par l'aluminium, le peuplement progressif de la bande de conduction est associé à la diminution de la capacité maximum d'absorption d'hydrogène, observée expérimentalement en fonction du taux de substitution x croissant.

2.4.2 $LaNi_{4,5}Si_{0,5}$ et $LaNi_{4,5}Ge_{0,5}$

La substitution par les éléments iso-électroniques Si et Ge est qualitativement semblable à celle discutée pour l'étain pour la même valeur de x , $x=0,5$, comme en témoignent les DOSs de la figure 2.23.

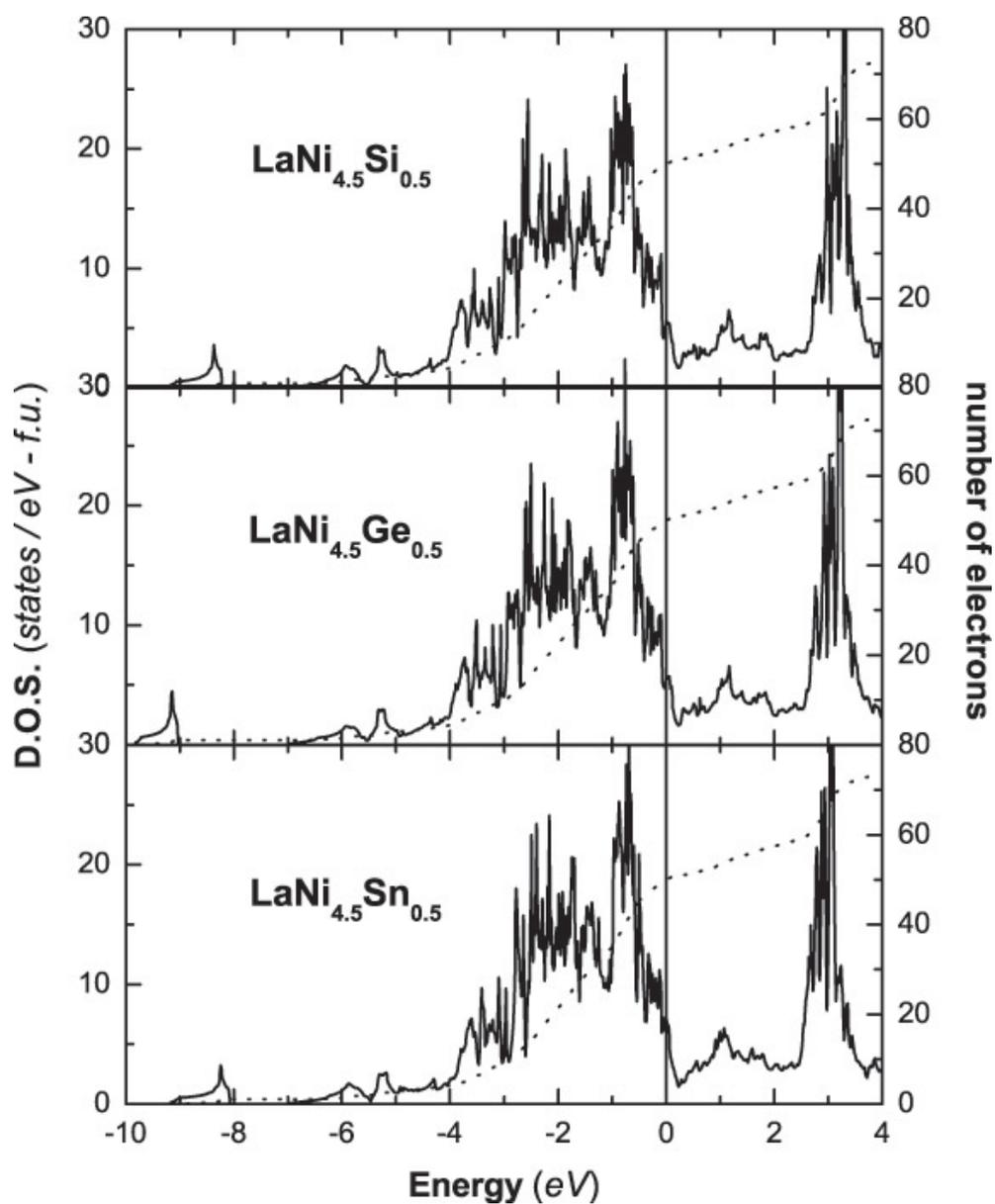


FIG. 2.23: Densités d'états totales et nombres d'électrons (pointillés) de $LaNi_{4,5}M_{0,5}$, avec $M = Si, Ge, Sn$.

Nous observons de légères différences associées à la position et à l'extension spatiale des orbitales externe $ns - np$ de l'élément de substitution.

Par ailleurs, l'augmentation du volume de la maille des composés substitués par Ge et Sn conduit à un rétrécissement des bandes $3d$ du nickel. Le remplissage des bandes $3d$ de Ni est similaire pour ces trois composés substitués par des atomes isovalents, pour une même valeur de x . Les propriétés au niveau de Fermi restent essentiellement inchangées, elles sont donc plus sensibles au taux de substitution qu'à la nature des éléments isovalents.

2.4.3 $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$

Les DOSs des hydrures $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$ sont tracées sur figure 2.24.

Pour le composé substitué à l'étain, la DOS est caractérisée à basse énergie par une large structure distincte s'étendant de -10,7 à -4,7 eV. Entre -10,7 et -8 eV, cette structure correspond essentiellement aux états $5s$ de Sn en interaction avec les états s de l'hydrogène et avec les états s des autres métaux. De -8 à -4,7 eV, nous observons 5 bandes associées à la liaison métal-hydrogène.

La contribution individuelle de chaque atome à ces liaisons est fournie par la décomposition partielle de la DOS de la figure 2.25 pour $M = \text{Sn}$. La contribution totale des liaisons M-H est dominée par l'interaction Ni-H bien que la participation des orbitales La- $5d$ soit significative puisque leur contribution par atome est plus importante que la contribution individuelle d'un atome de nickel.

Comme pour l'hydrure LaNi_5H_5 , la structure associée à l'interaction M-H est séparée de la bande de conduction par un gap. La valeur de ce gap augmente de 0,24 eV pour LaNi_5H_5 à 0,65 eV pour $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$. Cette propriété est associée à une meilleure stabilité de l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$.

Au dessus du gap, la structure de la densité d'états localisée autour de -4 eV est associée aux états $5p$ -Sn en interaction principalement avec les orbitales $3d$ du premier et second voisin Ni.

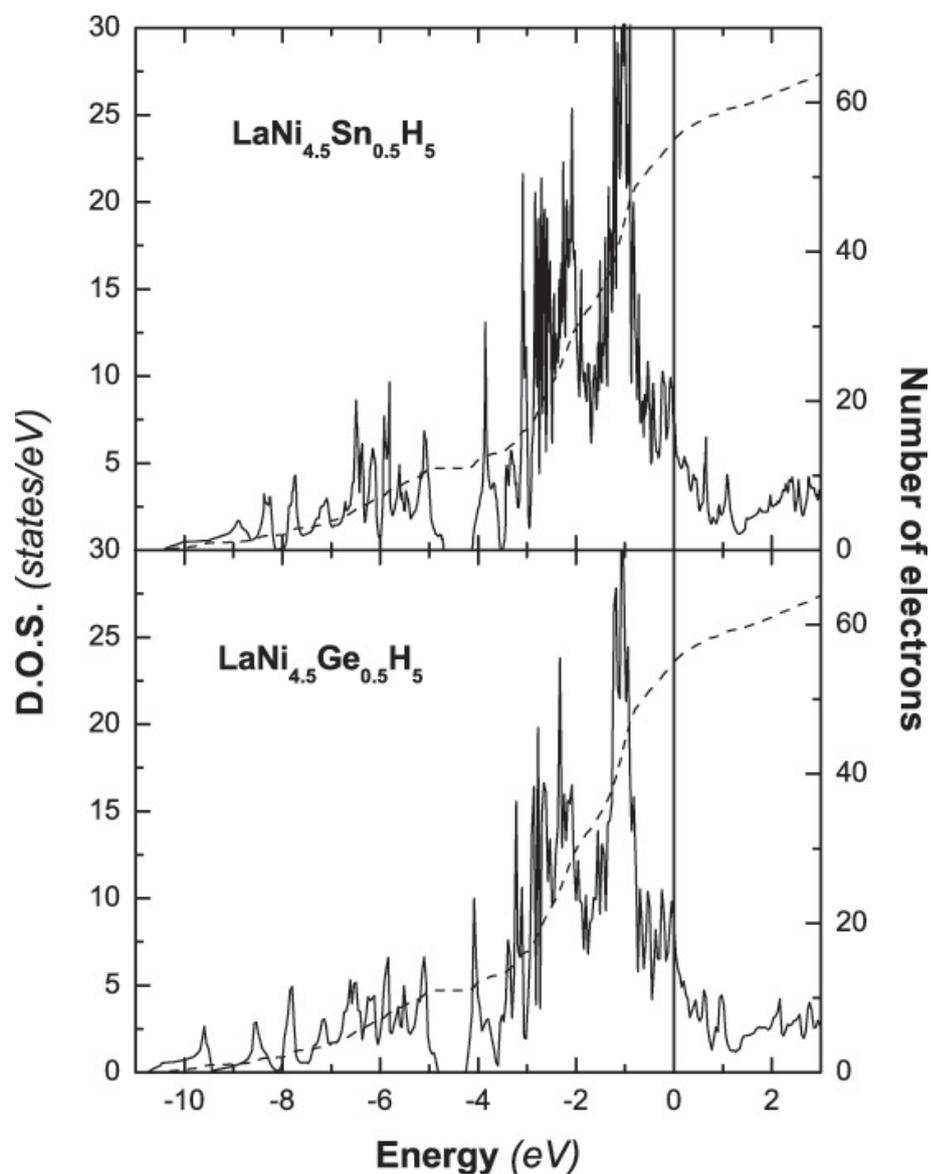


FIG. 2.24: Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}H_5$ et de $LaNi_{4.5}Ge_{0.5}H_5$.

À plus haute énergie, l'essentiel de la bande conduction est dominée par les états $3d$ de Ni. En raison de la dilatation de la maille de l'hydrure, les interactions Ni- d et La- d sont affaiblies, les bandes sont plus étroites. Dans l'hydrure, la contribution des états Ni- d au niveau de Fermi reste plus importante que celle des états La- d .

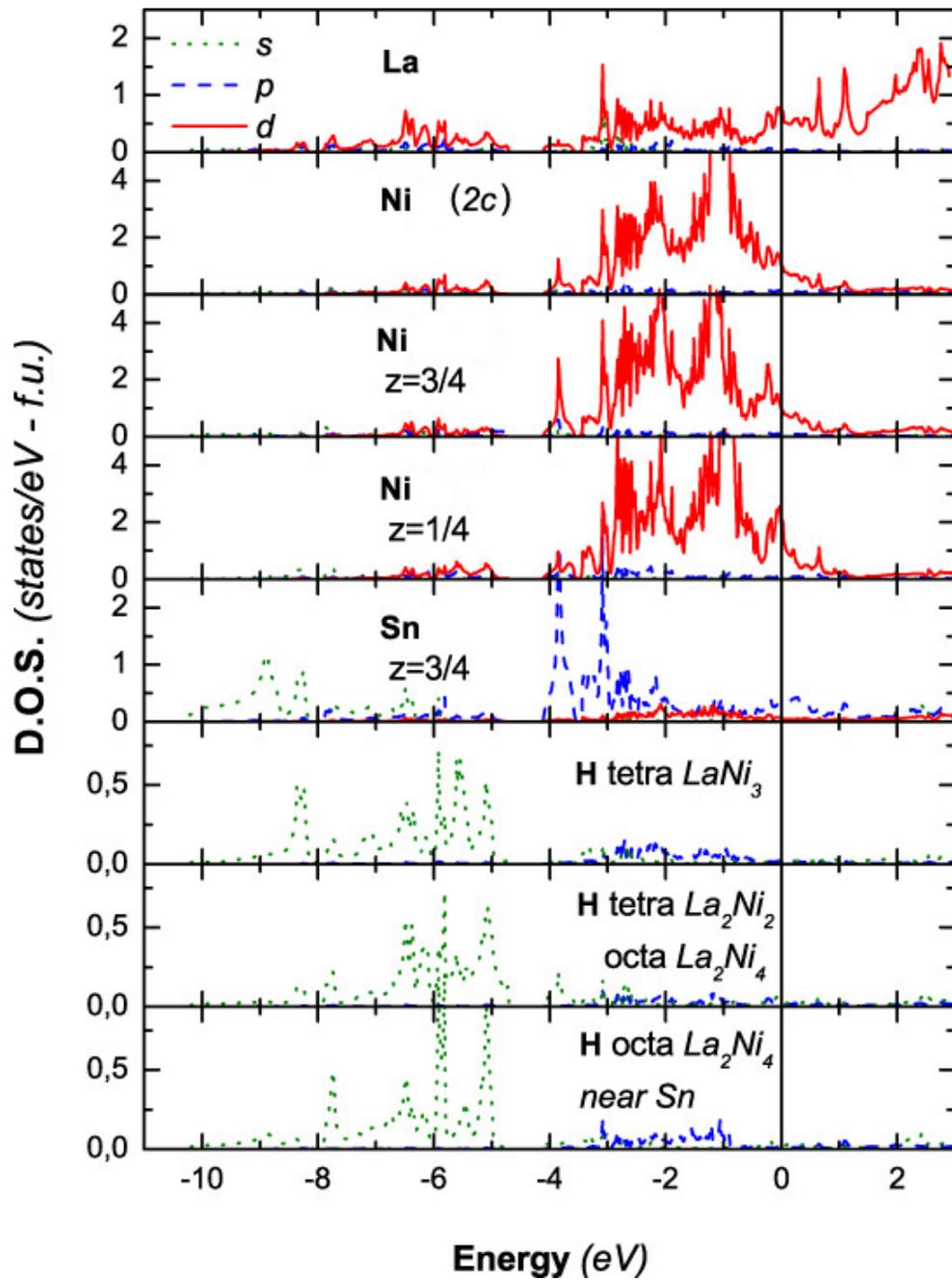


FIG. 2.25: Densités d'états partielles de $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$ décomposées par atome et par moment angulaire en considérant une maille double selon l'axe \vec{c} .

Nous avons obtenu des résultats comparables pour $\text{LaNi}_{4.5}\text{Ge}_{0.5}\text{H}_5$ [37], les densités d'états partielles sont présentées sur la figure 2.26.

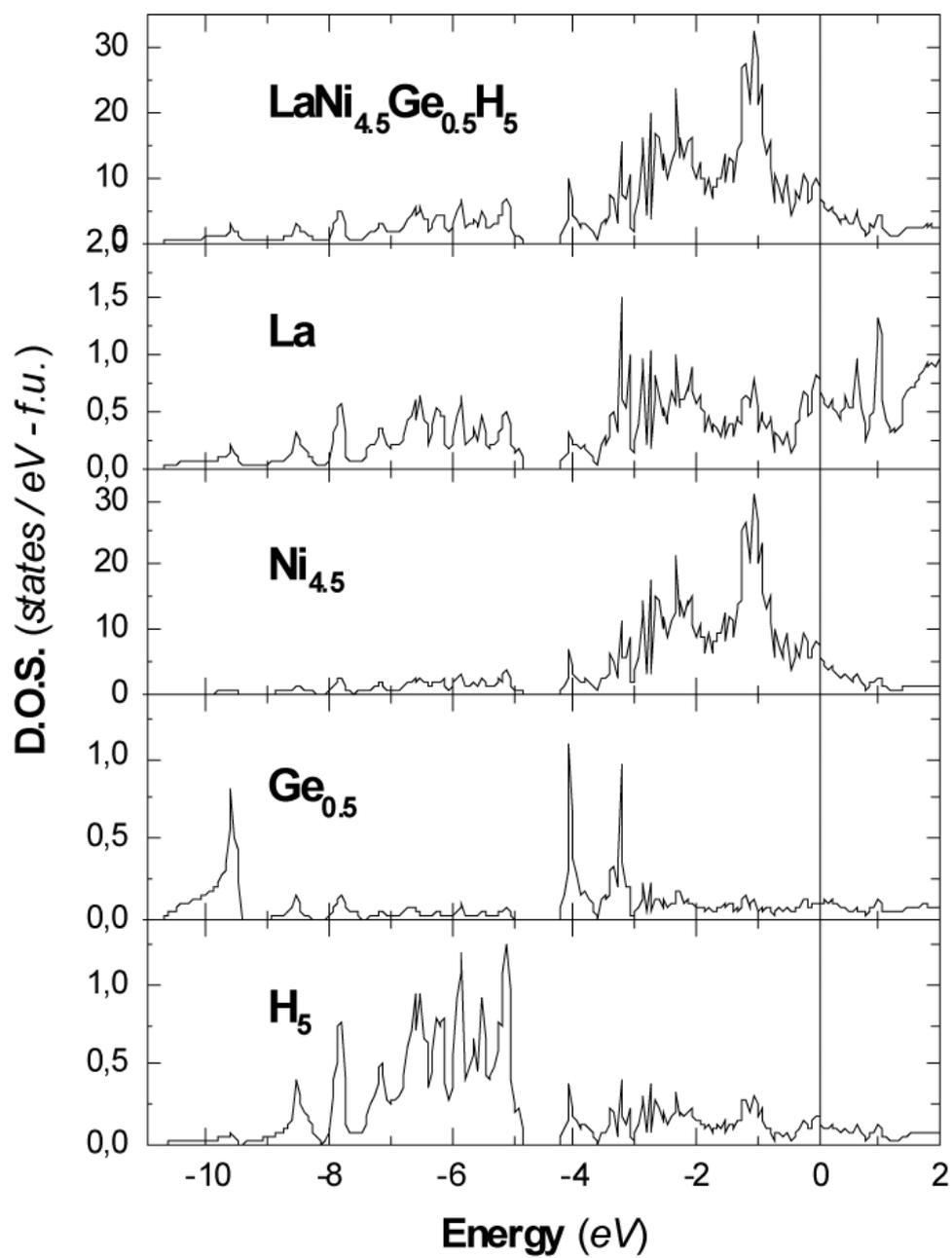
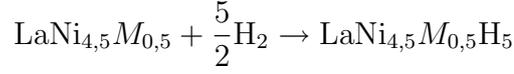


FIG. 2.26: Densités d'états totale et partielles de $LaNi_{4.5}Ge_{0.5}H_5$ décomposées par atome.

Les enthalpies de formation des hydrures substitués à l'étain et au germanium ont été calculées selon la réaction :



L'enthalpie de formation de l'hydrure par mole H est alors donnée par :

$$\Delta H_f^{\text{calculé}} = \frac{1}{5} [E(\text{LaNi}_{4,5}\text{M}_{0,5}\text{H}_5) - E(\text{LaNi}_{4,5}\text{M}_{0,5})] - \frac{1}{2}E(\text{H}_2)$$

Nous avons utilisé la valeur expérimentale de l'énergie de la molécule de dihydrogène. L'énergie de point zéro n'a été prise en compte ni dans la molécule ni dans le solide.

Les valeurs calculées pour les composés substitués sont comparées à celle du composé parent LaNi_5H_5 dans le tableau 2.4 et sont en accord avec la tendance expérimentale du tableau 3.10 de la page 42.

TAB. 2.4: Différences d'énergies et enthalpies de formation de LaNi_5H_5 , $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$.

$\Delta H_f^{\text{calculé}}$	(mRy)	(kJ.mol H ⁻¹)
LaNi_5H_5	-16,65	-21,8
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$	-25,02	-32,7
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$	-24,60	-32,2

La plus grande stabilité des hydrures substitués par un élément du groupe IV est expliquée essentiellement par trois facteurs :

1. l'augmentation de la contribution de la structure $M\text{-H}$ à basse énergie ;
2. le décalage de E_F vers les plus hautes énergies est plus faible que dans LaNi_5H_5 ;
3. la plus faible dilatation volumique des CIMs substitués et, comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant, la plus grande compressibilité de ces derniers par rapport à LaNi_5 .

Chapitre 3

Étude de la rigidité des composés intermétalliques

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le rôle des éléments de substitution sur les propriétés électroniques de différents composés et de leurs hydrures. Mais la seule analyse de la structure de bandes ne suffit pas à interpréter les propriétés d'absorption d'hydrogène. Par exemple, prenons le cas des deux composés isovalents LaNi_5 et YNi_5 . Ils possèdent les mêmes propriétés au niveau de Fermi mais ils ont des pressions d'absorption d'hydrogène bien différentes. Les propriétés élastiques de la matrice hôte jouent également un rôle important. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la rigidité de différents composés de Haucke substitués [38].

3.1 Intérêt de l'étude, études expérimentales

Il a été montré qu'il existe une corrélation empirique entre la pression de plateau des isothermes et la variation du volume de la maille de la matrice hôte [39, 40]. La tendance pour certaines familles de composés indique qu'une diminution de la pression de plateau des isothermes d'absorption d'hydrogène correspond à une augmentation du volume de la maille du CIM (figure 3.1). Ce comportement suit une loi linéaire par exemple dans le cas de la substitution de Ni par Sn [41, 42]. Ces résultats empiriques ont été très utiles pour guider le choix des éléments de substitution et obtenir des matériaux aux propriétés thermodynamiques souhaitées. Il reste néanmoins des anomalies non expliquées comme par exemple la très forte augmentation de la pression d'absorption par la substitution du nickel par le platine [43].

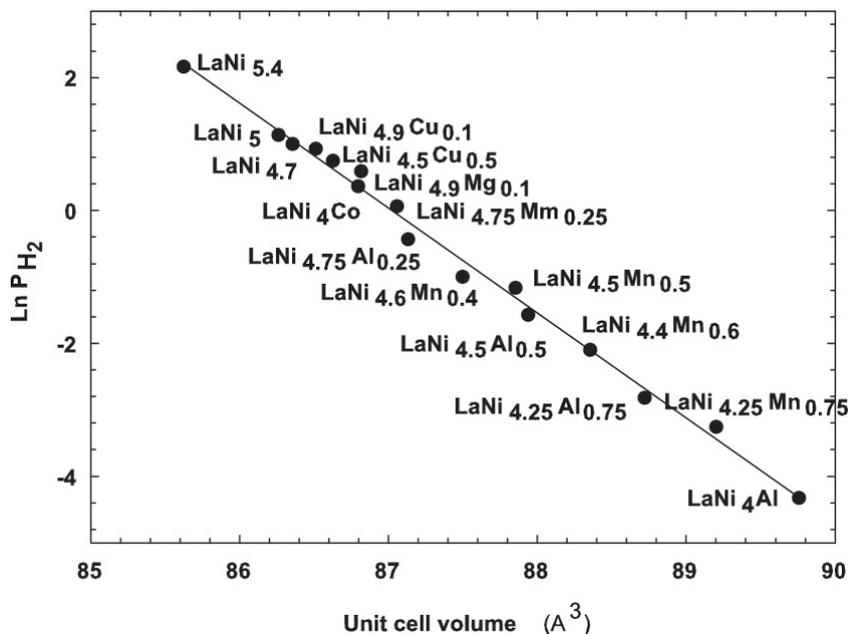


FIG. 3.1: Logarithme népérien de la pression de désorption à 40 °C en fonction du volume de maille de principaux composés, Lartigue [44].

Par ailleurs, Takeshita *et al.* [29, 22] ont montré que la pression d'absorption décroît avec l'augmentation de la compressibilité K des matériaux comme en témoigne la figure 3.2. Ces résultats ont été obtenus à partir de mesures de la chaleur spécifique électronique à basse température : la température de Debye déduite permet de donner une estimation de la compressibilité en unité arbitraire en utilisant la relation de Madelung [45].

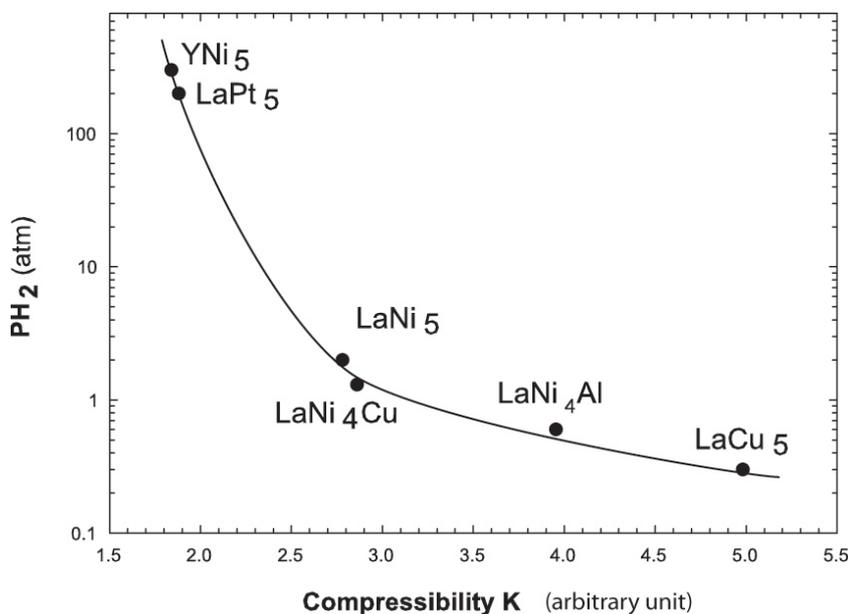


FIG. 3.2: Pression de désorption en fonction du volume de maille de principaux composés, Takeshita *et al.* [29, 22].

Lors de l'hydrogénation, qui dans les systèmes étudiés conduit à une dilatation volumique, les matériaux subissent de fortes contraintes. Ces contraintes ont pour conséquence d'affecter la formation et la décomposition des hydrures [46, 47]. Il a été montré que la contribution élastique de l'interaction H-H dépend du module de rigidité [48] et que l'énergie élastique liée à la précipitation de la phase hydrure dépend des constantes élastiques [49, 50].

L'étude des propriétés mécaniques des CIMs et en particulier les propriétés élastiques, joue donc un rôle important. À partir des constantes élastiques σ_{ij} , différentes propriétés mécaniques peuvent être déduites (module de rigidité, module de Young, module de cisaillement et module de Poisson). Pour l'étude de ce chapitre, seule l'étude du module de rigidité sera présentée. Les constantes élastiques sont obtenues à partir des dérivées secondes de l'énergie interne par rapport aux contraintes. Elles sont également liées aux propriétés thermiques par la théorie de Debye : aux températures au-dessus du 0 K, la contribution vibratoire de l'énergie libre est liée aux fréquences de phonons et par conséquent aux constantes élastiques. Les constantes élastiques sont directement associées à la liaison chimique et à la structure atomique.

Des expériences de spectroscopie par ultrasons sur des matériaux permettent d'obtenir indirectement leurs propriétés élastiques [51]. Récemment, Migliori *et al.* ont utilisé une technique de spectroscopie par ultrasons en résonance (RUS¹) pour mesurer différents modules mécaniques [52]. Des émetteurs piezo-électriques sont utilisés pour exciter les modes propres vibratoires de plus basses fréquences pour un échantillon. Les valeurs des constantes élastiques adiabatiques sont déduites par la mesure des fréquences de résonance par une méthode itérative [53]. Dans la littérature, il existe peu de données expérimentales sur les propriétés élastiques des CIMs de stockage de l'hydrogène et sur leurs hydrures. Les techniques spectroscopiques par ultrasons ont toutefois été utilisées récemment pour l'étude de phases de Laves [1, 2] et de composés de Haucke substitués [54].

Plus récemment encore, des CIMs ont été étudiés sous la pression d'une enclume diamant [3]. Les variations du volume de la maille élémentaire observées en diffraction de rayons X permettent d'obtenir les valeurs du module de rigidité grâce à l'équation de Murnaghan. Les résultats obtenus par ces techniques expérimentales seront comparés à ceux obtenus par le calcul dans ce chapitre.

3.2 Méthode de calcul

Pour chaque composé intermétallique étudié, l'énergie totale a été calculée pour 10 à 15 volumes différents en suivant une dilatation isotrope. Pour obtenir une minimisation en énergie

¹Resonant Ultrasound Spectroscopy

convenable, chaque calcul a été effectué à partir d'un échantillonnage d'au moins 450 points \vec{k} de la première zone irréductible de Brillouin sur 150 cycles afin d'obtenir une convergence tel que $\Delta E < 10^{-5}$ Ry.

L'équation d'états de Murnaghan [55] a été utilisée pour obtenir le module de rigidité B , l'inverse de la compressibilité K :

$$B = \frac{1}{K} = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (3.1)$$

Trois exemples de variations de l'énergie totale en fonction de la dilatation sont représentés sur la figure 3.3. Ils conduisent à des valeurs des paramètres de maille en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales (quelques %).

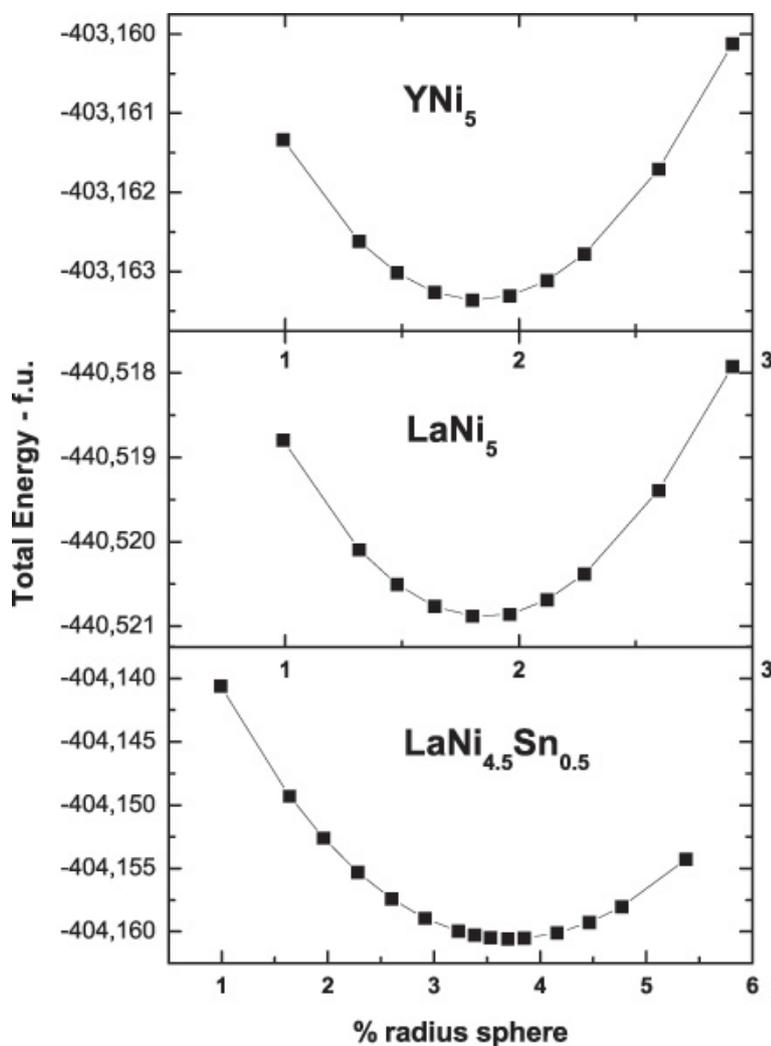


FIG. 3.3: Variation de l'énergie totale de YNi_5 , $LaNi_5$, $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}$ en fonction du pourcentage d'accroissement du rayon des sphères atomiques.

3.3 Résultats et discussions

Pour les matériaux étudiés, nous avons rassemblé dans le tableau 3.3 les valeurs des grandeurs suivantes :

- B_0 , le module de rigidité obtenu par le calcul ;
- E_{TOT} exp. et E_{TOT} min., l'énergie totale calculée à partir des paramètres de mailles expérimentaux et obtenue par minimisation ;
- V_{exp} et V_{min} , les volumes de mailles associés ;
- P, la pression d'absorption à mi-plateau observée expérimentalement à 25 °C.

	B_0 (GPa)	E_{TOT} exp. (Ry)	E_{TOT} min. (Ry)	V_{exp} (\AA^3)	V_{min} (\AA^3)	P(bar)	Ref.
YNi ₅	163,18	-403,153311	-403,163361	82,38	86,97	304	[29]
LaNi ₅	149,35	-440,510883	-440,520887	86,80	91,70	2,2	[42]
LaNi ₄ Al	130,46	-364,943895	-364,959025	90,44	96,95	0,008	[56]
LaNi _{4,5} Al _{0,5}	136,79	-402,697371	-402,711689	88,59	94,70	0,17	[57]
LaNi ₄ Cu	139,38	-463,449568	-463,458930	88,11	93,02	2,5 (40°C)	[58]
LaCu ₅	113,86	-555,187788	-555,191012	95,67	99,12	0,3	[59]
LaNi _{4,5} Sn _{0,5}	123,09	-404,121925	-404,160568	91,91	102,56	0,04	[42]
LaNi _{4,5} Ge _{0,5}	141,56	-404,676679	-404,694993	88,21	95,00	0,4	[60]
LaNi _{4,5} Si _{0,5}	143,43	-404,619906	-404,638448	86,67	93,33	0,72	[60]
CaNi ₅	138,02	-401,220501	-401,229684	83,34	88,10	0,5	[61]

TAB. 3.1: Résultats récapitulatifs pour les différents matériaux étudiés.

Parmi tous les composés étudiés, YNi_5 est de loin le plus rigide ($B_0=163$ GPa) comme l'indique la tendance expérimentale. Son module de rigidité est beaucoup plus fort que celui du composé isovalent LaNi_5 ($B_0=149$ GPa). Cette dernière valeur est en accord avec le calcul de Hector *et al.* [62]. Pour ces deux composés de Haucke isovalents, le module de rigidité augmente quand le volume de la maille diminue. Toutefois, CaNi_5 est moins rigide que LaNi_5 bien que son volume soit plus faible. La différence observée est dans ce cas d'origine électronique, elle est associée à la plus grande compressibilité des électrons $s - p$ de Ca.

Pour les familles de composés à base de LaNi_5 substitué sur le site du nickel par des éléments $s - p$ du groupe IIIA et IVA ainsi que par le cuivre, nous obtenons une diminution de la valeur du module de rigidité en fonction du taux croissant de l'élément de substitution.

De récentes études sur les systèmes $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ et de $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ont été effectuées par la technique RUS décrite en introduction [54, 63]. Les mesures des constantes élastiques à température ambiante pour ces composés ont montré que le module de rigidité diminue avec l'augmentation du taux de substitution x pour ces matériaux. Les résultats obtenus par le calcul suivent la même tendance, comme le montre la courbe de variation du module de rigidité en fonction du taux de substitution par l'aluminium, figure 3.4.

Par une autre méthode en corrélation avec la variation du volume de maille sous la contrainte d'une pointe diamant [3], les valeurs des modules de rigidité à 123,6 et 119,5 GPa ont été respectivement obtenues pour LaNi_5 et $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$. Cette tendance est donc aussi en accord avec nos résultats.

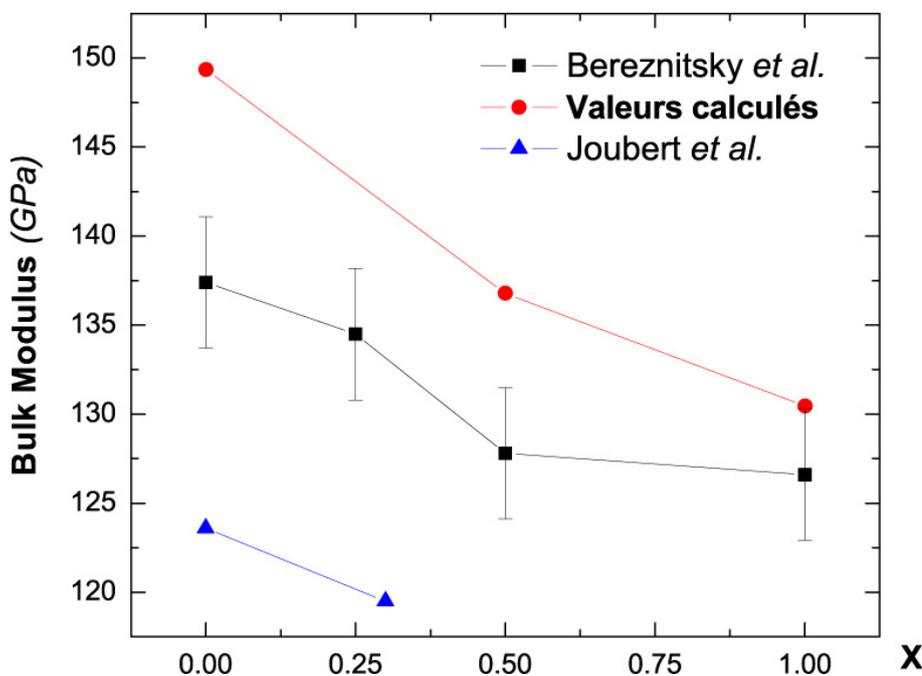


FIG. 3.4: Variation du module de rigidité expérimentale [54, 3] et calculé en fonction du taux de substitution x en aluminium.

Le tableau 3.2 indique que l'ensemble des valeurs calculées est en accord avec la tendance expérimentale.

TAB. 3.2: Modules de rigidité calculés et mesurés expérimentalement (GPa), ^aRef [54], ^bRef [54], ^cRef [63], ^dRef [3].

	B ₀ cal.	B ₀ exp.
YNi ₅	163,18	
CaNi ₅	138,02	
LaNi ₅	149,35	139 ^a , 137,4 ^b , 135,2 ^c , 123,6 ^d
LaNi ₄ Cu	139,38	
LaCu ₅	113,86	
LaNi _{4,5} Al _{0,5}	136,79	127,8 ^b
LaNi ₄ Al	130,46	126,6 ^b
LaNi _{4,7} Al _{0,3}		119,5 ^d
LaNi _{4,5} Ge _{0,5}	141,56	
LaNi _{4,5} Si _{0,5}	143,43	
LaNi _{4,5} Sn _{0,5}	123,09	129,8 ^c

En comparant l'ensemble des valeurs calculées à celle du composé de référence LaNi₅, nous montrons que pour les composés substitués sur le site Ni étudiés, le module de rigidité décroît lorsque le volume de la maille augmente.

Les valeurs expérimentales des pressions de plateau sont représentées en fonction des valeurs calculées du module de rigidité sur la figure 3.5.

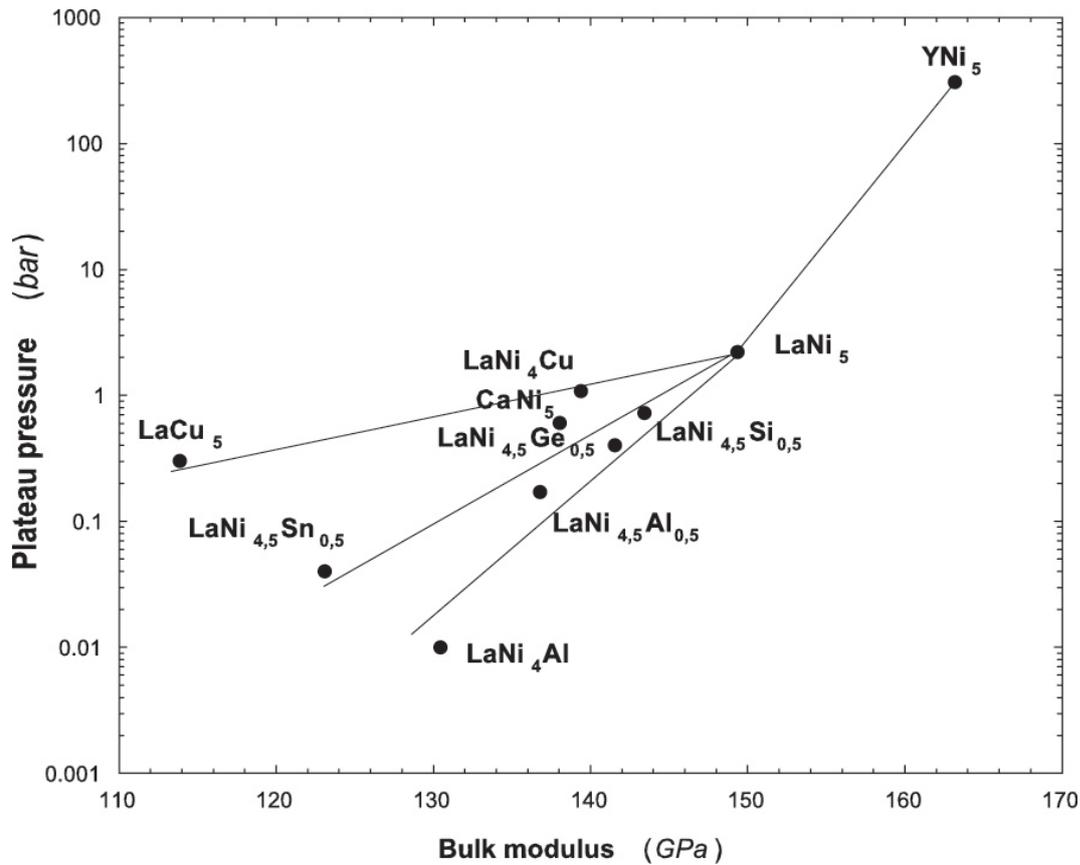


FIG. 3.5: Récapitulatif des pressions de plateau expérimentales en fonction des module de rigidité calculés.

Pour chaque famille de composés substitués, des lignes droites ont été tracées pour guider l'œil et donner la tendance générale entre la stabilité de l'hydrure, associée à une diminution de P_{H_2} et la diminution du module de rigidité du CIM. La figure 3.5 montre clairement que dans chaque famille, les matériaux les plus compressibles correspondent aux hydrures les plus stables.

Une corrélation existe donc entre la stabilité des hydrures et la compressibilité du matériau.

Conclusions

Une étude systématique de la structure électronique de phases de Haucke substituées, ainsi que de leurs hydrures a été réalisée par méthode *ab initio*.

Dans un premier temps, le système prototype $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ a été présenté. La contribution des états occupés de la bande de conduction du composé intermétallique LaNi_5 provient essentiellement des états $3d$ du nickel en interaction avec les états $5d$ du La. Il n'y a pas de transfert de charge entre le lanthane et les atomes de nickel, les bandes d de Ni ne sont pas remplies et la densité d'états au niveau de Fermi est élevée. Ces résultats sont en accord avec les spectres de photoémission et les mesures de chaleur spécifique électronique et de susceptibilité magnétique. La densité d'états des hydrures présente une nouvelle structure à basse énergie correspondant aux interactions métal-hydrogène et hydrogène-hydrogène. Ce facteur contribue à la stabilité des hydrures. Pour les hydrures LaNi_5H_y , un léger déplacement de l'énergie de Fermi vers les plus hautes énergies conduit à une diminution progressive de la densité d'états au niveau de Fermi avec un taux d'hydrogénation y croissant. Toutefois, la densité d'état au niveau de Fermi des hydrures reste dominée par les états d du Ni.

La substitution du lanthane par l'yttrium ou le calcium conserve une forte valeur de la densité d'états au niveau de Fermi, en accord avec les mesures de chaleur spécifique électronique. La bande de conduction est toujours dominée par les états d du nickel, ce résultat est confirmé par les spectres de photoémission. Mises à part les variations de volumes, les différences essentielles entre CaNi_5 et LaNi_5 (ou YNi_5) sont dues à la plus faible participation des orbitales d de Ca à l'interaction Ni-Ca et à un plus faible remplissage de la bande d de Ni.

La substitution partielle sur le site Ni de LaNi_5 conduit à de profondes modifications de la structure électronique.

Pour les CIMs LaNi_4M où M est un élément de la série $3d$, la principale modification de la structure électronique est la présence des états $3d$ additionnels de M dont la position diffère selon la nature de l'élément de substitution. Dans le cas où $M=\text{Cu}$, ces états sont entièrement occupés et situés à énergie plus basse que celle des bandes Ni- $3d$ alors que pour $M=\text{Fe}$, Co , Mn , cette structure est située au-dessus des bandes $3d$ de Ni et contribue fortement à la densité d'états au niveau de Fermi. Les positions de ces structures sont en accord avec les spectres

de photoémission. Notons que pour les CIMs $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, la nouvelle structure associée aux états $3d$ du cuivre se décale vers les plus basses énergies et croît en intensité pour un taux de substitution x croissant. Les électrons s du cuivre assurent le remplissage progressif des bandes d du nickel.

Pour l'hydrure $\text{LaNi}_4\text{CoH}_4$, la position du niveau de Fermi dans une vallée de la densité d'états correspond au remplissage des états d des éléments de transition. Elle permet d'expliquer la stabilité particulière de l'hydrure jusqu'à $y = H/M = 4$. Elle indique également une plus faible stabilité électronique pour les hydrures de plus fortes capacités, qui correspond à l'augmentation de P_{H_2} observée expérimentalement pour $y > 4$.

La substitution par un éléments de type $s - p$ (Al ou éléments IVA) conduit à basse énergie à la présence d'une structure associée aux états s de l'élément de substitution et à une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi dû à un remplissage progressif des bandes $3d$ de Ni. Pour $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$, le remplissage progressif permet d'expliquer les variations de $\mathcal{N}(E_F)$ en fonction du taux de substitution x , en accord avec la tendance expérimentale des mesures de chaleur spécifique électronique.

Pour les CIMs $\text{LaNi}_{5-x}M_x$ où $M = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn , le remplissage de la bande de conduction est plus sensible au taux de substitution x qu'à la nature de l'élément isovalent. Le remplissage progressif pour un taux x croissant permet ainsi d'expliquer la décroissance associée de la capacité maximum d'hydrogène absorbé.

Les différentes interactions dans ces CIMs substitués jouent un rôle majeur dans la stabilité des hydrures. Pour les hydrures de ces CIMs, la structure associée aux états liants métal-hydrogène est située à plus basse énergie que dans le composé parent, ce qui est un facteur de stabilité électronique. De plus, le niveau de Fermi est moins décalé vers les plus hautes énergies. Ces différentes remarques permettent de justifier la plus grande stabilité des hydrures de LaNi_5 substitués par des éléments du groupe IVA par rapport aux hydrures du composé parent.

L'étude de la structure électronique a été complétée par l'étude de la compressibilité des CIMs. Les valeurs des modules de rigidité calculées sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales. Nous trouvons que YNi_5 est le composé le plus rigide de tous les CIMs étudiés. Dans chaque famille de composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}M_x$, la rigidité décroît lorsque le taux de substitution x augmente en accord avec les tendances expérimentales.

À partir des valeurs expérimentales des pressions de plateau d'absorption d'hydrogène P_{H_2} , nous avons établi une corrélation entre le module de rigidité calculé et les valeurs de P_{H_2} montrant un intérêt pour l'application au stockage de l'hydrogène : dans chaque famille de composés substitués, le CIM le plus compressible correspond à l'hydrure le plus stable.

Bibliographie

- [1] F. WILLIS, R.G. LEISURE, et I. JACOB. « Elastic-moduli of the Laves-phase pseudobinary compounds $\text{Zr}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ as determined by ultrasonic measurements ». *Phys. Rev. B* **50**, pp. 13792–13794, 1994.
- [2] K. FOSTER-K, J.E. HIGHTOWER, R.G. LEISURE, et A.V. SKRIPOV. « Elastic moduli of the C15 Laves-phase materials TaV_2 , $\text{TaV}_2\text{H}(\text{D})_x$ and ZrCr_2 ». *Phil. Mag. B* **80**, pp. 1667–1679, 2000.
- [3] J.-M. JOUBERT, R. ČERNÝ, M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « Compressibility and thermal expansion of LaNi_5 and its substitutional derivatives ($\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Al}, \text{Co}$) ». *Intermetallics* **13**, pp. 227–231, 2005.
- [4] J.C. FUGGLE, F.U. HILLEBRECHT, R. ZELLER, Z. ZOLNIEREK, et P.A. BENNETT. « Electronic structure of Ni and Pd alloys. I. X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands ». *Phys. Rev. B* **27**, pp. 2145–2178, 1983.
- [5] M. CARDONA et L. LEY. *Photoemission in Solids I, II*, volume 26. Springer Verlag, 1978.
- [6] P. AEBI, R. FASEL, D. NAUMOVIĆ, J. HAYOZ, Th. PILLO, M. BOVET, R.G. AGOSTINO, L. PATTHEY, L. SCHLAPBACH, F.P. GIL, H. BERGER, T.J. KREUTZ, et J. OSTERWALDER. « Angle-scanned photoemission : Fermi surface mapping and structural determination ». *Surf. Sci.* **402-404**, pp. 614–622, 1998.
- [7] J. HAYOZ, C. KOITZSCH, M. BOVET, D. NAUMOVIĆ, L. SCHLAPBACH, et P. AEBI. « Electronic structure of the YH_3 phase from angle-resolved photoemission spectroscopy ». *Phys. Rev. Lett.* **90**, 196804, 2003.
- [8] D. S. URCH. *Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications*, volume 1. C.R. Brundle and A.D. Baker (Academic, New York), 1975.
- [9] J.C. SLATER. « A simplification of the Hartree-Fock method ». *Phys. Rev.* **81**, pp. 385–390, 1951.
- [10] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous electron gas ». *Phys. Rev. B* **136**, pp. 864–871, 1964.
- [11] W. KOHN et L.J. SHAM. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects ». *Phys. Rev.* **140**, pp. 1133–1140, 1965.

- [12] L.J. SHAM et W. KOHN. « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas ». *Phys. Rev.* **145**, pp. 561–567, 1966.
- [13] T.L. LOUCKS. *Augmented Plane Wave Method*, volume 256 p. Frontiers in Physics, Iowa State University, 1967.
- [14] W. KOHN et N. ROSTOKER. « Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium ». *Phys. Rev.* **94**, pp. 1111–1120, 1954.
- [15] J. KORRINGA. *Physica* **13**, pp. 392–400, 1947.
- [16] D.D. KOELLING et G.O. ARBMAN. « Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper ». *J. Phys.* **F-5**, pp. 2041–54, 1975.
- [17] O.K. ANDERSEN. « Linear methods in band theory ». *Phys. Rev.* **12**, pp. B 3060–3083, 1975.
- [18] H.L. SKRIVER. *The LMTO Method*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [19] E. WIMMER, H. KRAKAUER, M. WEINERT, et A. J. FREEMAN. « Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces : O₂ molecule ». *Phys. Rev.* **24**, pp. 864–875, 1981.
- [20] U. von BARTH et L. HEDIN. « A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i ». *J.Phys . C (Solid State Phys.)* **5**, pp. 1629–42, 1972.
- [21] D. OHLENDORF et H.E. FLOTOW. « Experimental heat capacities of LaNi₅, α -LaNi₅H_{0.36}, and β -LaNi₅H_{6.39} from 5 to 300K. Thermodynamic properties of the LaNi₅-H₂ system ». *J. Chem Phys* **73**, pp. 2937–48, 1980.
- [22] Y. CHUNG, T. TAKESHITA, O.D. MCMASTERS, et K.A. GSCHNEIDNER JR. « Influence of the lattice and electronic factors on the hydrogenation properties of the RNi₅-base (R is a rare earth) Haucke compounds : results of low temperature heat capacity measurements ». *J. Less-Common Met.* **74**, pp. 217–223, 1980.
- [23] L. SCHLAPBACH. « Magnetic properties of LaNi₅ and their variation with hydrogen absorption and desorption ». *J.Phys . F (Metal-Physics)* **10**, pp. 2477–90, 1980.
- [24] S.K. MALIK, F.J. ARLINGHAUS, et W.E. WALLACE. « Calculation of the spin-polarized energy-band structure of LaNi₅ and GdNi₅ ». *Phys. Rev. B* **25**, pp. 6488–6491, 1982.
- [25] M. GUPTA. « Electronic properties of LaNi₅ and LaNi₅H₇ ». *J. Less-Common Met.* **130**, pp. 219–227, 1987.
- [26] J.H. WEAVER, A. FRANCIOSI, D.J. PETERMAN, T. TAKESHITA, et K.A. GSCHNEIDNER JR.. « Electronic structure and surface oxidation of the haucke compounds CaNi₅, YNi₅, LaNi₅ and ThNi₅ ». *J. Less-Common Met.* **86**, pp. 195–202, 1982.
- [27] L. SCHLAPBACH. « XPS/UPS study of the oxidation of La and LaNi₅ and of the electronic structure of LaNi₅ ». *Solid State Comm.* **38**, pp. 117–23, 1981.

- [28] V.L. MORUZZI, J.F. JANAK, et A.R. WILLIAMS. *Calculated electronic properties of Metals*. Pergamon, New York, 1978.
- [29] T. TAKESHITA, K.A. GSCHNEIDNER JR, et J.F. LAKNER. « High pressure hydrogen absorption study on YNi_5 , LaPt_5 and ThNi_5 ». *J. Less-Common Met.* **78**, pp. P43–P47, 1981.
- [30] T. SUENOBU, I. TANAKA, H. ADACHI, et G. ADACHI. « Correlation between the electronic structure and hydrogen absorption characteristics in rare earth intermetallic compound hydrides ». *J. Alloys Comp.* **221**, pp. 200–206, 1995.
- [31] V. PAUL-BONCOUR, M. GUPTA, J.-M. JOUBERT, A. PERCHERON-GUÉGAN, P. PARENT, et C. LAFFON. « Investigation of the electronic properties of substituted LaNi_5 compounds used as material for batteries ». *J. Mater Chem.* **10**, pp. 2741–2747, 2000.
- [32] W.E. WALLACE. « Bonding of Metal-Hydrides in Relation to the Characteristics of Hydrogen Storage Materials ». *J. Less-Common Met.* **88**, pp. 141–157, 1982.
- [33] M. GUPTA. « Electronic structure and stability of hydrides of intermetallic compounds ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 190–201, 1999.
- [34] M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et F. BOURÉE-VIGNERON. « Investigation of the crystallographic structures of $\text{LaNi}_4\text{CoD}_{4.4}$ and $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}\text{D}_x$ ($x=2.0$ and 4.6 D/f.u.) by neutron powder diffraction ». *J. Alloys Comp.* **265**, pp. 209–214, 1998.
- [35] J.-C. CRIVELLO et M. GUPTA. « Electronic properties of $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$ ». *J. Alloys Comp.* **356-357**, pp. 151–155, 2003.
- [36] S. W. LAMBERT, D. CHANDRA, F.E. LYNCH W.N. CATHEY AND, et R.C. BOWMAN JR. « Investigation of hydriding properties of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.27}\text{Sn}_{0.24}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_5$ after thermal cycling and aging ». *J. Alloys Comp.* **187**, pp. 113–135, 1992.
- [37] M. GUPTA et J.-C. CRIVELLO. « Electronic Structure Study of Hydrogen Storage Materials ». *Proceedings of the T.M.S. International Conference, Charlotte NC, USA Edited by TMS (The Minerals, Metals and Materials Society)*, pp. 135–145, 2004.
- [38] J.-C. CRIVELLO et M. GUPTA. « Relationship between compressibility and H-absorption in some Haucke compounds ». *J. Alloys Comp.*, à paraître.
- [39] K.H.J. BUSCHOW et H.H. Van MAL. « Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system ». *J. Less-Common Met.* **29**, pp. 203–210, 1972.
- [40] M.H. MENDELSON, D.M. GRUEN, et A.E. DWIGHT. « $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ is a Versatile Alloy System for Metal Hydride Applications ». *Nature* **269**, pp. 45–47, 1977.
- [41] M.L. WASZ, P.B. DESCH, et R.B. SCHWARZ. « The effect of tin alloying on the structure of LaNi_5 ». *Phil. Mag. A* **74**, pp. 15–22, 1996.
- [42] J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, R. ČERNÝ, R.C. BOWMAN JR, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « Crystallographic study of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) compounds and their hydrides ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 124–129, 1999.

- [43] J.-M. JOUBERT, J. CHARTON, et A. PERCHERON-GUÉGAN. « Investigation of structural and hydrogen absorption properties in the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x\text{-H}_2$ system ». *J. Solid State Chem.* **173**, pp. 379–386, 2003.
- [44] C. LARTIGUE. « *Étude structurale et thermodynamique du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x\text{-hydrogène}$* ». Thèse, Université Paris VI, 1979.
- [45] M. BLACKMAN. *Encyclopedia of physics*, volume III, part 1. S. Flügge, Springer, Berlin, 1955.
- [46] M.P. PULS. « Elastic and Plastic Accommodation Effects on Metal-Hydride Solubility ». *Acta Metall.* **32**, pp. 1259–1269, 1984.
- [47] B.J. HEUSER et W.C. CHEN. « Effect of lattice defects and temperature transition rates on the deuteride (hydride) particle morphology and phase transformation thermal hysteresis in niobium ». *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, pp. 7195–7210, 1999.
- [48] Y. FUKAI. *The Metal-Hydrogen System*. Springer Series in Materials, 1993.
- [49] J.D. ESHELBY. « The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems ». *Proc R. Soc. Lond. Ser. A* **241**, pp. 376–396, 1957.
- [50] S. ONAKA, T. FUJII, et M. KATO. « The elastic strain energy of a coherent inclusion with deviatoric misfit strains ». *Mech. Mater.* **20**, pp. 329–336, 1995.
- [51] F.I. FEDOROV. *Theory of Elastic Waves in Crystals*. Plenum Press, New York, 1968.
- [52] A. MIGLIORI, J.L. SARRAO, W.M. VISSCHER, T.M. BELL, M. LEI, Z. FISK, et R.G. LEISURE. « Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids ». *Physica B* **183**, pp. 1–24, 1993.
- [53] W.M. VISSCHER, A. MIGLIORI, T.M. BELL, et R.A. REINERT. « On the normal-modes of free-vibration of inhomogeneous and anisotropic elastic objects ». *J. Acoust. Soc. Am* **90**, pp. 2154–2162, 1991.
- [54] M. BEREZNITSKY, A. ODE, J. E. HIGHTOWER, O. YEHESEKEL, I. JACOB, et R.G. LEISURE. « Elastic moduli of polycrystalline $\text{LaAl}_x\text{Ni}_{5-x}$ ». *J. Appl. Phys.* **91**, pp. 5010–5015, 2002.
- [55] F.D. MURNAGHAM. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, pp. 244, 1944.
- [56] H. DIAZ, A. PERCHERON-GUÉGAN, J.-C. ACHARD, C. CHATILLON, et J.C. MATHIEU. « Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides ». *Int. J. Hydrogen Energy* **4**, pp. 445–454, 1979.
- [57] M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, Y. CHABRE, J. BOUET, J. PANNETIER, et E. RESSOUCHE. « Intrinsic behaviour analysis of substituted LaNi_5 -type electrodes by means of in-situ neutron diffraction ». *J. Alloys Comp.* **231**, pp. 537–545, 1995.
- [58] J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, R. ČERNÝ, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « Hydrogen cycling induced degradation in LaNi_5 -type materials ». *J. Alloys Comp.* **330-332**, pp. 208–214, 2002.

- [59] T. TAKESHITA, K.A. GSCHNEIDNER JR, D.K. THOME, et O.D. MCMASTERS. « Low-temperature heat-capacity study of Haucke compounds CaNi_5 , YNi_5 , LaNi_5 , and ThNi_5 ». *Phys. Rev. B* **21**, pp. 5636–5641, 1980.
- [60] C. WITHAM, R.C. BOWMAN JR, et B. FULTZ. « Gas-phase H_2 absorption and microstructural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ge}_x$ alloys ». *J. Alloys Comp.* **253-254**, pp. 574–578, 1997.
- [61] A. YOSHIKAWA, Y. UYENISHI, H. IIZUMI, T. MATSUMOTO, N. TAKANO, et F. TERASAKI. « Determination of the position and occupancy of deuterium in CaNi_5 deuterides by neutron diffraction ». *J. Alloys Comp.* **280**, pp. 204–208, 1998.
- [62] L.G. HECTOR JR, J.F. HERBST, et T.W. CAPEHART. « Electronic structure calculations for LaNi_5 and LaNi_5H_7 : energetics and elastic properties ». *J. Alloys Comp.* **353**, pp. 74–85, 2003.
- [63] O. YEHESEKEL, C.E. NATTRASS, R.G. LEISURE, I. JACOB, et R.C. BOWMAN JR. « Elastic properties of $\text{LaSn}_x\text{Ni}_{5-x}$ compounds ». *J. Appl. Phys.* **95**, pp. 1089–1095, 2004.

Conclusions générales et perspectives

DANS les prochaines années, l'hydrogène est amené à jouer un rôle important, tout particulièrement dans le développement des nouvelles technologies de l'énergie. L'utilisation de composés intermétalliques, en particulier des phases de Haucke AB_5 , paraît incontournable pour un certain nombre d'applications avec l'hydrogène, en particulier pour son stockage. Il est crucial d'acquérir une meilleure compréhension du comportement physico-chimique de ces systèmes pendant leurs différentes transformations et de déterminer des critères de stabilité des CIMs et de leurs hydrures.

Le travail présenté s'insère dans cette démarche qui se développe depuis plusieurs années au sein de notre équipe. Il a pour originalité de comporter deux approches sur l'étude de systèmes AB_5 avec l'hydrogène, où le rôle de la substitution a été étudié. Une première approche expérimentale a été réalisée grâce à une analyse thermodynamique de deux composés d'origine industrielle. Puis, une approche théorique a été abordée avec la présentation d'un ensemble de résultats issus de calculs de structure électronique.

L'étude expérimentale a eu comme objectif d'analyser les trajectoires thermodynamiques de systèmes substitués de type AB_5 -H₂, étape indispensable avant la modélisation du comportement thermodynamique des hydrures. Le travail entrepris a permis d'obtenir des résultats nouveaux et précis grâce aux perfectionnements apportés au dispositif expérimental, perfectionnement tant sur le contrôle de la mesure que sur le contrôle de la croissance ou de la décomposition de l'hydrure. Après avoir fixé les conditions qui allaient permettre d'obtenir les isothermes dites « statiques », représentant l'état thermodynamique associé uniquement à la métastabilité induite par la présence d'hystérésis, les études se sont orientées vers la recherche des trajectoires possibles à l'intérieur de la boucle d'hystérésis. La présence d'un point mémoire a été vérifiée pour les deux composés. Les conditions d'effacement de ces points ont été obtenues, alors que la localisation de l'état initial de la boucle (isotherme d'absorption ou désorption) n'aura pas d'effet sur la forme des trajectoires constitutives de la boucle, respectant ainsi le principe de superposition. Ces travaux effectués à partir de matériaux monophasés et polyphasés montrent que les propriétés de comportement pourraient s'appliquer à tout type d'hydrure de composés intermétalliques (famille, structure différentes). La description des trajectoires acceptables pourra être déterminée à partir de deux paramètres, l'un associé à l'ordre « hiérarchique » des points mémoires, l'autre au degré d'avancement global de la transformation.

Cette approche expérimentale a été complétée par une étude de la structure électronique des composés MNi_5 ($M=La, Y, Ca$) et $LaNi_{5-x}M_x$ (pour différentes valeurs de x et $M=Si, Ge, Sn, Co, Cu, Al, \dots$) ainsi que certains de leurs hydrures. En accord avec les spectres expérimentaux de photoémission, les nouvelles structures associées aux éléments de substitution ont été analysées. Le remplissage et les positions relatives des bandes ont permis de mieux comprendre la stabilité des différents composés. Les variations de la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi sont en accord avec les tendances des mesures expérimentales (chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique). Tout en dissociant l'aspect géométrique dû au gonflement de la maille, le rôle de l'interaction chimique avec l'hydrogène a été analysé dans l'étude des hydrures. Ces résultats ont permis de caractériser les facteurs qui contrôlent la stabilité et la capacité maximum d'absorption d'hydrogène de ces composés. Lors de l'insertion de l'hydrogène, les propriétés électroniques mais aussi élastiques contribuent à la stabilité de l'hydrure. Les modules de rigidité de ces différents composés ont été calculés et leur variation a été discutée en relation avec les pressions partielles d'absorption d'hydrogène de ces matériaux.

Dans ce mémoire, une contribution à l'étude des systèmes phases de Haucke-Hydrogène a été apportée. Alors que l'étude à l'échelle macroscopique clarifie la détermination de chemins thermodynamiques lors des transformations de phases hydrures, l'approche à l'échelle atomique par les calculs *ab initio* permet une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques des composés en équilibre (CIM et phase hydrure stœchiométrique).

À partir des résultats acquis, une perspective des travaux futurs est envisageable. Ces premiers résultats dans le domaine d'analyses précises d'hystérésis permettraient de valider le modèle mathématique de Mayergoyz pour des systèmes intermétalliques avec l'hydrogène et aiderait à une généralisation théorique des transformations du premier ordre. De plus, une modélisation serait envisageable et fort utile dans le cadre d'applications industrielles avec pour objectif la prédiction du comportement des systèmes CIM- H_2 . Concernant les différents résultats obtenus par les calculs de structures électroniques, ils pourraient être complétés par une gamme de substitutions plus large (taux et éléments) et pourraient être étendus à l'analyse systématique des substitutions dans d'autres familles de composés, par exemple les phases de Laves AB_2 . En parallèle, il est important de développer l'étude des propriétés élastiques de ces matériaux en relation avec leurs propriétés d'absorption d'hydrogène.

Annexes

Sommaire

A Méthodes et approximations de calculs	v
A.1 Effet de voisinage - développement de Löwdin	v
A.2 Méthode de calcul de la densité d'états par discrétisation linéaire	vi
B Notations des variables, constantes physiques, tables	vii
B.1 Abréviations et acronymes	vii
B.2 Notations des variables	viii
B.3 Constantes physiques	viii
B.4 Système d'unités atomiques	viii
B.5 Index des figures et tableaux	viii
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xvi
Bibliographie	xix
Résumé - Abstract	xx

Annexe A

Méthodes et approximations de calculs

A.1 Effet de voisinage - développement de Löwdin

On utilise un développement de Löwdin pour exprimer la contribution de tous les sites voisins situés à la distance a d'un point B (Fig. A.1).

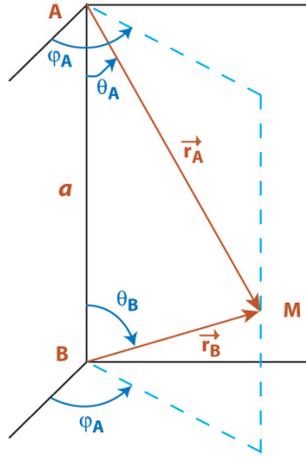


FIG. A.1: Coordonnées sphériques d'un point M exprimées à partir de deux origines séparées d'une distance a

Considérons la fonction d'onde en un point A :

$$\chi_{lm}(\vec{r}_A) = Y_{lm}(\hat{r}_A) \cdot R_l(r_A) \quad (\text{A.1})$$

Au point B, cette même fonction a pour développement :

$$\chi_{lm}(\vec{r}_B) = Y_{lm}(\hat{r}_B) \cdot \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \alpha \langle l' m' | l m \rangle \quad (\text{A.2})$$

La symétrie sphérique utilisée dans l'approximation du *muffin-tin*, autour d'un site, consiste à ne retenir que le terme $\alpha \langle 00 | 00 \rangle$. Après simplifications de la partie angulaire de (A.2) et de la

contribution radiale (en ne prenant que $l = 0$, $\chi_{00}(r_A) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}R(r_A)$), nous obtenons l'expression générale de la partie radiale :

$$R(a, r_B) = \alpha\langle 00|00\rangle = \frac{1}{2ar_B} \int_{|a-r_B|}^{|a+r_B|} r_A R(r_A) . dr_A \quad (\text{A.3})$$

A.2 Méthode de calcul de la densité d'états par discrétisation linéaire

Plusieurs auteurs ont exposé une méthode analytique permettant le calcul d'intégrales dans l'espace réciproque [1, 2, 3].

L'expression de la densité d'état $\mathcal{N}(E)$ donnée par une intégrale sur la surface d'énergie constante E , est approximée par une somme discrète :

$$\mathcal{N}(E) = \frac{2\Omega_{ZB}}{(2\pi)^3} \int_{E(\vec{k})=E} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}E|} = \frac{2\Omega_{ZB}}{(2\pi)^3} \sum_{n,i} \frac{S_n(E, \vec{k}_i)}{|\nabla_{\vec{k}}E_n(\vec{k}_i)|} \quad (\text{A.4})$$

La portion irréductible de la ZB considérée est divisée en microzones (des tétraèdres par exemple). Dans chacune d'elles, on considère que l'énergie $E_n(\vec{k})$ de la $n^{i\text{ème}}$ bande varie linéairement. Les surfaces d'énergie constante sont approximées par des plans. Après calcul de l'énergie aux sommets du tétraèdre, celle-ci est développée en série de Taylor dans l'espace des \vec{k} :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_i) + \nabla_{\vec{k}}E_n(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{k}_i} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_i) \quad (\text{A.5})$$

Si nous supposons que les énergies $E_i = E_n(\vec{k}_i)$ calculées aux sommets des tétraèdres repérés par \vec{k}_i ($i=1,2,3,4$) sont ordonnées $E_4 \leq E_3 \leq E_2 \leq E_1$, alors l'énergie à l'intérieur du tétraèdre est définie linéairement par¹ :

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_4) + \left[\sum_{i=1}^3 [E(\vec{k}_i) - E(\vec{k}_4)] \cdot \vec{r}_i \right] (\vec{k} - \vec{k}_4) \quad (\text{A.6})$$

Par conséquent, la contribution à la densité d'état du $j^{i\text{ème}}$ tétraèdre correspondant à la $n^{i\text{ème}}$ bande d'énergie est donnée par :

$$\mathcal{N}_{n,i}(E) = \frac{2\Omega_{ZB}}{(2\pi)^3} \cdot \frac{dS(E)}{\left| \sum_{i=1}^3 [E(\vec{k}_i) - E(\vec{k}_4)] \cdot \vec{r}_i \right|} \quad (\text{A.7})$$

Selon le remplissage des états occupés dans le tétraèdre, plusieurs cas ont été discutés.

¹Où \vec{r} est relié à \vec{k} par $\vec{r}_i \cdot \vec{k}_j = \delta_{ij}$ et $\vec{k}_j = \vec{k}_j - \vec{k}_4$, $j=1,2,3$.

Annexe B

Notations des variables, constantes physiques, tables

B.1 Abréviations et acronymes

ASA Atomic Spheres Approximation ;
APW Augmented Plane Wave ;
ARPES Angle-Resolved PhotoEmission ;
CIM Composé Inter-Métallique ;
DFT Density Functionnal Theory ;
DOE U.S. Departement of Energy ;
DOS Density of states ;
EDS Energy dispersive spectrometry ;
FLAPW Full Potential Linear Augmented Plane Wave ;
GIEC Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat ;
KKR *méthode* Korringa-Kohn-Rostoker ;
LAPW Linear Augmented Plane Wave ;
LDA Local Density Approximation ;
LMTO Linear Muffin-Tin Orbitals ;
LSDA Local Spin Density Approximation ;
MOF Metal Organic Frameworks ;
MT Muffin-Tin ;
PAC Pile À Combustible ;
PTFE Pile à membrane polymère en polytétrafluoroéthylène ;
RR Réseau Réciproque ;
RPM Point Mémoire ;
RUS Resonant Ultrasound Spectroscopy ;
RX Rayons-X ;

UPS UV Photoelectron Spectroscopy ;
 XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy ;
 ZB Zone de Brillouin.

B.2 Notations des variables

- $\vec{R} = \sum r_i \cdot \vec{a}_i$, vecteur translation du réseau direct.
- $\vec{G} = 2\pi \sum g_i \cdot \vec{b}_i$, vecteur translation du réseau réciproque (lié à \vec{G} par la condition $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = 2\pi\delta_{ij}$ et $\exp i(\vec{G} \cdot \vec{R}) = 1$).
- \vec{k} , un vecteur d'onde, de partie angulaire \hat{k} et de module k .
- $V_\nu(r)$, le potentiel dans la $\nu^{\text{ème}}$ sphère de rayon r_ν .
- $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)$, le volume de la maille élémentaire.

B.3 Constantes physiques

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ Constante de Boltzmann
 $R = 8,3145 J \cdot mol \cdot K^{-1}$ Constante des gaz parfaits
 $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ Constante de Planck
 $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_{el} e^2} = 0,5292 \text{Å}$ Rayon de Bohr
 $e = -1,6022 \cdot 10^{-19} C$ Charge de l'électron
 $m_{el} = 9,1096 \cdot 10^{-31} kg$ Masse de l'électron au repos
 1 Hartree = 2 Rydberg = $2 \cdot 13,6057 \text{ eV} = 4,36 \cdot 10^{-18} J$

B.4 Système d'unités atomiques

$m_{el} \equiv 1$ Masse d'un électron
 $|e| \equiv 1$ Charge d'un électron
 $\hbar \equiv 1$ Constante de Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)
 $4\pi\epsilon_0 \equiv 1$
 $a_0 \equiv 1$ Rayon de Bohr

B.5 Index des figures et tableaux

Cf. pages suivantes.

Table des figures

1.1	Variations de la température à la surface de la Terre : a) au cours des 140 dernières années et b) au cours des 1000 dernières années [1].	14
1.2	Concentrations atmosphériques globales de 2 des principaux gaz à effet de serre. Les données sont obtenues à partir des relevés des carottes glaciaires et des mesures atmosphériques directes au cours des quelques dernières décennies [1].	15
1.3	Classement des plus grands pays émetteurs de CO ₂ et des pays ayant ratifiés le protocole de Kyoto [7].	17
1.4	Volume d'hydrogène correspondant à 4 kg nécessaire à alimenter une PAC pour parcourir 400 km [21].	19
1.5	Densité volumique et massique d'hydrogène de quelques CIMs et alanates, à l'état liquide ainsi qu'à l'état gazeux dans un réservoir en acier et en matériau composite, Züttel [23].	20
2.1	Diagrammes de phases des systèmes binaires de a) Zr-Cr [43] et de b) La-Ni [44].	25
2.2	Isothermes a) de désorption à 313 K de quelques composés LaNi _{5-x} M _x , Percheron-Guégan <i>et al.</i> [52] et b) d'absorption (○) et désorption (●) à 373 K de LaNi _{5-x} Sn _x pour x=0,10 à 0,50, Luo <i>et al.</i> [53].	26
2.3	Représentation schématique de différents dispositifs de machines chimiques à hydrogène [82,84]. a) air conditionné ou réfrigérateur, b) pompe à chaleur, c) thermo-transformateur à hydrogène.	29
3.1	Structure hexagonale de LaNi ₅ et maille élémentaire.	33
3.2	Représentation des différents sites d'occupation de l'hydrogène dans LaNi ₅	34
3.3	Représentation de LaNi ₅ H ₅ et LaNi ₅ H ₇ dans la maille double selon l'axe \vec{c}	35
3.4	Représentation de LaNi _{4,5} Sn _{0,5} H ₅ dans la maille double de symétrie $P6_3mc$	37
3.5	Variation des capacités maximum d'absorption d'hydrogène en fonction des pressions de plateau d'absorption pour quelques composés AB ₅ étudiés.	43
1.1	Enthalpie libre molaire a) G_l en fonction de la composition θ , b) G_n en fonction de la fraction atomique x	63

1.2	a) Isotherme idéale où l'hydrogène induit un changement structural. b) Isotherme idéal où la structure est conservée. c) Droite de van't Hoff dérivée de la région biphasée. d) Chaleur dégagée durant l'absorption d'hydrogène. e) Représentation schématique de la phase α et β	65
1.3	Exemple de sélection de quelques composés intermétalliques pour des applications de température entre 0 et 100 °C et à une pression inférieure à 10 bar.	67
1.4	Hystérésis, cas idéal. Domaine de stabilité.	68
1.5	Représentation d'une hystérésis, chemins AB et CD = transformations réversibles, chemins CD et DA = transformations irréversibles.	69
1.6	Diagrammes de phases pour les systèmes Pd-H ₂ et Pd-D ₂ , d'après [10].	70
1.7	Effet de l'hystérésis sur les droites de van't Hoff	70
1.8	Représentation d'une pompe à chaleur grâce aux droites de van't Hoff de C _H en rouge en C _L en bleu : a) cycle idéal sans ΔP (lignes continues) et avec ΔP (lignes pointillées), b) cycle avec hystérésis, absorption (lignes continues) et désorption (lignes pointillées).	73
2.1	Représentation du bâti expérimental haute pression.	76
2.2	Présentation schématique du fonctionnement du bâti : en vert, le chemin de désorption de R1 - absorption de R3 et désorption de R3 - absorption de R2; en bleu, la désorption de R2 - absorption de R1.	77
2.3	Variation du capteur de pression MKS a) stabilité à la pression maximale, b) température dans l'élément associé, c) nombre de moles $n = \frac{V_{R3}}{R} \sum \frac{P_i}{T_i}$	79
2.4	Comparaison du capteur de pression MKS en fonction du capteur Keller, ● montée en pression de 0 à 15 bar, ○ descente de 15 à 0 bar.	80
2.5	Mesure de température en fonction du temps; thermocouple K connecté au MESS, référence cellule ICELL à 0 °C.	81
2.6	Fluctuations du nombre de moles d'hydrogène calculé a) dans le volume de référence et b) dans le volume côté réacteur.	82
2.7	Description de l'organisation des fichiers et programmes.	83
2.8	Description des étapes successives lors du transfert de l'hydrogène vers le réacteur. 84	
3.1	Diagrammes de diffraction aux rayons-X de LaNi _{4,8} Sn _{0,2} : observé (points), calculé (ligne continue), différence (ligne du bas), pics des positions de Bragg (tirets). Composé brut modélisé par 3 phases.	87
3.2	Diagramme de diffraction aux rayons-X de MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} : observé (points), calculé (ligne continue), pics des positions de Bragg (tirets), différence (ligne du bas).	88
3.3	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 1	91
3.4	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 2	91
3.5	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 3	91

3.6	Représentation schématique de 3 possibilités de boucles internes.	93
3.7	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 4	93
3.8	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 5	94
3.9	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 6	94
3.10	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : série 7	95
3.11	LaNi _{4,8} Sn _{0,2} -H ₂ : isothermes partiellement reconstruites et boucles internes effectuées à 25 et 35 °C.	95
3.12	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ , 3 premières séries à 25 °C.	97
3.13	Isotherme d'absorption à 32 °C : pression phase 4 (E.f. : état final) dans le volume du réacteur et pression phase 2 (E.i. : état initial) dans le volume de référence.	98
3.14	a) Pressions et b) températures dans le volume de référence et dans le volume du réacteur pendant la détente à 32 °C indiquée par une double flèche sur la figure 3.13 de H/M=2,091 à H/M=2,349.	99
3.15	Ensemble des isothermes d'absorption et désorption de MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ à 20 - 25 - 32 - 45 °C.	101
3.16	Enthalpies d'absorption ΔH_{abs} ($\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$) et de désorption ΔH_{des} ($\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$) de MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44}	102
3.17	Nomenclature schématisée pour la description des trajectoires de boucles internes.	104
3.18	Représentation schématique des différentes boucles principales contenant une boucle interne. Boucles créées à partir de l'isotherme d'absorption-désorption avec possibilité de boucles internes	105
3.19	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ : première série de boucles d'hystérésis.	106
3.20	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ : boucles d'hystérésis, boucle principale (2,5) et interne (3,4) initiée à partir de H/M=3,085.	107
3.21	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ : deuxième série de boucles d'hystérésis	108
3.22	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ : boucles d'hystérésis issues de la branche de désorption, état initial RMP7	109
3.23	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ : décomposition de la deuxième série de boucles d'hystérésis.	110
3.24	MmNi _{4,38} Mn _{0,04} Al _{0,44} -H ₂ : séries de boucles d'hystérésis (7,10) et (11,12).	111
1.1	Organigramme simplifié d'un calcul autocohérent de structure électronique.	126
1.2	a) Pavage de l'espace dans l'approximation du « muffin-tin ». b) Représentation du potentiel correspondant à la ligne d'atomes A-E	127
1.3	Dans le voisinage de la $\nu^{ème}$ sphère, décomposition vectorielle à partir d'une origine arbitraire.	129
2.1	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de LaNi ₅	136
2.2	Densités d'états partielles de LaNi ₅ décomposées par atome et par moment angulaire.	137

2.3	Spectres de photoémission a) du système La-Ni Fuggle <i>et al.</i> [4] et b) de différents AB ₅ , Weaver <i>et al.</i> [26].	138
2.4	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de a) LaNi ₅ H ₀ et de b) LaNi ₅ H ₅	139
2.5	Densités d'états partielles de LaNi ₅ H ₅ décomposées par atome et par moment angulaire.	140
2.6	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de LaNi ₅ H ₇	141
2.7	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de YNi ₅ . 142	
2.8	Densités d'états partielles de YNi ₅ décomposées par atome et par moment angulaire.	143
2.9	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de CaNi ₅ . 144	
2.10	Densités d'états partielles de CaNi ₅ décomposées par atome et par moment angulaire.	145
2.11	Densités d'états totales (lignes continues) et nombres d'électrons (pointillés) de LaNi _{5-x} Al _x , $x = 0; 0,5; 1$	147
2.12	Densités d'états partielles de LaNi ₄ Al décomposées par atome et par moment angulaire.	148
2.13	Spectres de photoémission a) de différents LaNi _{5-x} M _x , Paul-Boncour <i>et al.</i> [31] et b) du système LaNi _{5-x} Cu _x , Wallace [32].	149
2.14	Valeurs des chaleurs spécifiques électroniques \circ : γ_{cal} calculés et \bullet : γ_{exp} expérimentales en fonction du taux de substitution x en aluminium.	149
2.15	Densités d'états totales (ligne continue) et nombres d'électrons (pointillés) de LaNi _{5-x} Cu _x , $x = 0; 1; 5$. Pour LaNi ₄ Cu, la partie hachurée correspond à la contribution du cuivre.	150
2.16	Densités d'états partielles de LaCu ₅ décomposées par atome et par moment angulaire.	151
2.17	Chaleurs électroniques spécifiques calculées en fonction des valeurs expérimentales. 152	
2.18	Densités d'états totales de LaNi ₄ M où $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ (ligne continue); densités d'états partielles des atomes de substitution hachurées.	153
2.19	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de LaNi ₄ CoH ₄	155
2.20	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de LaNi _{4,5} Sn _{0,5}	156
2.21	Densités d'états partielles de LaNi _{4,5} Sn _{0,5} décomposées par atome et par moment angulaire en considérant une maille double selon l'axe \vec{c}	157
2.22	Densités d'états totales et nombres d'électrons (pointillés) de LaNi _{5-x} Sn _x , avec $x = 0; 0,25; 0,5$	158

2.23	Densités d'états totales et nombres d'électrons (pointillés) de $\text{LaNi}_{4,5}\text{M}_{0,5}$, avec $M = \text{Si, Ge, Sn}$	159
2.24	Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ et de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$	161
2.25	Densités d'états partielles de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ décomposées par atome et par moment angulaire en considérant une maille double selon l'axe \vec{c}	162
2.26	Densités d'états totale et partielles de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$ décomposées par atome.	163
3.1	Logarithme népérien de la pression de désorption à 40 °C en fonction du volume de maille de principaux composés, Lartigue [44].	166
3.2	Pression de désorption en fonction du volume de maille de principaux composés, Takeshita <i>et al.</i> [29, 22].	166
3.3	Variation de l'énergie totale de YNi_5 , LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}$ en fonction du pourcentage d'accroissement du rayon des sphères atomiques.	168
3.4	Variation du module de rigidité expérimentale [54, 3] et calculé en fonction du taux de substitution x en aluminium.	170
3.5	Récapitulatif des pressions de plateau expérimentales en fonction des module de rigidité calculés.	172
A.1	Coordonnées sphériques d'un point M exprimées à partir de deux origines séparées d'une distance a	v

Liste des tableaux

1.1	Réserve mondiale connue [3] et consommation d'énergies primaires annuelle [3], évaluation de la durée restante avec le rapport réserve/consommation annuelle [3,4].	16
1.2	Consommation d'énergies primaires annuelle par habitant en fonction des différentes zones géographiques (tep/hab) [3,5] en 2002.	16
2.1	Familles de composés intermétalliques avec exemples d'hydrures.	24
2.2	Applications des hydrures [85].	31
3.1	Configurations des différents sites interstitiels de l'hydrogène dans le groupe d'espace $P6_3mc$ de LaNi_5H_y pour $y=5$ et $y=7$ [98] utilisées dans les calculs et leurs équivalents dans le groupe d'espace $P6/mmm$	34
3.2	Occupations des sites par l'hydrogène dans la symétrie $P6_3mc$ obtenues expérimentalement par diffraction de neutrons et dans notre calcul de structure électronique pour $y=5$ et $y=7$	35
3.3	Premiers voisins de l'atome d'étain et des atomes d'hydrogène dans $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$ (sites, nombre et distances des voisins).	36
3.4	Paramètres de maille de LaNi_5 dans le système hexagonal.	38
3.5	Propriétés thermodynamiques des hydrures de LaNi_5	38
3.6	Paramètres de maille de différents AB_5 dans le système hexagonal.	39
3.7	Propriétés thermodynamiques de différents hydrures de AB_5	39
3.8	Paramètres de maille de $\text{LaNi}_{5-x}M_x$ où M est un élément de transition, ou un élément de type $s - p$, du groupe IIIA et du groupe IVA dans le système hexagonal.	40
3.9	Enthalpie de formation expérimentale des CIMs étudiés.	41
3.10	Propriétés thermodynamiques d'hydrures de $\text{LaNi}_{5-x}M_x$ où M est un élément de transition, ou un élément de type $s - p$ du groupe IIIA et du groupe IVA.	42
2.1	Répartition en volume du bâti expérimental (cm^3).	77
3.1	Paramètres cristallographiques des trois phases présentes dans la poudre de $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ par un affinement Rietveld.	87

3.2	Paramètres cristallographiques d'une phase unique de $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ par un affinement Rietveld.	87
3.3	Composition massique et molaire de $\text{MmNi}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}$	88
3.4	Paramètres cristallographiques de $\text{MmNi}_{4,38}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,44}$ par un affinement Rietveld.	89
3.5	$\Delta H=f(r)$, kJ.mol H^{-1}	103
2.1	Environnements géométriques du nickel, volumes et largeurs de bandes dans différents composés.	138
2.2	Densité d'états calculée au niveau de Fermi et valeurs expérimentales de la chaleur spécifique pour LaNi_5 et ses hydrures.	142
2.3	Densité d'états calculée au niveau de Fermi et valeur expérimentale de la chaleur spécifique, rappel du volume de la maille élémentaire et pression d'absorption à température ambiante pour LaNi_5 , YNi_5 et CaNi_5	146
2.4	Différences d'énergies et enthalpies de formation de LaNi_5H_5 , $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_5$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ge}_{0,5}\text{H}_5$	164
3.1	Résultats récapitulatifs pour les différents matériaux étudiés.	169
3.2	Modules de rigidité calculés et mesurés expérimentalement (GPa), ^a Ref [54], ^b Ref [54], ^c Ref [63], ^d Ref [3].	171

Bibliographie

- [1] G. GILAT et L.J. RAUBENHEIMER. « Accurate Numerical Method for Calculating Frequency-Distribution Functions in Solids ». *Phys. Rev.* **144**, pp. 390–395, 1966.
- [2] G. LEHMANN et M. TAUT. « On the numerical calculation of the density of states and related properties ». *Phys. Stat. Sol.(b)* **54**, pp. 469–477, 1972.
- [3] J. RATH et A.J. FREEMAN. « Generalized magnetic susceptibilities in metals : Application of the analytic tetrahedron linear energy method to SC ». *Phys. Rev. B* **11**, pp. 2109–2117, 1975.
- [4] IPCC. *Climate change 2001 - Synthesis report*. Robert T. Watson, 2001.
<http://www.ipcc.ch/>
- [5] H. KEMPF. « Dossier : Kyoto an 1 ». *Le Monde* **16 février**, 2005.
- [6] L. SCHLAPBACH et A. ZÜTTEL. « Hydrogen-storage materials for mobile applications ». *Nature* **414**, pp. 353–358, 2001.
- [7] A. ZÜTTEL. « Materials for hydrogen storage ». *Mater. Today* **6**, pp. 24–33, 2003.
- [8] T.B. MASSALSKI, J.L MURRAY, L.H. BENNETT, et H. BAKER. *Binary alloy phase diagram*. Metals Park (OH) : American Society for Metals, 1986, p.882.
- [9] H. INUI, T. YAMAMOTO, Zhang DI, et M. YAMAGUCHI. « Microstructures and defect structures in intermetallic compounds in the La–Ni alloy system ». *J. Alloys Comp.* **293-295**, pp. 140–145, 1999.
- [10] A. PERCHERON-GUÉGAN, C. LARTIGUE, et J.-C. ACHARD. « Correlation between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted LaNi₅ compounds ». *J. Less-Common Met.* **109**, pp. 287–309, 1985.
- [11] S. LUO, W. LUO, J.D. CLEWLEY, Ted B. FLANAGAN, et L.A. WADE. « Thermodynamic studies of the LaNi_{5-x}Sn_x-H system from $x = 0$ to 0.55 ». *J. Alloys Comp.* **231**, pp. 467–472, 1995.
- [12] P. DANTZER. *Metal hydride technology : a critical review. Topics in Applied Physics : Hydrogen in metal III*, volume 71. Springer Verlag, 1997.
- [13] P. DANTZER. « Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications ». *Mater. Sci. Eng. A* **329-331**, pp. 313–320, 2002.

- [14] E. WICKE et J. BLAUROCK. « New experiments on and interpretations of hysteresis effects of Pd-D₂ and Pd-H₂ ». *J. Alloys Comp.* **351**, pp. 351–363, 1987.
- [15] J.C. FUGGLE, F.U. HILLEBRECHT, R. ZELLER, Z. ZOLNIEREK, et P.A. BENNETT. « Electronic structure of Ni and Pd alloys. I. X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands ». *Phys. Rev. B* **27**, pp. 2145–2178, 1983.
- [16] J.H. WEAVER, A. FRANCIOSI, D.J. PETERMAN, T. TAKESHITA, et K.A. GSCHNEIDNER JR.. « Electronic structure and surface oxidation of the haucke compounds CaNi₅, YNi₅, LaNi₅ and ThNi₅ ». *J. Less-Common Met.* **86**, pp. 195–202, 1982.
- [17] V. PAUL-BONCOUR, M. GUPTA, J.-M. JOUBERT, A. PERCHERON-GUÉGAN, P. PARENT, et C. LAFFON. « Investigation of the electronic properties of substituted LaNi₅ compounds used as material for batteries ». *J. Mater Chem.* **10**, pp. 2741–2747, 2000.
- [18] W.E. WALLACE. « Bonding of Metal-Hydrides in Relation to the Characteristics of Hydrogen Storage Materials ». *J. Less-Common Met.* **88**, pp. 141–157, 1982.
- [19] C. LARTIGUE. « *Étude structurale et thermodynamique du système LaNi_{5-x}Mn_x-hydrogène* ». Thèse, Université Paris VI, 1979.
- [20] T. TAKESHITA, K.A. GSCHNEIDNER JR, et J.F. LAKNER. « High pressure hydrogen absorption study on YNi₅, LaPt₅ and ThNi₅ ». *J. Less-Common Met.* **78**, pp. P43–P47, 1981.
- [21] Y. CHUNG, T. TAKESHITA, O.D. MCMASTERS, et K.A. GSCHNEIDNER JR. « Influence of the lattice and electronic factors on the hydrogenation properties of the RNi₅-base (R is a rare earth) Haucke compounds : results of low temperature heat capacity measurements ». *J. Less-Common Met.* **74**, pp. 217–223, 1980.
- [22] M. BEREZNITSKY, A. ODE, J. E. HIGHTOWER, O. YEHESEKEL, I. JACOB, et R.G. LEISURE. « Elastic moduli of polycrystalline LaAl_xNi_{5-x} ». *J. Appl. Phys.* **91**, pp. 5010–5015, 2002.
- [23] J.-M. JOUBERT, R. ČERNÝ, M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et K. YVON. « Compressibility and thermal expansion of LaNi₅ and its substitutional derivatives (LaNi_{5-x}M_x; M=Mn, Al, Co) ». *Intermetallics* **13**, pp. 227–231, 2005.
- [24] AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE. *Bilans énergétiques des pays de l'OCDE : 2001/2002*. AIE-OCDE, 2004.
- [25] BP. « Statistical Review of World Energy, BP Statistical Review ». <http://www.bp.com/statisticalreview2004/>, 2004.
- [26] Energy Information ADMINISTRATION. « International Energy Annual 2002 ». <http://www.eia.doe.gov/>, 2005.
- [27] G. SANDROCK et R.C. BOWMAN JR. « Gas-based hydride applications : recent progress and future needs ». *J. Alloys Comp.* **356-357**, pp. 794–799, 2003.

- [28] C. LARTIGUE, A. PERCHERON-GUÉGAN, et J.-C. ACHARD. « Hydrogen (deuterium) ordering in the β -LaNi₅D _{$x > 5$} phases : a neutron diffraction study ». *J. Less-Common Met.* **113**, pp. 127–148, 1985.
- [29] O. YEHESKEL, C.E. NATTRASS, R.G. LEISURE, I. JACOB, et R.C. BOWMAN JR. « Elastic properties of LaSn _{x} Ni _{$5-x$} compounds ». *J. Appl. Phys.* **95**, pp. 1089–1095, 2004.

Résumé - Abstract

Ce manuscrit présente une double contribution expérimentale et théorique à l'étude des matériaux de type phase de Haucke AB_5 substituée. Ces composés peuvent absorber l'hydrogène de manière réversible dans des conditions de pression et de température satisfaisantes pour de nombreuses applications technologiques dont le stockage de l'hydrogène.

La caractérisation thermodynamique de la réaction solide-gaz a été réalisée pour des composés mono et polysubstitués. Dans le respect de bonnes conditions de croissance (décomposition) de la phase hydrure, nous avons cherché à déterminer les trajectoires thermodynamiques permises au cours des différentes transformations. Nous avons démontré expérimentalement que l'état d'avancement et la hiérarchie des points mémoires sont les seuls paramètres permettant de décrire une loi de comportement liée au caractère irréversible de l'hystérésis. Ces systèmes évoluent en mode « statique », indépendant du temps et quelle que soit la nature du composé hôte.

De plus, l'étude par méthode *ab initio* de la structure électronique a permis de mettre en évidence le rôle des éléments de substitution ANi_5 ($A=La, Y, Ca$) et $LaNi_{5-x}M_x$, où M est un élément de type $s-p$ (Al, Si, Ge, Sn), de type s (Cu), ou un élément de transition (Mn, Fe, Co). Tout en dissociant l'aspect géométrique, le rôle de l'interaction chimique avec l'hydrogène a été analysé. Ces résultats ont permis d'identifier les facteurs qui contrôlent la stabilité des hydrures et leur capacité maximum d'absorption. Les modules de rigidité de ces matériaux ont été calculés et leur variation a été discutée en relation avec les propriétés d'absorption d'hydrogène.

This manuscript presents a combined experimental and theoretical contribution to the study of the substituted Haucke phase AB_5 . These compounds can reversibly absorb hydrogen under conditions of pressure and temperature satisfactory for many technological applications including hydrogen storage.

The thermodynamic characterization of the solid-gas reaction was carried out for mono and poly-substituted compounds. In the respect of good conditions of growth (decomposition) of the hydride phase, we sought to determine the thermodynamic trajectories allowed during some various transformations. The experimental results showed that the rate of transformation and the hierarchy of the return-points memory are the only parameters allowing to draw a general law related to the irreversible character of hysteresis. These systems evolve in "static" mode, independent of the time and whatever the nature of host materials.

Moreover, the effect of substitution elements on electronic properties has been studied using *ab initio* band structure calculations for the ANi_5 ($A=La, Y, Ca$) and $LaNi_{5-x}M_x$ compounds, where M is an element of the type $s-p$ (Al, Si, Ge, Sn), of type s (Cu), or a transition metal (Mn, Fe, Co). While dissociating the structural effects, the role of the chemical interaction with hydrogen was analyzed. These results made it possible to identify the factors which control the stability of the hydrides and their maximum absorption capacity. The bulk moduli of these materials were calculated and their variation was discussed in relation to the properties of hydrogen absorption.