



HAL
open science

Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène

Cristina Iuliana Petrache Stan

► **To cite this version:**

Cristina Iuliana Petrache Stan. Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT : . tel-00336574

HAL Id: tel-00336574

<https://theses.hal.science/tel-00336574>

Submitted on 4 Nov 2008

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License



THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bordeaux et de l'Université POLITECHNIQUE de Bucarest

Spécialité « Chimie du solide »

présentée et soutenue publiquement par

Cristina Iuliana (Petrache) STAN

le 24 octobre 2008

PHASES ET NOUVEAUX COMPOSÉS À BASE DE MAGNÉSIUM POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE

Directeurs de thèse : Ecaterina ANDRONESCU et Jean-Louis BOBET

Jury:

Président:

Prof. Dr. Horia IOVU

Coordonateurs scientifiques:

Prof. Dr. Ing. Ecaterina ANDRONESCU

Prof. Dr. Jean-Louis BOBET

Examineur :

Dr. Etienne GAUDIN

Rapporteurs/Examineurs :

Dr. Daniela PREDOI

Dr. Anghel IONCEA

București

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une bourse en co-tutelle, financée par l'Agence Universitaire de la Francophonie, entre l'Université de Bordeaux (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et l'Université « Politehnica » Bucarest.

Je tiens tout d'abord à remercier profondément Monsieur Jean Louis Bobet et Madame Ecaterina Andronescu, mes deux directeurs de thèse qui ont accepté de diriger cette étude et qui m'ont fait profiter de leurs expériences et de leurs conseils tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent ici toute l'expression de ma gratitude pour leur écoute respective, tant scientifique qu'humaine.

Je remercie également Monsieur Claude Delmas, directeur de l'ICMCB, pour avoir eu l'amabilité de m'accueillir dans son laboratoire.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Etienne Gaudin, Monsieur Anghel Ioncea et Monsieur Horia Iovu qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à ce jury de thèse.

Je remercie particulièrement Madame Daniela Predoi pour son chaleureux soutien et pour l'amabilité d'avoir accepté être une des rapporteurs de ce mémoire et de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire Bordelais qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail par leurs conseils, leur amitié et leur bonne humeur. Grâce à leurs compétences et leur sympathie, les périodes passés dans ce laboratoire ont été pour moi une expérience réellement enrichissante et agréable. Parmi eux, je voudrais citer ici : Joel Villot, Eric Lebraud, Michel Lahaye. Je voudrais saluer : Jean Gabriel, Hamdi, Glenn, Sophie, Samuel, Abdellah, Khiem, et tous les thésards et stagiaires (en particulier Adelaïde) pour leur aide et les bons moments passés ensemble.

J'ai tout particulièrement apprécié sincèrement l'amitié et le soutien à la fois du point de vue personnel et aussi scientifique de Sonia Gomez à qui j'exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie également tous mes collègues du Laboratoire de Chimie- Physique « I. G. Murgulescu » - Bucarest pour leur soutien et leur sympathie.

Enfin, je remercie particulièrement toutes les personnes qui me sont chères : mon mari, mes parents, ma sœur, mon frère et tous mes amis. Ils m'ont soutenue, parfois même de loin, et ils m'ont encouragée pour arriver à ce stade ultime de mes études universitaires.

Sommaire :

1. Aspect particulier de la problématique énergétique

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 8 |
| 1.1 L'effet de serre et pollution | 8 |
| 1.2 L'hydrogène | 19 |
| 1.2.1 Propriétés générales | 19 |
| 1.2.2 Production d'hydrogène | 21 |
| 1.2.3 Transport de l'hydrogène | 24 |
| 1.2.4 Stockage de l'hydrogène | 25 |
| 1.2.5 Utilisation | 32 |

2. Les hydrures métalliques et les phases de Laves

| | |
|---|----|
| 2.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène | 37 |
| 2.2 Diagrammes pression – composition – température | 40 |
| 2.3 Localisation de l'hydrogène dans la phase hydrure | 44 |
| 2.4 Les principales familles de composés intermétalliques | 46 |
| 2.4.1. Les composés de type AB_5 | 46 |
| 2.4.2. Les composés de type AB | 48 |
| 2.4.3. Les composés de type AB_2 | 48 |
| 2.4.4. Autres types de composés | 54 |
| Référence | 56 |

| | |
|---|------------|
| 3. Propriétés structurales et d'hydruration des composés $YNi_{4-x}Al_xMg$ ($0 \leq x \leq 1,5$) | 59 |
| 3.1 Introduction | 61 |
| 3.2 Détails expérimentaux | 62 |
| 3.3 Résultats et discussions | 63. |
| 3.3.1 Analyses chimiques et cristallographiques | 63 |
| 3.3.2 Propriétés d'absorption d'hydrogène | 68 |
| 3.3.3 Conclusions | 77 |
| Référence | 78 |
| | |
| 4. Diffraction des rayons X in situ sous pression d'hydrogène du composé $YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg$ | 82 |
| 4.1 Introduction | 84 |
| 4.2 Détails expérimentaux | 85 |
| 4.3 Résultats et discussions | 86 |
| 4.4 Conclusions | 96 |
| Références | 97 |
| | |
| 5. Composés TR_4NiMg ($TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) à base de magnésium et de terre rare – Synthèse, structure et comportement lors de l'hydruration | 100 |
| 5.1 Introduction | 102 |
| 5.2 Expérimental | 102 |
| 5.2.1 Synthèses | 102 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.2.2 | Caractérisation structurale | 103 |
| 5.2.3 | Microscopie électronique de balayage | 105 |
| 5.2.4 | Réactions d'hydruration | 105 |
| 5.3 | Résultats et discussions | 105 |
| 5.3.1 | Synthèses | 105 |
| 5.3.2 | L'affinement de la structure | 107 |
| 5.3.3 | Description de la structure du cristal | 109 |
| 5.3.4 | Propriétés d'hydruration | 113 |
| 5.3.5 | Les propriétés magnétiques | 116 |
| 5.4 | Conclusions | 119 |
| | Références | 120 |
| 6. | Propriétés structurales du matériau $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ | 123 |
| 6.1 | Elaboration | 124 |
| 6.2 | Caractérisation | 124. |
| 6.3 | Conclusions | 129 |
| | Références | 130 |
| 7. | Conclusions générales | 132 |
| | Annexe 1. Méthodes expérimentales | 135 |
| | Références | 147 |
| | Annexe 2. Travail complémentaire sur les alliages de la famille 141 | 148. |
| | Références | 155 |

Chapitre 1 :

Aspect particulier de la problématique énergétique

1. Introduction

1.1 L'effet de serre et pollution

L'effet de serre est un phénomène naturel qui permet le réchauffement de l'atmosphère et de la surface d'une planète exposée aux rayons solaires. Il est dû aux gaz à effet de serre contenus dans l'atmosphère, à savoir principalement la vapeur d'eau (les nuages), le dioxyde de carbone, le méthane et le protoxyde d'azote.

Même si l'effet de serre a une mauvaise réputation dans les médias et donc pour le grand public depuis une dizaine d'années, il est important de noter que c'est ce phénomène qui rend la terre habitable avec des températures modérées. L'effet de serre, principalement dû à la vapeur d'eau (0,3% en volume, mais qui est responsable de 55% de l'effet de serre) et aux nuages (27% de l'effet de serre) porte la température moyenne à la surface de la terre de -18°C (ce qu'elle serait en son absence) à $+15^{\circ}\text{C}$.

La Terre reçoit de l'énergie du rayonnement solaire et elle renvoie à son tour, un rayonnement infrarouge dans l'espace, dont une partie est absorbée par l'atmosphère, puis réémise partiellement vers le sol. Si elle ne réémettait pas cette énergie dans l'espace, elle deviendrait de plus en plus chaude.

Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) a publié plusieurs rapports sur l'évolution climatique en montrant une multitude d'indices témoignant du réchauffement de la planète.

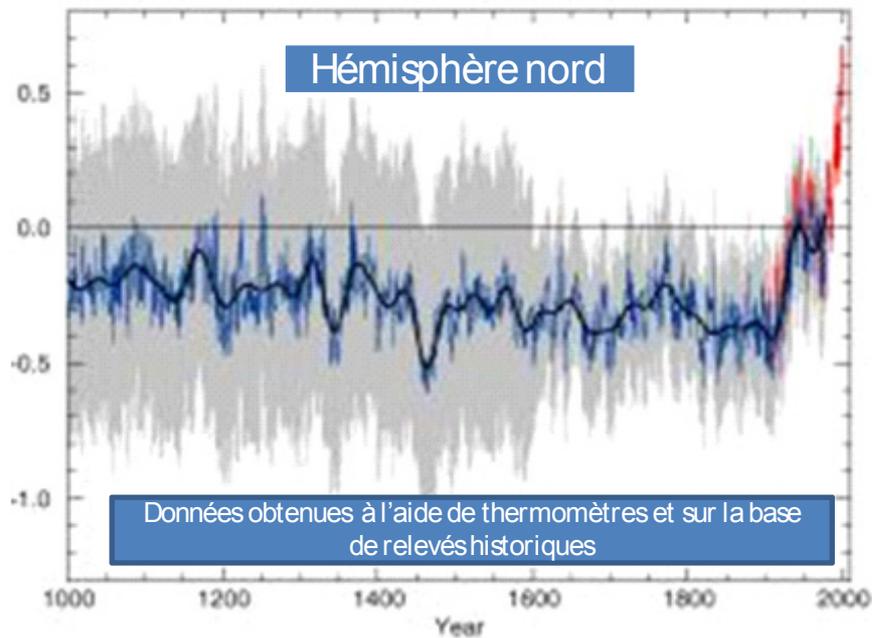


Fig. 1 Evolution de la température à la surface de la Terre au cours des 1000 dernières années (travaux du GIEC).

La température moyenne de notre planète a augmenté de 2°C au cours des 50 dernières années et, au rythme actuel, l'augmentation pour les cents prochaines années sera comprise entre 1,5 et 5,8°C ! L'augmentation des températures moyennes est directement liée à l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère.

Les concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère augmentent depuis le XIX^e siècle avec une vitesse de plus en plus importante (on parle même d'augmentation exponentielle). Le phénomène est principalement dû aux activités humaines comme :

- ✓ l'utilisation massive de combustibles fossiles : en quelques dizaines d'années on a rejeté dans l'atmosphère des quantités considérables de dioxyde de carbone provenant de carbone longuement accumulé dans le sous-sol depuis l'ère primaire ! L'augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère qui en résulte, est le principal facteur de réchauffement climatique. Les principaux combustibles fossiles incriminés sont : (i) le charbon, (ii) le pétrole et (iii) le gaz naturel.

- ✓ la déforestation : une forêt mature est un réservoir (de stockage) important de carbone. La disparition de surfaces toujours plus grande de forêt au profit de cultures ou de pâturages (emmagasinant une quantité moindre de matière organique), a pour effet d'augmenter les rejets de CO₂ dans l'atmosphère. En effet, la pousse de jeunes arbres ne peut plus absorber autant de carbone qu'en génère la dégradation des arbres morts.
- ✓ l'utilisation des CFC (i.e. chloro fluoro carbone) dans les systèmes de réfrigération et de climatisation (réglementée par le Protocole de Montréal, du 16 septembre 1987) conduit aussi à des rejets préoccupants, notamment du fait de leurs durées de vie dans l'atmosphère particulièrement longues (de 10 à plus de 100 ans). Toutefois, les différentes réglementations ont permis de réduire considérablement (tend vers 0) les émissions de ces gaz.
- ✓ le protoxyde d'azote et le méthane (dû notamment aux rejets des animaux et principalement des ruminants ... et des termites !). On peut, par exemple, imputer à l'augmentation du cheptel de bovidés une augmentation des émissions de méthane. Or ce gaz, même s'il se dégrade assez rapidement en CO₂, présente un forçage radiatif supérieur (et donc un potentiel de réchauffement global accru).

Le Protocole de Kyōto (16 mars 1998, entré en vigueur en 2005) se donne comme objectif de stabiliser puis de réduire les émissions de GES afin de limiter le réchauffement climatique.

Tableau 1: Concentrations atmosphériques en volume, durée de séjour et potentiel de réchauffement (i.e. PRG) des principaux gaz à effet de serre

| Gaz à effet de serre | <u>Formule</u> | Concentration préindustrielle | Concentration actuelle | Durée de séjour (ans) | <u>PRG</u> à 100 ans |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| vapeur d'eau | H ₂ O | 3‰ | 3‰ | < 1 | - |
| <u>dioxyde de carbone</u> | CO ₂ | 278 ppm | 383 ppm ⁵ | 200 (variable) | 1 |
| <u>méthane</u> | CH ₄ | 0,7 ppm | 1,7 ppm | 12 ± 3 | 23 |
| <u>protoxyde d'azote</u> | N ₂ O | 0,275 ppm | 0,311 ppm | 120 | 310 |
| <u>dichlorodifluorométhane (CFC-12)</u> | CCl ₂ F ₂ | 0 | 0,503 ppb | 102 | 6 200 - 7 100 |
| <u>chlorodifluorométhane (HCFC-22)</u> | CHClF ₂ | 0 | 0,105 ppb | 12,1 | 1 300 - 1 400 |

La figure 2 montre la répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur d'activités. Cela permet de mettre en évidence le rôle prépondérant des transports et de la production d'énergie (respectivement 14 ; 21,3 et 10,3 % soit un total de 45,6%).

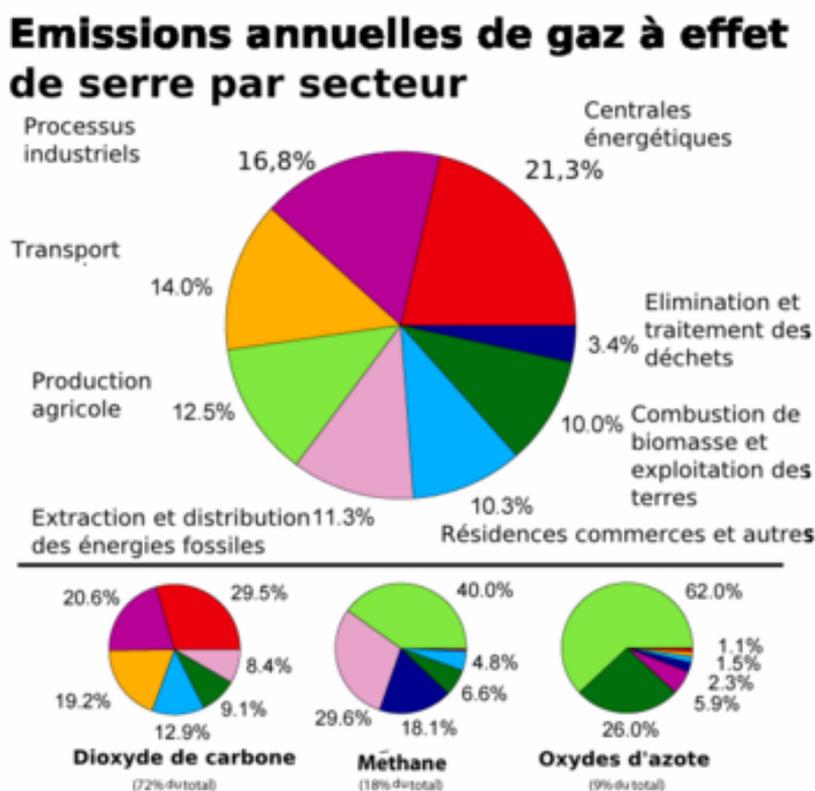


Fig. 2 Répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur d'activités
 [www.afh2.org, consulté le février 2008] .

Toutefois, chaque GES a un effet différent sur le réchauffement global. Par exemple un kilo de méthane a un impact sur l'effet de serre 23 fois plus fort qu'un kilo de CO₂. Alors, pour comparer les émissions de chaque gaz, en fonction de leur impact sur les changements climatiques il est préférable d'utiliser une unité commune : l'équivalent CO₂ ou l'équivalent carbone.

L'équivalent CO₂ est aussi appelé potentiel de réchauffement global (PRG). Il vaut 1 pour le dioxyde de carbone qui sert de référence. Le potentiel de réchauffement global d'un gaz est le facteur par lequel il faut multiplier sa masse

pour obtenir une masse de CO₂ qui produirait un impact équivalent sur l'effet de serre. Par exemple, le méthane a un PRG de 23, ce qui signifie qu'il a un pouvoir de réchauffement 23 fois supérieur au dioxyde de carbone.

Pour l'équivalent carbone, on part du fait qu'un kg de CO₂ contient 0,2727 kg de carbone. L'émission d'un kg de CO₂ vaut donc 0,2727 kg d'équivalent carbone. Pour les autres gaz, l'équivalent carbone vaut :

$$\text{équivalent carbone} = \text{PRG} \times 0,2727$$

On peut noter que la combustion d'une tonne de carbone correspond bien à l'émission d'une tonne équivalente carbone de CO₂.

Cette unité de mesure est très utile pour déterminer les émissions produites par une entreprise, par exemple. On peut ainsi réaliser un bilan global qui prend en compte les émissions directes (combustions, consommation d'énergie, transports) et indirectes (fabrication et transport des produits sous-traités).

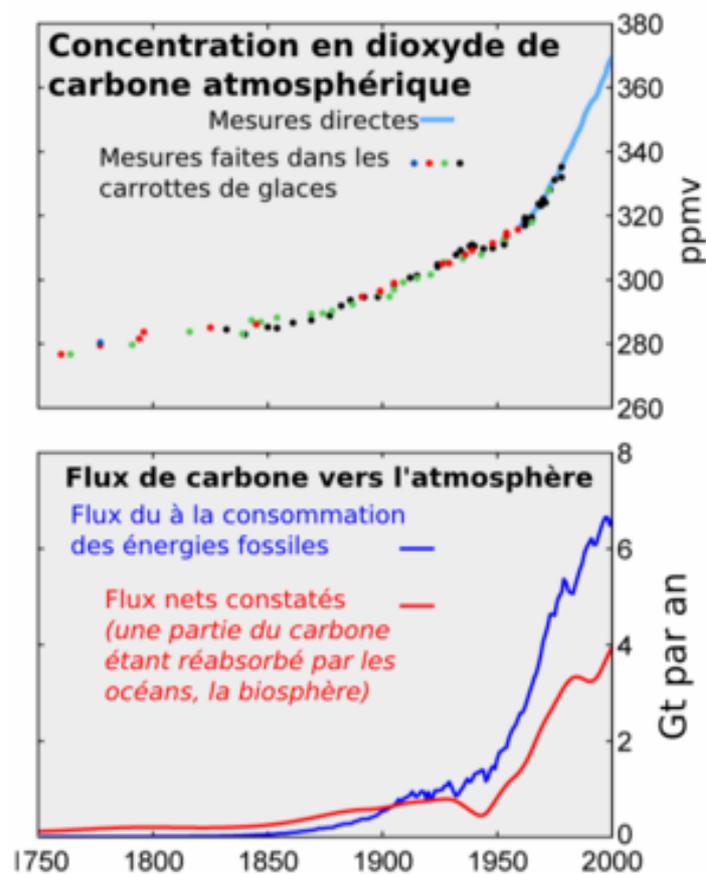


Fig. 3 Evolution de la concentration en CO₂ atmosphérique et du flux de carbone vers l'atmosphère durant les 250 dernières années

[www.afh2.org, consulté le février 2008]

Il apparaît très clairement sur la figure 3 que les émissions de carbone augmentent de manière exponentielle depuis une cinquantaine d'années. Les efforts répétés des différents gouvernements ne semblent pas suffisant puisqu'en 2006, l'organisation météorologique mondiale (OMM) confirmait que les concentrations mondiales de CO₂, loin de diminuer, et en dépit du protocole de Kyoto, ont atteint de nouveaux records sur l'année 2005 : (i) la teneur moyenne de l'atmosphère en CO₂ était de 379,1 parts par million (ppm) (0,5% de plus qu'en 2004, et 2,9% de plus qu'en 1993 !) et (ii) le protoxyde d'azote (N₂O) a également augmenté passant à 319,2 ppm, (0,2% de plus qu'en 2004, et 2,5 % de plus depuis 1993 !).

Le développement des pays émergents (Chine, Inde, Brésil, ...) conduit également à une augmentation des émissions de GES. Par exemple, en 2007, la Chine devrait dépasser les États-Unis pour les émissions de gaz à effet de serre. Les émissions de dioxyde de carbone devraient passer de 5,6 milliards de tonnes en 2006 à 6,02 en 2007 pour ce pays, ce qui représente environ 22 % du total mondial.

Tableau 2: Evolution des émissions de GES de 5 pays du [G8](#), entre 1990 et 2005

| Pays | Évolution des émissions de GES (1990-2005) |
|------------|--|
| Canada | +27 % |
| États-Unis | +16,3 % |
| Italie | +12,1 % |
| Japon | +8 % |
| Russie | +28,7 % |

Aujourd'hui l'énergie primaire est utilisée dans 3 buts : la production d'électricité, le chauffage et le mouvement (transport). 86% de l'énergie primaire dans le monde provient de carburants fossiles comme le charbon, le pétrole et les gaz naturels, les 14% restant étant assurés par les autres sources d'énergie (nucléaire, hydraulique, traditionnel ou renouvelables). Les deux inconvénients majeurs des carburants fossiles résident (i) dans le fait qu'ils contiennent du carbone et qu'ils émettent du dioxyde de carbone lors de leur combustion et (ii) dans la diminution inéluctable des

réserves actuelles (e.g. en 2005, la consommation de pétrole a été, pour la première fois, supérieure à la découverte de nouveaux gisements).

De plus, l'accroissement de la population mondiale conduit à une augmentation importante de la demande en énergie. Dans le tableau 3, deux scénarii d'augmentation de cette demande énergétique sont proposés.

En partant du principe qu'en 1998, le total de l'énergie consommée dans le monde était de 100 u.a.(unités arbitraires), 75 provenait de sources fossiles, 12 des énergies traditionnelles (le bois, la paille, le riz), 7 de l'énergie hydraulique et 6 du nucléaire. Cela correspond à des rejets de CO₂ de 6 Gt. En 2050 si l'augmentation de la demande énergétique n'est que de 40%, le total de l'énergie consommée serait alors de 140 u.a. En augmentant la capacité de production des unités nucléaires, hydraulique et renouvelables jusqu'à leur maximum, cela conduirait à une réduction notable des rejets de CO₂ (e.g. diminueraient de 6 à 3.6 Gt). Toutefois ce scénario d'une augmentation de 40% est assez peu réaliste.

Si l'augmentation est de 140%, ce qui sur une période de 50 ans ne représente qu'une augmentation de 1,8% par an, et en augmentant toujours les capacités nucléaire et hydraulique à leur maximum mais en augmentant également la part des énergies renouvelables de manière considérable, il apparaît que la « quantité » des énergies fossiles augmente (la quantité relative diminue puisqu'elle n'est plus que de 50% mais la quantité totale augmente) pour atteindre 125 u.a. Cela correspond alors à une augmentation important des rejets de CO₂ (de 6 en 1998 à 10 Gt). Ce deuxième scénario montre bien l'urgence de trouver de nouvelles solutions.

Tableau 3: Deux scénarii d'augmentation de la consommation énergétique. Part des différentes énergies (fossiles, renouvelables, nucléaire, ...)

| Type d'énergie | Consommation totale : 100 en 1998 | Scénario 40% d'augmentation | Scénario 140% d'augmentation |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | 1998 | 2050 | 2050 |
| Fossile | 75 | 45 | 125 |
| Traditionnelle | 12 | 12 | 12 |
| Hydraulique | 7 | 10 | 10 |
| Nucléaire | 6 Nucléaire actuel | 60 Nucléaire max | 60 Nucléaire max |
| Nouveaux renouvelables | 0,2 | 13 | 33 |
| Total (base 100 en 1998) | 100 | 140 | 240 |
| Total Gtep. | 10,2 | 14,2 | 24,8 |
| Rejets CO ₂ – Gt carbone | 6 | 3,6 | 10 Gt |

Actuellement le pétrole est (depuis plus de 50 ans) la ressource la plus importante qui nous permet de nous transporter facilement, de nous chauffer, de produire de l'électricité, mais dans le même temps ce n'est pas une ressource inépuisable.

L'enjeu du XXI^e siècle, soutenu par plusieurs groupes d'experts, concerne la réduction des émissions de gaz à effets de serre. Cela est possible avec une utilisation croissante d'énergies renouvelables et non polluantes, parmi lesquelles : l'énergie solaire (thermique ou photovoltaïque); la biomasse; l'hydraulique; l'énergie éolienne ;...

Concernant les émissions de CO₂, elles dépendent du combustible utilisé comme le montre le tableau 4. Notons toutefois que les émissions de CO₂ reportés dans le tableau 4 sont les émissions provoquées par la combustion et qu'elles ne

prennent pas en compte la consommation de CO₂ induite par la culture du riz, du blé, des arbres, ... (cycle du CO₂). Toutefois, si l'on cherche à minimiser les émissions de CO₂ et à maximiser l'énergie de combustion, il est clair que l'hydrogène apparaît comme étant le combustible idéal.

Tableau 4: Chaleur de combustion et émissions de CO₂ pour différents combustibles.

| Combustible | Chaleur de combustion (kJ/g) | Emissions de CO₂ (t/B.t.u.) |
|--------------------|---|---|
| Paille | 18,158 | 1,1941 |
| Bois | 22,500 | 1,0521 |
| Charbon | 29,085 | 0,9202 |
| Pétrole | 41,880 | 0,7669 |
| Gaz naturel | 50,490 | 0,5339 |
| Hydrogène | 131,50 | 0,0000 |

A coté du vecteur électricité (d'origine nucléaire, hydraulique, éolienne ou solaire), le vecteur hydrogène, qui est compatible avec toutes les sources d'énergie, qui permet le stockage et la distribution et qui supprime les émissions de CO₂, prendra progressivement sa place dans les systèmes énergétiques de demain.

Toutefois, pour que la société de « l'économie hydrogène » voit le jour, il faut résoudre les problèmes de production de masse (exempt de CO₂) et de stockage. Avant d'aborder ces deux points, je présente dans le paragraphe suivant quelques généralités sur l'hydrogène.

1.2. L'hydrogène

1.2.1. Propriétés générales

Découvert par le chimiste anglais Henry Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Antoine Lavoisier. Dérivé de la langue grecque, le nom vient des deux mots : *hydro* = eau, et *gène* = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau ». En effet, l'anglais Cavendish fut le premier chimiste à démontrer que, lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont combinés, ils forment de l'eau.

L'hydrogène est le principal constituant du soleil et de la plupart des étoiles dont l'énergie provient de réactions de fusion thermonucléaire de l'hydrogène. L'hydrogène est un métal (i.e. cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température (< 14K). Il est d'ailleurs situé dans la colonne des métaux alcalins dans la classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel il est gazeux, il n'est pas considéré en chimie (ni dans cet ouvrage) comme métallique.

Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur, les plus importantes sont : (i) l'hydrogène est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante, (ii) il est facile à transporter et (iii) il peut être produit en quantités presque illimitées. L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant. L'hydrogène, du fait de sa légèreté, est caractérisé par une diffusivité élevée et de ce fait il présentera moins de risques d'accumulation qu'un gaz « lourd » comme le gaz naturel (rappelons que la limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air).

Le tableau 5 rassemble les principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.

Tableau 5 : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène moléculaire

| Propriété | Valeur numérique |
|--|----------------------------|
| Masse atomique | 1,0079 g/mol |
| Température de solidification | 14 K |
| Température d'ébullition | 20,3 K |
| Température critique | 33,3 K |
| Densité gazeuse à 20,3K | 1,34 kg/Nm ³ |
| Densité gazeuse à 273K | 0,08988 kg/Nm ³ |
| Densité liquide à 20,3K | 70,79 kg/m ³ |
| Pouvoir calorifique inférieur (PCI) | 120 MJ/kg |
| Pouvoir calorifique supérieur (PCS) | 142 MJ/kg |
| Energie d'évaporation | 445 kJ/kg |
| Energie théorique de liquéfaction | 14112 kJ/kg |
| Chaleur spécifique C _p | 14,3 kJ/kg K |
| Chaleur spécifique C _v | 10,3 kJ/kg K |
| Température d'auto inflammation dans l'air | 858 K |
| Température de flamme dans l'air à 300K | 2318 K |
| Limites d'inflammabilité dans l'air | 4 – 75 (%vol) |
| Limites de détonation dans l'air | 13 – 65 (%vol) |
| Energie d'inflammation | 0,020 mJ |
| Electronégativité (Pauling) | 2,1 |
| Coefficient de diffusion dans l'air | 0,61 cm/s |
| Vitesse de flamme dans l'air | 260 cm/s |
| Vitesse de détonation dans l'air | 2,0 km/s |

Les inconvénients de l'hydrogène comme vecteur énergétique peuvent être les suivants :

- ✓ Ses limites d'inflammabilité (4 à 75%) et de détonation (13 à 65%) dans l'air sont plus larges que celles du gaz naturel, d'un facteur 5 environ. Notons toutefois qu'en dehors d'une situation dite « confinée », l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel grâce à son coefficient de diffusion très élevé;
- ✓ Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel ;
- ✓ Sa flamme est presque invisible et sa combustion (non électrochimique), en présence d'air, génère des NO_x ;
- ✓ L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est dix fois inférieure à celles des hydrocarbures classiques (20 μJ pour l'hydrogène contre 260 μJ ou 290 μJ pour le propane et le méthane respectivement, par exemple) ;
- ✓ Il jouit d'une mauvaise image auprès du grand public, parce qu'il est considéré comme un gaz dangereux (syndrome de l'Hindenburg, dirigeable qui s'écrasa en 1937 dans le New Jersey (USA) et dont l'accident a longtemps été imputé à l'hydrogène qui était alors utilisé pour gonfler les dirigeables et autres ballons sondes).

Dans les paragraphes suivants, je vais rapidement rappeler les différentes méthodes de production, de transport, de stockage et d'utilisation du hydrogène.

1.2.2. Production d'hydrogène

La production de l'hydrogène représente aujourd'hui 630 Milliards de Nm³, utilisé essentiellement pour produire des acides (H₂SO₄, HNO₃, ...) et de l'ammoniaque (NH₃). Cette production devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques. La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui ci atteigne une part significative (surtout en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance).

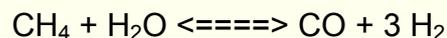
L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources différentes. Toutefois, actuellement, l'hydrogène est produit en majeure partie (i.e. 97%) à partir du reformage d'hydrocarbures. Le choix du procédé de fabrication de l'hydrogène se fait en fonction de nombreux paramètres : type d'énergie primaire disponible, pureté, débits, ...

A titre anecdotique, notons qu'au XIXe siècle, pour produire de l'hydrogène, on chauffait de l'eau, on envoyait ensuite la vapeur d'eau obtenue dans un tonneau rempli de limailles et de copeaux de fer. La vapeur d'eau attaquait le métal créant de l'oxyde de fer et libérant les molécules d'hydrogène. L'hydrogène, sortait donc du tonneau, était filtré dans un autre tonneau rempli d'eau. Ce dispositif permettait à l'armée de gonfler n'importe où et en quelques heures un ballon d'observation très utile pour connaître les positions des ennemis.

Les principales méthodes de production actuelles sont :

Le vaporeformage

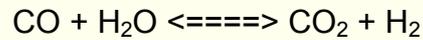
Le gaz de synthèse est produit par vaporéformage, à 800 - 900°C et à 3,3 MPa, en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni (durée de vie: 8 à 10 ans) et selon la réaction:



Enthalpie de réaction à 298 K = + 206,1 kJ/mole

Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes, chauffés extérieurement, contenant le catalyseur. De l'ordre d'une dizaine à quelques centaines de tubes (jusqu'à 500) de 10 cm de diamètre et 11 m de long sont placés dans un four. Après reformage, le gaz de synthèse contient encore de 5 à 11 % en volume de méthane non transformé.

Le CO du gaz de synthèse est ensuite transformée, par conversion, en CO₂ avec production complémentaire de H₂, selon la réaction suivante :



Enthalpie de réaction à 298 K = - 41 kJ/mole

L'électrolyse – ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (i.e. l'hydrogène et l'oxygène). L'utilisation de sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental. Le coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production.

La gazéification de la biomasse – la production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Dans ce cas, l'émission de CO₂ est équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération, l'écobilan est de ce fait à peu près nul.

La gazéification du charbon – Source principale d'H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud (société Sasol) qui produit ainsi du gaz de synthèse destiné à fabriquer du carburant synthétique.

Le principe est le suivant: formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse, à 1000°C.



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole.

Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone.

La photobiologie – certains microorganismes (microbes, bactéries) dites photosynthétiques produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse.

Cette dernière voie reste très « confidentielle » à l'heure actuelle, mais pourrait être amené à se développer considérablement dans un avenir proche. Des recherches sont actuellement conduites sur des micro algues (notamment sur la Chlamydomonas) et les résultats semblent prometteurs.

La production à partir de l'énergie nucléaire. L'énergie nucléaire est déjà une source d'électricité importante pour les réseaux. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter vers les créneaux suivants : (i) électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses ; (ii) utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel ; (iii) électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires ; (iv) production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires. Les points 3 et 4 sont ceux qui connaissent le plus gros effort de recherche actuellement.

Autres méthodes : (i) craquage du méthanol
(ii) sous-produit de la fabrication du styrène

1.2.3. Transport de l'hydrogène

Les modalités de transport de l'hydrogène varient avec son mode de production. Sous forme gazeuse, il est transporté par gazoduc. Il existe dans le nord de la France près de 3000 km de gazoduc reliant entre elles les unités productrices et utilisatrices d'hydrogène. Sous forme liquide, il peut être transporté par la route, par le rail ou par bateau exactement comme les combustibles liquides usuels (avec toutefois une gestion de la température plus drastique).

De nombreuses études tendent à démontrer que le transport de l'hydrogène n'est pas plus délicat que celui du gaz naturel.

1.2.4. Stockage de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocker pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène est lié au fait qu'il est le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique (89 g d'H₂/m³ à 273 K, conforme le tableau 5). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc:

- ✓ Sous pression (de 200 à 700 bars);
- ✓ Liquéfié ($T \leq 20,4$ K);
- ✓ Solide : (i) dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption) ou
(ii) dans des composés carbonés (i.e. charbon actif, nanofibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption).

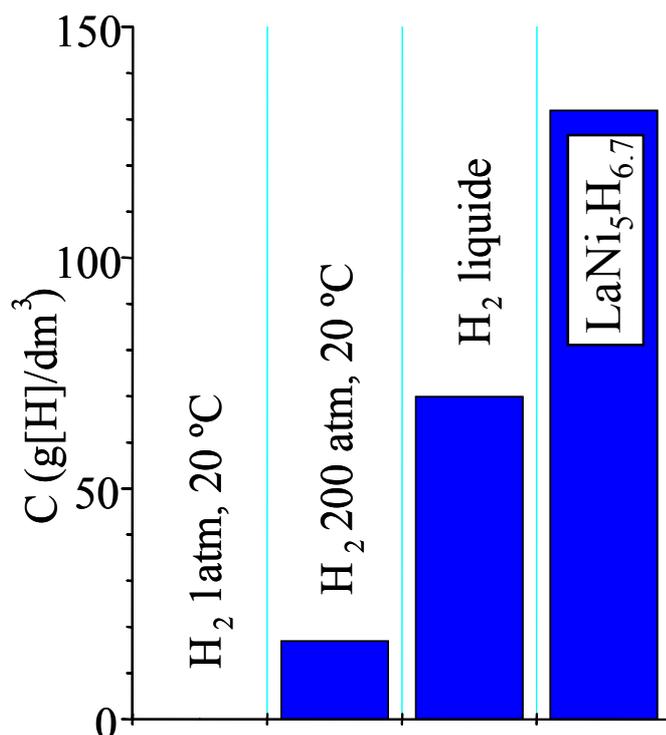


Fig. 4 Capacités volumiques des différents modes de stockage de l'hydrogène

La figure 4 montre les capacités volumiques de stockage offertes par ces différentes méthodes. Cette figure met clairement en évidence la relative « faiblesse » du stockage sous pression et au contraire la relative « force » du stockage solide dans les hydrures métalliques. Toutefois, comme nous allons le voir par la suite, la simple considération de la capacité volumique n'est pas suffisante.

Le stockage sous pression

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est aujourd'hui stocké sous des pressions de 200 à 700 bars. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à des grands réservoirs de 10 000 L. Les réservoirs doivent être faits dans un métal résistant à la corrosion et aux sollicitations mécaniques.

A une température de 293 K, la densité de l'hydrogène à l'état gazeux est de : de 0,0827 kg/m³ sous une pression de 1 bar, 14,49 kg/m³ sous une pression de 200 bars, de 23,66 kg/m³ sous une pression de 350 bars. Ainsi, 1 kg d'hydrogène (nécessaire pour faire 100 km avec une automobile) occupera un volume de 12091L sous une pression d'un bar, de 69 L sous 200 bars et 42 L sous 350 bars! A titre de rappel, les 6 kg d'essence nécessaire pour effectuer 100 km occupent un volume de 8 L seulement...

L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide.

Dans le même temps, cette technique présente des inconvénients comme : (i) la faible densité volumétrique (conformément à la figure 4), (ii) la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées. Enfin la technologie de tous les auxiliaires (les vannes, les capteurs, les détendeurs,...) doit être adaptée à ces hautes pressions. Notons toutefois que c'est ce mode de stockage qui est utilisé actuellement pour la plupart des démonstrations grand public (e.g. projet Clean Urban Transportation in Europe, ...).

Le stockage liquide

Pour cette méthode, l'hydrogène est refroidi à -253°C et devient liquide ce qui lui confère une plus grande densité énergétique, comme le montre la figure 4. Toutefois, ce mode de stockage requiert une grande quantité d'énergie pour le refroidissement (25% de l'énergie de combustion de l'hydrogène). D'importants développements technologiques ont été réalisés pour maîtriser le stockage de l'hydrogène à une température aussi basse. En effet, l'hydrogène va se réchauffer ce qui aura pour effet d'augmenter la pression au dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de limiter cette surpression on crée une fuite dynamique (phénomène de « boil off »). Toutefois, cette fuite se traduit par une perte d'hydrogène qui est de l'ordre de 1 à 2% par jour (e.g. ainsi, un réservoir d'hydrogène liquide non utilisée pendant plus de deux mois sera vide sans avoir été utilisé!).

Pour éviter les pertes thermiques par convection, le réservoir à une double paroi, avec entre les deux parois un espace contenant des super isolants ou de l'air liquide (l'un des meilleurs pouvoirs isolant). Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20K et une pression de 1 bar est de 71,1 kg/m³ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression.

Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont : (i) le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression ; (ii) le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations services spécialisées existantes (e.g. développées avec l'aide de l'industrie spatiale qui est la principale utilisatrice d'hydrogène liquide).

Les problèmes de la conservation de l'hydrogène liquide sont : (i) la nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique, (ii) le phénomène de *boil-off* (évaporation par échauffement).

Notons enfin, que si la capacité volumiques est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total de réservoir (du fait des couches isolantes) sera presque similaire à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques, technique qui est déjà connue et utilisée. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. L'hydrogène réagit avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Les hydrures métalliques ont une densité énergétique proche de celle de l'essence. Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux (V, Pd, Mg ...) ou de composés intermétalliques (AB_n avec en général A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition) qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques (insertion dans des sites tétraédriques ou octaédriques) et créer des liaisons chimiques. Il existe deux classes d'hydrures :

les hydrures haute et basse température. La pression de dissociation est fonction de la température : pour des températures comprises entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars pour des températures plus élevées. Le déstockage a lieu à basse pression. L'hydrogène absorbé doit être le plus pur possible pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basse température (1,5 MJ/kg), elles augmentent pour les hydrures haute température (4 MJ/kg).

Le pouvoir de stockage dans le cas des hydrures métalliques est souvent tel que la quantité d'hydrogène présent dans 1 cm³ d'une hydrure peut dépasser celle présent dans 1 cm³ d'hydrogène liquide. Le poids d'hydrogène adsorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal adsorbant demeure inférieur à 7,6% (cas limite du magnésium pur).

L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur.

Comme toutes les méthodes, elle présente aussi quelques inconvénients : la densité énergétique est encore limitée (140 kg/m³), la cinétique de remplissage est lente à basse température, le coût est élevé pour certains métaux (V, Zr, terres rares).

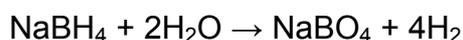
Dans le tableau ci-dessous je présente une comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques.

Tableau 6 Conditions d'hydruration de différents composés métalliques (Cm = capacité massique)

| Composés métalliques | P (bar) | T (K) | Cm (%) | Hydruure formée |
|-----------------------------|----------------|--------------|---------------|-----------------------------------|
| LaNi ₅ | 1,7 | 298 | 1,4 | LaNi ₅ H ₆ |
| ZrV ₂ | 1E-8 | 323 | 3,0 | ZrV ₂ H _{5,5} |
| TiFe | 5 | 303 | 1,9 | TiFeH ₂ |
| Mg ₂ Ni | 1 | 555 | 3,6 | Mg ₂ NiH ₄ |
| bcc | 10 | 313 | 2,6 | TiV ₂ H ₄ |

En plus de ces hydrures métalliques, des hydrures complexes sont aussi utilisées pour stocker de l'hydrogène : les borohydrures et les alanates sont très étudiés depuis une dizaine d'années.

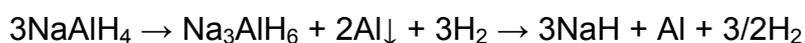
En ce qui concerne les borohydrures le procédé est basé sur la réaction entre le borohydrure de sodium et l'eau conduisant à la formation d'hydrogène. La réaction est la suivante :



Cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur qui peut être à base de cobalt ou de ruthénium. Ce procédé présente l'avantage d'utiliser un fluide (i.e. l'eau) non toxique et non inflammable, facilement manipulable à température ambiante et faible pression, la production d'hydrogène pur (exempt de CO et autres impuretés).

Les inconvénients sont : le coût très élevé du catalyseur, la réaction est irréversible et il faut recycler NaBO₂, ce qui est énergétiquement très défavorable.

Pour les alanates le procédé est basé sur la réaction de décomposition thermique d'alanate de sodium (NaAlH₄) et la réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur à base de titane. Les réactions mises en jeu sont :



Les avantages de ce procédé sont la bonne capacité massique et des températures de réaction moyennes (80 à 250°C). L'inconvénient majeur réside dans la relative irréversibilité de l'hydruration. De plus, la manipulation de ces produits demande des précautions particulières (absence d'oxygène) ce qui rend complexe l'application dans un réservoir.

Le stockage dans le charbon actif, nanotubes et nanofibres de carbone

L'hydrogène peut être stocké dans du charbon actif, qui est un matériau très poreux. La réaction mise en jeu est une adsorption. Injectées sous pression, les molécules d'hydrogène se lient à la surface des micropores de ce matériau. A température et pression ambiante, la quantité d'hydrogène stockée est très faible (de l'ordre de 0,5% massique), mais il est possible d'attendre des densités énergétiques de 8% massique, à très basse température (-196°C, azote liquide) et haute pression (60 bars).

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers les possibilités de stockage dans les nanofibres et nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont obtenus par l'enroulement cylindrique d'une partie d'un plan basal de graphite, les parois contiennent des atomes de carbones à une distance de 1,42Å les uns des autres. Comme l'intérieur des nanotubes est constitué de pores microscopiques, l'hydrogène est adsorbé en surface, en étant retenu par des forces de Van der Waals (liaisons faibles). Le stockage est alors avantageux à basse température et à haute pression. Le pouvoir de stockage est proche de 3% massique dans des conditions normales de température et pression, et pour augmenter les capacités il faut utiliser des conditions de température ou de pression plus contraignantes. Notons toutefois que les résultats publiés sur ces matériaux ont fait et continu à faire l'objet de nombreuses controverses.

De même que les nanotubes, les nanofibres ont la possibilité de stocker l'hydrogène. Certains chercheurs obtiennent de meilleurs résultats en dopant les nanofibres avec du potassium, mais là encore les résultats sont sujet à caution.

Ces deux dernières voies de stockage à l'état solide (i.e. nanotubes et nanofibres) restent à l'état de recherche, car les résultats obtenus et reportés dans la littérature ne sont pas reproductibles.

1.2.5. Utilisation

Aujourd'hui, l'hydrogène est largement utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour la synthèse d'ammoniac, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitrique. Il est aussi utilisé en métallurgie, en électronique, en pharmacologie, en alimentaire (pour le traitement des produits agroalimentaires ; e.g. la fameuse appellation « matières grasses hydrogénées »), dans l'industrie verrière. A l'état liquide, il est utilisé comme carburants dans les navettes spatiales.

Toutefois l'hydrogène présente un nouvel intérêt dans le domaine des transports et il permet également la production d'électricité via les piles à combustible.

Pour l'utilisation de l'hydrogène, il y a deux écoles qui s'opposent : (i) utilisation directe comme combustible dans un moteur à combustion interne (avantage = on conserve la technologie et les avantages du moteur à explosion ; inconvénient: on conserve le mauvais rendement (i.e. 40%) d'un moteur thermique) ; (ii) utilisation dite indirecte pour produire de l'énergie électrique ou thermique via une pile à combustible (avantages : l'excellent rendement des PAC (>80%) ; inconvénient : le coût des PAC et l'absence de véritable commercialisation grand public).

Les piles à combustible

La pile à combustible a été découverte, en 1839, par le physicien anglais William Grove, pile qui a été reprise, vers 1960, par la NASA qui a commencé à l'utiliser pour alimenter, en électricité, ses véhicules spatiaux.

La pile à combustible transforme l'énergie chimique en électricité par un processus d'oxydation en ne dégageant que de l'eau. Une pile à combustible peut

fournir de l'énergie à un téléphone portable, une voiture, ou même pour des centrales énergétiques.

Basiquement le principe d'une pile à combustible est donc une réaction chimique entre hydrogène et oxygène qui produit de l'électricité et de la chaleur. La pile à combustible est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'hydrogène et l'oxygène circulent de part et d'autre de la cellule à travers des plaques poreuses (i.e. l'anode et la cathode) reliées entre elles par l'extérieur par un collecteur de courant et séparées par l'électrolyte qui est généralement constitué d'une membrane polymère pour les piles à combustible basse température et par un oxyde pour les piles à combustible haute température.

La membrane poreuse sert à séparer les compartiments contenant d'une part de l'hydrogène et, d'autre part de l'oxygène. Au contact du catalyseur, l'hydrogène se dissocie et s'ionise ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) et les électrons ainsi libérés migrent dans le circuit électrique extérieur entre les deux électrodes, en créant ainsi un courant électrique. Les protons passent à travers la membrane perméable et réagissent avec l'oxygène pour former de l'eau.

Il existe une grande variété de piles à combustible, fonctionnant à des températures différentes (figure 6) et susceptible d'utiliser des carburants différents.

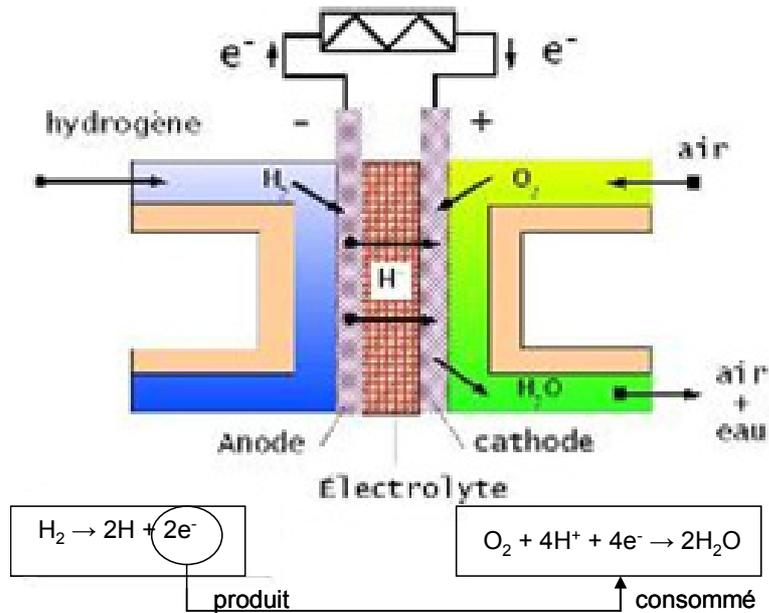


Fig. 5 Schéma de fonctionnement de la pile à combustible

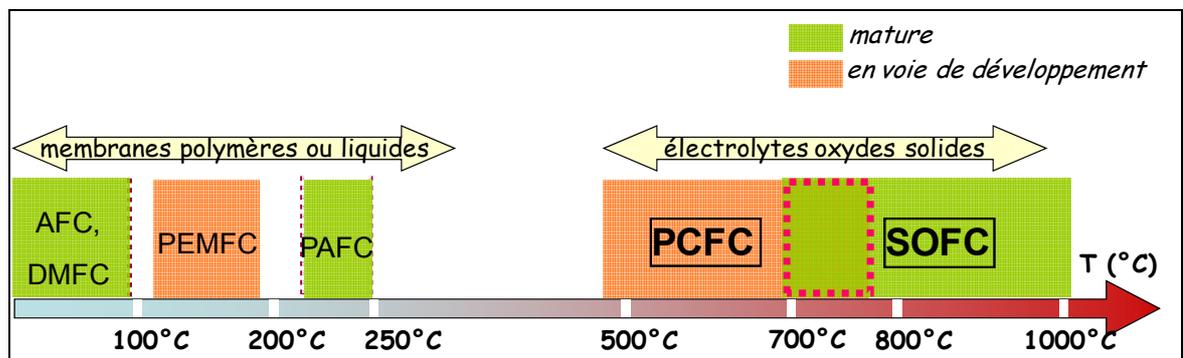


Fig. 6 Température de fonctionnement d'une pile à combustible

Les piles à combustible possèdent un grand éventail d'avantages :

- ✓ Des émissions de gaz polluants faibles ;
- ✓ Une charge variable ;
- ✓ Un potentiel électrique élevé ;
- ✓ Un faible bruit ;
- ✓ Une production de chauffage et d'électricité combinée.

Toutefois il y a aussi des inconvénients, comme par exemple :

- ✓ Une durée de vie relativement courte;
- ✓ Un prix élevé de la pile et du système (notamment pour le PAC basse température qui contient du platine);
- ✓ Peu de fournisseurs de piles à combustible ;
- ✓ Un manque d'infrastructures pour le remplissage (en H₂ notamment).

En conclusion, l'hydrogène devrait constituer un des marchés majeurs de l'industrie du transport. Pour résoudre les problèmes liés au stockage, le choix des hydrures métalliques paraît particulièrement approprié.

Chapitre II :

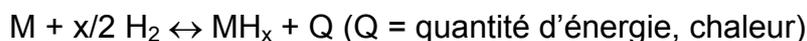
Les hydrures métalliques et les phases de Laves

2. Les hydrures métalliques et les phases de Laves

2.1. Réaction d'un métal avec l'hydrogène

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir avec l'hydrogène et le produit obtenu, composé défini ou solution solide, est appelé *hydrure*.

La réaction s'écrit schématiquement :



La réaction est exothermique lors de l'absorption et endothermique lors de la désorption. La force de la liaison métal - hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances hydrogène - hydrogène et métal - hydrogène dans le solide, ainsi que de la taille de l'atome métallique. Les liaisons entre les atomes métalliques et l'hydrogène sont toutefois plus de nature métallique que covalente ou ionique. La quantité x d'hydrogène absorbée par le métal représente la capacité d'absorption du composé et est exprimée soit en nombre d'atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) soit en nombre d'atomes H par métal (H/M) soit encore en masse d'hydrogène par masse de composé (% massique).

Dans un même volume, on peut stocker jusqu'au deux fois plus d'hydrogène dans les hydrures métalliques que dans l'hydrogène liquide (i.e. 70 g.L^{-1} pour l'hydrogène liquide et 110 à 140 g.L^{-1} pour les hydrures). La stabilité du composé hydrure métallique fait que le stockage est parfaitement sécuritaire, n'entraînant pas de risques d'explosions.

A l'exception du palladium, les métaux purs peuvent être classés en deux catégories en ce qui concerne leur réactivité avec l'hydrogène : (i) les éléments comme le zirconium, le titane, les terres rares qui forment des hydrures stables et qui forment aussi des oxydes de grande stabilité ; (ii) les éléments comme le chrome, le

nickel ou le fer ne forment des hydrures que dans des conditions extrêmes de pressions (> 1000bars). En résumé, sur le tableau périodique (figure 7) les éléments sur la gauche de la classification périodique forment des hydrures stables et ceux situés à droite forment des hydrures instables.

Des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus pour des composés intermétalliques ou ces deux types d'éléments (l'un formant un hydrure stable et l'autre formant un hydrure instable) sont associés (e.g. ZrNi, TiFe, LaNi₅, ZrMn₂,...). On les appelle « hydrures réversibles » car on peut, en général, obtenir leur formation et leur décomposition dans des conditions de température et de pression proches des conditions normales (i.e. pression atmosphérique et température ambiante).

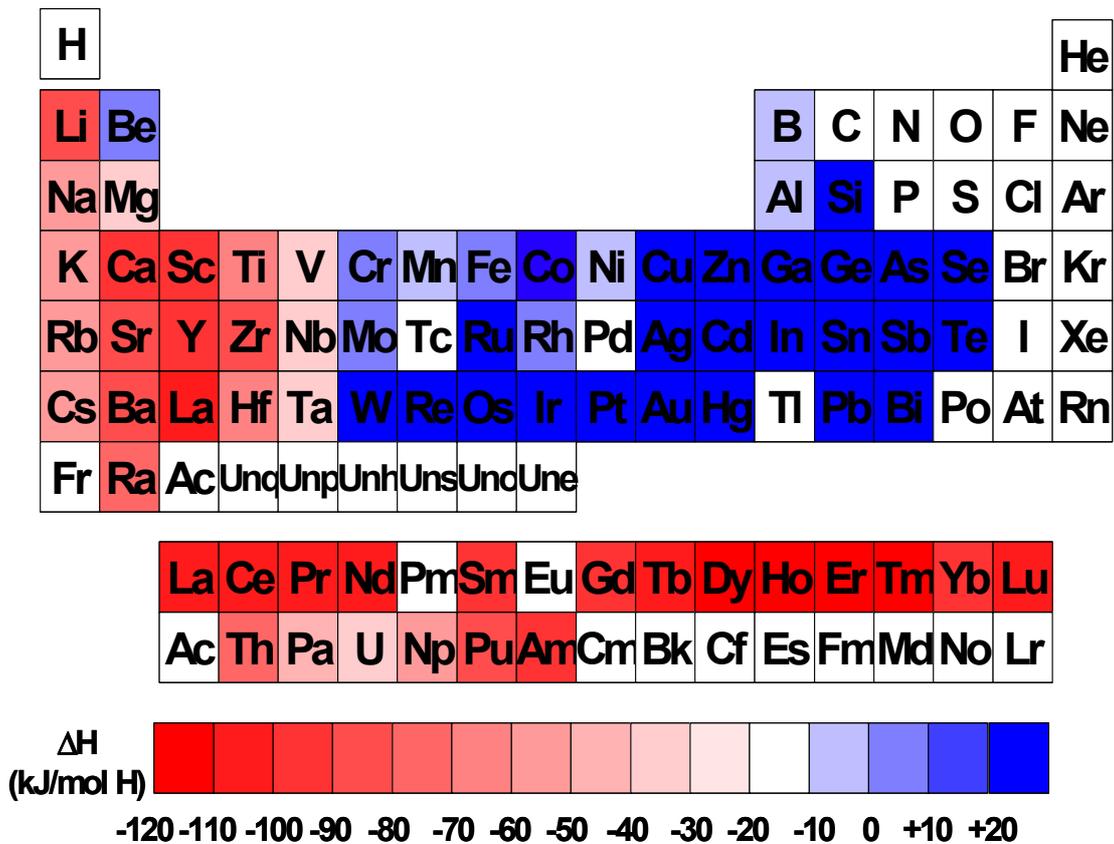


Fig. 7 Classification périodique des éléments et enthalpie de formation des hydrures métalliques correspondant.

2.2. Diagrammes pression – composition – température

Le comportement thermodynamique de l'hydrure est caractérisé par l'isotherme pression composition appelée diagramme PCT ou PCI (Pression Composition à Température fixée ou Isothermes). En effet, on peut suivre l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène dans l'hydrure à une température fixe (figure 8). La forme des isothermes dépend du système étudié et de la température et est bien décrite par la règle des phases :

$$V = n - r + f - \phi$$

ou V est la variance, c'est à dire le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système ;

n est le nombre d'espèces chimiques en présence ;

r est le nombre de relations indépendantes entre les espèces ;

f est le nombre de facteurs influençant l'équilibre (ici la température et la pression) ;

ϕ est le nombre de phases.

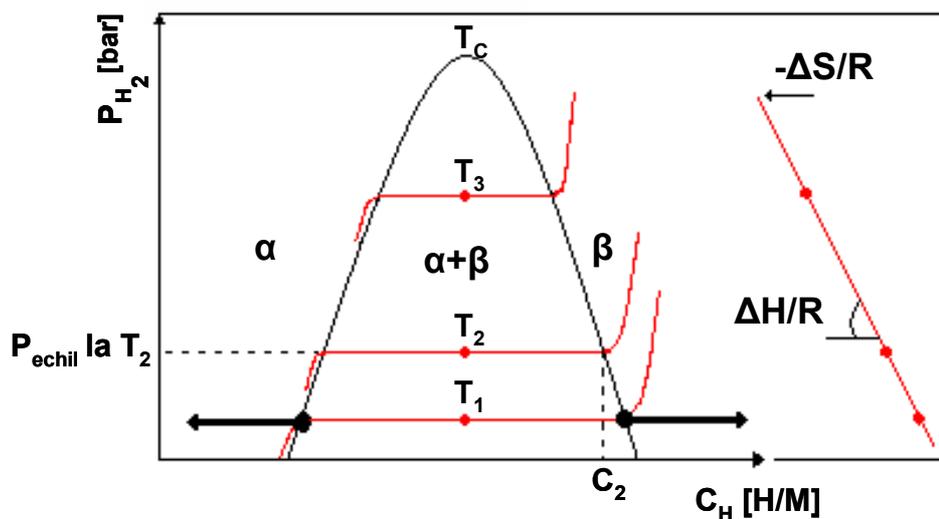


Fig. 8 Courbes Pression Composition Isotherme (PCI) théoriques et courbe de Van't Hoff correspondante.

On distingue trois parties sur l'isotherme :

- ✓ une première branche montante qui correspond au passage en solution solide de l'hydrogène, c'est à dire une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé intermétallique. Cette phase est appelée phase α d'où l'appellation de « branche α ». Deux espèces chimiques sont présentes : l'hydrogène et le composé intermétallique, ainsi que deux phases : un gaz et un solide. Aucune constante d'équilibre ne lie ces phases et on a donc :

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2.$$

A température constante, la pression et la composition varient.

- ✓ un plateau (appelé palier de pression) pour lequel la pression ne varie pas avec la concentration et qui correspond à l'équilibre entre la phase α saturée en hydrogène et une phase hydrure (nommée phase β). La pression qui correspond à ce plateau est appelée pression d'équilibre (ou par abus de langage « pression plateau ») de l'hydrure à la température T. Cette fois-ci, il y a trois espèces ainsi que trois phases en présence et une relation d'équilibre entre les espèces chimiques : $\alpha + H_2 \leftrightarrow \beta$. On a donc :

$$V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1.$$

A température fixée, seule la composition varie, la pression restant constante, jusqu'à disparition de la solution solide α .

- ✓ une seconde branche montante dans laquelle la phase α a disparu totalement au profit de la phase β qui continue à s'enrichir en hydrogène lorsque la pression augmente. La phase β est donc une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure. Deux espèces chimiques sont présentes (l'hydrogène et la phase β) ainsi que deux phases (un gaz et un solide). Aucune relation ne lie pas ces composés et on a donc comme pour la première branche α :

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2.$$

A température constante, la pression et la composition varient.

L'absorption d'hydrogène étant exothermique, on observe un décalage des isothermes vers des pressions plus élevées lorsque la température augmente (en accord avec la loi de Le Chatelier). La pression d'équilibre est reliée à la température par la relation obtenue par intégration de la loi de Van't Hoff en supposant ΔH et ΔS constant dans le domaine de température étudié (ΔH et ΔS étant respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$) :

$$\ln(P_{H_2}) = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

ou T est la température à laquelle la pression d'équilibre a été mesurée, et R est la constante des gaz parfaits. Schématiquement, pour avoir une réaction réversible avec l'hydrogène, la valeur de ΔH doit être inférieure à 40 kJ/mole H_2 . Les valeurs de ΔS obtenus sont toujours de l'ordre de 120 J*mole H_2 *K⁻¹ ce qui correspond au passage de l'hydrogène gazeux (i.e. désordonné) à l'hydrogène solide ordonné.

La tracé de $\ln(P_{H_2})$ en fonction de $1/T$ correspond à une droite, appelée droite de Van't Hoff, dont la pente correspond à la valeur de ΔH pour ce domaine de température. A partir d'une température critique (T_c), la lacune de miscibilité disparaît et on n'observe plus qu'une solution solide continue. Dans de nombreux systèmes les réseaux de courbes isothermes ont l'allure de la figure 8.

Toutefois des écarts à l'idéalité sont quelques fois observés (figure 9).

Expérimentalement, il y a deux phénomènes qui apparaissent en désaccord avec la théorie :

- (i) une légère inclinaison du palier de pression qui peut être expliquée par des gradients de composition au sein de la phase intermétallique, la pression de palier étant très sensible à la stœchiométrie [1]. La valeur de la pression d'équilibre est alors mesurée au milieu du palier de pression.
- (ii) une hystérèse entre les pressions d'absorption et de désorption, les pressions de désorption étant plus faibles. Ce phénomène peut être expliquée par différents processus, notamment le relâchement des

contraintes lors de la désorption, la création de défauts [2] dans la matrice métallique, ou l'existence de défauts de mise à l'équilibre.

Les courbes PCI alors obtenues sont similaires à celle reportée en figure 9.

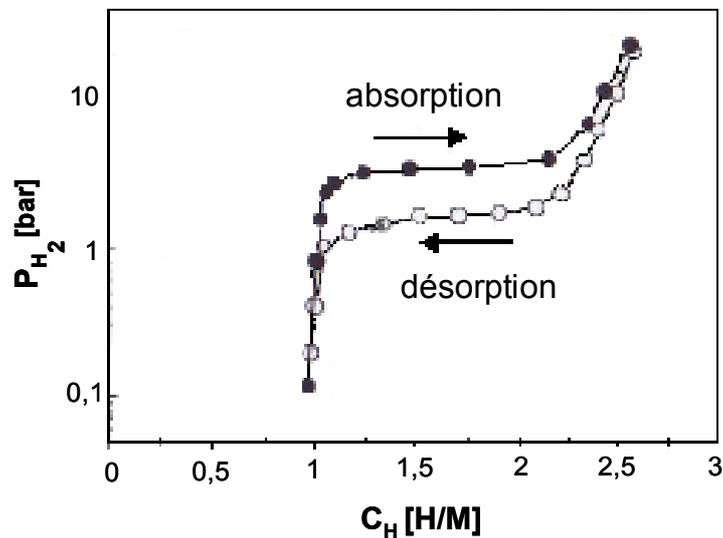


Fig. 9 Courbe PCI expérimentale obtenue pour le composé $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ [3]. Mise en évidence d'une pression d'absorption et d'une pression de désorption (hystérésis).

Observation : Il faut noter que certains alliages absorbent spontanément l'hydrogène tandis que d'autres nécessitent une activation préalable, c'est à dire qu'il faut les chauffer et les soumettre à des cycles pression d'hydrogène/vide, avant qu'ils n'absorbent l'hydrogène de manière reproductible et répétable.

2.3. Localisation de l'hydrogène dans la phase hydrure

La diffraction des neutrons permet la localisation de l'hydrogène dans les phases hydrures, l'hydrogène occupant des sites interstitiels répondant à différents critères géométriques et électroniques (taille du site et environnement). Nous définissons comme taille du site le rayon d'une sphère pouvant s'inscrire dans l'interstice, appelée rayon du site interstitiel (R_{site}). Le rayon minimal du site doit être d'environ 0,4 Å ($R_{\text{site}} > 0,4 \text{ \AA}$) [4]. De plus, ces sites doivent être distants entre eux d'au moins 2,1 Å à cause de la répulsion électrostatique entre atomes d'hydrogène [5].

L'étude des hydrures montre qu'en général, la structure du composé intermétallique est conservée après l'absorption d'hydrogène. En règle générale, une modification de la structure (avec augmentation ou diminution de la symétrie) est synonyme d'irréversibilité de la réaction.

Les atomes d'hydrogène sont logés dans les sites interstitiels du réseau métallique. Ces sites interstitiels sont tétraédriques ou octaédriques dans les trois principales structures cristallines des hydrures (cubique centrée, cubique à faces centrées et hexagonale).

Les composés que nous allons étudier dérivent des phases de Laves AB_2 ou l'hydrogène occupe des sites interstitiels tétraédriques. Ces sites peuvent avoir trois environnements : A_2B_2 , AB_3 ou B_4 . Les sites A_2B_2 sont les plus souvent occupés, car, ce sont les plus grands et ceux qui présentent la plus grande affinité vis-à-vis de l'hydrogène. La figure 10 permet de visualiser la position des sites A_2B_2 dans les structures C14 et C15 des phases de Laves [6, 7].

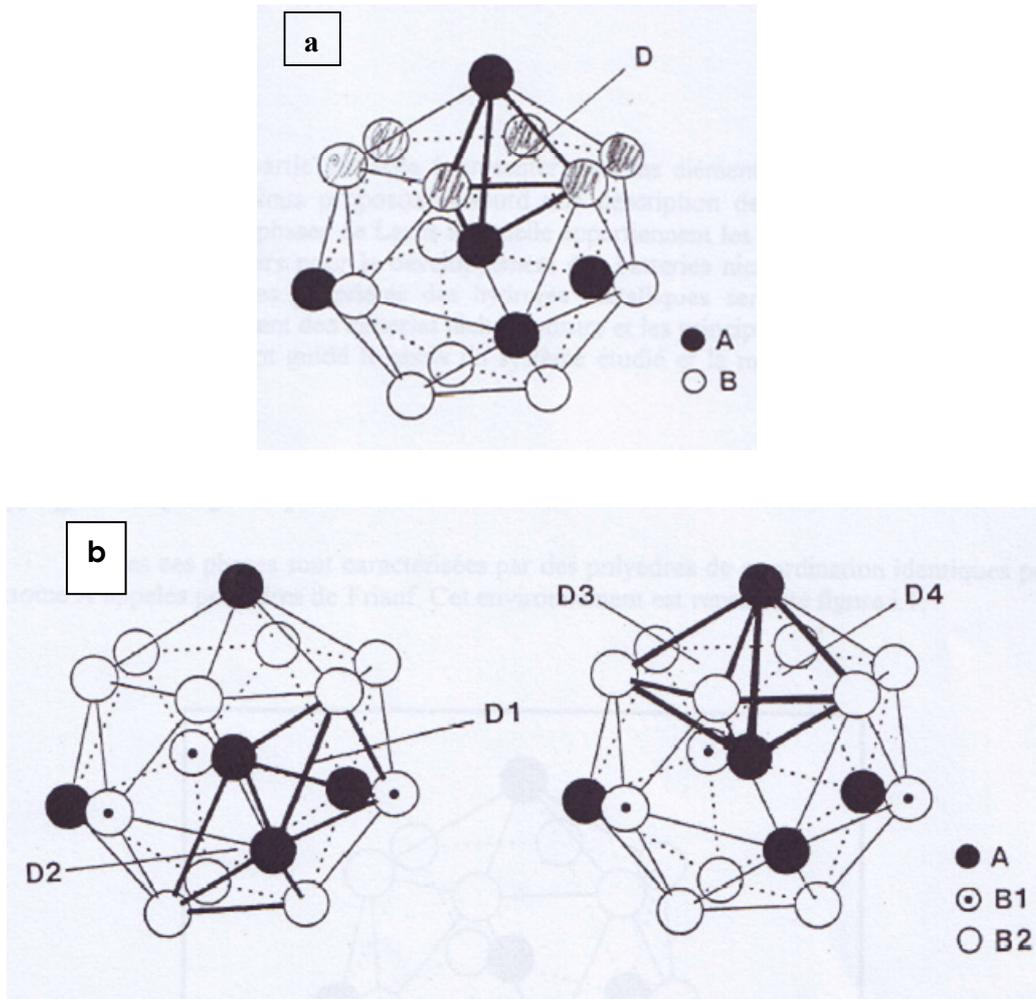


Fig. 10 Représentation des sites A_2B_2 dans la structure C15 (a, en haut) et C14 (b, en bas). La structure C15 ne possède qu'un seul type de site A_2B_2 (site D). La structure C14 est constituée de 4 sites A_2B_2 différents (sites D1, D2, D3, D4).

Les principaux critères de sélection qui s'imposent sur le choix d'un métal ou d'un alliage pour son utilisation pour le stockage de l'hydrogène sont : capacité de stockage réversible élevée; cinétiques d'hydruration et de deshydruration rapides; température et pression d'équilibre en accord avec l'application souhaitée; longue durée de vie; longue durée de stockage; coût modéré du matériau.

2.4. Les principales familles de composés intermétalliques

2.4.1. Les composés de types AB_5

Les remarquables propriétés d'hydruration des composés de type AB_5 ont été découvertes vers 1969, tout d'abord avec le composé $SmCo_5$, puis avec $LaNi_5$. Ce dernier peut être aisément substitué par toutes les terres rares en toute proportion sur le site A et par le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, l'aluminium ou encore l'étain sur le site B dans des proportions assez importantes. L'utilisation des composés $LaNi_5$ comme matériau d'électrode a très tôt été envisagée [8, 9, 10]. Une certaine non-stœchiométrie est possible, ce qui permet de faire varier la pression d'équilibre de formation de la phase hydrure dans des gammes allant de 10^{-3} bar à plus de 10 bars à température ambiante.

Ces composés présentent un excellent comportement en milieu potassique (utilisation en électrochimie) et des capacités très proches de ce que laissent prévoir les caractéristiques mesurées en réaction solide-gaz. Le principal problème qu'a posé ce type de matériau a été sa médiocre cyclabilité (50 cycles à 80% de capacité pour $LaNi_5$). Les travaux de Willems [11] ont cependant permis de l'expliquer et de trouver des solutions.

Ce composé cristallise avec une symétrie hexagonale (Groupe d'Espace $P6/mmm$) avec le type structural $CaCu_5$. Une représentation schématique de la structure est proposée en figure 11 ainsi que la position des sites occupables par l'hydrogène.

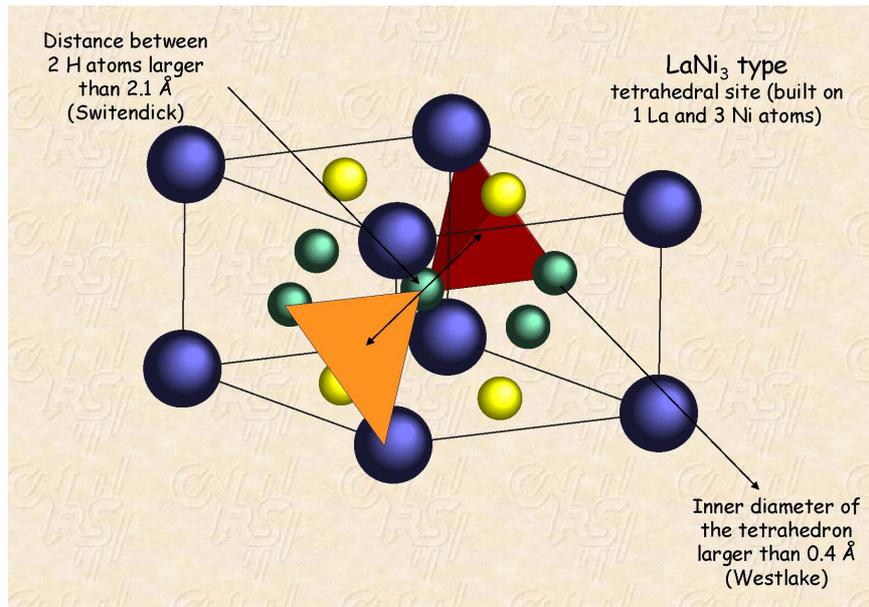


Fig. 11 Représentation schématique de la structure CaCu_5 . Mise en évidence des différents sites occupables par l'hydrogène : (a) TRMgNi_2 ; (b) TR_2Ni_2 ; (c) TRNi_3 ; (d) $[\text{Ni}_4]$

LaNi_5 absorbe jusqu'à 6 H/u.f dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiante [12]. Les sites répertoriés sur la figure 11 ne sont donc que partiellement occupés de manière à satisfaire les critères de Switendick ($d_{\text{H-H}} > 2.1 \text{ \AA}$) et de Westlake ($R_{\text{site}} > 0.4 \text{ \AA}$) précédemment cités [5]. La substitution d'une partie du nickel par d'autres métaux, notamment par du cobalt, du manganèse et de l'aluminium permet d'adapter la valeur de la pression d'équilibre aux besoins de l'application, d'augmenter le nombre de cycles d'absorption/désorption, et d'améliorer la résistance à la corrosion [13]. Le remplacement du lanthane par du mischmétal, mélange naturel de terres rares, permet de diminuer les coûts [14]. Les recherches continuent sur ce type de composé afin d'améliorer la capacité, la cyclabilité et de diminuer le coût.

Notons enfin que les composés intermétalliques binaires et ternaires de type AB_5 , cristallisent dans 34 différents types structuraux, mais la plupart des composés de stœchiométrie AB_5 cristallisent principalement dans deux types de structure : une structure hexagonale de type CaCu_5 et une structure cubique de type AuBe_5 (dérivant d'ailleurs de la structure des phases de Laves).

2.4.2. Les composés de type AB

Le premier composé de type AB étudié pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène a été ZrNi [15]. D'autres composés de type AB absorbant l'hydrogène comme TiFe, TiNi, ZrCo,... ont été étudiés depuis. Leur capacité en réaction solide-gaz est comprise entre 2 et 3 H/u.f et ce sont des composés qui cristallisent avec des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique. Mis à part TiFe, ils sont caractérisés par une grande stabilité.

TiFe fut le premier à présenter un réel intérêt du point de vue d'une application potentielle [16]. TiFe, substitué avec du Mn est l'un des intermétalliques les moins chers pour stocker l'hydrogène. Cependant, ces alliages ont une surface assez sensible aux impuretés présentes dans l'hydrogène commercial et leurs propriétés de stockage se dégradent rapidement au cours de leur utilisation [17]. De plus, leur activation est relativement complexe et nécessite des cycles à haute température (400°C) et haute pression (50 bars).

TiNi est intervenu dans la composition des premiers accumulateurs électrochimiques utilisant des hydrures métalliques [18]. TiNi est moins sensible à la corrosion que TiFe et permet de faire diffuser l'hydrogène plus rapidement au sein d'alliage. Ce composé a connu un regain d'intérêt au milieu des années 90 en raison de ces propriétés exceptionnelles d'alliage à mémoire de forme.

2.4.3. Les composés de type AB₂

Les composés intermétalliques de type AB₂ sont des phases de Laves qui cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons *d* [19]. Les phases de Laves forment une très grande famille structurale et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles. Le site A est occupé en général par un élément du groupe IVA (Ti, Zr ou une terre rare) et le site B est occupé par un élément de transition de la première rangée (i.e. du vanadium au cuivre).

Les premières études de l'hydruration des composés AB_2 ont été effectuées par Pebler et Gulbransen [20]. ZrV_2 , $ZrCr_2$ et $ZrMn_2$ absorbent par voie solide-gaz près de 4 H/u.f. soit l'équivalent de 500 mAh/g. Cependant, la pression de dissociation de leurs hydrures est trop basse à température ambiante pour pouvoir avoir des applications pratiques.

Les composés de stœchiométrie AB_2 cristallisent dans l'une des trois structures type : $MgCu_2$ (structure cubique ou C15), $MgZn_2$ (hexagonale ou C14) ou $MgNi_2$ (structure hexagonale ou C36) [21 - 24]. Toutes ces phases sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de Friauf. Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres.

Je vais décrire les trois structures types de phases de Laves en commençant par celle dans laquelle, la majeure partie des composés que j'ai étudié, cristallise.

Structure type $MgCu_2$ ou C15

Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs AB_2 par maille. La représentation de cette structure est présentée en figure 12.

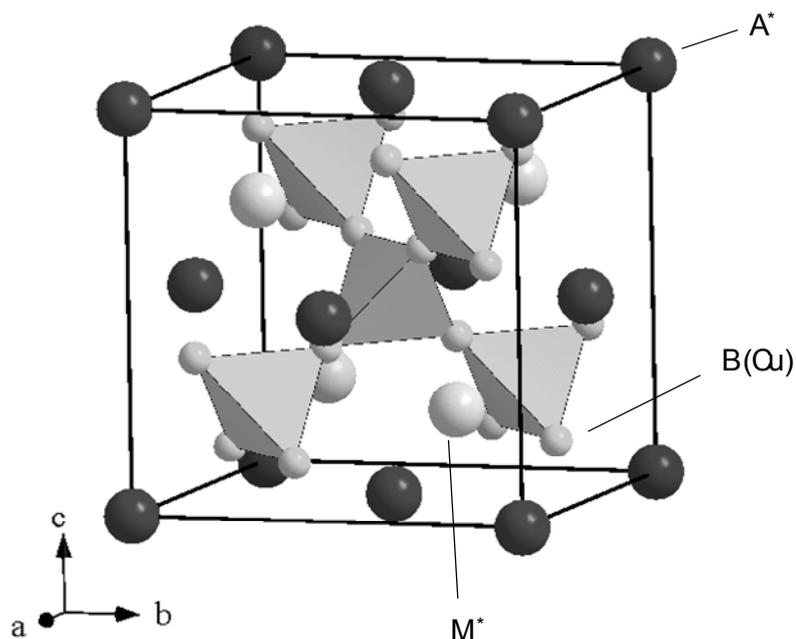


Fig. 12 Structure type MgCu_2 ou C15

Les positions atomiques sont données dans le tableau 1 en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de $1/8 \ 1/8 \ 1/8$ par rapport à la figure 12).

Tableau 7 Données cristallographiques de la structure type MgCu_2

| Structure type : MgCu_2 (C15) | | | | |
|---|------|-----|-----|-----|
| Groupe d'espace : Fd-3m | | | | |
| Paramètres de maille : $a = 6,99 \text{ \AA}$ | | | | |
| Atome | Site | x | y | z |
| A | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 |
| B | 16d | 1/2 | 1/2 | 1/2 |

Il existe (et ce sera l'objet d'une part importante de notre étude) une structure dérivée de cette structure C15. Les atomes B restent inchangés mais les atomes A sont (i) des terres rares pour ceux constituant le réseau cubique à faces centrées et (ii) du magnésium pour ceux situés sur la moitié des sites tétraédriques. Nous avons

montré [25] que des échanges terre rare/magnésium sont d'ailleurs possible en fonction de paramètre de maille et du nombre d'électron 4f de la terre rare. S'il existe un ordre terre rare/magnésium on obtient alors la structure type $MgCu_4Sn$ (figure 13) ou encore C15b.

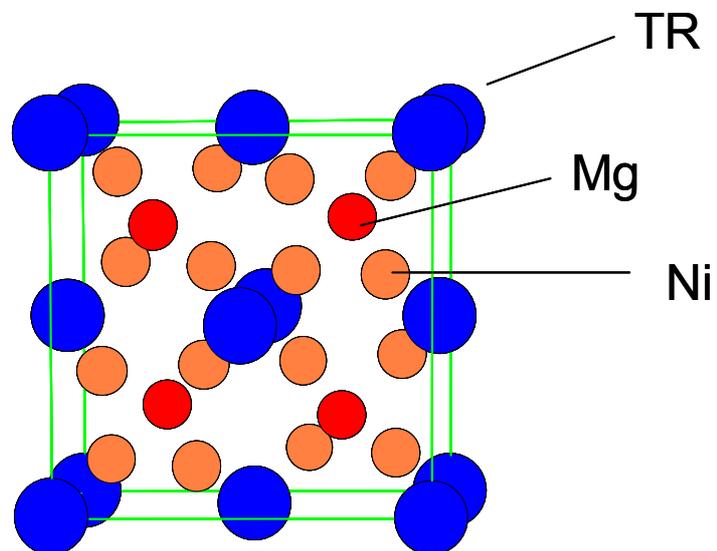


Fig. 13 Structure de type $MgCu_4Sn$

Structure type $MgZn_2$ ou C14

Ce réseau est hexagonal. Les atomes B s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a cette fois 4 motifs par maille (figure 14).

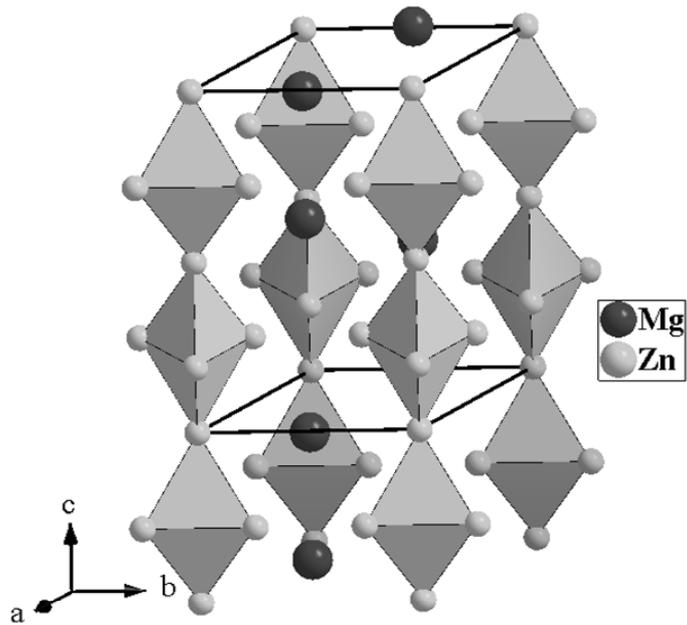


Fig. 14 Structure type MgZn_2 ou C14

Les positions atomiques idéales pour cette structure compacte sont données dans le tableau 8.

Tableau 8 Données cristallographiques de la structure type MgZn_2

| Structure type : MgZn_2 (C14) | | | | |
|---|------|------|------|------|
| Groupe d'espace : $P6_3/mmc$ | | | | |
| Paramètres de maille : $a = 5,2 \text{ \AA}$ $c = 8,6 \text{ \AA}$ | | | | |
| Atome | Site | x | y | z |
| A | 4f | 1/3 | 2/3 | 1/16 |
| B1 | 2a | 0 | 0 | 0 |
| B2 | 6h | -1/6 | -2/6 | 1/4 |

Structure type $MgNi_2$ ou C36

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon c par rapport à la structure C14.

On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres (figure 15).

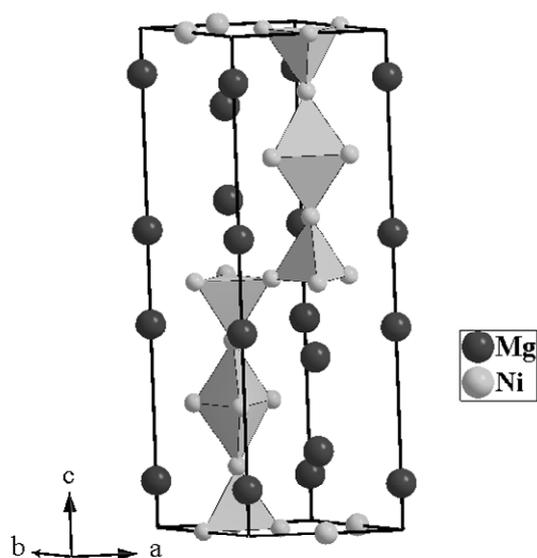


Fig. 15 Structure type $MgNi_2$ ou C36

Tableau 9 Données cristallographiques de la structure type $MgNi_2$ ou C36

| Structure type : $MgNi_2$ (C36) | | | | |
|--|------|-----|-----|------|
| Groupe d'espace : $P6_3/mmc$ | | | | |
| Ordre de grandeur des paramètres de maille : $a = 4,8 \text{ \AA}$ $c = 15,8 \text{ \AA}$ | | | | |
| Atome | Site | x | y | z |
| A1 | 4e | 0 | 0 | 1/6 |
| A2 | 4f | 1/3 | 2/3 | -1/6 |
| B1 | 4f | 1/3 | 2/3 | 1/8 |
| B2 | 6g | 1/2 | 0 | 0 |
| B3 | 6h | 1/6 | 2/6 | 1/4 |

2.4.4. Autres types de composés

Composés de type AB₃

Ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène dans les composés de type AB₃ [26 - 28]. Ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique de type PuNi₃, structure qui contient un empilement de structure type CaCu₅ et MgZn₂.

Les composés AB₃ synthétisés jusqu'à présent ont montré des importantes propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène. Grâce au fait ils contiennent une partie des unités AB₂, on peut supposer que ce type de composés, peut devenir plus intéressant pour le stockage d'hydrogène que ceux de type AB₅. Les principales études actuelles consistent à substituer l'élément A par du Mg ou du Ca. Kadir et al a, par exemple, montré les bonnes propriétés des composés LaMg₂Ni₉ [29 - 32].

Composés de type ABC

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type TiNiSi (i.e. groupe d'espace *Pnma*). L'hydruration de ces composés a une influence importante sur la structure cristalline et sur les propriétés magnétiques.

Les propriétés physiques des intermétalliques CeTX (T = élément de transition, X = élément np¹ ou np²) dépendent de la force d'hybridation J_{cf} entre les électrons 4f du cérium et ceux de la bande de conduction.

L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi, et donc J_{cf}.

La modification par hydruration des propriétés structurales, magnétiques et électriques des familles suivantes a été étudiée : (i) CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) qui présentent un caractère de valence intermédiaire du cérium ; (ii) CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) qui présentent un état trivalent du cérium et l'apparition d'un ordre

magnétique à basse température ; (iii) CeMnX (X = Si, Ge) qui présentent un ordre magnétique du cérium et du manganèse [33]. Les résultats ont été discutés en faisant le parallèle entre les propriétés structurales (sites d'insertion de l'hydrogène) et les propriétés physiques.

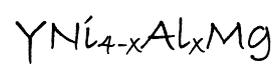
Références

- [1]. K.H.J. Buschow, M.H. Van Mal, *J. Less-Common Met.*, 29 (1972) 203.
- [2]. E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi, *Zeit. Phys. Chem.*, 179 (1993) 85.
- [3]. F. Cuevas, M. Latroche, P. Ochin, A. Dezellus, J.F. Fernandez, C. Sanchez, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (200) 250.
- [4]. D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, 90 (1983) 251.
- [5]. A.C. Switendick, *Zeit. Phys. Chem. Neue Folge*, 117 (1979) 89.
- [6]. J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, (1995).
- [7]. J.L.C. Daams, P. Villars, J.H.N. Van Vucht, Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM International (1991).
- [8]. A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoel, Brevet français, 75 16160 (1975).
- [9]. A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoel, Brevet français, 77 23812 (1977).
- [10]. A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoel, Brevet américain, 688537 (1978).
- [11]. H.G. Willems, Thèse, Phillips J. of Research, 39 (1) (1984).
- [12]. J.H.N. Van Vucht, F.A. Kujipers, H.C.A.M. Bruning, *Philips Res. Rep.*, 25 (1970) 133.
- [13]. H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano, I. Matsumoto, *Power Sources*, 12 (1988) 393.
- [14]. J.M. Joubert, J.C. Achard, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet, B. Knops, Poster présenté aux Journées de la Chimie du Solide, Montpellier, Mai 1993.
- [15]. G.G. Libowitz, H.F. Hayes, T.R.P. Gibb, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 76.
- [16]. J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 218.
- [17]. G.D. Sandroock, P.D. Goodell, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984) 159.

- [18]. M.A. Gutjahr, H. Buchner, K.D. Beccu, H. Saufferer, Proc. 8th Power Sources Symposium, Brighton, (1972) 79.
- [19]. R.P. Elliot, W. Rostocker, *Transactions of the ASM*, 50 (1958) 617.
- [20]. A. Pebler, E.A. Gulbransen, *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967) 1593.
- [21]. J.B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 3107.
- [22]. J.B. Friauf, *Phys. Rev.*, 29 (1927) 34.
- [23]. F. Laves, K. Lohberg, *Nachr. Gottinger Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. IV Neue Folge*, 1 (6) (1932) 59.
- [24]. F. Laves, H. Witte, *Metallwirt.*, 14 (1935) 645.

Chapitre III :

Propriétés structurales et d'hydruration des composés



3. Propriétés structurales et d'hydruration des composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1,5$)

De nombreuses études ont déjà démontré que les cinétiques des composés à base de magnésium peuvent être améliorées par la modification de la surface du magnésium par broyage mécanique ou par ajouts de différents éléments ou composés.

Toutefois, si les cinétiques peuvent être améliorées facilement, les propriétés thermodynamiques demeurent inchangées. Afin de les modifier, il est nécessaire de modifier la liaison chimique du magnésium. Pour ce faire, le composé binaire Mg_2Ni a été étudié. Les applications restent limitées pour ce type d'alliage puisque la température n'est abaissée que de quelques dizaines de degré (i.e. une pression d'équilibre de 1 bar est obtenue à 263°C pour Mg_2Ni et à 287°C pour le magnésium pur) alors que la capacité massique est divisée par 2 (i.e. 7,6% pour Mg contre 3,6% pour Mg_2Ni).

Dans le même esprit, les composés des systèmes ternaires RE-Mg-Ni (ou RE = Ca, La, Ce, Pr, Nd ou Y) ont été étudiés. Dans notre étude, la terre rare sélectionnée a été l'yttrium qui présente l'intérêt par rapport aux autres terres rares, de ne pas avoir d'électrons 4f. De plus, il est connu que l'augmentation du paramètre de maille contribue à la diminution de la pression d'équilibre d'hydrogène. Afin d'obtenir cette augmentation du paramètre de maille, nous avons remplacé des atomes de Ni par des atomes d'Al et nous avons pu ainsi observer que même de faibles taux de substitutions d'Al au Ni ont des effets notables.

Nous avons préparé des composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ avec ($0 \leq x \leq 1.5$) qui cristallisent avec une structure cubique de type C15, (i.e. structure type MgCu_4Sn), pour étudier leurs propriétés d'absorption et de désorption de l'hydrogène et la relation structure/propriétés d'absorption.

Les composés ont été élaborés par broyage mécanique suivi d'un recuit sous argon d'une heure à 650°C.

Les principaux résultats obtenus sont :

- ✓ La capacité massique maximale est indépendante du taux de substitution d'aluminium.
- ✓ Le paramètre de maille varie linéairement en fonction du taux d'aluminium (loi de Vegard quasi parfaite).
- ✓ La pression d'équilibre varie avec le taux d'aluminium (et donc avec le paramètre de maille). Il nous a même été possible d'établir une dépendance linéaire entre le volume de maille et le logarithme de la pression d'équilibre comme dans les composés AB_5 .
- ✓ Après plusieurs cycles d'absorption/desorption, la cristallinité des composés diminue sensiblement mais les propriétés de sorption demeurent inchangées.

3.1. Introduction

L'augmentation de la température à la surface de notre planète (i.e. le réchauffement), due à l'effet de serre, est en train de devenir un sujet d'intérêt majeur pour de nombreux chercheurs. Afin de réduire la quantité de gaz à effet de serre (principalement CO₂) il est nécessaire d'utilisée une nouvelle source ou un nouveau vecteur d'énergie. Pour l'avenir, l'hydrogène est le candidat idéal en tant que vecteur d'énergie non polluant. Il combine une grande énergie de combustion (trois fois plus élevée qu'un carburant usuel) et la combustion conduit à la formation d'eau. Les deux principaux problèmes à résoudre avant de passer à « l'économie de l'hydrogène » sont: la production en masse et le stockage en toute sécurité.

Au cours des dernières années, la capacité de nombreux métaux et alliages à absorber l'hydrogène et à former des hydrures, dans des conditions de température et de pression modérées a été développée. Cette solution présente des avantages en termes de sécurité, de rendement global et de stockage de longue période pour diverses applications [1-3].

Les composés intermétalliques de type AB₂ sont dérivés des structures des phases de Laves. En raison de leur bonne capacité de stockage d'hydrogène, cette série de composés a concentré une grande attention au cours de la dernière décennie [3].

De la même manière, au cours des dernières années et en raison de leur grande capacité de stockage de l'hydrogène (7,6% massique) et de leur faible coût, il y a eu un effort de recherche considérable sur le magnésium et ses alliages [4]. Afin d'éviter la mauvaise cinétique de réaction du Mg, un grand nombre de recherches ont montrées qu'en modifiant la surface du magnésium par broyage mécanique et par l'addition de divers éléments ou composés, la cinétique peut être largement améliorée [5-12].

Dans les systèmes binaires à base de Mg, les propriétés d'hydruration des alliages binaire Mg-Ni [13, 14] ont été étudiés, mais en raison de leur faible cinétique d'absorption/désorption de l'hydrogène les applications pratiques de ce type

d'alliages sont limitées. Dans le but d'accroître la capacité de stockage de l'hydrogène, les composés du système ternaire RE-Mg-Ni (RE = Ca, La, Ce, Pr, Nd et Y) ont été étudiés [15-20].

Le composé YNi_4Mg , qui se trouve dans la zone médiane entre MgNi_2 , avec une structure de phase de Laves de type C36, et YNi_2 , avec une structure de phase de Laves modifiée de type C15 (MgCu_2), cristallise dans une superstructure avec une occupation ordonnée des sites 4a et 4c (i.e. la structure de type MgCu_4Sn) [21].

Le présent chapitre est consacré à la préparation de composés intermétalliques contenant du magnésium et à la relation entre la structure et les propriétés de sorption d'hydrogène. La structure de base est une structure cubique de type AB_2 dans laquelle le site cristallographique occupé par l'élément A, peut être occupé par la terre rare et par le magnésium. La terre rare sélectionnée a été l'yttrium qui présente l'intérêt de ne pas avoir d'électrons 4f. Pour la synthèse, le broyage mécanique a été utilisé. Il a été démontré pour de nombreux systèmes que l'augmentation des paramètres de maille conduit à une diminution de la pression d'équilibre d'hydrogène [22]. L'augmentation des paramètres de maille peut être obtenue en remplaçant des atomes de Ni par des atomes d'Al et il a été observé que même la substitution de petites quantités de Ni par l'Al peut avoir des effets remarquables. Pour cette raison, les composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$, ont été étudiés.

3.2. Détails expérimentaux

Les composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ (avec x variant de 0 à 1,5 par pas de 0,25) ont été préparés par broyage mécanique, à partir des poudres élémentaires de Y, Ni, Al et Mg (pureté > 99,5%). Le broyage a été effectué avec un broyeur planétaire de type Fritsch P5. La jarre, chargée avec 8 g de poudre et 17 billes en acier inoxydable ($\Phi = 10$ mm), a été remplie d'argon et hermétiquement fermée. La vitesse de rotation du plateau a été de 250 tr / min et le temps de broyage de 10 heures. Après le processus de broyage et afin d'obtenir des composés mieux cristallisés, les poudres sont soumises à un traitement de recuit d'une heure à 650°C sous atmosphère d'argon.

La composition chimique et l'homogénéité des produits ont été vérifiées par analyse chimique à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing en utilisant un appareil CAMECA SX - 100. La détermination quantitative a été réalisée à base des mesures d'intensités des rayons X (Y-K α , Ni-K α_1 , Al-K α_1 et Mg-K α_1) et afin de prendre en compte les modifications énergétiques induites par les liaisons chimiques, des composés de référence ont été utilisés (e.g. YNi₅, MgNi₂ et CeNiAl).

La caractérisation des structures et l'identification des phases ont été effectuées par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre X (Philips, type PW1050) en utilisant la radiation K α_1 du cuivre ($\lambda = 0,15405$ nm). Afin de déterminer les propriétés structurales du composé, les données ont été traitées avec la méthode de Rietveld, en utilisant le programme d'affinement FULLPROF [23].

Les propriétés de sorption d'hydrogène ont été étudiées à l'aide d'un appareil utilisant la méthode volumétrique de type Sievert (HERA, système de stockage de l'hydrogène [24]) dans un domaine de température allant de 253 K à 362 K. Pour les courbes PCI, il a été estimé que l'équilibre était atteint lorsque la variation de pression était inférieure à 1 kPa pendant une durée de 2 minutes (i.e. $0,5 \cdot 10^{-3}$ H absorbée ou désorbé/minute). Ces conditions d'équilibre ont été déduites des courbes cinétiques.

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Analyses chimique et cristallographique

Les diffractogrammes des rayons X de YNi_{4-x}Al_xMg ($0 \leq x \leq 1,5$) après le broyage mécanique et le traitement thermique d'une heure à 650°C sont présentés à la figure 16. Il peut être observé, en bon accord avec les résultats déjà rapportés dans la littérature [17], que ces diffractogrammes peuvent être indexés avec une structure C15b (MgCu₄Sn ou AuBe₅) – structure dérivant de la structure type phase de Laves - avec le group d'espace *F*-43m.

Après 10 h de broyage, le mélange est plutôt amorphe, mais comme le montre la figure 16, le diffractogramme peut être indexé en utilisant une structure de type MgCu₄Sn [25]. Toutefois, à titre d'exemple, la taille des cristallites pour le composé YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg obtenu après 10h de broyage, déterminée par la méthode Warren Averbach, est d'environ 100 Å (voir la Fig. 25).

Un court recuit thermique a été effectué sur tous les produits broyés, comme cela avait été fait pour les composés GdNi_4Mg [1,26]. Il apparaît clairement sur la figure 16 que le recuit d'une heure est suffisant pour obtenir des composés bien cristallisés. À titre d'exemple, pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$, la taille des cristallites après recuit est de 275 Å (également, discuté plus tard à la Fig. 25).

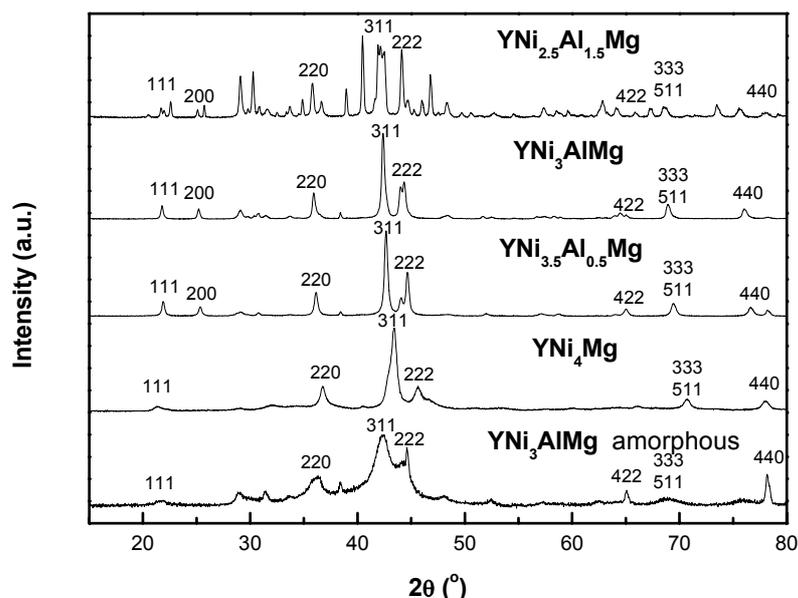


Fig. 16 Diffractogrammes des rayons X pour les composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ avec différentes valeurs de x ($x = 0; 0,5; 1$ et $1,5$).

Comme on peut le voir sur la figure 16, lorsque la quantité d'aluminium augmente, on observe un déplacement des pics 2θ vers de plus faible valeur d'angles ce qui signifie que le paramètre de maille augmente. Pour $x = 1,25$ et $1,5$, les échantillons semblent multiphasés (présence de NiAl et de Mg_2Ni) et dans les deux cas, le composé pseudo AB_2 présente à peu près le même paramètre de maille (i.e. $7,102\text{Å}$ et $7,097\text{Å}$ pour $x = 1,25$ et $x = 1,5$ respectivement). En traçant l'évolution du paramètre de maille en fonction de x , la substitution maximale est estimée à environ $x = 1,15$ (Fig. 17). Cette valeur est proche de celle reportée pour les composés $\text{GdNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ (i.e. $x = 1,2$), mais il convient également de souligner que le paramètre de maille maximum est d'environ $7,1\text{Å}$ pour les composés contenant de l'Yttrium et $7,2\text{Å}$ pour les composés contenant du gadolinium. Comme les rayons métalliques, dans le cas de Gd et d'Y, sont similaires (i.e. $R_Y = 1,801\text{Å}$ et $R_{\text{Gd}} = 1,802$

Á), la différence de valeurs des paramètres de maille ne doit pas être considérée comme étant dû seulement à un effet stérique. Dans la figure 17, le paramètre de maille semble varier linéairement avec la quantité d'aluminium ce qui est en bon accord avec d'autres travaux antérieurs [1,26-28].

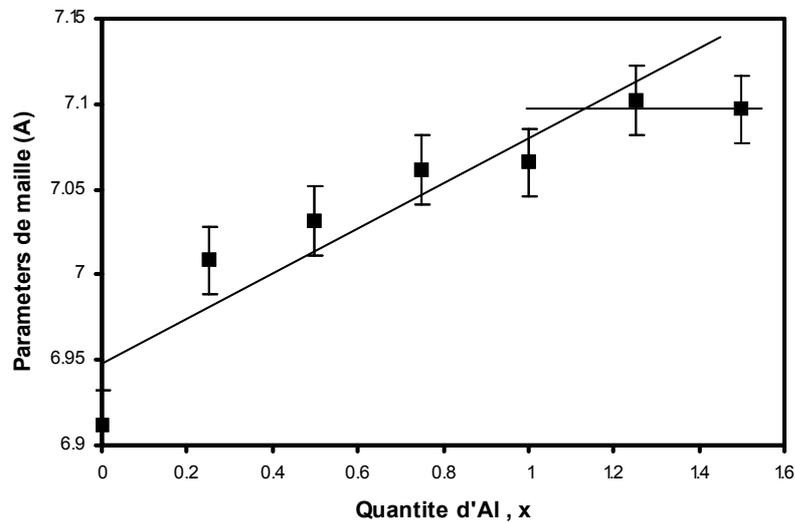


Fig. 17 Evolution du paramètre de maille en fonction de la quantité d'Al pour la solution solide $YNi_{4-x}Al_xMg$.

Dans le cas de composé $RENi_4Mg$, il a été signalé qu'il peut exister un échange entre les sites $4a$ et $4c$. Pour $RE = Gd, Ce$ et La , il a été signalé un échange d'environ 15% [1,26]. Cet échange diminue avec l'augmentation du paramètre de maille (lorsque la teneur en Al augmente). L'affinement Rietveld présenté à la figure 18 permet de mettre en évidence un faible taux d'échange pour le composé YNi_4Mg (3,4%). Cette valeur est très petite par rapport à celle rapportée pour d'autres composés $RENi_4Mg$ ($RE = La, Ce$ ou Gd). En plus, avec l'augmentation de x , le taux d'échange diminue et aucun échange ne peut être mettre en évidence à partir de $x = 1$ (figure 18). Le comportement différent entre les composés YNi_4Mg et $RENi_4Mg$ ne peut pas être expliquer en terme d'effet stérique dans la mesure ou les rayons métalliques d'Y et de RE sont proches. C'est pourquoi la présence d'électrons $4f$ doit être la raison de ce taux d'échange plus important. Cette hypothèse est cohérente et soutenue par la précédente observation concernant l'évolution des paramètres de maille.

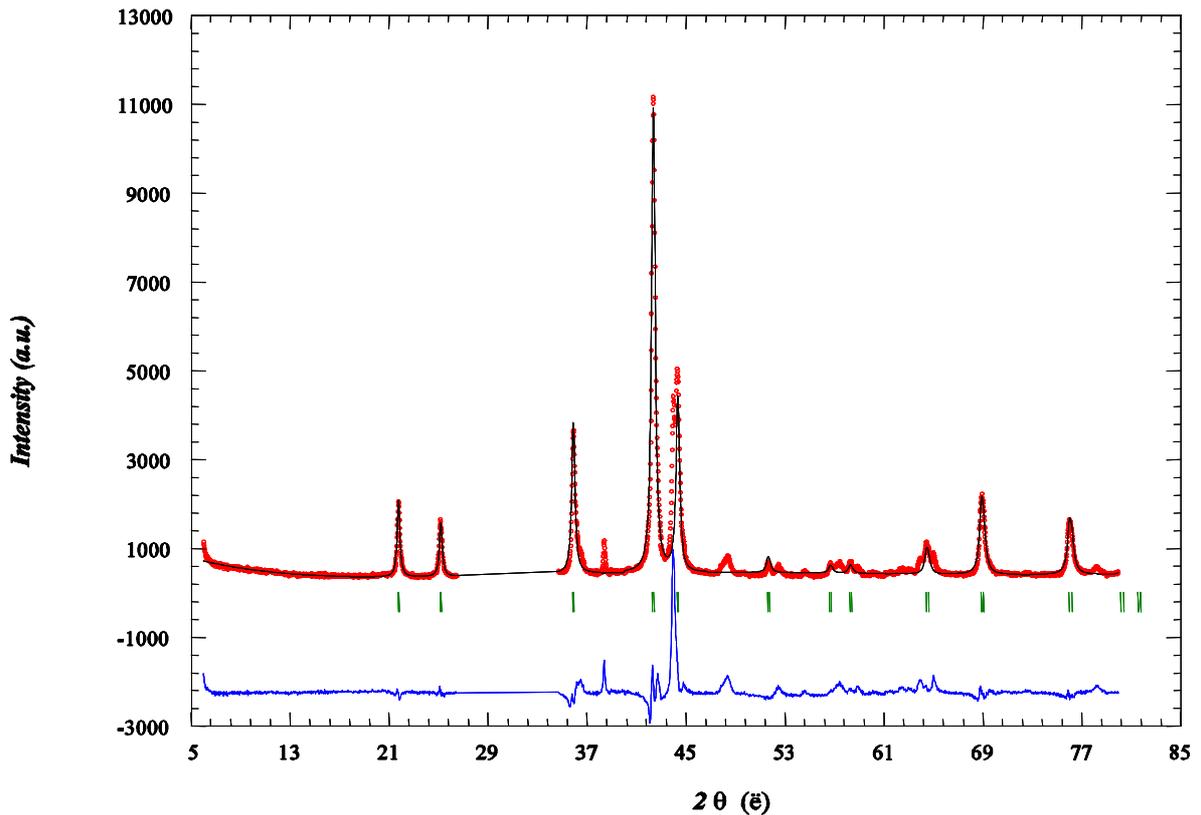


Fig. 18 Affinement Rietveld dans le cas du composé YNi_3AlMg .

Certains petits pics, observés dans le diffractogramme X, ne peuvent pas être indexés sur la base de composés pseudo- AB_2 . Ces résultats sont en bon accord avec l'analyse par microsonde électronique présentée en figure 19. Notons toutefois que notre analyse est peu précise dans la mesure où le produit analysé est une poudre. Toutefois, l'échantillon est homogène et la composition de la phase majoritaire est proche de la composition nominale. À titre d'exemple pour YNi_3AlMg la composition mesurée a été $\text{Y}_{0,98} (2) \text{Ni}_{3,02} (7) \text{Al}_{0,96} (6) \text{Mg}_{0,95} (11)$. Il existe des petites quantités d'impuretés mais leur faible quantité n'a pas rendu l'analyse possible.

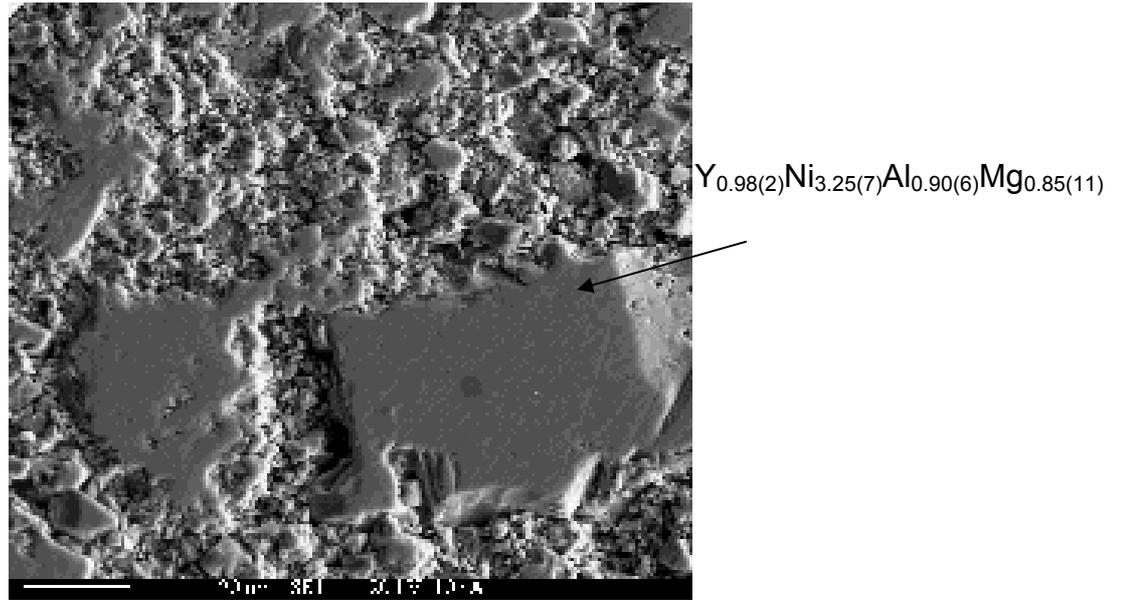


Fig. 19 Image en électrons rétrodiffusés obtenue par microsonde de Castaing du composé YNi_3AlMg

3.3.2. Propriétés d'absorption d'hydrogène

Afin de déterminer les propriétés de sorption d'hydrogène des composés $YNi_{4-x}Al_xMg$, les échantillons ont été exposés à l'hydrogène à des températures comprises entre 253 K et 362 K. La figure 20 présente, à titre d'exemple, la cinétique d'absorption/désorption du composé $YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg$.

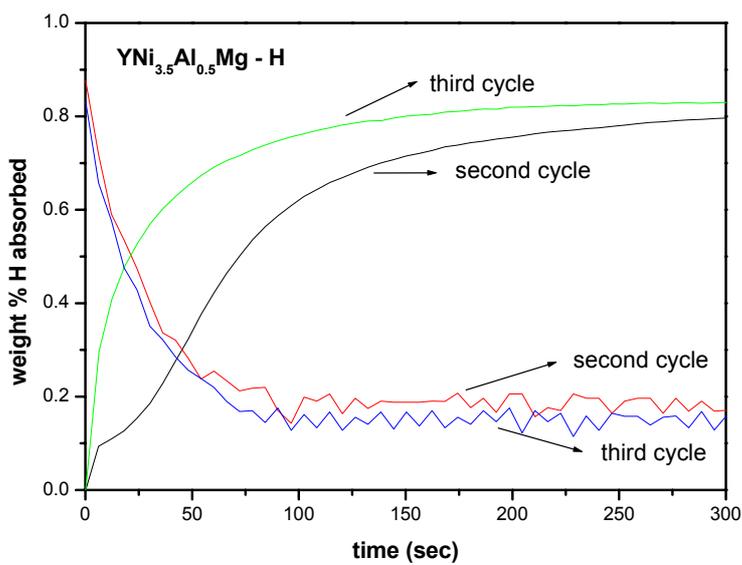


Fig. 20 Cinétiques (2nd et 3^{ème} cycle) d'absorption/désorption pour $YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg$

Il est clairement constaté qu'à la température ambiante, ce composé absorbe et désorbe réversiblement l'hydrogène. Pour la cinétique, le premier cycle n'est pas très représentatif, car il résulte principalement de l'activation et de la modification de la microstructure de l'échantillon. A partir du troisième cycle, l'absorption et la désorption deviennent reproductibles. Cela signifie qu'après trois cycles d'hydruration, la microstructure n'est probablement plus modifiée. Ainsi, pour tous les échantillons, trois cycles d'absorption/désorption ont été effectués avant chaque mesure de courbes PCT. La quantité maximale d'hydrogène absorbé est d'environ 0,8% massique et elle est atteinte après environ 3 minutes. La désorption totale est atteinte en moins de 2 minutes. Barkhordarian et al. ont listés les principaux mécanismes de sorption de l'hydrogène [29]. Il est souvent admis que pour les matériaux de type AB_2 , l'absorption de l'hydrogène se compose d'un processus de

germination, suivi d'un processus de diffusion [30-31]. Les courbes (i.e. $-\ln(1-\alpha)$ en fonction du temps) présentées à la figure 21 (pour l'absorption) mettent en évidence deux segments linéaires qui correspondent aux deux processus : germination puis diffusion. Il est également intéressant de noter que la limite du processus de germination diminue entre le second et le troisième cycle de 120 à moins de 20 secondes. Après le troisième cycle, cette limite reste presque constante ce qui confirme l'hypothèse de la non évolution de la microstructure de l'échantillon. L'équation appliquée pour modéliser le processus de désorption est du type $1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3} = f(t)$, ce qui signifie que la désorption est contrôlée par un processus de diffusion - croissance en trois dimensions (fig. 21).

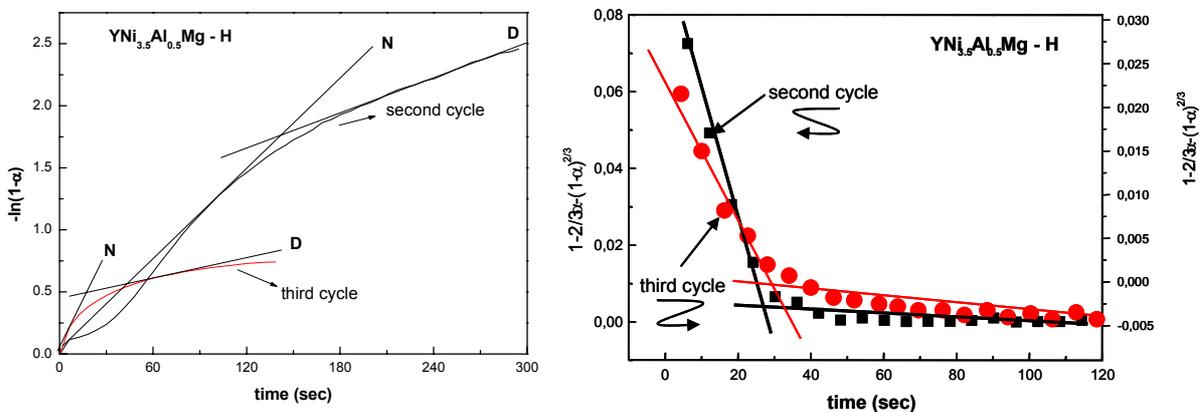


Fig. 21 Lissage des courbes d'absorption (à gauche, $-\ln(1-\alpha)=f(t)$, mise en évidence des deux processus de Nucléation ou Germination (N) et Diffusion (D)) / désorption (à droite, $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = f(t)$)

Les figures 22a (275K), 22b (298K) et 22c (317K) montrent les résultats des mesures d'absorption en fonction de la pression d'hydrogène (PCT) dans le cas de $YNi_{3.5}Al_{0.5}Mg$. Il est facile d'observer une pression d'équilibre correspondant à la transformation progressive de la phase α (solution solide d'hydrogène dans le métal) en phase β (solution solide d'hydrogène dans l'hydrure). Dans le tableau 10, les résultats obtenus sur tous les composés $YNi_{4-x}Al_xMg$ sont résumés. Un plateau de pression est mis en évidence pour tous les composés étudiés à l'exception d' YNi_4Mg . Ce résultat est en contradiction avec les résultats précédents d'Aono et Hanada et al. [17,32]. Le paramètre de maille signalé pour le composé YNi_4Mg [17, 32] est en bon

accord avec celui indiqué dans notre étude et de plus nos données sont auto compatibles (l'évolution de la pression d'équilibre en fonction du taux d'aluminium est en bon accord avec les données obtenues pour les composés AB_5). Ainsi, il devrait être conclu que la stœchiométrie de YNi_4Mg de Aono et Hanada n'est peut être pas 1-4-1 (c'est-à-dire que certains atomes de Mg manquent dans le composé final). Cette variation de la stœchiométrie peut s'expliquer par la longue durée du broyage mécanique (i.e. 80h) de ces précédentes études.

Dans le cas de l'absorption, la pression d'équilibre est moins marquée que celle de la désorption (observation d'une pente pour l'absorption). Ces phénomènes doivent être corrélés avec les cinétiques signalées précédemment. L'absorption est un processus plus lent que la désorption et donc l'équilibre d'absorption n'est pas atteint aussi rapidement que dans le cas de la désorption. Il devrait être conclu que les PCT en absorption sont légèrement hors d'équilibre. Néanmoins, la valeur de pression d'équilibre, pour l'absorption, est prise à la moitié de la pente comme le montre la figure 22b.

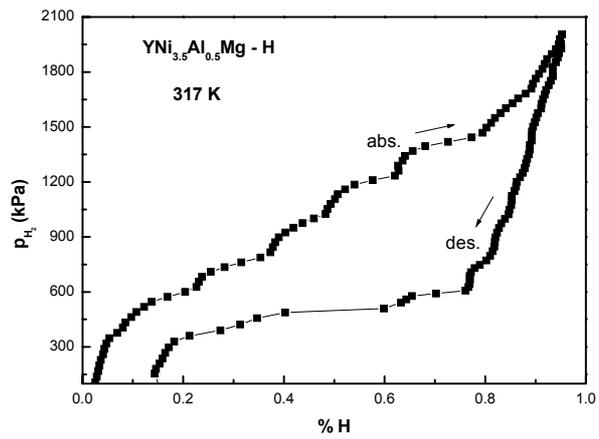
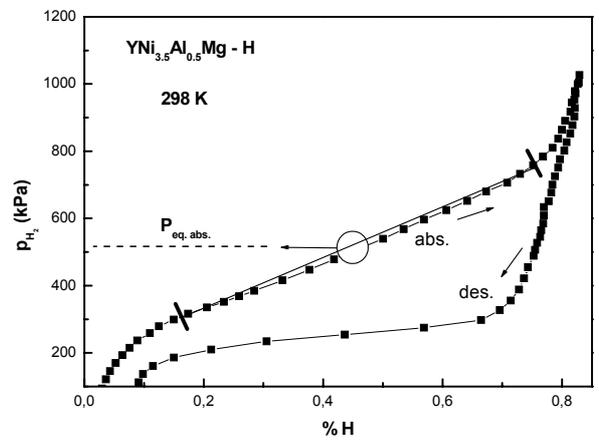
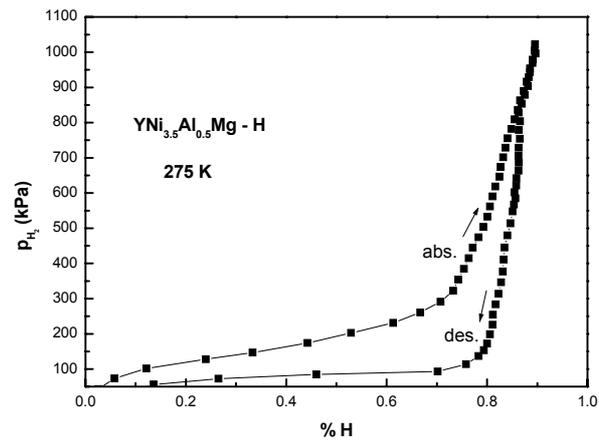


Fig. 22 Courbes PCT pour le composé YNi_{3.5}Al_{0.5}Mg à 275 K, 298 K et 317 K

L'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydruure ont été calculés en accord avec l'équation Van't Hoff. Par exemple, la figure 23a (pour l'absorption) et 23b (pour la désorption) présente les courbes de Van't Hoff dans le cas du composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$. Les valeurs obtenues sont $\Delta H = -29,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S = -110,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'absorption et $\Delta H = -31,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S = -111,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la désorption.

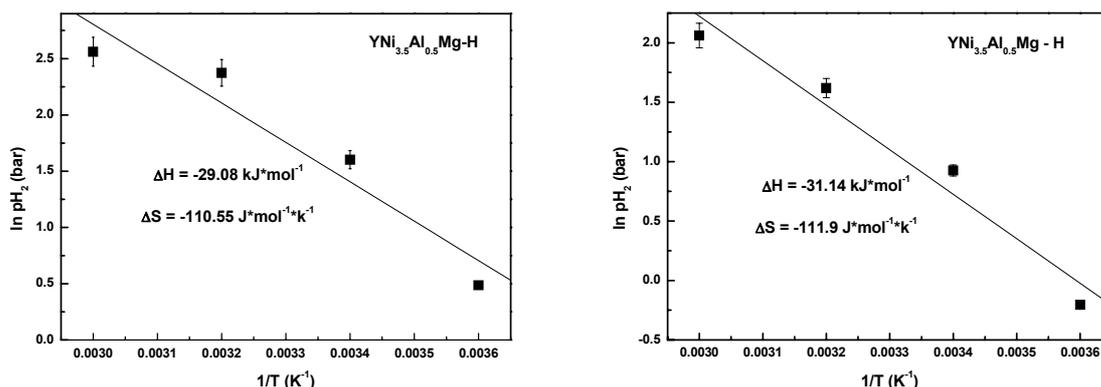
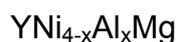


Fig. 23 Tracés de Van't Hoff déduits des courbes PCT d'absorption/désorption pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$

Dans le tableau 10, les résultats obtenus pour tous les composés étudiés sont résumés. L'augmentation de la teneur en aluminium conduit à une diminution de l'hystérèse. Cette diminution peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des sites d'accueil de l'hydrogène. Par conséquent, d'un point de vue stérique, les deux processus d'absorption et de désorption sont plus faciles et l'équilibre est atteint plus facilement dans les deux cas et tend même à être atteint pour des valeurs identiques de pression. Toutefois, l'hystérèse peut également trouver une origine dans le gradient de température induit par l'exo ou endothermicité de la réaction. Toutefois, à partir des données du tableau 10, il n'est pas possible de conclure sur une différence entre l'enthalpie et entropie de l'ensemble des divers composés.

Tableau 10 Les pressions d'équilibre d'absorption/désorption pour les composés

(* valeurs non déterminées parce que seulement deux points étaient disponibles)

| x | P _{eq abs} (bar) | P _{eq des} (bar) | T (K) | Hystérésis (i.e. P _{eq abs} /P _{eq des}) | ΔH (kJ·mol ⁻¹) | | ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | | a (Å) |
|------|------------------------------|------------------------------|-------|---|-------------------------------|-------|---|--------|----------|
| | | | | | abs | des | abs | des | |
| 0,25 | 1,63 | 0,49 | 259 | 3,33 | * | * | * | * | 7,0083 |
| | 3,564 | 1,614 | 275 | 2,21 | | | | | |
| 0,5 | 1,627 | 0,815 | 275 | 2,00 | -29,1 | -31,1 | -110,6 | -111,9 | 7,0314 |
| | 4,962 | 2,523 | 298 | 1,97 | | | | | |
| | 10,735 | 5,05 | 317 | 2,13 | | | | | |
| | 12,949 | 7,854 | 329 | 1,65 | | | | | |
| 0,75 | 0,767 | 0,501 | 291 | 1,53 | * | * | * | * | 7,0617 |
| | 1,413 | 0,773 | 309 | 1,83 | | | | | |
| 1 | 0,416 | 0,311 | 299 | 1,34 | -30,1 | -39,4 | -94,4 | -120,4 | 7,0659 |
| | 0,745 | 0,528 | 316 | 1,41 | | | | | |
| | 1,291 | 1,074 | 329 | 1,20 | | | | | |
| | 2,496 | 2,167 | 348 | 1,15 | | | | | |
| | 3,694 | 3,477 | 362 | 1,06 | | | | | |

Pour les composés AB₅, il a été démontré que le plateau de pression dépend du volume de maille [27]. En figure 24, l'évolution du plateau de pression en fonction du volume de la maille réduit (c'est-à-dire le volume de maille/Z) est tracé. En ce qui concerne les composés AB₅, une évolution linéaire du plateau pression en fonction du volume de maille réduit est observé. Il est intéressant de noter que l'évolution

reportée pour nos composés (pseudo AB_2) est proche de celle indiquée pour les composés AB_5 . Cette observation est intéressante et d'autres expériences (nouveaux composés) sont envisagées pour aller plus loin dans la compréhension de ce phénomène.

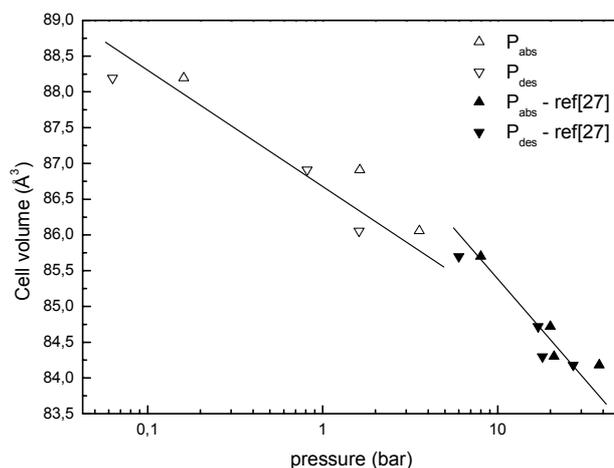


Fig. 24 Evolution de la pression d'équilibre (d'absorption et de désorption) pour $YNi_{4-x}Al_xMg$ ($x = 0,25; 0,5$ et 1) en fonction du volume de maille à 275 K.

En figure 25, les courbes de Williamson et Hall pour le composé $YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg$ broyé et traité thermique pendant 1h à $650^\circ C$ et après l'expérience de sorption d'hydrogène sont présentées. Quel que soit le contenu d'aluminium, les résultats sont toujours les mêmes et c'est pourquoi nous présentons les résultats obtenus pour le composé $YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg$ à titre d'exemple. Après le broyage mécanique, la taille des cristallites est d'environ 104Å . Ceci confirme la faible cristallinité du composé après le broyage. Comme cela était prévisible, les contraintes dans la maille (microdéformations ou microcontraintes) sont négatives (i.e. le broyage mécanique induit certaines contraintes de compression) et plutôt de faible intensité (le processus de broyage est un processus discontinu et donc certaines relaxation de contraintes peuvent se produire entre deux chocs successifs). Après le traitement thermique, la taille des cristallites augmente et atteint 275Å , ce qui est en bon accord avec la croissance cristalline. Les contraintes internes sont aussi complètement relaxées et une faible valeur positive est obtenue (probablement créée par le processus de croissance cristalline qui induit des tensions dans les

composés). Après les mesures de sorption (i.e. 3 à 5 cinétiques d'absorption/désorption et de 3 à 5 PCT), la taille des cristallites diminue et est de l'ordre de 145 Å ce qui prouvent que, même s'il n'y a pas d'amorphisation induite par l'hydrogène comme dans d'autres composés AB₂ [33], l'absorption d'hydrogène entraîne tout de même une diminution de la cristallinité. Comme cela a déjà été signalé, l'hydrogène peut avoir un effet similaire à une pression négative et une valeur négative est obtenue pour la contrainte interne du réseau [34].

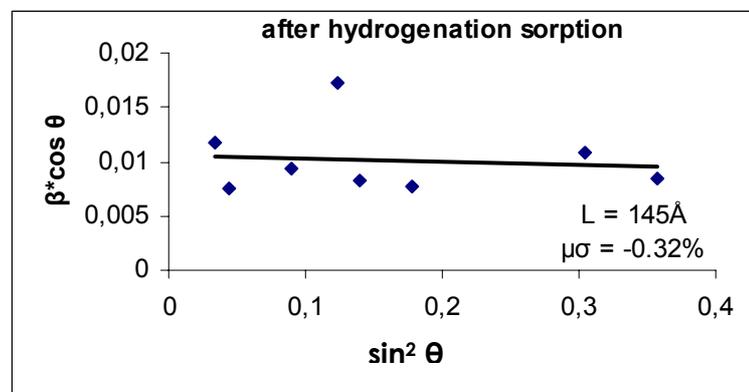
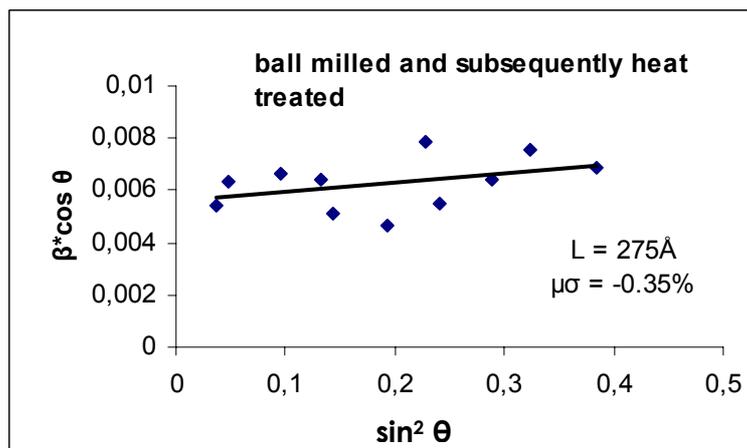
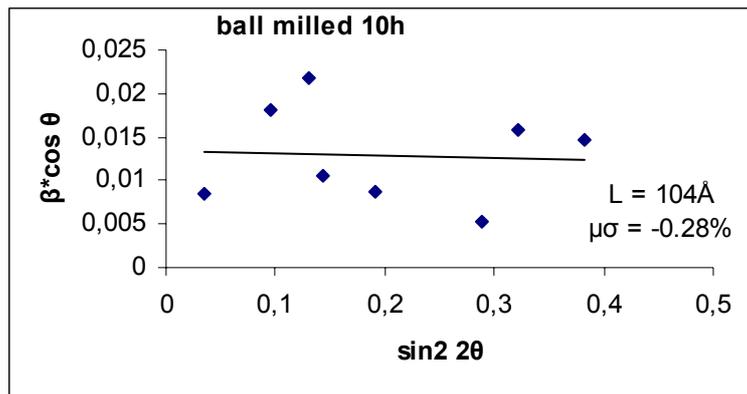


Fig 25. Tracés de Williamson Hall pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ (i.e. détermination des tailles de cristallite et des microdéformations)

La diminution de la taille des cristallites est plus importante après le premier cycle de sorption d'hydrogène ($L \sim 170$ à 190 \AA), prouvant que le premier cycle est un processus d'activation qui induit un changement important de la microstructure. Les effets du deuxième et du troisième cycle sont plus faibles puisque la taille des

cristallites va de 190 ~ 170 Å à 140 ~ 150 Å, et reste presque constantes pour les cycles suivant.

3.3.3. Conclusions

Les composés $YNi_{4-x}Al_xMg$ avec $0 < x < 1,5$ ont été synthétisés par broyage mécanique. Un remplacement partiel du Ni par Al a été possible jusqu'à $x = 1,15$. Les paramètres de maille de l'ensemble des composés suivent la loi de Vegard.

La capacité de sorption en hydrogène reste presque constante, mais le plateau de pression augmente avec l'augmentation de la teneur en aluminium à une température donnée. A l'exception d' YNi_4Mg , un plateau de pression a été observé pour tous les composés. Pour tous nos composés, aucun changement structural n'est observé après l'hydrogénation et seule une augmentation du paramètre de maille est observée. L'augmentation du paramètre de maille après l'hydrogénation est en bon accord avec celui observé dans le cas d'autres composés AB_2 . Pour les composés AB_5 , une relation directe entre les paramètres de maille et le plateau de pression est reporté. Enfin, la microstructure des composés est fortement affectée par la première absorption d'hydrogène, mais peu par les suivant.

References

- [1] J-L. Bobet, P. Lesportes, J-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2007) in press
- [2] Ch. Lexcellent, G. Gondor, *Intermetallics* (2007) in press.
- [3] B. Sakintuna, B. Weinberger, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, B. Dogan, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2007) in press
- [4] W. Grochala, P.P. Edwards, *Chem. Rev* 104 (2004) 1283-315.
- [5] J-L. Bobet, S.Desmoulins-Krawiec, E. Grigorova, F. Cansell, B. Chevalier, *J. Alloys Compd* 351 (2003) 217-21.
- [6] D.S. Lee, I.H. Kwon, J-L. Bobet, M.Y. Song, *J. Alloys Compd* 366[1-2] (2004) 279-88.
- [7] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd* 364[1-2] (2004) 242-6.
- [8] J. Huot, J-F. Pelletier, L.B. Lurio, M. Sutton, R. Schultz, *J. Alloys Compd* 348[1-2] (2003) 319-24.
- [9] I.G. Konstanchuk, E.Y. Ivanov, M. Pezat, B. Darriet, V.V. Boldyrev, P. Hagenmuller, *J. Less Common Met.* 131 (1987), 181.
- [10] G. Alefed, J. Volkl, *Hydrogen in Metals*, Springer, Berlin, (1978), 1.
- [11] J-L. Bobet, B. Chevalier, M.Y. Song, B. Darriet, J. Etourneau, *J. Alloys Compd* 336 (2002), 292.
- [12] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd* 322 (2001), L5-L9.
- [13] S. Orimo, H. Fujii, *Intermetallics* 6 (1998), 185.
- [14] S. Orimo, H. Fujii, *Apply. Phys. A* 72 (2001), 167.
- [15] H. Oesterreicher, H. Bitter, *J. Less-Common Met.* 73 (1980) 339-344.
- [16] K. Kadir, D. Noreus, I. Yamashita, *J. Alloys Compd* 345 (2002) 140-143.

- [17] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, *J. Alloys Compd* 309 **(2000)** L1-L4.
- [18] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, G. Cheng, Z.F. Gu, A.B. Yu, *J. Alloys Compd* 377 **(2004)** L7-L9.
- [19] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, Z.F. Gu, G. Cheng, A.B. Yu, *J. Alloys Compd* 381 **(2004)** 234-239.
- [20] Z.M. Wang, H.Y. Zhou, Z.F. Gu, G. Cheng, A.B. Yu, *J. Alloys Compd* 384 **(2004)** 279-282.
- [21]. M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan, J-C. Achard, *J. Less-Common Met.* 161 **(1990)** L27.
- [23] H.M. Rietveld, *J. Appl Crystallogr.* 2 **(1969)** 65-71.
- [24] R. Schulz, S. Boily, J. Huot, *J. Canadian Patent*, Ser. No. 2207149, **(1999)**.
- [25] L. Guénée, K. Yvon, *J. Alloys Compd* 356-357 **(2003)** 114-119.
- [26] J-G. Roquefere, B. Chevalier , R. Pöttgen, N. Terashita, K. Asano, J-L. Bobet, submitted to *Intermetallics* in June 2007.
- [22] J-L. Bobet, S. Pechev, B. Chevalier, B. Darriet, *J. Alloys Compd* 267 **(1998)** 136-141.
- [27] M. Latroche, *J. of Phys. and Chem. of Solids* 65 **(2004)** 517-522.
- [28] B. Sorgic, Z. Blazina, A. Drasner, *J. Alloys Compd* 265 **(1998)** 185-189.
- [29] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd* 407 **(2006)** 249-255.
- [30] J-L. Bobet, M. Kandavel, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Res.* 21[7] **(2006)** 1-6.
- [31] Vasile IOSUB, PhD thesis, University of Paris, France **(2004)**.
- [32] N. Hanada, S. Orimo, H. Fujii, *J. Alloys Compd* 356-357 (2003) 429-432 [34].
- [33] K. Aoki, T. Masumoto, *J. Alloys Compd.*,194 **(1993)** 251-261

[34] B. Chevalier, M. Pasturel, J-L. Bobet, J. Etourneau, *Solide state Com.* 129
(2004) 179-182.

Chapitre IV :

Diffraction des rayons X in-situ sous pression
d'hydrogène du composé: $\gamma\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$

4. Diffraction des rayons X in situ sous pression d'hydrogène du composé: $\text{YNi}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}$

Dans ce chapitre nous nous intéressons au comportement lors de l'hydruration et de la deshydruration du composé $\text{YNi}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}$. L'étude présentée dans le chapitre précédant nous a permis de mettre en évidence la relation structure/propriétés d'hydruration des composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$. Parmi tous les composés étudiés, $\text{YNi}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}$ présente une pression d'équilibre de 1 bar à 0°C et de l'ordre de 2 à 3 bars à température ambiante. Ce sont ces propriétés particulières qui ont conduit au choix de ce composé pour l'étude par diffraction des rayons X in-situ sous pression d'hydrogène et à température ambiante. Le composé a été élaboré par broyage mécanique à partir des éléments purs sous forme de poudre.

Les propriétés d'absorption / desorption d'hydrogène des hydrures métalliques sont liées à la structure cristalline. Pour cette raison la diffraction des rayons X in-situ est une méthode conventionnelle et pratique qui permet d'accéder à des informations sur les changements de structure et de microstructure de l'intermétallique. Nous avons cherché à obtenir des informations sur l'évolution des paramètres des mailles et de la cristallinité.

Nous proposons dans ce chapitre une étude approfondie des changements de paramètre de maille, de taille des cristallites et des contraintes internes (microcontraintes) durant l'hydruration et la deshydruration (i.e. le « long » de la courbe PCT).

Les principaux résultats obtenus sont :

- ✓ La structure cubique est conservée lors de l'hydruration. Ce résultat est en contradiction avec les calculs de Prigent et al (déformation orthorhombique pour YNi_4MgH_4). Dans nos conditions expérimentales (i.e. 10 bars), nous avons atteint un taux d'hydrogène de l'ordre de 3 H/f.u. seulement ce qui peut expliquer cette différence.
- ✓ Le paramètre de maille de la solution solide α varie de 7,02 à 7,06 Å et celui de la phase β de 7,21 à 7,25 Å. L'augmentation du volume de maille ($a = 7,02$ à $a = 7,25$ Å) est de 10,2% ce qui est en bon accord avec le nombre d'hydrogène absorbée (i.e. 3.3 H/f.u. on prévoit en général une expansion de l'ordre de 2,5 à 3,5 % par atome d'hydrogène absorbé).
- ✓ Durant l'absorption, les tailles de cristallites diminuent dans la phase α et restent constante dans la phase β alors que les microdéformations sont constantes dans la phase α et décroissent très légèrement dans la phase β .
- ✓ Durant la désorption, la cristallinité (taille des cristallites et microdéformations) de la phase α n'est pas affectée alors que la taille des cristallites et les microdéformations de la phase β diminuent.

4.1. Introduction

Grâce à sa grande capacité de stockage de l'hydrogène (i.e. 7,6 wt.% de l'hydrogène), à ces ressources naturelles et à son faible coût, le magnésium est prometteur pour les applications de stockage de l'hydrogène [1]. Les principaux inconvénients de MgH_2 comme un média de stockage de l'hydrogène sont (i) la température élevée et la lenteur de la cinétique de la désorption de l'hydrogène, et (ii) la forte réactivité avec l'air et l'oxygène [2, 3]. Afin d'améliorer les cinétiques de réaction du magnésium, le broyage mécanique a été utilisé pour modifier sa surface. Afin d'améliorer encore davantage la cinétique (principalement par l'amélioration de la dissociation de l'hydrogène) il est aussi possible d'ajouter des métaux, des alliages et des oxydes [1]. Néanmoins, si la cinétique peut être améliorée de cette manière, la thermodynamique reste inchangée [4-10].

D'autre part, les phases de Laves AB_2 ont été étudiées car elles présentent des propriétés d'hydruration réversible autour de la température ambiante et au voisinage de la pression atmosphérique. Toutefois, la capacité maximale d'hydrogène est limitée à environ 1,5 wt.%. Des mélanges Mg- AB_2 ont été étudiés, mais les résultats ne sont pas aussi prometteurs que prévu [11-15]. Pour cette raison, récemment de nombreuses études ont portées sur les composés $RE_{1-x}Mg_xNi_4$ [16-19].

Dans la réaction d'hydruration, les alliages typiques absorbants d'hydrogène, montrent les transitions de phases suivantes pendant le processus d'absorption: alliage \rightarrow solution solide d'hydrogène dans l'alliage (la phase α) \rightarrow mélange solution solide + hydrure (les deux phases coexistent) \rightarrow solution solide d'hydrogène dans l'hydrure (la phase β). La réaction de désorption suit le chemin inverse du processus d'hydruration. Cela est généralement représenté par une courbe Pression – Composition - Température (i.e.PCT).

Les propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène des hydrures métalliques sont liées à la structure cristalline. Toutefois, en raison de la difficulté des mesures, le nombre de structures cristallines des phases d'hydrures signalées n'est pas très important [20, 21]. La pression d'équilibre et la capacité d'hydrogène peuvent être

contrôlées par la structure cristalline ou par l'arrangement atomique autour du site accueillant l'hydrogène.

Pour cette raison, les mesures de diffraction des rayons X *in situ* sont une méthode conventionnelle et adéquate qui peut fournir des informations importantes sur les changements (i) de la structure dans le réseau du métal, (ii) de la symétrie, (iii) des paramètres de maille, (iv) des contraintes internes et (v) de la cristallinité.

Dans le chapitre précédent [22], une série de composés intermétalliques dans le système $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ a été élaborée et il a été établie une relation entre la structure et les propriétés de sorption d'hydrogène. Parmi tous les composés, $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ a montré des propriétés intéressantes (e.g. pression d'équilibre proche de 1 bar à température ambiante).

Ce chapitre présente les résultats des mesures de diffraction de rayons X *in situ* de $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ le long de l'isotherme PCT. L'évolution des contraintes internes, de la taille des cristallites et du paramètre de maille à la fois dans le métal et dans l'hydrure, au cours de processus d'absorption/désorption sont présentés ici.

4.2. Détails expérimentaux

Le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ a été préparé par broyage mécanique [22], à partir des poudres élémentaires de Y, Ni, Al et Mg (pureté > 99,5%). Après le processus de broyage, les poudres ont été traitées thermiquement à 650°C sous atmosphère d'argon pendant 1 heure pour obtenir un composé bien cristallisé.

La composition chimique et l'homogénéité de l'échantillon ont été étudiées par l'analyse de microsonde électronique. La caractérisation de la structure et l'identification des phases ont été réalisées par la diffraction des rayons X sur la poudre. Les propriétés de sorption d'hydrogène ont été étudiées à l'aide d'un appareil volumétrique de type Sievert [23].

Les mesures de diffraction de rayons X *in situ* ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type vertical (Rigaku, RINT-2500V) équipé avec un anode en cuivre, dans une chambre haute pression munie d'un contrôleur de température. La poudre a été placée dans un porte-échantillon en acier inoxydable et recouverte d'un film de béryllium. Pour contrôler la température de l'échantillon, un thermocouple est inséré dans le porte-échantillon [24].

L'échantillon est maintenu à température constante pendant 1h. Les données de diffraction de rayons X ont été collectés le long de l'isotherme PCT. L'hydrogène a été introduit, depuis un réservoir de volume connu, vers la chambre et les profils de diffraction ont été mesurés après que la pression d'équilibre ait été atteinte dans la chambre.

4.3. Résultats et discussions

La figure 26 montre l'isotherme PC de l'absorption et de désorption de $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ mesurée à température ambiante. Les profils de diffraction X ont été mesurés à chacun des points indiqués sur la courbe PCT (sept points sur l'absorption et six points dans le processus de désorption).

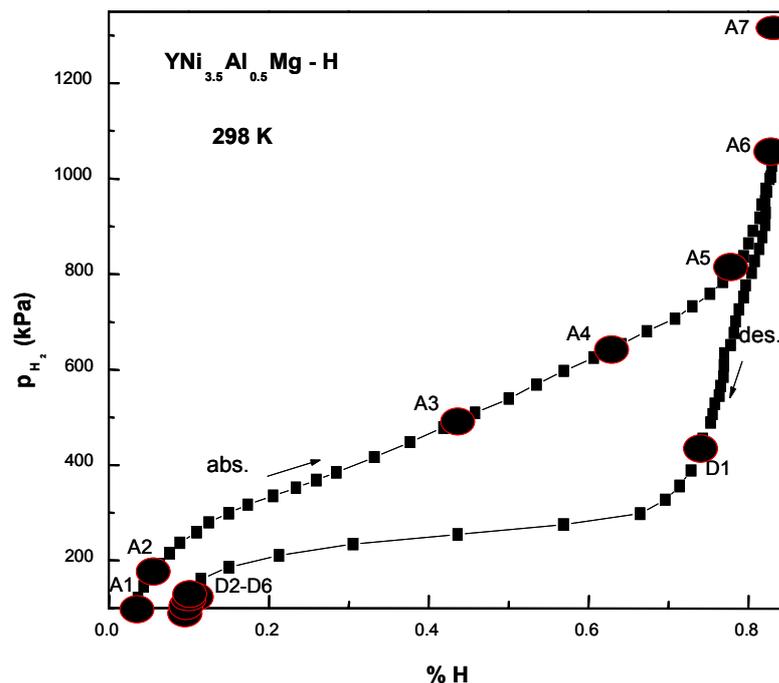


Fig. 26 L'isotherme PCT mesurée pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ et les points analysés par diffraction des rayons X *in situ*

A titre d'exemple, les profils DRX de $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ obtenus lors de l'absorption (point A4) et lors de la désorption (point D1) sont présentés en figure 27. Ces deux points (i.e. A4 et D1) sont dans la zone de plateau, ce qui signifie que l'échantillon est composé d'un mélange des deux phases : α et β . Sur ces profils de diffraction des rayons X, il est possible d'indexer les pics des deux phases : le métal (phase α) et l'hydrure métallique (phase β).

Par conséquent, pour les faibles valeurs de 2θ , les pics des deux phases sont si proches que pour identifier les deux sommets il est nécessaire d'utiliser une déconvolution mathématique des pics. Pour simplifier, nous avons utilisé un profil gaussien au lieu d'une fonction pseudo Voigt. Dans le tableau 11 sont résumés les paramètres structuraux pour le métal (phase α) et dans le tableau 12 ceux de l'hydrure métallique (phase β). Il est utile de souligner que la quantité relative de la phase α pour les points A6 et D1 ainsi que la quantité relative de la phase β pour les points D2, D3 et D4 est relativement faible, et que par conséquent l'exactitude de ces données est faible (c'est pourquoi ces résultats n'ont pas été pris en compte pour la discussion).

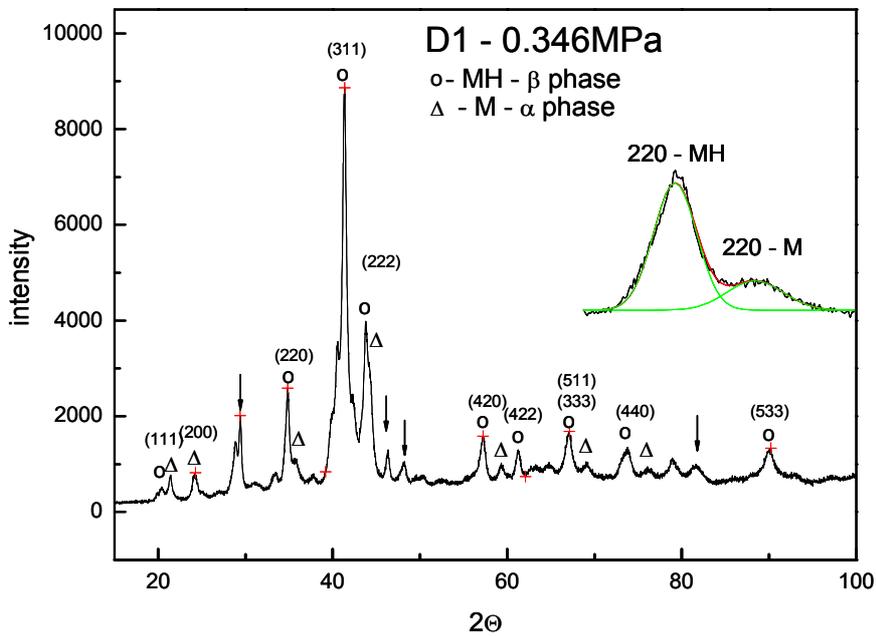
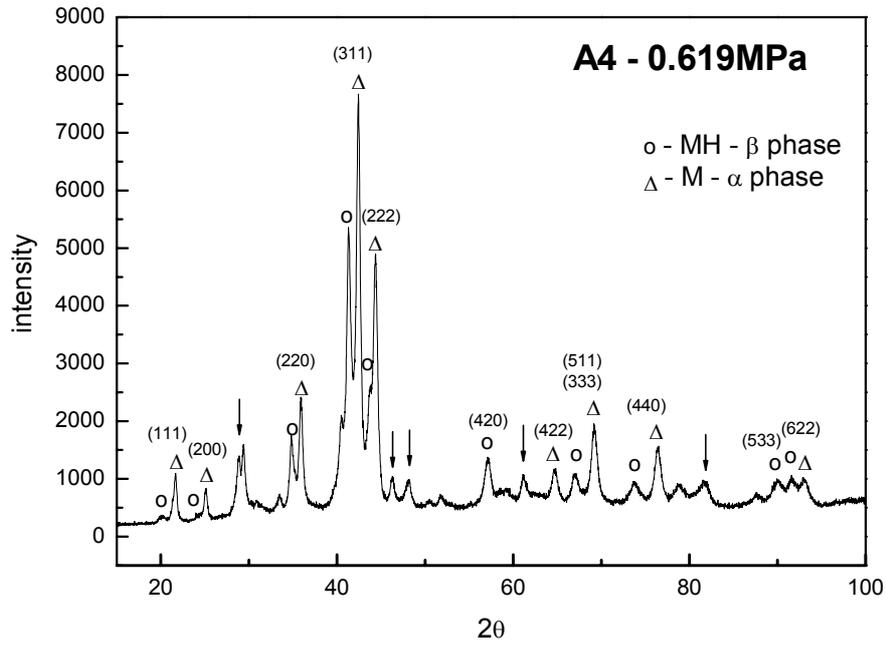


Fig. 27 Les profils DRX *in situ* pour $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ pendant les processus d'absorption (A4, haut de la page) et de désorption (D1, pas de la page). Les flèches indiquent la présence de l'impureté YNi_5 .

Tableau 11 Paramètre de maille, tailles des cristallites et microdéformations de la phase métallique $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ (i.e. phase α)

| Sample | P (MPa) | a (Å) | L (Å) | $\mu\sigma$ (%) | L_{Scherrer} |
|--------|---------|-------------|------------|-----------------|-----------------------|
| A1 | 0 | 7,025±0.008 | 376 (26) | 0,35 (3) | 464 |
| A2 | 0,192 | 7,035±0.007 | 336 (31) | 0,32 (3) | 297 |
| A3 | 0,464 | 7,063±0.006 | 282 (22) | 0,34 (2) | 261 |
| A4 | 0,619 | 7,061±0.006 | 251 (43) | 0,37 (2) | 201 |
| A5 | 0,795 | 7,062±0.006 | 178 (18) | 0,40 (5) | 141 |
| A6* | 1,021 | 7,059±0.019 | 168 (32) | 0,46 (9) | 131 |
| D1* | 0,346 | 7,060±0.021 | 157 (34)** | 0,13 (9)** | 142 |
| D2 | 0,126 | 7,031±0.009 | 182 (22) | 0,39 (4) | 137 |
| D3 | 0,107 | 7,028±0.007 | 183 (17) | 0,37 (3) | 131 |
| D4 | 0,091 | 7,027±0.007 | 175 (14) | 0,39 (4) | 136 |
| D5 | 0,047 | 7,028±0.007 | 175 (17) | 0,36 (3) | 122 |

*les quantités de la phase α sont très faibles

** résultats très peu précis

Tableau 12 Paramètre de maille, tailles des cristallites et microdéformations de l'hydruure $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{MgH}_{2,7}$ (i.e. phase β)

| Sample | P (MPa) | a (Å) | L (Å) | $\mu\sigma$ (%) | L_{Scherrer} |
|--------|---------|-------------|----------|-----------------|-----------------------|
| A3 | 0,464 | 7,202±0.012 | 230 (14) | 0,69 | 112 |
| A4 | 0,619 | 7,208±0.014 | 220 (10) | 0,29 (3) | 121 |
| A5 | 0,795 | 7,239±0.014 | 223 (17) | 0,28 (5) | 133 |
| A6 | 1,021 | 7,218±0.017 | 219 (18) | 0,27 (3) | 141 |
| A7 | 1,333 | 7,239±0.017 | 227 (21) | 0,31 (4) | 139 |
| D1 | 0,346 | 7,248±0.018 | 268 (32) | 0,29 (3) | 136 |
| D2* | 0,126 | 7,205±0.019 | 151 (19) | 0,12 (5) | 109 |
| D3* | 0,107 | 7,211±0.027 | 112 (21) | -0,08 (7) | 79 |
| D4* | 0,091 | 7,208±0.029 | 102 (22) | 0,04 (6) | 67 |

*les quantités de la phase α sont très faibles

Comme indiqué précédemment [22], sur les profils DRX, quelques petits pics ne peuvent pas être indexés en ne considérant que la phase pseudo- AB_2 . Ce résultat est en bon accord avec l'analyse de microsonde de Castaing qui a permis de mettre en évidence la présence de l'impureté YNi_5 . Toutefois, l'échantillon est homogène et la composition de la phase est proche de la composition nominale.

Les figures 28 et 29 présentent les tracés de Williamson et Hall [25] pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ déduite des mesures de diffraction de rayons X *in situ* le long de l'isotherme PCT (en figure 28 : point A1 pour le composé initial et point A4 pour la phase β et en figure 29 : point D1 pour les deux phases α et β). L'élargissement du pic induit par l'instrument a été estimé par une mesure sur un étalon de silicium. La loi Caglioti calculé pour le silicium est:

$$0,0327 \tan^2\theta - 0,0614 \tan\theta + 0,0384 = (\text{FWHM})^2.$$

Cette relation a été utilisée pour calculer les largeurs des pics de l'appareil à tous les angles θ . Comme il a été mentionné précédemment, le profil gaussien a été utilisée pour ajuster les profils DRX et ainsi la largeur intégrale de chaque pics de diffraction a été déterminée comme suit:

$$\beta_{\text{sample}} = (\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{Si(ref)}}^2)^{1/2}$$

Dans le cas d'un profil gaussien, la relation entre la largeur intégrale et la largeur à mi-hauteur (FWHM) est la suivante:

$$\text{FWHM} = \beta * 2 (\ln 2/\pi)^{1/2}$$

A partir de ces tracés de Williamson et Hall, les contraintes internes et les tailles de cristallites ont été calculés pour chaque phase le long du processus d'absorption et de désorption (tableau 11 et 12). A titre indicatif, les valeurs obtenues pour le plan réticulaire (311), avec la formule de Scherrer (i.e. $L = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$), sont également indiquées dans les deux tableaux.

Comme prévu (voir par exemple [26]), on remarque que la taille des cristallites déterminée avec la formule de Scherrer est généralement plus faible que celle déterminée à partir des tracés de Williamson et Hall.

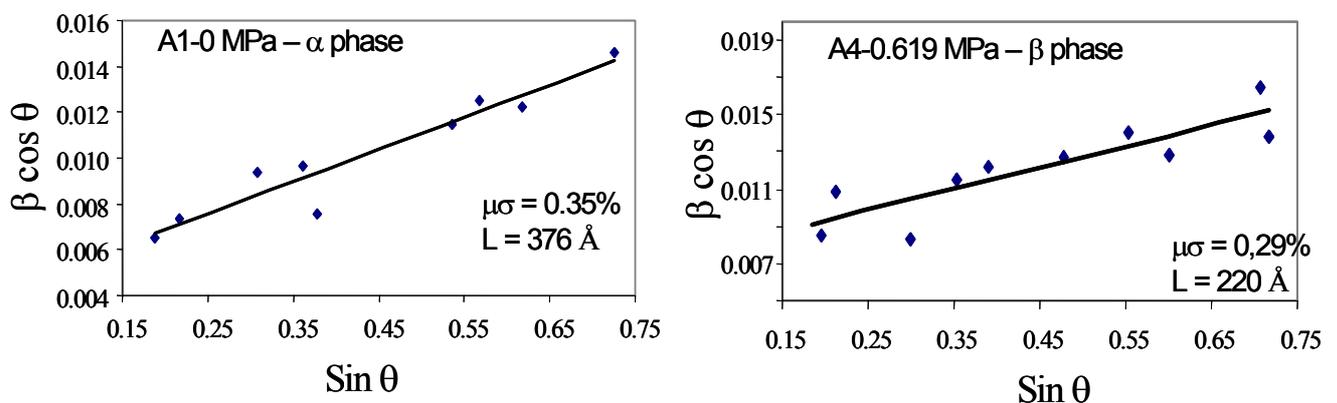


Fig 28 Tracés de Williamson et Hall au cours de processus d'absorption pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$

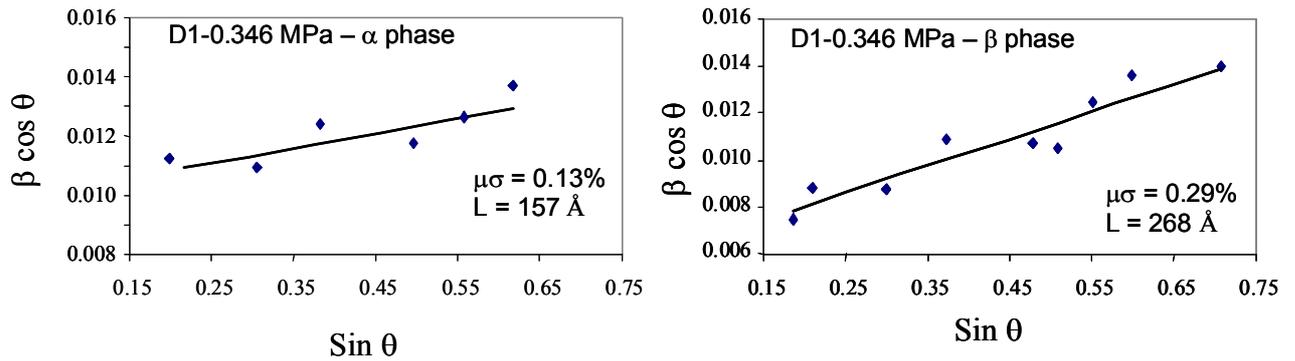


Fig. 29 tracés de Williamson et Hall au cours de processus de désorption pour le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$

L'échantillon utilisé pour les expériences a été soumis à trois cycles d'absorption/désorption d'hydrogène avant les mesures de diffraction des rayons X *in situ*. Par conséquent, la taille des cristallites mesurée au départ (i.e. point A1 sur la courbe PCT) est de seulement 376Å ce qui est inférieur à celui déterminé pour le composé initial (i.e. $L_{(\text{Scherrer})} \sim 750 \text{ \AA}$). Cela montre que les cycles suivant de sorption d'hydrogène conduisent à une diminution de la cristallinité.

Le tableau 11 montre que lors de l'absorption, la taille des cristallites de la phase α diminue (presque d'un facteur 2), alors que dans le même temps, il reste presque constant au cours du processus de désorption. Cette variation ne peut pas être liée à la variation des contraintes internes du réseau, qui restent pratiquement constante au cours des deux processus d'absorption et de désorption (notons encore que les valeurs pour les points A6 et D1 ne sont pas significatives).

La phase β se comporte d'une manière différente. Au cours de l'absorption, la taille des cristallites reste pratiquement constante pendant que les microdéformations diminuent. Il est même important de noter que la contrainte interne du réseau est élevée au début et diminue très rapidement pour tendre vers zéro à la fin du processus de désorption. La diminution des microdéformations au cours de la désorption doit être corrélée avec la diminution de la taille des cristallites (par un facteur 2 au cours du processus de désorption). Ceci peut être expliqué par la libération de l'hydrogène des matériaux qui permet la relaxation des contraintes internes.

Dans le cas de certains composés AB_2 il a été déjà observé que l'hydrogénation peut mener à l'amorphisation des composés. Aoki et al. ont montré que le rapport des rayons atomique R_A/R_B est le facteur dominant pour le contrôle de cette amorphisation induite par l'hydrogène (Hydrogen Induced Amorphisation). Ainsi les composés ayant un rapport supérieur à 1,37 sont amorphisés lors de l'hydrogénation [27, 28].

Pour le composé $YNi_{3,5}Al_{0,5}Mg$, les rayons métalliques sont 1,801 ; 1,60 ; 1,246 ; 1,43 pour Y, Mg, Ni et Al respectivement. En tenant compte d'un mélange aléatoire des atomes d'Al et de Ni sur les sites 16e, le rayon moyen des atomes B est égal à 1,269 Å (i.e. $1,246 * 3,5/4 + 1,43 * 0,5/4$). Le rapport R_A/R_B est égal à 1,42 avec Y (c'est-à-dire considérant les atomes A comme de l'Y) ou à 1,26 avec le Mg. Une diminution de la cristallinité est remarquée ici, mais cela ne peut pas être considéré comme une amorphisation.

Si les sites 4a et 4c étaient occupés de façon aléatoire par les atomes de Mg et d'Y, alors, le rayon moyen de l'atome A serait 1,70Å (i.e. $(1,801 + 1,60)/2$). Dans un tel cas, R_A/R_B serait égal à 1,34 et l'amorphisation devrait avoir lieu en accord avec les critères d'Aoki. L'absence d'amorphisation montre que les sites 4a et 4c ne sont pas occupés de façon aléatoire par les atomes de Mg et d'Y comme cela est indiqué dans la littérature [22, 29].

Toutefois, si les critères définis par Aoki et al sont facilement applicables pour les composés AB_2 ils le sont probablement plus difficilement pour les composés pseudo AB_2 . Enfin, il convient de souligner que Guenée et al [30] ont rapportés un changement structural après l'hydrogénation (de la structure cubique à une structure orthorhombique). Récemment, Prigent et al [31] ont également démontrés par calcul ab initio que la structure de l'hydrure $YMgNi_4$ devait être orthorhombique. L'enthalpie de formation calculée dans ce cas est en bon accord avec la valeur expérimentale reportée par Aono et al [16]. Néanmoins, les expériences rapportées dans le présent chapitre montrent clairement que la structure de l'hydrure est parfaitement indexé à l'aide de la structure cubique (F -43m). La structure du composé YNi_4MgH_x obtenue par Aono et al [16] est différente de l'hydrure synthétisée dans notre cas. Le remplacement partiel de Ni avec l'Al peut probablement aider à conserver la structure cubique de la phase α après la formation de l'hydrure. La diminution possible du module élastique causée par la substitution de l'Al au Ni peut aussi être une raison de la conservation de la structure cubique. Comme la différence d'enthalpie de

formation calculée [31] pour les hydrures cubique et orthorhombique est très différente (i.e. -3,3 et -37,7 kJ/molH₂), il doit être également supposé que l'occupation des sites (i.e. tétraèdres YNi₂Mg) pris en compte pour le calcul de l'hydrure est peut être incorrecte. Afin de clarifier ce point, une étude par diffraction de neutrons *in situ* sera entreprise dans un proche avenir. Une autre différence peut provenir de la méthode de synthèse qui induit des défauts susceptibles d'avoir un effet sur la structure de l'hydrure.

La figure 30 met en évidence la variation de paramètre de maille par rapport à pression d'hydrogène au long des processus d'absorption-désorption. Le paramètre de maille de la solution solide α (i.e. α phase) augmente dans la région monophasée et reste constant dans la région biphasée. Un comportement assez similaire est remarqué pour la phase β .

Les régions où il n'existe que la phase α ou que la phase β correspondent à une solution solide de l'hydrogène dans le métal ou dans l'hydrure et le paramètre de maille varie alors presque linéairement dans le domaine du solution solide (loi de Vegard) et reste constant dans la région biphasée (présence de deux points angulaire dans le diagramme de Vegard).

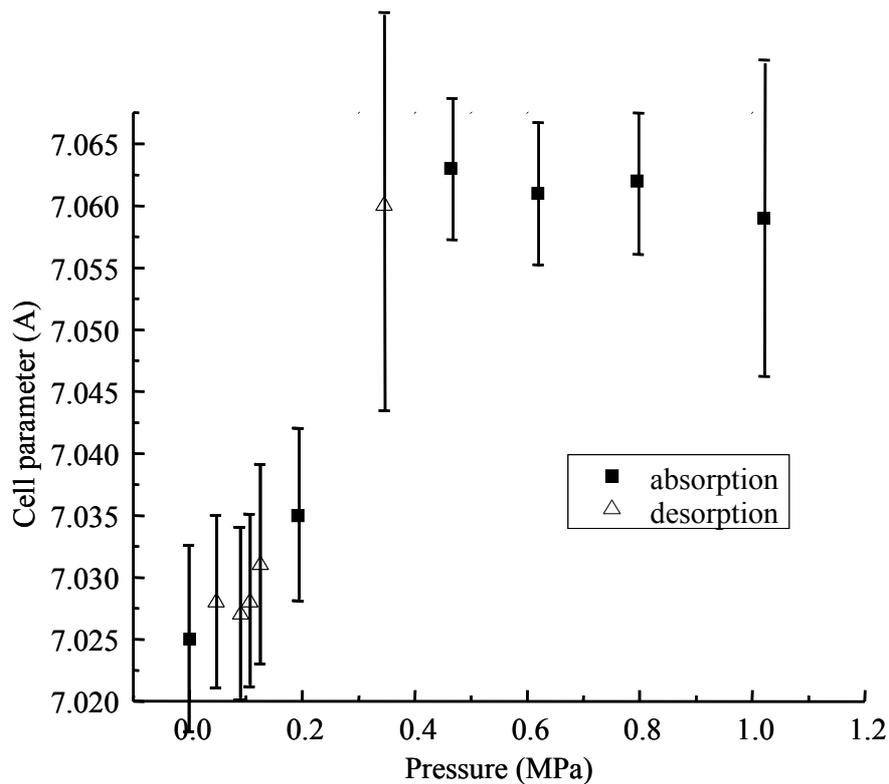


Fig. 30 Evolution du paramètre de maille de la solution solide de $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ au cours de l'absorption/désorption en fonction de la pression de l'hydrogène

Ce résultat était attendu et il est en bon accord avec les travaux antérieurs de Nakamura et al [32]. Dans les deux régions monophasés, le paramètre de maille des phases α et β augmente d'environ 5% (de 7,02 à 7,06 et de 7,21 à 7,25Å pour les phases α et β respectivement). Comme la solubilité de l'hydrogène dans les deux phases α et β est relativement limitée (en accord avec les courbes PCT), cette importante augmentation est assez inattendu.

Enfin, le comportement anisotrope indiqué dans le cas des composés AB_5 n'est pas observé ici, ce qui du fait de la structure cubique (isotrope) est assez logique.

4.4. Conclusion

La taille des cristallites et les contraintes internes dans le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{MgH}_x$ au cours du processus de sorption ont été étudiés par diffraction des rayons X *in situ*. L'efficacité de la mesure *in situ* a été clairement démontrée parce que le contact entre l'hydruure et la phase d'alliage a été observé dans la région biphasée, ce qui *ex situ* ne peut pas être observé.

Concernant la variation de la cristallinité et des microdéformations dans le composé $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$, il peut être conclu (i) pour la phase α que la taille des cristallites diminue au cours de l'absorption pendant que les microdéformations restent constantes (à la fois lors de l'absorption et de la désorption) ; (ii) pour la phase β , la taille des cristallites reste pratiquement constante au cours de l'absorption et diminue au cours de la désorption. Les microdéformations sont relaxées au cours de la désorption. Enfin, il est observé que la structure de $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ reste cubique durant tout le processus de sorption.

References

- [1] Schlapbach L, Züttel A, Nature 2001;414; 353 – 358.
- [2] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. J Alloys Compds 1999; 288; 217-25.
- [3] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. J Alloys Compds 2004; 364; 242-6.
- [4] Bobet J-L, Desmoulins-Krawiec S, Grigorova E, Cansell F, Chevalier B, J Alloys Compds 2003; 351; 217-21.
- [5] Lee D.S., Kwon I.H., Bobet J-L., Song M.Y., J Alloys Compds 2004; 366[1-2]; 279-88.
- [6] Huot J., Pelletier J-F., Lurio L.B., Sutton M., Schultz R., J Alloys Compds 2003; 348[1-2]; 319-24.
- [7] Konstanchuk I.G., Ivanov E.Y., Pezat M., Darriet B., Boldyrev V.V., Hagenmuller P., J. Less Common Met. 1987; 131; 181.
- [8] Alefed G., Volkl J., Hydrogen in Metals, Springer, Berlin, 1978; 1.
- [9] Bobet J-L., Chevalier B., Song M.Y., Darriet B., Etourneau J., J Alloys Compds 2002 ; 336 ; 292.
- [10] Oelerich W., Klassen T., Bormann R., J Alloys Compds 2001; 322; L5-L9.
- [11] Darriet B., Pezat M., Hbika A., Hagenmueller P., J Hydrogen Energy 1980; 5; 178.
- [12] Khrussanova M., Terzieva M., Peshev P., J Less-Common Met.; 1986; 125; 117.
- [13] Bobet J-L., Huot J., Roquefere J-G., Baduel S., accepted in J Alloys Compds in January 2008.
- [14] Oesterreicher H., Bitter H., J Less-Common Met. 1980; 73; 339-344.
- [15] Kadir K., Noreus D., Yamashita I., J Alloys Compds 2002; 345; 140-143.
- [16] Aono K., Orimo S., Fujii H., J Alloys Compds 2000; 309; L1-L4.

- [17] Wang Z.M., Zhou H.Y., Cheng G., Gu Z.F., Yu A.B., J Alloys Compds 2004; 377; L7-L9.
- [18] Wang Z.M., Zhou H.Y., Gu Z.F., Cheng G., Yu A.B., J Alloys Compds 2004; 381; 234-239.
- [19] Wang Z.M., Zhou H.Y., Gu Z.F., Cheng G., Yu A.B., J Alloys Compds 2004; 384; 279-282.
- [20] Gingl F., Gelato L., Yvon K., J Alloys Compds 1997; 253-254; 286.
- [21] Akiba E., Enoki H., Nakamura Y., Mat Science and Eng., 2002; A329-331; 321-324.
- [22] Stan C., Andronescu E., Predoi D.; Bobet J-L.; J Alloys Compds 2007; in press.
- [23] Schultz R., Boily S., Huot J.; Canadian Patent, 1999, Ser.-Nr. 2207149.
- [24] Nakamura Y., Akiba E., J Alloys Compds 2002; 345; 175-182.
- [25] Klug H.P. and Alexander L.E. : X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd Ed. John Wiley and sons, New York, NY, 1974, 618-87.
- [26] Vives S., Gaffet E. and Meunier C., Materiaux et Techniques 2004 ; [10-12] ; 9-13.
- [27] Aoki K., Li X-G.; Masumoto T., Acta Metall. Mater. 1992; 40(7); 1717.
- [28] Aoki K., Masumoto T., J Alloys Compds 1993; 194; 251.
- [29] Bobet J-L., Lesportes P., Roquefere J-G., Chevalier B., Asano K., Sakaki K., Akiba E. , Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 2422 – 2428.
- [30] Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K., J Alloys Compds 2003; 348; 129.
- [31] Prigent J., Gupta M., J Alloys Compds 2007; 446-447; 90-95.
- [32] Nakamura Y., Nomiyama T., Akiba E., J Alloys Compds 2006; 413; 54-62.

Chapitre V :

Composés TR_4NiMg ($TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) à base de magnésium et de terre rare - synthèse, structure et comportement lors de l'hydruration

5. Composés TR_4NiMg ($TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) à base de magnésium et de terre rare – Synthèse, structure et comportement lors de l'hydruration

Dans le chapitre précédent, les résultats obtenus sur les composés ternaires $TRNi_4Mg$ dérivant des phases de Laves et cristallisant avec une structure type $MgCu_4Sn$ (C15b ou C15) ont été exposés. Nous allons dans ce chapitre présenter les résultats obtenus sur d'autres composés du diagramme ternaire $TR - Ni - Mg$.

Grâce à leurs propriétés magnétiques et structurales ainsi qu'à leur comportement lors de l'hydruration ; les systèmes terre rare (RE) – métal de transition (T) ont été très étudiés.

L'ajout de magnésium permet d'alléger le composé et d'améliorer les propriétés de sorption d'hydrogène du fait : (i) de la faible masse molaire du magnésium et (ii) de l'excellente affinité chimique du magnésium vis à vis de l'hydrogène.

Du point de vue structural, il est intéressant de noter que de nombreux composés $RE_xT_yMg_z$ adoptent une structure typique de nombreux indiens et stannures. Cette situation est intéressante parce que la diminution de la concentration en électrons de valence lors des substitutions $In \rightarrow Mg$ ou $Sn \rightarrow Mg$ a une influence importante sur le comportement magnétique.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus pour les composés TR_4NiMg et plus particulièrement Gd_4NiMg et Y_4NiMg .

Ces composés TR_4NiMg ($RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) ont été synthétisés à partir des éléments purs placés dans des tubes de tantale et traités dans un four à induction. Y_4NiMg et Gd_4NiMg ont été aussi synthétisés par broyage mécanique. Tous les composés ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristaux.

Les principaux résultats obtenus sont :

- ✓ Les composés TR_4NiMg (RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) cristallisent tous avec une structure de type Gd_4RhIn avec des paramètres de maille qui dépendent de la terre rare : $a = 1367,6$ pm pour Y_4NiMg , $a = 1403,7$ pm pour Pr_4NiMg , $a = 1400,7$ pm pour Nd_4NiMg , $a = 1386,5$ pm pour Sm_4NiMg , $a = 1376,1$ pm pour Gd_4NiMg , $a = 1362,1$ pm pour Tb_4NiMg , $a = 1355,1$ pm pour Dy_4NiMg , $a = 1355,2$ pm pour Ho_4NiMg , $a = 1354,3$ pm pour Er_4NiMg , $a = 1342,9$ pm pour Tm_4NiMg , and $a = 1336,7$ pm pour Lu_4NiMg .
- ✓ Le broyage énergétique des poudres élémentaires permet la formation des composés ternaires (e.g. dans le cas de $TR = Y$ et Gd). Toutefois, les produits issus de la mécanosynthèse contiennent des impuretés (Gd_3Ni , ...). L'ensemble des études d'hydrogénation et de propriétés magnétiques est ainsi fait sur les produits synthétisés par fusion.
- ✓ Les composés Y_4NiMg et Gd_4NiMg absorbent l'hydrogène à température ambiante et sous faible pression (i.e. 1 MPa). Les capacités massiques sont intéressantes (i.e. 1,58% massique pour Gd_4NiMg alors que le composé souvent cité comme référence $LaNi_5$ n'absorbe que 1,48%). La formulation de l'hydrure est $Gd_4NiMgH_{11.2}$ et la structure reste inchangée après hydruration malgré une forte augmentation de paramètre de maille ($\Delta V/V \sim 24\%$). Aucune désorption n'a été observée jusqu'à 573 K sous vide.
- ✓ L'hydruration est sensible à la température. En effet, au delà de 363 K (i.e. 90°C) il y a décomposition et le produit de la réaction est un mélange d'hydrure de gadolinium (GdH_{2-3}) et d'une phase amorphe.
- ✓ L'hydruration conduit à une modification importante des propriétés magnétiques. En effet, Gd_4NiMg présente un ordre antiferromagnétique à $T \sim 92$ K alors que l'hydrure correspondant reste paramagnétique jusqu'à 2 K. L'insertion d'hydrogène induit une augmentation des distances Gd-Gd ce qui réduit les interactions magnétiques Gd-Gd entraînant la disparition de l'ordre magnétique.

5.1. Introduction

Les caractéristiques chimiques et cristallines, les propriétés magnétiques et le comportement à l'hydruration des systèmes : terres rares (RE) - métal de transition (T) – magnésium (Mg), ont été étudiées intensivement au cours des dernières années. Une vue d'ensemble sur ce sujet est donnée dans un récent article [1]. D'un point de vue structural, il est intéressant de noter que plusieurs composés $RE_xT_yMg_z$ adoptent des structures qui sont typiques des indures et des stannures. Il s'agit d'une situation intéressante puisque la réduction de la concentration d'électrons de valence par les remplacements $In \rightarrow Mg$ ou $Sn \rightarrow Mg$ a une forte influence sur le comportement magnétique. Pour donner un exemple, la température critique d'ordre magnétique de $GdPdIn$ de $T_C = 102$ K [2] et celle-ci diminue à 95,7 K dans le composé $GdPdMg$ isotype [3].

Cette substitution indium - magnésium se produit également dans la structure récemment étudiée de type Gd_4RhIn [4]. En plus de la série qui contient l'indium (RE_4RhIn [4] et RE_4IrIn [5]), des composés à base du magnésium RE_4TMg ($T = Co, Ru, Rh$) [6-8] ont également été étudiés.

Nous avons étendu notre étude aux composés intermétalliques de type Gd_4RhIn en utilisant d'autres éléments de transition susceptible de favoriser les propriétés d'hydrogénation.

5.2. Expérimental

5.2.1. Synthèse

Les matières premières pour la préparation du composé RE_4NiMg "fondu" ont été : des blocs massifs de terres rares (Johnson Matthey, Chempur or Kelpin) du fil de nickel (Johnson Matthey, \varnothing 0,38 mm) ou de la poudre (Johnson Matthey), et un cylindre de magnésium (Johnson Matthey, \varnothing 16 mm) ; tous avec une pureté > 99,9%. Afin d'éliminer les impuretés de surface, la surface de la tige de magnésium a été coupée avec un tour.

Les blocs de terres rares ont d'abord été coupés en petits morceaux et fondu (four à arc) sous atmosphère d'argon [9] pour obtenir des petits boutons (env. 400 mg). L'argon est purifié avec de l'éponge de titane (900 K), du gel de silice, et des tamis moléculaires.

Ensuite, les boutons de terres rares, les morceaux de fil de nickel ou de poudre de nickel, et des morceaux de la tige de magnésium ont été pesés avec le rapport atomique idéal $4RE : 1Ni : 1Mg$ et placés dans un petit tube de tantale soudé à l'arc, sous une pression d'argon d'environ 80 kPa (tube d'un volume de 1 cm^3). Les creusets de tantale ont été ensuite placés dans un four à induction (Hüttinger Elektronik, Freiburg, TIG Type 5 / 300), chauffés pendant 2 minutes à environ 1300 K et ensuite recuits pendant 2 heures à 920 K [10]. Enfin, les creusets ont été trempés à température ambiante, par l'arrêt de la puissance du générateur.

Les composés RE_4NiMg peuvent être séparés facilement des tubes de tantale. Il n'y a aucune réaction avec le tube. Des petits monocristaux sont disponibles directement à partir de cette procédure de synthèse. Des morceaux compact ou en poudre sont stables pendant des mois à l'air. Les poudres sont gris foncé et les monocristaux présentent un éclat métallique.

Les composés RE_4NiMg sont aussi synthétisables par broyage mécanique. Cela a été testé pour la synthèse de deux composés : Y_4NiMg et Gd_4NiMg (à partir des poudres élémentaires pures de Y, Gd, Ni et Mg (pureté > 99,5%)). Le broyage a été effectué avec broyeur planétaire de type Fritsch P5. La jarre est chargée avec 8 g de poudre et 17 billes en acier inoxydable ($\varnothing = 10 \text{ mm}$) a été remplie avec de l'argon purifié et fermée hermétiquement. La vitesse de rotation du plateau est de 250 tr/min et le temps de broyage est de 10 heures. Afin d'obtenir une bonne cristallinité, après le processus de broyage les poudres ont été manuellement pastillées et chauffées à 923 K sous atmosphère d'argon pendant une heure.

5.2.2. Caractérisation structurale

Les échantillons RE_4NiMg ont été caractérisés à l'aide d'une chambre de Guinier, en utilisant un rayonnement $Cu K\alpha_1$ et un quartz α ($a = 4,913$ et $c = 5,404 \text{ \AA}$) comme étalon interne. La chambre Guinier est équipée avec un système vidéo

(Fujifilm, BAS-1800). Le paramètre de maille cubique (tableau 13) a été affiné par la méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des pics présents [11].

Tableau 13 Paramètres de maille (Chambre de Guinier, données sur poudre) des composés ternaires RE₄NiMg.

| Composé | a [Å] | V [nm ³] |
|--|-----------|----------------------|
| Y ₄ NiMg | 13,676(2) | 2,5579 |
| Pr ₄ NiMg | 14,037(3) | 2,7658 |
| Pr _{3.92} Ni _{1.11} Mg _{0.97} * | 14,000(2) | 2,7440 |
| Nd ₄ NiMg | 14,007(1) | 2,7481 |
| Nd _{3.94} Ni _{1.08} Mg _{0.98} * | 13,938(2) | 2,7077 |
| Sm ₄ NiMg | 1386.5(2) | 2.6654 |
| Gd ₄ NiMg | 13,761(2) | 2,6059 |
| Gd _{3.94} Ni _{1.08} Mg _{0.98} * | 13,725(2) | 2,5855 |
| Gd ₄ NiMgH _x | 14,71(1) | 3,1830 |
| Gd ₄ NiMgH _x * | 14,682(5) | 3,1651 |
| Tb ₄ NiMg | 13,621(1) | 2,5271 |
| Tb _{3.74} Ni _{1.08} Mg _{1.18} * | 13,586(2) | 2,5077 |
| Dy ₄ NiMg | 13,551(2) | 2,4884 |
| Ho ₄ NiMg | 13,552(1) | 2,4889 |
| Er ₄ NiMg | 13,543(2) | 2,4840 |
| Tm ₄ NiMg | 13,429(3) | 2,4218 |
| Lu ₄ NiMg | 13,367(3) | 2,3884 |

Les formes irrégulières des cristaux de RE₄NiMg (RE = Pr, Nd, Gd, Tb) ont été sélectionnées directement à partir des échantillons traités thermiquement. Un monocristal de l'échantillon hydrogéné de gadolinium a aussi été étudié. Ces cristaux ont été collés sur de petite fibre de quartz à l'aide de cire d'abeilles et les cliché de Laue (caméra Buerger) ont permis de vérifier la qualité des monocristaux. Les données d'intensité ont été stockées sur un diffractomètre Stoe IPDS II (rayonnement Mo K α monochromatisé). Des corrections numériques d'absorption ont

été appliquées aux séries de données. Dans le tableau 14 sont répertoriées toutes les données cristallographiques collectées.

5.2.3. Microscopie électronique de balayage

Une analyse des blocs d'échantillon à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type LEICA 420 I (en utilisant comme étalon interne : le trifluorure de terre rare, du nickel et de l'oxyde de magnésium). Aucune impureté n'a pu être détectée par cette méthode. Les compositions déterminées par EDX sont proches des compositions nominales.

5.2.4. Réactions d'hydruration

Les propriétés de sorption d'hydrogène ont été étudiées à l'aide d'un appareil volumétrique automatique de type Sievert (HERA, Système de Stockage de l'Hydrogène [12]) dans le domaine de température entre la température ambiante et 573 K. Avant la première absorption, l'échantillon (environ 400 mg) a été chauffé à 473 K sous vide dynamique pendant 2 h. Ensuite, l'échantillon a été refroidi à la température ambiante et l'hydrogène a été introduit dans l'échantillon jusqu'à une pression de 1 MPa. Quand l'absorption ne se produit pas, l'échantillon a été chauffé à 373 K sous vide pour 1 h et l'hydrogène est introduit de nouveau dans l'échantillon jusqu'à 1 MPa. La quantité d'hydrogène absorbée est déduite de la variation de la pression dans un volume calibré (en accord avec la méthode de Sievert).

5.3. Résultats et discussions

5.3.1. Synthèses

Comme le montre la figure 31, après 10 h de broyage mécanique, le mélange des poudres est en partie amorphe. Toutefois, les principaux pics observés pour la phase Gd_4NiMg sont visibles pour les deux composés Y_4NiMg et Gd_4NiMg (même si c'est plus clair pour Y_4NiMg), le même comportement a déjà été signalé, pour beaucoup d'autres composés, mais surtout dans le cas des composés $RENi_4Mg$ qui peut être considéré comme composés de base, car ils contiennent les même

éléments mais avec une stœchiométrie différente [13]. Pour RENi_4Mg , un traitement thermique à 923 K pendant 1 h sous atmosphère d'argon a été suffisant pour obtenir un produit bien cristallisé. Dans le cas de RE_4NiMg , après le recuit, la cristallinité reste assez faible, en particulier dans le cas de Gd_4NiMg . Afin d'améliorer la cristallinité, nous devons examiner l'effet (i) de la durée du broyage et du traitement thermique et (ii) de la température de recuit. Néanmoins, les paramètres de mailles déterminées (i.e. 13,75(2) Å pour Gd_4NiMg et 13,68(2) Å pour Y_4NiMg) sont en parfait accord avec ceux déterminés pour les échantillons "fondus" (ceux élaborés dans les creusets de tantale). Toutefois, il convient également de souligner que certains pics sur les diffractogrammes des rayons X ne peuvent pas être indexés et sont dus à certaines impuretés induites par le processus de broyage mécanique. Le broyage mécanique apparaît comme une méthode adéquate pour la synthèse des composés RE_4NiMg , mais le produit obtenu n'est pas monophasé. Pour cette raison, les propriétés de sorption d'hydrogène et les mesures magnétiques n'ont pas été effectuées sur ces produits, mais seulement sur les produits fondus.

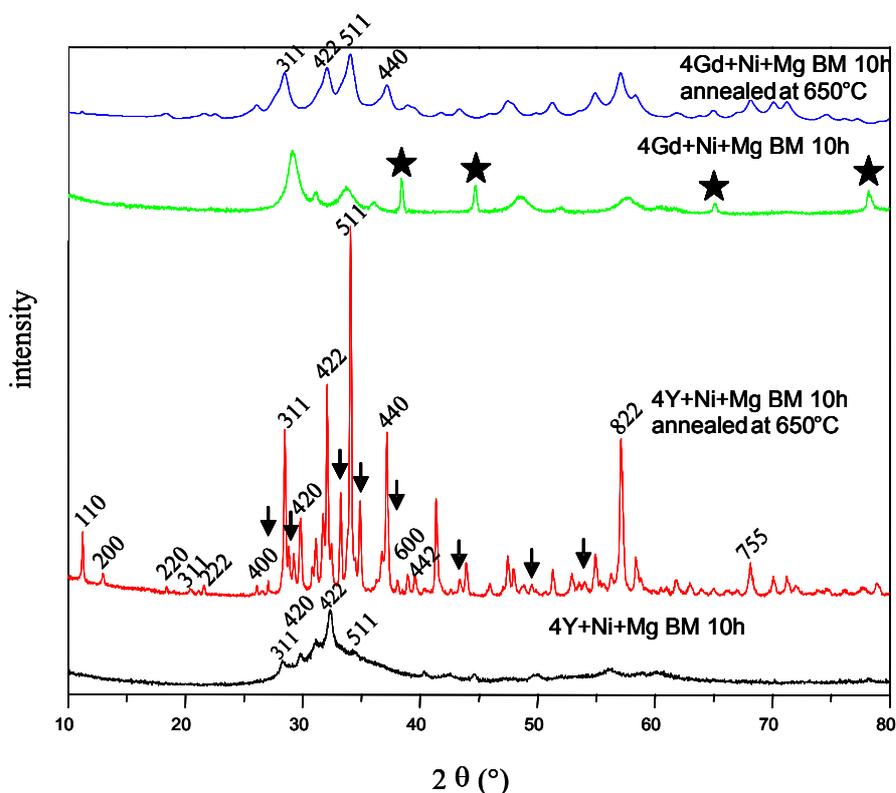


Fig. 31 Diffractogrammes des composés Gd_4NiMg et Y_4NiMg élaborés par broyage et recuit (les pics non indexés (i.e. impuretés) sont mis en évidence avec des flèches et les étoiles indiquent les pics du porte échantillon (Al)).

5.3.2. L'affinement de la structure

Les résultats IDPS de tous les cristaux ont mis en évidence des mailles cubiques faces centrées, et aucune autre extinction systématique, en accord avec les études précédentes sur les composés RE₄TMg (T = Co, Ru, Rh) [6-8]. Le groupe d'espace F4-3m a permis d'affiner correctement la structure. Les paramètres atomiques de La₄CoMg [6] ont été pris comme valeurs de départ et les structures, pour tous les atomes, ont été affinées avec des paramètres de déplacement anisotrope avec SHELXL-97 (moindres carrés sur F_o²) [14]. L'affinement de la structure absolue a été assurée par le calcul des paramètres Flack [15, 16]. Comme la plupart des composés RE₄TMg révélé des occupations mixtes de certains sites, l'occupation des positions atomiques a été affinée en série distincte des cycles des moindres carrés. Pour la série des mélanges à base de nickel des «échanges RE1/Mg et Mg/Ni ont également été observés. Ces occupations mixtes ont été affinées comme variables des moindres carrés dans le dernier cycle d'affinement, conduisant aux compositions montrées dans le tableau 15. La synthèse finale de Fourier n'a révélé aucun pic résiduel important. Les affinements converges et les résultats sont énumérés dans le tableau 14. Les paramètres atomiques et les distances inter atomiques figurent dans les tableaux 15 et 16. Il existe des données supplémentaires sur la structure affinée.¹ Le cristal de l'échantillon hydrogéné montre une quantité de résidus plus importante. Il est toujours difficile d'extraire des monocristaux de haute qualité des échantillons hydrogénés, car l'insertion d'hydrogène conduit à une diminution de la cristallinité. Comme pour les précédentes phases 4-1-1 [4-8], ce cristal a été jumelée, et les réflexions non-chevauchantes ont été utilisés pour affiner la structure. L'objectif de cette amélioration a été une confirmation du site du métal.

¹ Plus des details peuvent etre obtenus du: Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), by quoting the Registry No's. CSD-##### (Pr_{3.92}Ni_{1.11}Mg_{0.97}), CSD-##### (Nd_{3.94}Ni_{1.08}Mg_{0.98}), CSD-##### (Gd_{3.94}Ni_{1.08}Mg_{0.98}), CSD-##### (Gd₄NiMgH_x), and CSD-##### (Tb_{3.74}Ni_{1.08}Mg_{1.18}).

Tableau 14 Données sur la structure cristalline et sur l'affinement de la structure pour RE₄NiMg, structure de type Gd₄RhIn avec le group d'espace F4-3m, Z = 16.

| | | | | | |
|---|--|--|--|------------------------------------|--|
| Formule Empirique | Pr _{3.92} Ni _{1.11} Mg _{0.97} | Nd _{3.94} Ni _{1.08} Mg _{0.98} | Gd _{3.94} Ni _{1.08} Mg _{0.98} | Gd ₄ NiMgH _x | Tb _{3.74} Ni _{1.08} Mg _{1.18} |
| Masse molaire | 641.23 g/mol | 655.35 g/mol | 706.88 g/mol | 712.02 g/mol | 686.06 g/mol |
| paramètre de maille | Table 1 | Table 1 | Table 1 | Table 1 | Table 1 |
| Masse volumique calculée | 6.21 g/cm ³ | 6.43 g/cm ³ | 7.26 g/cm ³ | 5.98 g/cm ³ | 7.27 g/cm ³ |
| Taille du cristal | 10 × 50 × 50 μm ³ | 20 × 70 × 80 μm ³ | 20 × 50 × 60 μm ³ | 50 × 50 × 50 μm ³ | 20 × 70 × 80 μm ³ |
| Distance du détecteur | 60 mm | 60 mm | 60 mm | 90 mm | 60 mm |
| Temps d'exposition | 5 min | 5 min | 5 min | 13 min | 5 min |
| domaine de ω; incrément | 0–180°; 1.0° | 0–180°; 1.0° | 0–180°; 1.0° | 0–180°; 1.0° | 0–180°; 1.0° |
| Param. integr. A, B, EMS | 13.0; 3.0; 0.014 | 13.5; 3.5; 0.012 | 13.0; 3.0; 0.014 | 13.5; 1.1; 0.039 | 13.5; 3.5; 0.012 |
| Rapport de Transm.(max/min) | 1.69 | 2.97 | 2.65 | – | 4.15 |
| Coefficient d' Absorption | 30.3 mm ⁻¹ | 32.6 mm ⁻¹ | 42.9 mm ⁻¹ | 35.4 mm ⁻¹ | 44.8 mm ⁻¹ |
| F(000) | 4385 | 4453 | 4707 | 4736 | 4598 |
| Domaine de θ | 2° to 35° | 2° to 35° | 2° to 35° | 2° to 31° | 2° to 35° |
| Domaine en hkl | ±22, ±22, ±22 | ±22, ±22, ±22 | ±21, ±21, ±21 | ±21, ±21, ±21 | ±21, ±21, ±21 |
| Nombre de réflexions | 10169 | 10165 | 9658 | 5094 | 9451 |
| Reflexions independent | 631 (R _{int} = 0.123) | 630 (R _{int} = 0.100) | 601 (R _{int} = 0.129) | 510 (R _{int} = 0.123) | 591 (R _{int} = 0.122) |
| Reflexions avec I>2σ(I) | 457 (R _σ = 0.079) | 515 (R _σ = 0.051) | 490 (R _σ = 0.057) | 292 (R _σ = 0.072) | 496 (R _σ = 0.060) |
| Données/paramètres | 631 / 21 | 630 / 21 | 601 / 21 | 510 / 18 | 591 / 21 |
| Qualité de l'affinement en F ² | 0.993 | 0.907 | 0.946 | 1.125 | 0.946 |
| Indice R final [I>2σ(I)] | R1 = 0.036 | R1 = 0.028 | R1 = 0.033 | R1 = 0.084 | R1 = 0.027 |
| | wR2 = 0.051 | wR2 = 0.058 | wR2 = 0.069 | wR2 = 0.211 | wR2 = 0.051 |
| Indices R (toutes données) | R1 = 0.054 | R1 = 0.038 | R1 = 0.042 | R1 = 0.153 | R1 = 0.035 |
| | wR2 = 0.053 | wR2 = 0.059 | wR2 = 0.070 | wR2 = 0.281 | wR2 = 0.052 |
| Coefficient d'extinction | 0.00019(1) | 0.00018(2) | 0.00032(2) | – | 0.00020(2) |
| Paramètre de Flack | –0.2(2) | –0.08(14) | –0.11(13) | –0.1(4) | 0.00(9) |

5.3.3. Description de la structure du cristal

Les nouveaux composés intermétalliques à base de magnésium RE_4NiMg ($RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) ont été synthétisés et caractérisés du point de vue structural. Ils cristallisent avec la structure non-centrosymétrique de type Gd_4RhIn , avec le groupe d'espace $F4-3m$. Le volume de la maille (tableau 13) diminue lorsque l'on passe du composé avec le lanthane à celui avec le lutétium (contraction lanthanidique). Y_4NiMg a un volume de maille proche de celui du composé Gd_4NiMg [6-8].

Les motifs structuraux qui assurent la rigidité de la structure sont des prismes trigonaux de terres rares avec un atome de Ni au centre du prisme. Dans ces prismes les distance terre rare - Ni sont relativement courtes. À titre d'exemple, dans ce chapitre la structure de Gd_4NiMg est discutée. Les distances $Gd_2 - Ni$ et $Gd_3 - Ni$ de 2,82 et 2,83 Å sont proche de la somme des rayons covalents [17] qui est de 2,76 Å. Cela indique une forte liaison entre le RE et le nickel. Les petites distances Gd - Ni se produisent dans le réseau bidimensionnel du prisme trigonal condensée du composé $Gd_{14}Ni_{3,29}In_{2,71}$ [18]. Dans le composé Gd_4NiMg , les prismes trigonales Gd_6 sont joints par les arêtes (Figure 32). Ce réseau rigide présente des grands vides qui sont remplis de tétraèdres de Mg_4 et par des atomes RE1.

Comme pour les composés à base de ruthénium [8], certains mélanges Ni-Mg ont été observés dans les tétraèdres Mg_4 . Pour des détails plus amples sur la structure de ces composés nous nous référons à des travaux antérieurs sur les composés isotypes à base d'indium et de magnésium RE_4TIn [4, 5] et RE_4TMg [6-8].

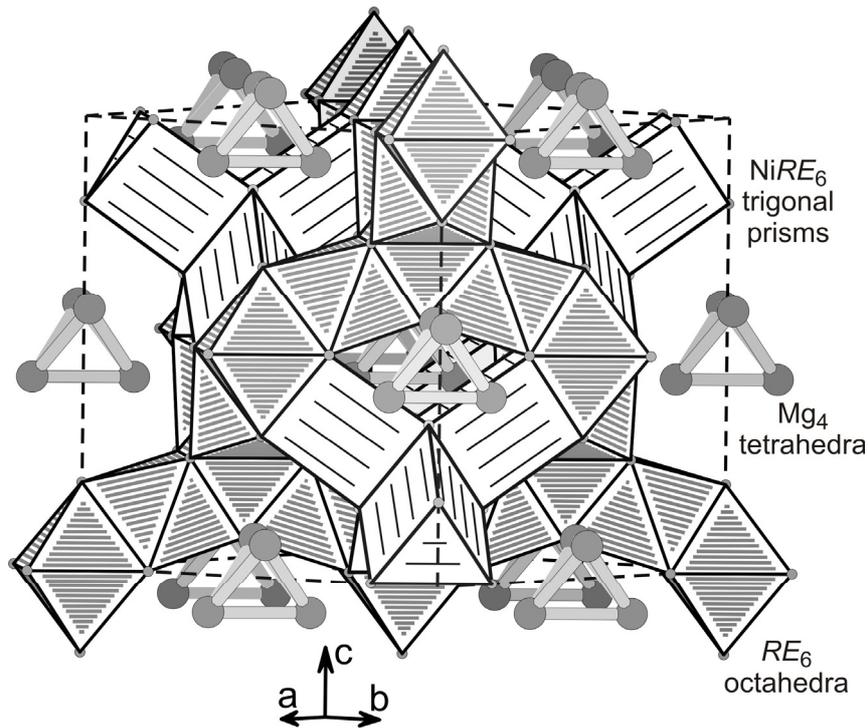


Fig. 32 Structure du composé RE₄NiMg le long de la direction [110].

Pour le composé Gd₄NiMgH_x, le paramètre de maille est plus grand que celui du composé ternaire (tableau 13) comme cela était prévu après l'absorption d'hydrogène. Aucune différence majeure ne peut être trouvée entre les sites atomiques de l'intermétallique et de l'hydrure (tableau 15). Nous observons, plus ou moins, une expansion isotrope de la structure. A partir des résultats de la diffraction de rayons X nous ne pouvons que faire des hypothèses sur les sites potentiellement occupés par l'hydrogène. Ces sites peuvent être les octaèdres vides illustrés à la figure 31, mais aussi les sites tétraédriques résultant de la liaison entre les 3 prismes trigonaux. L'étude de la structure par diffraction neutronique est en cours sur les échantillons de Y₄NiMg et Tb₄NiMg.

Tableau 15 Les coordonnées atomiques et les facteurs de déplacement isotrope (\AA^2) de RE_4NiMg . U_{eq} est défini comme un tiers de la trace du tenseur diagonalisé U_{ij} .

| Atome | Site de Wyckoff | x | y | z | U_{eq} |
|--|-----------------|-------------|-----|-----|-----------------|
| $\text{Pr}_{3.92}\text{Ni}_{1.11}\text{Mg}_{0.97}$ | | | | | |
| 94.7(9)% Pr1/5.3(9)%Mg2 | 24g | 0,43558(9) | 3/4 | 3/4 | 134(4) |
| Pr2 | 24f | 0,81053(9) | 0 | 0 | 126(3) |
| Pr3 | 16e | 0,65383(7) | x | x | 116(3) |
| Ni1 | 16e | 0,85801(14) | x | x | 156(7) |
| 89(3)% Mg1/11(3)%Ni2 | 16e | 0,4208(3) | x | x | 164(27) |
| $\text{Nd}_{3.94}\text{Ni}_{1.08}\text{Mg}_{0.98}$ | | | | | |
| 96.0(7)% Nd1/4.0(7)%Mg2 | 24g | 0,43559(5) | 3/4 | 3/4 | 137(3) |
| Nd2 | 24f | 0,81072(6) | 0 | 0 | 130(2) |
| Nd3 | 16e | 0,65387(4) | x | x | 119(2) |
| Ni1 | 16e | 0,85826(10) | x | x | 162(5) |
| 92(2)%Mg1/8(2)%Ni2 | 16e | 0,4206(2) | x | x | 161(19) |
| $\text{Gd}_{3.94}\text{Ni}_{1.08}\text{Mg}_{0.98}$ | | | | | |
| 95.9(9)% Gd1/4.1(9)%Mg2 | 24g | 0,56519(7) | 1/4 | 1/4 | 139(3) |
| Gd2 | 24f | 0,18818(7) | 0 | 0 | 129(2) |
| Gd3 | 16e | 0,34627(5) | x | x | 125(2) |
| Ni1 | 16e | 0,14178(14) | x | x | 167(6) |
| 92(3)% Mg1/8(3)%Ni2 | 16e | 0,5797(3) | x | x | 196(27) |
| $\text{Gd}_4\text{NiMgH}_x$ | | | | | |
| Gd1 | 24g | 0,4348(3) | 3/4 | 3/4 | 927(22) |
| Gd2 | 24f | 0,8061(4) | 0 | 0 | 782(15) |
| Gd3 | 16e | 0,6519(2) | x | x | 553(12) |
| Ni1 | 16e | 0,8594(6) | x | x | 790(41) |
| Mg | 16e | 0,419(1) | x | x | 577(70) |
| $\text{Tb}_{3.74}\text{Ni}_{1.08}\text{Mg}_{1.18}$ | | | | | |
| 82.4(6)% Tb1/17.6(6)%Mg2 | 24g | 0,56606(6) | 1/4 | 1/4 | 136(3) |
| Tb2 | 24f | 0,18870(6) | 0 | 0 | 124(2) |
| Tb3 | 16e | 0,34645(4) | x | x | 114(2) |
| Ni1 | 16e | 0,14151(11) | x | x | 151(5) |
| 92(2)% Mg1/8(2)% Ni2 | 16e | 0,5807(3) | x | x | 204(23) |

Tableau 16 Distances entre atomes pour le composé $Gd_{3.94}Ni_{1.08}Mg_{0.98}$. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les distances dans la première sphère de coordination sont énumérées. Notez que la positions DG1 et Mg révèlent les occupations mixtes (voir tableau 15).

| | | | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| <i>Gd1</i> : 2 <i>Mg</i> | 331,2(6) | <i>Gd3</i> : 3 <i>Ni</i> | 281,6(2) |
| 2 <i>Ni</i> | 353,3(1) | 3 <i>Mg</i> | 351,1(2) |
| 2 <i>Gd3</i> | 353,8(1) | 3 <i>Gd1</i> | 353,8(1) |
| 4 <i>Gd1</i> | 358,7(1) | 3 <i>Gd2</i> | 368,9(1) |
| 4 <i>Gd2</i> | 364,6(1) | 3 <i>Gd3</i> | 373,7(2) |
| <i>Gd2</i> : 2 <i>Ni</i> | 282,5(2) | <i>Ni</i> : 3 <i>Gd3</i> | 281,6(2) |
| 2 <i>Mg</i> | 354,2(2) | 3 <i>Gd2</i> | 282,5(2) |
| 4 <i>Gd1</i> | 364,6(1) | 3 <i>Gd1</i> | 353,3(1) |
| 4 <i>Gd2</i> | 365,3(1) | <i>Mg</i> : 3 <i>Mg</i> | 309(1) |
| 2 <i>Gd3</i> | 368,9(1) | 3 <i>Gd1</i> | 331,2(6) |
| | | 3 <i>Gd3</i> | 351,1(2) |
| | | 3 <i>Gd2</i> | 354,2(2) |

Dans la figure 33, nous présentons une comparaison entre les deux motifs structuraux dans les structures de Gd_4NiMg et Gd_4NiMgH_x , c'est-à-dire les tétraèdres Mg_4 et les prismes trigonaux $NiGd_6$. Les deux structures diffèrent notamment par (i) un grand ensemble de paramètres de déplacement isotrope et (ii) une augmentation considérable des distances interatomiques. Le modèle de structure cubique de Gd_4NiMgH_x présenté ci-dessus peut certainement être considérée uniquement comme une structure moyenne. L'insertion d'hydrogène induit des distorsions et une variation des positions atomiques sans modification de la structure. Comme dans beaucoup d'autres hydrures métalliques, les atomes de nickel dans la phase hydrurée Gd_4NiMgH_x sont présents sous la forme de polyèdres de coordination NiH_4 , comme cela a déjà été observé dans les structures de $LaNiMg_2H_7$ [19] et $La_2Ni_2MgH_8$ [20].

Des mesures de diffraction neutroniques et/ou au synchrotron réalisées sur les hydrures Y_4NiMg et Tb_4NiMg nous permettrons d'obtenir des données supplémentaires sur la structure cristalline de ces phases hydrures.

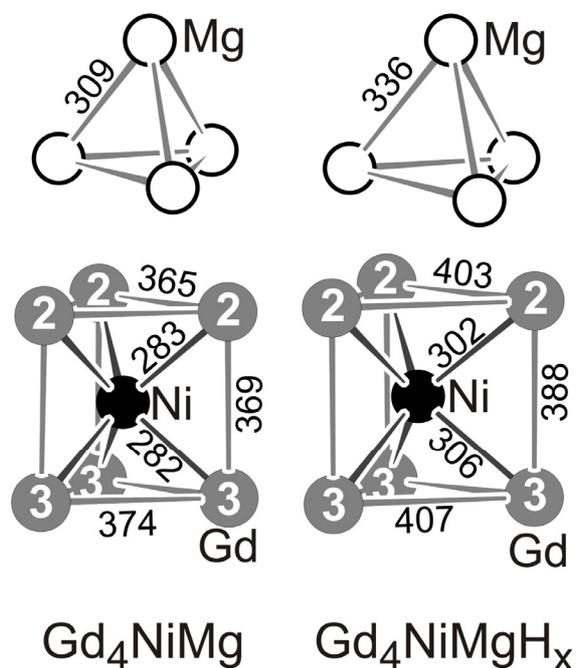


Fig. 33 Les unités Mg_4 et $NiGd_6$ dans les structures de Gd_4NiMg et Gd_4NiMgH_x . Les distances interatomiques sont indiquées.

5.3.4. Propriétés d'hydruration

Les deux composés Gd_4NiMg et Y_4NiMg ont été soumis à une pression d'hydrogène à partir de la température ambiante et jusqu'à 523 K. L'absorption commence respectivement à environ 313 et 323 K. Comme on l'a vu dans la figure 34 (pour clarifier le graphique seules les cinétiques de Gd_4NiMg sont représentées), un temps de latence existe avant toutes les absorptions et elle est légèrement dépendante de la température d'absorption. Il convient de souligner que pour chaque nouvelle expérience d'absorption, un nouvel échantillon a été utilisé. L'absorption est rapide, puisque la capacité maximale de sorption est toujours atteinte en moins de 10 minutes. Comme prévu, plus la température est élevée, plus la cinétique de sorption augmente. La quantité maximale d'hydrogène absorbée est presque indépendante

de la température et elle est de 1,58 et 2,32% massique pour Gd_4NiMg et Y_4NiMg respectivement ce qui correspond à 11,3 et 10,2 atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/f.u.). Ces valeurs proches de $2H/M$ (M = nombre d'atomes par f.u.) sont considérées comme très élevées par rapport à la capacité de sorption d'autres intermétalliques plus connus (par exemple, environ $1,2H/M$ pour les composés AB_5 et $1,33H/M$ pour les composés AB_2 [21]).

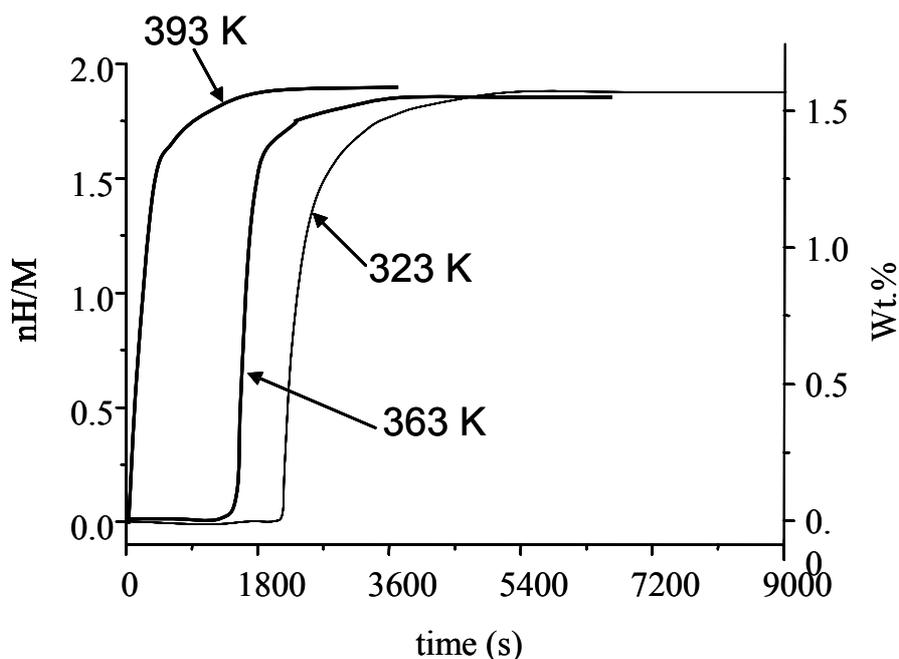


Fig. 34 Dépendance de l'absorption d'hydrogène en fonction du temps à différentes températures et sous une pression constante de 1MPa pour Gd_4NiMg .

Toutefois, sous vide, aucune désorption n'a été observée à une température aussi élevée que 573 K. Dans la figure 35 sont présentés les profils de diffraction des rayons X obtenus après l'absorption à diverses températures pour le composé Gd_4NiMg . Un comportement très intéressant est mis en évidence : l'augmentation de la température induit une drastique diminution de la cristallinité. La taille des cristallites estimée (par la méthode de Warren Averbach) diminue de 40 nm dans l'intermétallique à 10 nm dans l'hydrure obtenue à 363 K (et 25 nm pour celui obtenu à 323 K). La faible cristallinité semble indiquer que, comme cela a déjà été observé pour les phases de Laves cubique AB_2 , une amorphisation induite par l'hydrogène se produit [22]. Il convient également de noter qu'à température plus élevée (c'est-à-dire supérieure à 363 K), l'intermétallique se décompose sous pression d'hydrogène et on

observe la formation de GdH_2/GdH_3 (avec une très faible cristallinité). D'un point de vue expérimental, cela peut être lié à l'absence d'une période de latence à haute température au cours du processus de sorption. Nous avons supposé que, à température plus élevée que 363 K, l'hydruure RE_4NiMgH_x est presque amorphe et que la formation thermodynamique de REH_{2-3} est favorable.

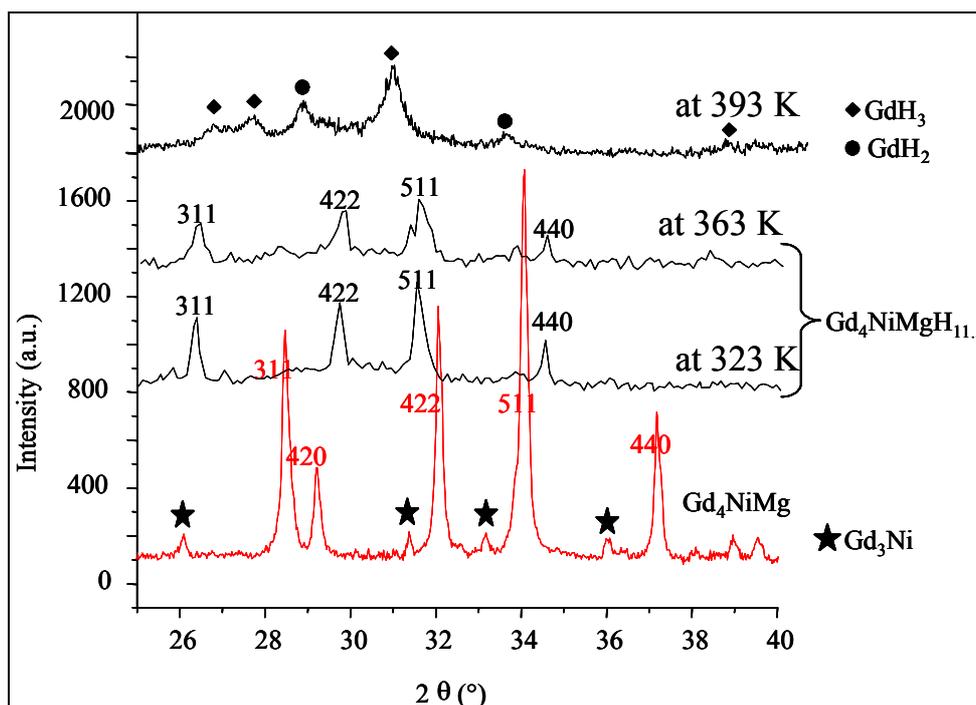


Fig. 35 Diffractogrammes de Gd_4NiMg avant et après hydruration à diverses températures L'impureté Gd_3Ni présente dans l'échantillon initial est identifié avec des étoiles.

Le paramètre de maille de la phase hydruure est 14,71 Å, ce qui correspond à une augmentation du volume de la maille de 22,1%. Cette forte augmentation du volume est en bon accord avec la quantité élevée d'hydrogène absorbé et explique également la diminution de la cristallinité au cours de la sorption. Les profils de la diffraction de rayons X présentés à la figure 35 montrent également la présence de certaines impuretés dans les composés de départ. Les résultats de microscopie électronique mettent aussi en évidence la présence de Gd_3Ni et les pics non indexés le sont parfaitement avec le composé Gd_3Ni .

Sur la figure 36, l'échange de chaleur au cours de la sorption est représenté en fonction de temps. Il est possible à partir de ces données d'estimer approximativement l'enthalpie de formation de l'hydrure. La valeur moyenne est de 45 (3) kJ / mol ce qui est légèrement supérieur à la valeur généralement admise pour un hydrure réversible (c'est-à-dire de 20 à 40 kJ/mol). Par conséquent, $Gd_4NiMgH_{11,3}$ devrait être considéré comme un hydrure irréversible.

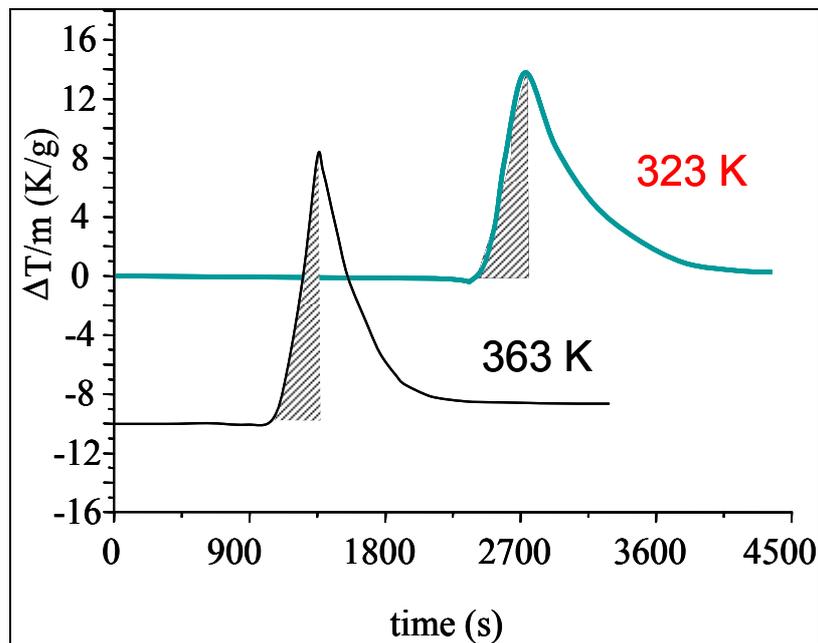


Fig. 36 L'échange de chaleur au cours de l'absorption de l'hydrogène pour l'hydrure de Gd_4NiMg à deux températures.

5.3.5. Les propriétés magnétiques

La dépendance de la température en fonction de la susceptibilité magnétique χ_m de Gd_4NiMg , mesuré avec un champ appliqué de 0,1 T, présente un maximum à $T_N = 92$ K (figure 37). Ce comportement caractérise l'apparition de l'ordre antiferromagnétique. La température de Néel T_N de Gd_4NiMg est comparable à celle

déterminée pour l'intermétallique binaire Gd_3Ni ($T_N = 100$ K) qui contient également une grande concentration atomique de gadolinium [23]. Au-dessus de 175 K, la susceptibilité magnétique réciproque χ_m^{-1} de Gd_4NiMg , mesurée avec un champ magnétique appliquée de 3 T (figure 38) suite la loi Curie-Weiss $\chi_m^{-1} = (T-\theta_p)/C_m$ ou θ_p est la température Curie paramagnétique et C_m est la constante Curie par unité formulaire. La valeur expérimentale du moment magnétique effectif $\mu_{eff} = (8 C_m)^{1/2} = 8,24 \mu_B/Gd$ est plus élevé que celle calculé pour l'ion Gd^{3+} ($7,94 \mu_B/Gd$). Cette valeur (μ_{eff}) suggère que: (i) dans ces composés ternaires les atomes de nickel pourraient porter un moment magnétique [24] ou (ii) les électrons de conduction contribueraient aux propriétés magnétiques de ces intermétalliques comme c'est le cas pour le gadolinium métallique [25]. La température Curie paramagnétique θ_p de Gd_4NiMg est positive et égale à 97 K. L'existence d'un maximum à T_N sur la courbe $\chi_m = f(T)$ (figure 37) et la valeur positive de θ_p est peu significative pour les matériaux antiferromagnétiques classiques.

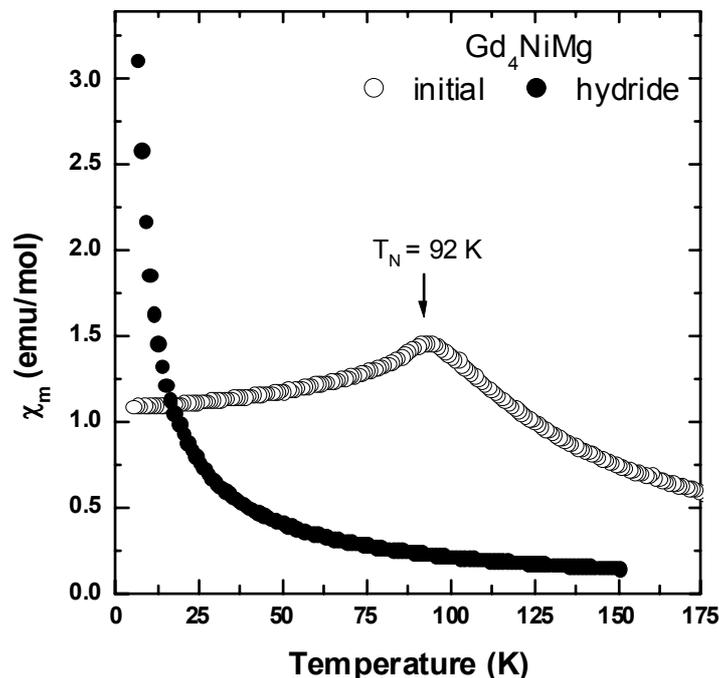


Fig. 37 Dépendance de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé Gd_4NiMg mesuré avec un champ de 0,1 T.

Au contraire, aucun ordre magnétique ne peut être détecté au-dessus de 1,8 K dans le cas de l'hydrure $\text{Gd}_4\text{NiMgH}_{11,2}$ (figure 38). La susceptibilité diminue de façon monotone avec la température sans aucune indication d'un ordre magnétique. Au-dessus de 6 K la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ suit la loi Curie-Weiss (figure 38) avec un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 7,55 \mu_B/\text{Gd}$ et $\theta_p = -7 \text{ K}$. En d'autres termes, l'hydrogénation de Gd_4NiMg détruit l'ordre antiferromagnétique. L'insertion d'hydrogène induit une augmentation significative des distances interatomiques Gd - Gd ce qui entraîne un affaiblissement des interactions magnétiques Gd - Gd [3].

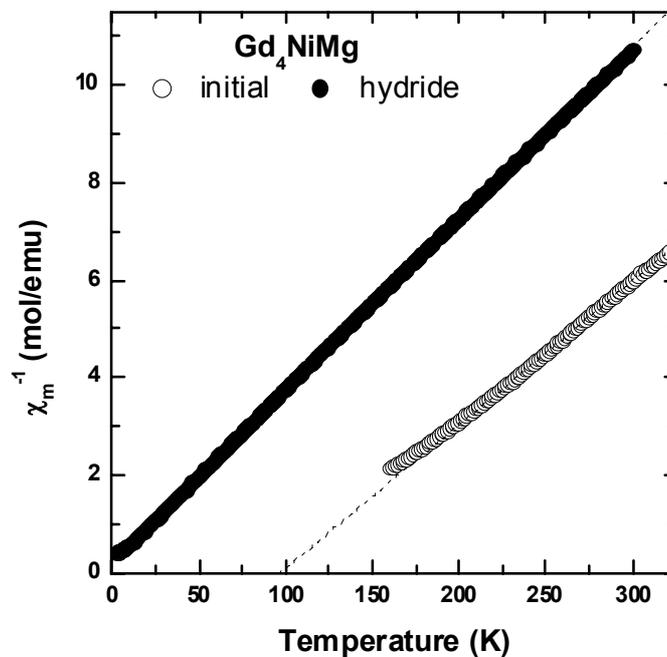


Fig. 38 Dépendance de la susceptibilité magnétique réciproque en fonction de la température pour les composés Gd_4NiMg et $\text{Gd}_4\text{NiMgH}_{11,2}$. Les pointillés représentent la loi de Curie-Weiss (voir texte).

5.4. Conclusion

Les composés riches en terres rares RE_4NiMg ($RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) cristallisent avec une structure de type Gd_4RhIn . Pour $RE = Gd$ et Y , il a été démontré que le broyage mécanique peut aussi être une méthode adéquate pour obtenir des matériaux cristallisés. Les prismes trigonaux centrés de RE (c'est-à-dire $NiRE_6$) sont joints par des arrêtes communes et constituent un réseau tridimensionnel qui assurent la rigidité de la structure. Le nombre de grand d'espaces vides dans la structure permet une absorption d'hydrogène à température ambiante et pression modérée (i.e. 1 MPa). Les composés absorbent environ 11H/f.u. et aucun changement structural n'est observé. Toutefois, une importante augmentation du volume de maille ($\Delta V/V \approx 22\%$) est détectée. Il est également remarquable qu'aux températures plus élevées (> 363 K,) le composé se décompose en REH_{2-3} et en métaux élémentaires. Enfin, il est également indiqué que l'absorption d'hydrogène induit un changement radical des propriétés magnétiques. L'intermétallique Gd_4NiMg a un comportement antiferromagnétique au-dessous de 92 K alors que l'hydrure est paramagnétique à 2 K.

References

- [1] U. Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1720.
- [2] J. W. C. de Vries, R. C. Thiel, K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.* 111 (1985) 313.
- [3] K. Łątka, T. Tomkowicz, R. Kmieć, A. W. Pacyna, R. Mishra, T. Fickenscher, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, H. Piotrowski, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 331.
- [4] R. Zaremba, U. Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Monatsh. Chem.* 138 (2007) 523.
- [5] R. Zaremba, U. Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Monatsh. Chem.* 139 (2008) 481.
- [6] S. Tuncel, R.-D. Hoffmann, B. Chevalier, S. F. Matar, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 151.
- [7] S. Tuncel, U. Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch.* 62b (2007) 642.
- [8] S. Tuncel, B. Chevalier, S. F. Matar, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 2019.
- [9] R. Pöttgen, Th. Gulden, A. Simon, *GIT Labor Fachzeitschrift* 43 (1999) 133.
- [10] D. Kußmann, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 1727.
- [11] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73.
- [12] R. Schulz, S. Boily, J. Huot, *J. Canadian Patent, Ser. No. 2207149* (1999).
- [13] J.-L. Bobet, P. Lesportes, J.-G. Roquefère, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2422.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [15] H. D. Flack, G. Bernadinelli, *Acta Crystallogr.* A55 (1999) 908.
- [16] H. D. Flack, G. Bernadinelli, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 1143.

- [17] J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [18] M. Lukachuk, Ya. V. Galadzhun, R. I. Zaremba, M. V. Dzevenko, Ya. M. Kalychak, V. I. Zaremba, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2724.
- [19] G. Renaudin, L. Guénée, K. Yvon, *J. Alloys Compd.* 350 (2003) 145.
- [20] J.-N. Chotard, Ya. Filinchuk, B. Revaz, K. Yvon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7770.
- [21] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [22] K. Aoki, T. Masumoto, *J. Alloys Compd.* 194 (1993) 251.
- [23] E. Talik, *Physica B*, 193 (1994) 213.
- [24] K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa, Y. Adachi, K. Sato, *Physica B* 367 (2005) 81.
- [25] M. Colarieti-Tosti, S. I. Simak, R. Ahuja, L. Nordström, O. Eriksson, D. Aberg, S. Edvardsson, M. S. S. Brooks, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 157201.

Chapitre VI :

Propriétés structurales du matériau $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$

6. Propriétés structurales du matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$

Dans les composés intermétalliques à base de terres rares, un troisième élément est nécessaire pour stabiliser certains types structuraux. De nombreuses études ont été déjà réalisées dans le système ternaire Gd – Mg – Ni (figure 39), et elles ont montré la présence des composés riches en Ni (i.e. $GdMg_2Ni_9$ [29 - 32], $GdMgNi_4$ [25]) et respectivement des composés riches en Gd (i.e. $Gd_4Mg_3Ni_2$, Gd_4MgNi) [34]. Des composés ternaires avec des propriétés de sorption intéressantes ont été découverts par l'équipe du professeur K. Yvon en Suisse [7-10] et par C. Zlotea et al. [11]. Parmi ceux-ci, le composé $TRMg_2Ni$ semble le plus prometteur.

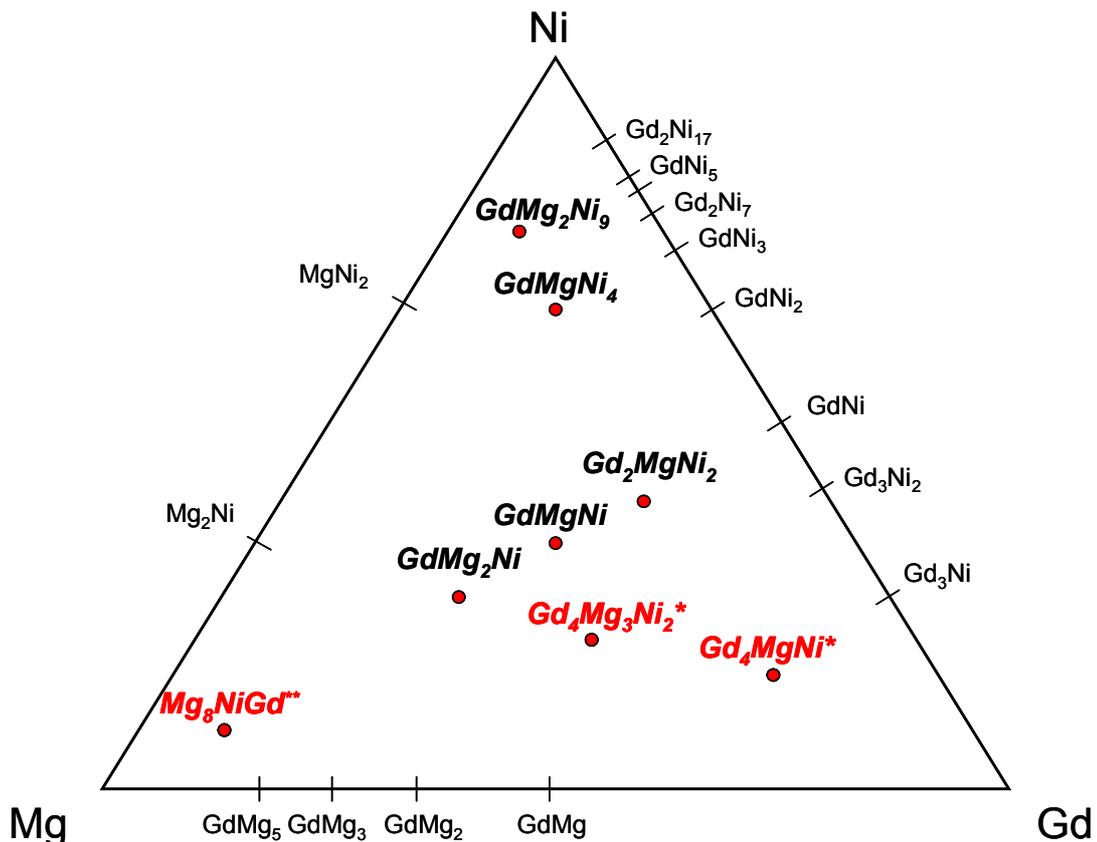


Fig. 39 Le diagramme de phase du système ternaire Mg – Gd – Ni

Comme les composés plus riches en magnésium sont plus légers et qu'ils présentent plus d'intérêt pour le stockage de l'hydrogène, nous avons cherché à préparer de nouvelles phases riches en magnésium. Lors de la synthèse de GdMg_2Ni et en nous écartant légèrement de la stœchiométrie parfaite 1-2-1, nous avons observé la présence d'une impureté proche de la composition 13 (Gd) – 9,5 (Ni) – 77,5 (Mg). Cette composition a donc été synthétisée afin de vérifier son existence et nous présentons dans ce chapitre l'étude préliminaire de ses propriétés chimiques et structurales.

6.1. Elaboration

Un mélange Gd – Ni – Mg avec la stœchiométrie 13 – 9,5 – 77,5 (dénommé ensuite matériau $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_{9.5}\text{Mg}_{77.5}$) a été synthétisé à partir des éléments purs placés dans un tube en tantale scellés sous argon et traités dans un four à lévitation à 1050°C pendant 2 min et recuit ensuite à 600°C pendant 48 heures (synthèses effectuées à Muenster - Allemagne et reproduites ensuite à Bordeaux).

6.2. Caractérisation

Le diffractogramme X obtenu après la synthèse du matériau est présenté en figure 40. Il s'est vite avéré impossible d'indexer ce diffractogramme à l'aide des structures types connues dans les composés ternaires Gd – Mg – Ni. Toutefois, l'utilisation d'une maille cubique à faces centrées permet d'indexer tous les pics présents et le paramètre de maille ainsi calculé est de $4,5342 \text{ \AA}$. Les pics indexés correspondent aux plans réticulaires (111), (200), (220), (311) et (222) avec des rapports de distances réticulaires (i.e. $(d_1/d_i)^2$) caractéristiques d'une phase cubique à faces centrées (tableau 17).

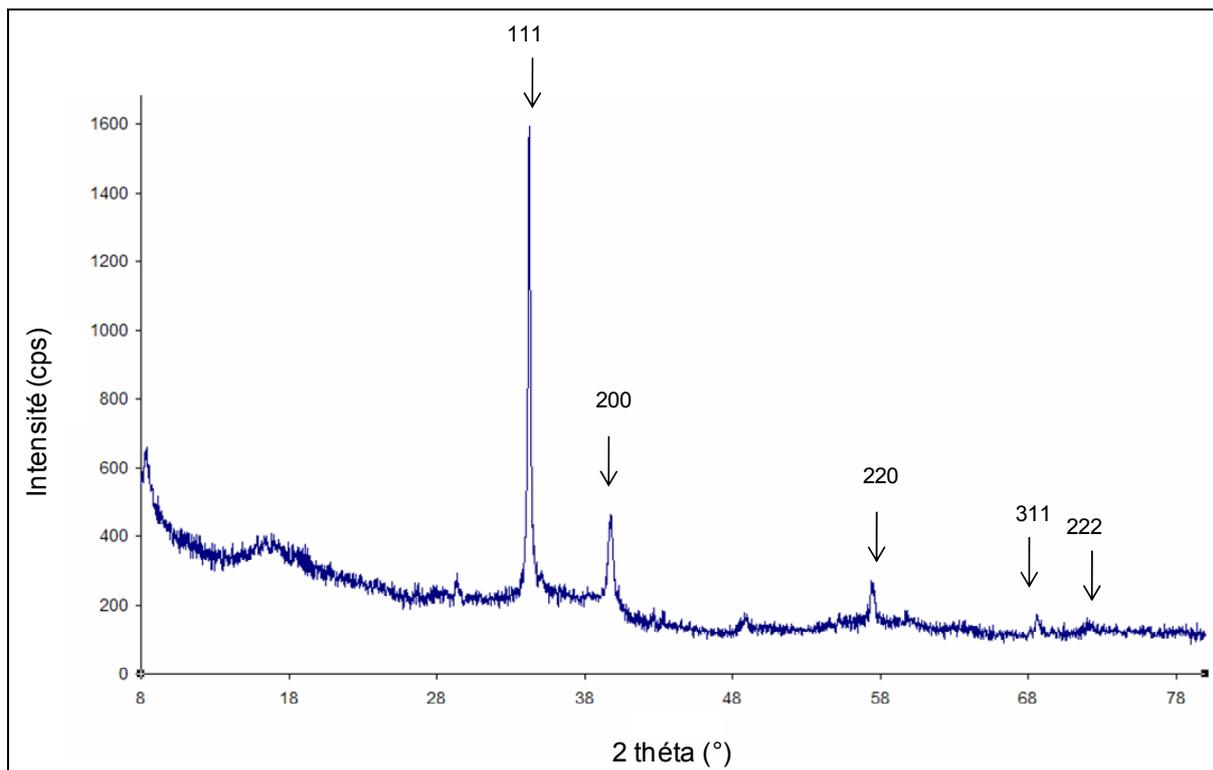


Fig. 40 Diffractogramme du matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$

Tableau 17 Caractéristiques structurales du matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$

| $2\theta_i$ (°) | d_i (Å) | $(d_1/d_i)^2$ | hkl | a (Å) |
|-----------------|-----------|---------------|-----|--------|
| 34,25 | 2,6159 | 1 | 111 | 4,5308 |
| 39,77 | 2,2644 | 1,33 | 200 | 4,5288 |
| 57,38 | 1,6046 | 2,66 | 220 | 4,5385 |
| 68,57 | 1,3674 | 3,66 | 311 | 4,5351 |
| 72,04 | 1,3099 | 3,99 | 222 | 4,5376 |

L'analyse par microscopie électronique en transmission sur ce matériau révèle une phase bien cristallisée de structure cubique à faces centrées, mais aussi la présence d'une impureté comme le montre la figure 41 et le tableau 18.

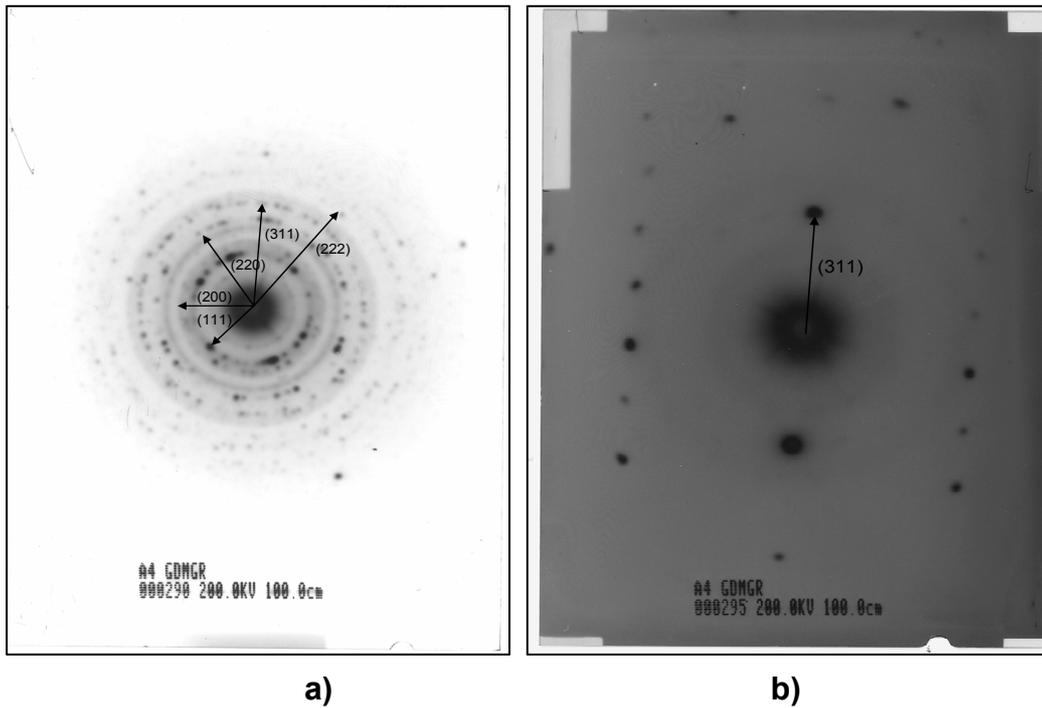


Fig. 41 Cliché de diffraction électronique obtenu sur le matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$

Tableau 18 Les valeurs des distances réticulaires mesurées sur le matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$ (en grise, celles qui correspondent à la structure cubique faces centrées)

| Cliché (a) | | Cliché (b) | |
|----------------|-------|----------------|-------|
| φ (mm) | d (Å) | φ (mm) | d (Å) |
| 0.525 | 4.76 | - | - |
| 0.75 | 3.33 | - | - |
| 0.875 | 2.86 | - | - |
| 1.075 | 2.33 | - | - |
| 1.225 | 2.04 | - | - |
| 1.425 | 1.75 | - | - |
| 1.6 | 1.56 | 1.625 | 1.54 |
| 1.9 | 1.32 | - | - |
| 2.5 | 1.16 | 2.125 | 1.18 |
| - | - | 4.25 | 0.59 |

Ces résultats de diffraction électronique ont été confrontés aux résultats de microsonde électronique effectuée sur le matériau. Cette analyse montre la présence de deux phases différentes (figure 42) avec les compositions chimiques correspondant à une stœchiométrie de 10% en gadolinium, 83% en magnésium et 7% en nickel ($\text{GdMg}_{8.35}\text{Ni}_{0.73}$) pour une des phases, et 16% en gadolinium, 73% en magnésium et 11% en nickel ($\text{GdMg}_{4.63}\text{Ni}_{0.72}$) (pourcentage atomique). L'image en électrons rétrodiffusés de cet échantillon montre une bonne homogénéité chimique pour la phase majoritaire ($\text{GdMg}_{4.63}\text{Ni}_{0.72}$).

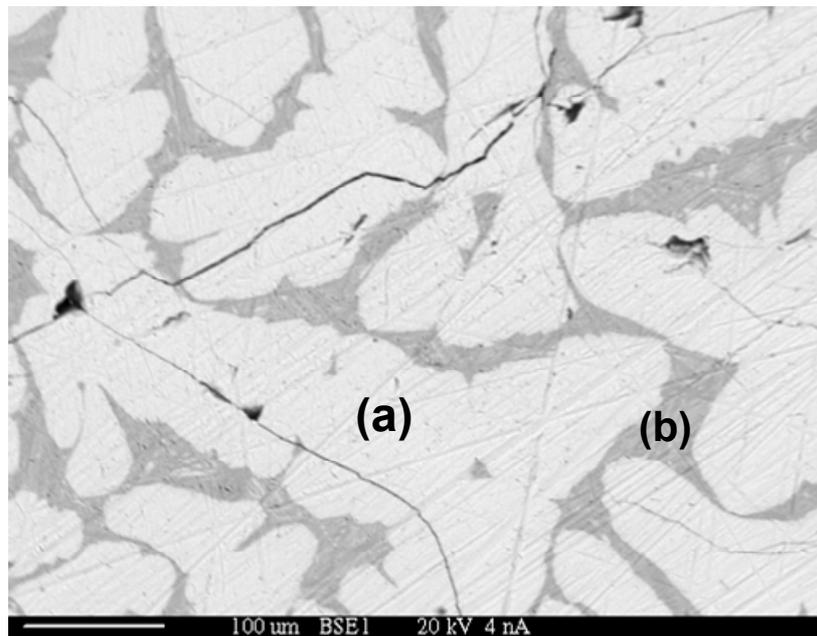


Fig. 42 Image en électrons rétrodiffusés du matériau $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_{9.5}\text{Mg}_{77.5}$ obtenue par microsonde électronique (a) $\text{GdMg}_{4.63}\text{Ni}_{0.72}$ et (b) $\text{GdMg}_{8.35}\text{Ni}_{0.73}$.

Un recuit long (i.e. une semaine à 450°C) n'a pas permis d'améliorer l'homogénéité de l'alliage comme le montre les résultats obtenus par diffraction électronique (figure 43). En effet ceux-ci ne présentent aucune différence significative par rapport aux clichés précédemment obtenus (figure 41).

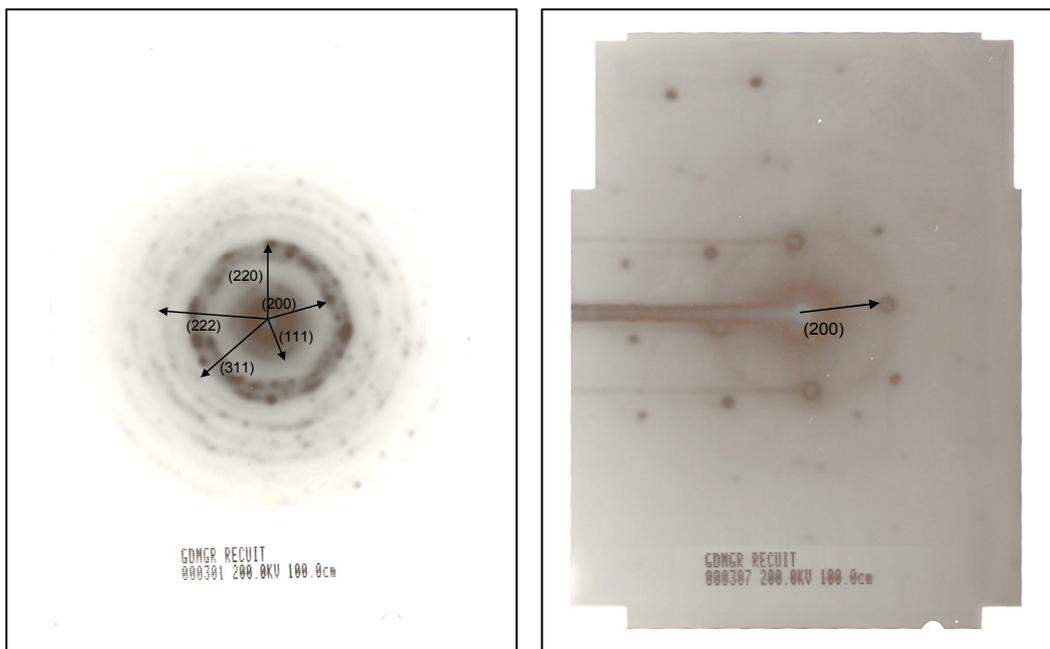


Fig. 43 Cliché de diffraction électronique obtenu sur le matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$ après le recuit

Tableau 19 Distances réticulaires mesurées sur le matériau $Gd_{13}Ni_{9.5}Mg_{77.5}$ après le recuit (en grise, celles qui correspondent à la structure cubique faces centrées)

| Cliché a | | Cliché b | |
|----------------|-------|----------------|-------|
| φ (mm) | d (Å) | φ (mm) | d (Å) |
| 0.575 | 4.35 | - | - |
| 0.975 | 2.56 | - | - |
| 1.175 | 2.13 | 1.1 | 2.27 |
| 1.4 | 1.79 | 1.2 | 2.08 |
| 1.575 | 1.59 | - | - |
| 1.875 | 1.33 | - | - |
| 2.075 | 1.20 | - | - |
| 2.45 | 1.02 | - | - |
| 2.75 | 0.91 | - | - |

A la vue de l'ensemble de ces résultats obtenus pour le matériau $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_{9.5}\text{Mg}_{77.5}$, nous avons essayé de synthétiser les deux phases identifiées (i.e. $\text{GdMg}_{4.63}\text{Ni}_{0.72}$ et $\text{GdMg}_{8.35}\text{Ni}_{0.73}$).

Le matériau $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_{9.5}\text{Mg}_{77.5}$ a été soumis à une pression d'hydrogène de 10 bars jusqu'à 300°C et aucune absorption d'hydrogène n'a été observée. Le diffractogramme X obtenu après ce traitement est inchangé.

6.3. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence un nouveau composé de structure cubique à faces centrées. La composition semble être proche de la stœchiométrie 13 – 9,5 – 77,5 (en Gd, Ni et Mg respectivement). Toutefois, aucune absorption d'hydrogène n'a pu être mesurée. Cette étude est une étude préliminaire qui sera poursuivie au delà de ce travail de thèse. Parmi les perspectives envisageables, je citerai :

- ✓ Synthèses des deux phases identifiées en analyse par microsonde de Castaing pour mettre en évidence laquelle est CFC (cubique à faces centrées) et pourquoi l'autre semble amorphe.
- ✓ Etude sur monocristal de la phase majoritaire de façon à connaître l'empilement atomique et prévoir les sites disponibles pour accueillir l'hydrogène.
- ✓ Procéder à des hydrurations dans des conditions plus sévères (400°C, 50 bars) car les derniers résultats sur d'autres composés riches en magnésium (e.g. Y_5Mg_{24} [39]) ont montré une disproportionation à haute température et haute pression.

Références

- [1]. J-L. Bobet, P. Lesportes, J-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, *Int.. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2422.
- [2] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, *J. Alloys. Compd.*, 257 (1997) 115.
- [3] K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, L. Eriksson, *J. Alloys. Compd.*, 284 (1999) 145.
- [4] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, *J. Alloys. Compd.*, 287 (1999) 264.
- [5] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, *J. Alloys. Compd.*, 302 (2000) 112.
- [6] U.Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Potgen, *J. Sol. State Chem.*, 180 (2007) 1720.
- [7] L. Guénée, K. Yvon, *J. Alloys. Compd.*, 348 (2003) 176.
- [8] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, *J. Alloys. Compd.*, 348 (2003) 129.
- [9] G. Renaudin, L. Guénée, K. Yvon, *J. Alloys. Compd.*, 350 (2003) 145.
- [10] J.M. Joubert, R. Cerny, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, *Intermet.*, 13 (2005) 227.
- [11] C. Zlotea, M. Sahlberg, S. Ozbilen, P. Moretto, Y. Andersson, *Acta Mat.*, 56 (2008) 2421.

Chapitre VII :

Conclusion générale

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des cinétiques des composés à base de magnésium. Ces études se sont focalisées sur des composés du système ternaire TR-Ni-Mg (ou TR = Ca, La, Ce, Pr, Nd, Y, Sm, Gd, Tm ou Lu). Les propriétés d'absorption / désorption d'hydrogène des hydrures métalliques sont liées à la structure cristalline.

Les composés obtenus présentent une grande variété de propriétés structurales et de comportement à l'hydruration.

Du point de vue structural, les composés $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1,5$) nous ont permis de mettre en évidence que le paramètre de maille varie linéairement en fonction du taux d'aluminium (loi de Vegard quasi parfaite).

En ce qui concerne les propriétés d'hydruration, la pression d'équilibre varie avec le taux d'aluminium et donc avec le paramètre de maille. Après plusieurs cycles d'absorption/désorption, la cristallinité des composés restent pratiquement inchangée. La structure cubique est conservée lors de l'hydruration et le paramètre de maille de la solution solide et de la phase β varie sensiblement. L'augmentation du volume de maille est en bon accord avec le nombre d'atome d'hydrogène absorbée.

La diffraction de rayons X in-situ a été choisi pour l'étude de $\text{YNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Mg}$ et a permis de montrer que durant l'absorption, les tailles de cristallites diminuent dans la phase α et restent constante dans la phase β alors que les microdéformations sont constantes dans la phase α et décroissent très légèrement dans la phase β .

L'étude sur les composés TR_4NiMg ($TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) a montré qu'ils cristallisent avec une structure de type Gd_4RhIn avec des paramètres de maille qui dépendent de la terre rare.

Une étude de composés multi substitués serait nécessaire pour ajuster les propriétés d'hydruration et le paramètre de maille. Comme nous l'avons déjà montré, les cinétiques des composés à base de magnésium peuvent être améliorées par ajouts de différents éléments ou composés.

Dans cet esprit, pour mieux comprendre le comportement de ces pseudo-composés, nous avons synthétisé des alliages en jouant sur la substitution de l'aluminium du fer et du cobalt au nickel (i.e. $YNi_{4-x-y}Fe_yAl_xMg$ et $YNi_{4-x-y}Co_yAl_xMg$). L'étude des propriétés d'hydrogénation de tous ces composés doit aussi être poursuivie et également l'étude des propriétés structurales.

Annexes

Annexe 1. Méthodes expérimentales

Synthèse des intermétalliques

Les composés ont été synthétisés avec la stœchiométrie désirée par mécanosynthèse ou par co-fusion des éléments purs avec un four à arc ou avec un four à induction.

Elaboration par mécanosynthèse

Les poudres élémentaires sont manipulées en boîte à gants, sous atmosphère d'argon purifié, pesées en quantités stœchiométriques puis introduites dans une jarre en acier. La jarre est ensuite refermée de manière étanche, l'étanchéité étant assurée par un joint torique en élastomère et le couvercle est vissé à la jarre. Le broyage est ainsi effectué sous atmosphère d'argon. Dix-sept billes en acier chromé sont utilisées et la masse de poudre est de 5 grammes (i.e. rapport masse bille/masse poudre = 15).

Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire de type P5 Fritsch, qui est l'un des broyeurs les plus utilisés à l'échelle du laboratoire parce qu'il permet de traiter de petites quantités de matériaux. Le broyeur planétaire (figure 44) est constitué d'un disque tournant à une vitesse Ω et de deux satellites sur lesquels sont fixés les deux jarres. Ces satellites tournent sur eux-mêmes dans le sens opposé à la rotation du plateau avec une vitesse ω ($\Omega/\omega = 1,25$).



Fig. 44 Le broyeur planétaire de type P5 Fritsch

La poudre et les billes sont soumises à deux forces dont la résultante est alternativement centrifuge ou centripète: ces deux forces étant dues à la rotation de la jarre et du disque. La poudre est alors soumise alternativement à des chocs billes/billes et billes/parois ou à des frictions billes/paroi. Les paramètres influençant les produits obtenus sont : (i) le rapport masse des billes / masse de poudre ; en général, plus ce rapport est élevé, plus le processus de broyage est énergétique; (ii) la durée et l'intensité du broyage ; (iii) la densité des billes, l'énergie de choc augmente avec la densité des billes, et donc aussi la puissance de choc; (iv) l'atmosphère de broyage qui peut être choisie en fonction de l'objectif du broyage (i.e. atmosphère neutre (Ar) ou réactive (O₂, N₂, H₂) ; (v) le rapport volume occupé / volume libre dans les jarres.

Elaboration par fusion en four à arc

Les éléments purs sous forme de petits blocs sont placés dans un creuset en cuivre refroidi par eau (figure 45). La fusion est effectuée sous atmosphère d'argon après un dégazage sous vide suivi de plusieurs purges d'argon.



Fig. 45 Photographie du four à arc

La température de fusion est très élevée (jusqu'à 2000~2500°C) et des gradients de température dans l'échantillon peuvent être relativement importants. En général trois fusions de l'échantillon sont effectuées pour obtenir une meilleure homogénéité dans l'échantillon.

Elaboration par fusion en four à induction

Les éléments purs sous forme de petits blocs sont placés dans un creuset horizontal en cuivre refroidi par eau. Les éléments sont dégazés sous vide et plusieurs purges d'argon sont effectuées de manière à effectuer la fusion sous atmosphère d'argon. Un solénoïde en cuivre, refroidi par eau, entouré autour du creuset est parcouru par un courant (générateur haute fréquence). Par effet Lentz un courant électrique est alors induit au centre de ce solénoïde et provoque un mouvement des électrons dans les métaux qui s'échauffent et fondent. La puissance du générateur est modulable et permet ainsi de mieux contrôler (par rapport à la fusion en four à arc) la fusion et d'éviter les pertes de l'échantillon par évaporation. Plusieurs fusions sont effectuées pour améliorer l'homogénéité des phases dans l'échantillon. Notons que c'est aussi ce four qui est utilisé pour les creusets de tantale scellés.



Fig. 46 Photographie du four à induction

Recuit des échantillons

Un traitement de recuit des échantillons permet la mise à l'équilibre thermodynamique des phases, une meilleure homogénéisation des phases et une meilleure cristallinité.

L'échantillon est placé dans une ampoule de quartz scellée sous vide secondaire. L'ampoule est alors introduite dans un four tubulaire résistif à une température fixe de 600 à 800°C. Le traitement de recuit dure de 1 à 4 semaines.

Elaboration des hydrures

Les hydrures sont obtenues par voie solide-gaz. Les échantillons utilisés pour les tests d'hydruration sont soit sous forme de poudre fine, soit de petits blocs. L'échantillon est préalablement chauffé à 473K (200°C) sous vide pendant 2 heures. Les propriétés d'absorption / desorption d'échantillons ont été mesurées en utilisant un appareil volumétrique de type Sievert (HERA, Hydrogen Storage System, Québec, Canada) [1] dans un domaine de température allant de 253K à 362K, l'appareil mesure la différence de pression entre deux chambres de même volume. Une des chambres contient l'échantillon dont la masse est connue, l'autre est vide sert de référence. A partir de la différence de pression mesurée, la quantité d'hydrogène absorbé ou desorbé est déterminée. On estime que l'équilibre est atteint lorsque la variation de pression est de moins de 1 kPa pendant une durée de 2 min (i.e. 0.5×10^{-3} H absorbé ou desorbé/minute). Ces conditions d'équilibre ont été déduites des courbes cinétiques.

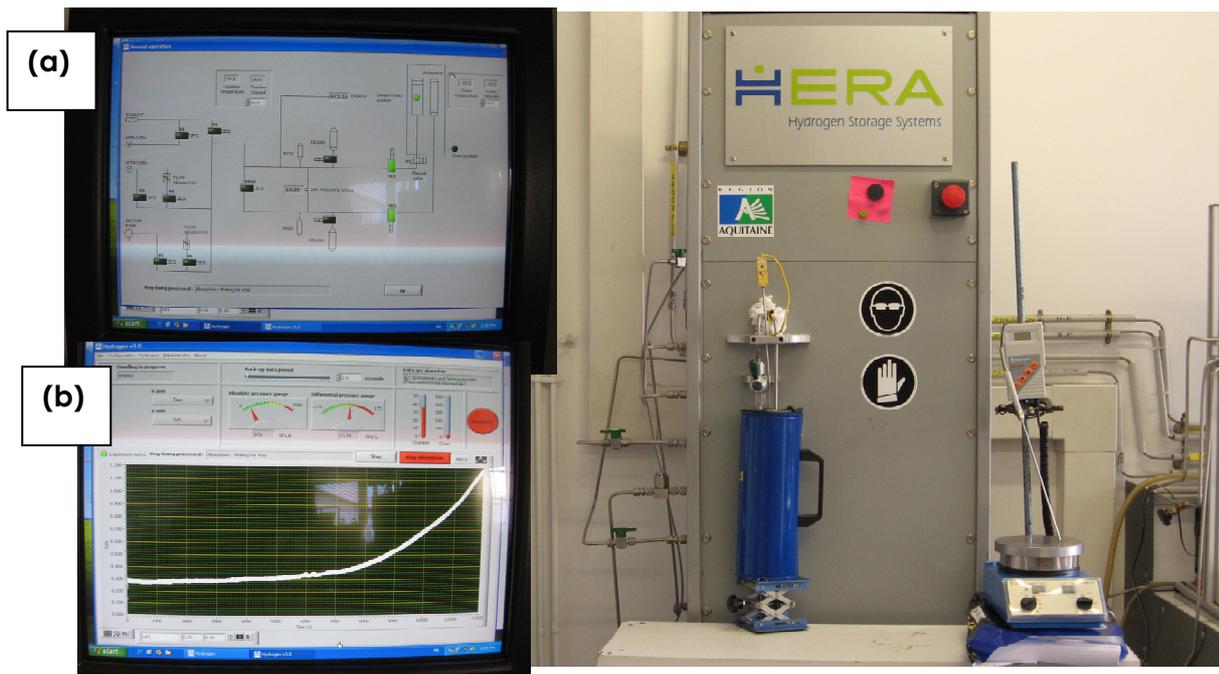


Fig. 47 Photographie de l'appareil volumétrique d'hydruration de type Sievert (HERA)
 ((a) schéma de principe de l'appareil ; (b) exemple de courbe cinétique obtenue)

Caractérisation

Diffraction des rayons X

Le phénomène de diffraction constructive apparaît lorsque deux plans réticulaires consécutifs d'une même famille réfléchissent les rayons et que la différence de marche est égale à un nombre de fois entier leur longueur d'onde (loi de Bragg) :

$$2d_{hkl} * \sin\theta_{hkl} = n * \lambda$$

Ou :

- ✓ d_{hkl} = distance inter – réticulaire (distance entre 2 plans consécutifs d'une même famille de plans hkl) ;
- ✓ θ_{hkl} = angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la famille de plan hkl ;
- ✓ n = ordre de la réflexion un entier naturel ;
- ✓ λ = longueur d'onde utilisée (1,5405 et 1,5443 Å dans le cas du Cu par exemple).

La caractérisation des structures et l'identification des phases pour tous les échantillons ont été réalisées par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du diffractomètre X (Philips, type PW1050) en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,15405$ nm). Le diffractomètre utilise une géométrie Bragg-Brentano qui permet des enregistrements lents en mode pas-a-pas de $0,02^\circ/\text{pas}$ (2θ) dans un domaine angulaire allant de 5° à 120° avec un temps d'acquisition de 30s/pas. Afin d'éviter les orientations préférentielles des cristallites, chaque composé a été finement broyé.

Le porte échantillon est placé au centre de la chambre de façon à recevoir les rayons X sous une incidente θ et les diffracter avec un angle 2θ . Le faisceau diffracté par l'échantillon est filtré et focalisé sur un détecteur. Celui-ci détecte et compte les photons X diffractés (d'où son nom de compteur). Le nombre de photons X diffractés est proportionnel à la densité atomique et électronique du plan qui diffracte.

L'acquisition en géométrie $\theta/2\theta$ que nous avons utilisée permet une analyse rapide mais peu précise. On obtient des meilleurs résultats qui permettent ensuite l'affinement des paramètres structuraux (la position des raies, la largeur à mi-hauteur, la forme des raies, le paramètre d'asymétrie, le bruit de fond) en faisant une acquisition plus lente et en traitant les données avec une méthode de type Rietveld (i.e. en utilisant le programme d'affinement FULLPROF [2]).

La méthode Rietveld

Cette méthode permet d'affiner la structure cristalline d'échantillon et elle est basée sur une minimisation, par la méthode des moindres carrés de la fonction suivante :

$$M = \sum W_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2$$

ou : W_i est le poids statistique de chaque réflexion, $y_{i\text{obs}}$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$, $y_{i\text{calc}}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$.

La minimisation de cette fonction conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- les paramètres structuraux (paramètres de la maille, positions atomiques, taux d'occupation et facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope)
- les paramètres de profil des raies :
 - ✓ η est la proportion de fonction Gaussienne et Lorentzienne dans le cas où la fonction du profil Ω est de type Pseudo Voigt $\Omega = \eta L + (1-\eta)G$.
 - ✓ U, V, W sont les coefficients de la loi de Caglioti qui donne la variation de la largeur de raies à mi - hauteur H_j en fonction de l'angle θ_i : $H_j^2 = Utg^2\theta_i + Vtg\theta_i + W$.
 - ✓ les coefficients d'asymétrie de pics.
- les paramètres relatifs au fond continu : le fond continu peut être décrit par un polynôme de degré 5 en 2θ .

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la qualité de l'affinement. L'examen du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus

pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

- ✓ Les facteurs d'accord de profil

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}},$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |y_{iobs} - y_{icalc}|^2}{\sum_i W_i y_{iobs}^2}}$$

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs} - y_{iBF}},$$

$$cR_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |y_{iobs} - y_{icalc}|^2}{\sum_i W_i (y_{iobs} - y_{iBF})^2}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i W_i y_{iobs}^2}},$$

$$Chi2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

- ✓ Le facteur d'accord de structure (résidu de Bragg)

$$R_B = \frac{\sum_k I_{kobs} - I_{kcalc}}{\sum_k I_{kobs}}$$

où y_{iBF} est l'intensité du fond continu et I_{kobs} l'intensité observée intégrée de la raie k.

Dans les notations ci dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contraintes et N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté du système.

Analyse quantitative par microsonde électronique

La microsonde permet l'analyse qualitative et quantitative dans un très petit volume de matière de l'ordre de quelques μm^3 et permet de déterminer la formule brute d'un composé. La microsonde permet la visualisation du composé étudié, à l'échelle microscopique, via un système informatique. Ces images nous renseignent sur les différentes phases en présence et donc sur l'homogénéité du matériau. Cette

technique permet théoriquement l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 4 (i.e. le béryllium).

Un filament de tungstène soumis à une forte différence de potentiel sous un vide secondaire, va émettre des électrons qui vont être accélérés et focalisés dans une colonne. L'échantillon étudié est bombardé par le faisceau, il va s'en suivre une transition énergétique des électrons du matériau au niveau supérieur, le retour de ces électrons à leur niveau fondamental engendre l'émission de photons X dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome excité.

L'intensité de la radiation émise est proportionnelle à la quantité massique d'élément dans le volume considéré et nous pouvons ainsi accéder à la formule brute de ce composé. Il est possible de visualiser la surface de l'échantillon à l'aide des électrons rétrodiffusés, qui dépendent de la masse molaire. Des lors, il va apparaître des contrastes délimitant les phases en présence. Une phase apparaîtra d'autant plus claire qu'elle contiendra beaucoup d'électrons. L'intérêt de cette visualisation est important, car nous pouvons ainsi comparer l'homogénéité des composés et la réorganisation des différentes phases, due par exemple à l'hydruration. De plus nous pouvons remarquer la présence d'éléments indésirables dans notre matériau (e.g. présence de cluster de Ni).

Afin de prendre en compte les liaisons chimiques, nous utilisons des composés de référence : YNi_5 , MgNi_2 et CeNiAl . Les mesures d'intensités des rayons X ($\text{Y K}\alpha$, $\text{Ni K}\alpha_1$, $\text{Al K}\alpha_1$ et $\text{Mg K}\alpha_1$) permettent ainsi une détermination quantitative précise. L'appareil utilisé est de marque CAMECA (modèle SX-100).

Microscopie électronique en transmission

Les études de microscopie électronique en transmission (M.E.T.) ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000FX à filament de LaB_6 et équipé d'un porte échantillon à double inclinaison pouvant être refroidi à des températures proches de celles de l'azote liquide. La résolution théorique de cet appareil est de $3,1\text{Å}$. La poudre broyée dans une suspension d'éthanol a été déposée sur une grille de cuivre avec membrane (carbone et formvar).

Rappelons quelques données essentielles sur la détermination « géométrique » d'une maille par diffraction électronique : le phénomène de diffraction associe une réflexion à toute famille de plans (h, k, l) caractérisée par leurs distances réticulaires d_{hkl} . Lorsqu'un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald, on obtient une tache de diffraction. La distance d_{hkl} se calcule alors de la façon suivante : $1 / d_{hkl} = |g| / k$ où $|g|$ est la distance la plus courte dans le réseau réciproque et k la constante du microscope (la longueur de caméra est de 100 cm et $\lambda = 0,025\text{\AA}$). L'indexation des clichés consiste donc à déterminer les distances $|g|$ puis à proposer une indexation (h k l).

L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'en mode diffraction, la théorie générale de la diffraction s'applique également aux électrons, ce qui permet une comparaison avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Cependant, l'interaction de ces rayonnements avec la matière est différente et permet donc une étude sous un angle différent des matériaux cristallisés. Dans le cas des rayons X, on fait l'hypothèse que l'intensité d'un faisceau diffracté est suffisamment faible par rapport au faisceau transmis pour ne pas diffracter de nouveau. Dans le cas des électrons, il faut être conscient d'un artefact possible appelé double diffraction qui peut être à l'origine de taches supplémentaires intenses dans le cliché de diffraction. On peut expliquer simplement leur présence en considérant que l'un des faisceaux diffractés peut être diffracté à nouveau par certains des plans cristallins. On peut générer les taches qui proviennent d'un tel phénomène, en translatant le diagramme de diffraction, de manière à ce que l'origine coïncide successivement avec les diverses taches intenses présentes. Il se peut que les taches de double diffraction apparaissent à la place de réflexions interdites (facteur de structure nul), ce qui peut entraîner des erreurs d'indexation.

Cette forte interaction électrons - matière entraîne que l'observation sera limitée aux seuls cas d'échantillons minces (lames minces, bords de cristallites, etc...). Dans l'espace réciproque, le facteur de forme d'un tel échantillon « bidimensionnel » aura pour effet de créer au voisinage des noeuds du réseau réciproque un volume diffractant non ponctuel. Pour ce volume, la dimension perpendiculaire à l'objet mince sera très supérieure aux autres. La longueur d'onde est d'autre part suffisamment petite pour que la sphère d'Ewald soit assimilée à un plan au voisinage de l'origine du réseau réciproque (rayon $R = 1/\lambda$, grand devant les

dimensions du réseau réciproque ; par exemple, pour une tension d'accélération de 200kV, $\lambda = 0,025\text{\AA}$, $R = 40\text{\AA}$).

Pour toutes ces raisons, la diffraction électronique est un outil privilégié de détermination de la symétrie et de mise en évidence de sur-structures.

Références

[1] R. Schultz, S. Boily, J. Huot, Canadian Patent, 2207149, (1999).

[2] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.

Annexe 2. Travail complémentaire sur les alliages de la famille 141

Afin de mieux comprendre le comportement des alliages, il nous a semblé intéressant de synthétiser des alliages dans lesquels l'Yttrium et le Gadolinium sont mélangés. Pour cela, nous avons choisi de travailler sur le composé $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$. Ce composé a été préparé par broyage mécanique puis recuit à $650^{\circ}C$ pendant 1h sous vide.

Le diffractogramme de l'échantillon avant et après recuit est présenté en figure 48. Il apparaît que le composé obtenu après broyage est peu cristallisé. Les pics de diffraction de la structure C15b sont toutefois observables, ce qui indique que le composé se forme durant le broyage. On peut donc parler de mecanosynthèse. Le recuit d'une heure permet d'améliorer la cristallinité de l'échantillon de façon notable. Les pics de diffraction observés sont caractéristiques de la structure type $MgCu_4Sn$ (C15b) et le paramètre de maille ($a = 7,037\text{\AA}$) est en bon accord avec la littérature. [1,2]

La comparaison des diffractogrammes présentés en figure 49 permet de montrer que la substitution Y/ Gd n'a pas d'influence sur la structure. Les paramètres de maille des composés $YNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$, $GdNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$ et $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ sont respectivement égaux à $7,083\text{\AA}$, $7,041\text{\AA}$ et $7,035\text{\AA}$.

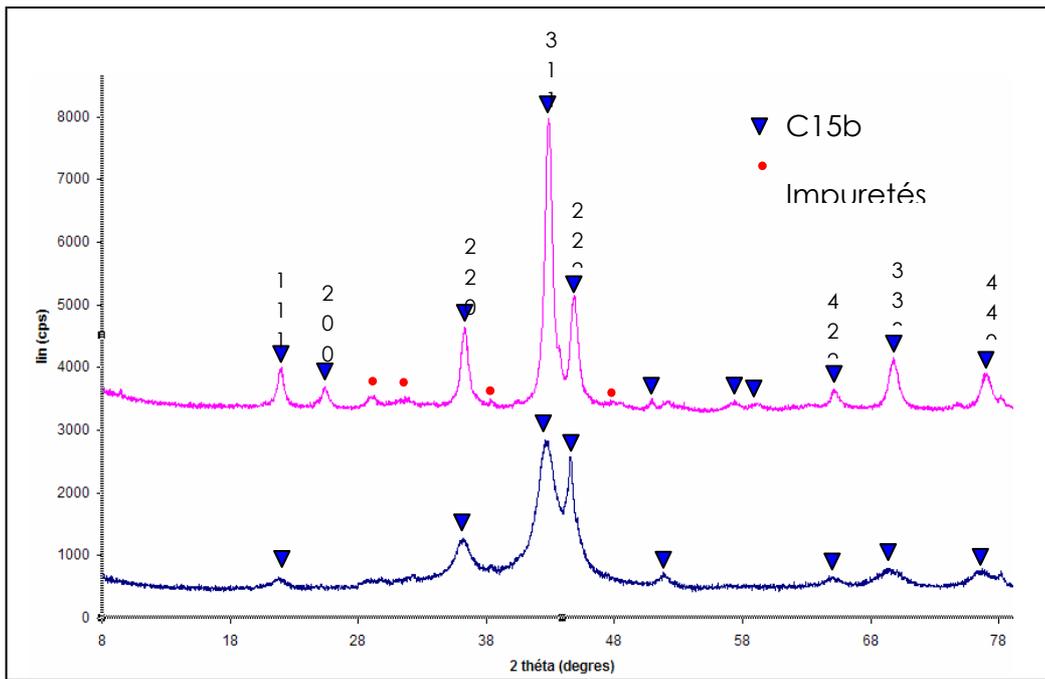


Fig. 48 Diffractogramme de $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ après broyage (bleu) et après recuit (rose)

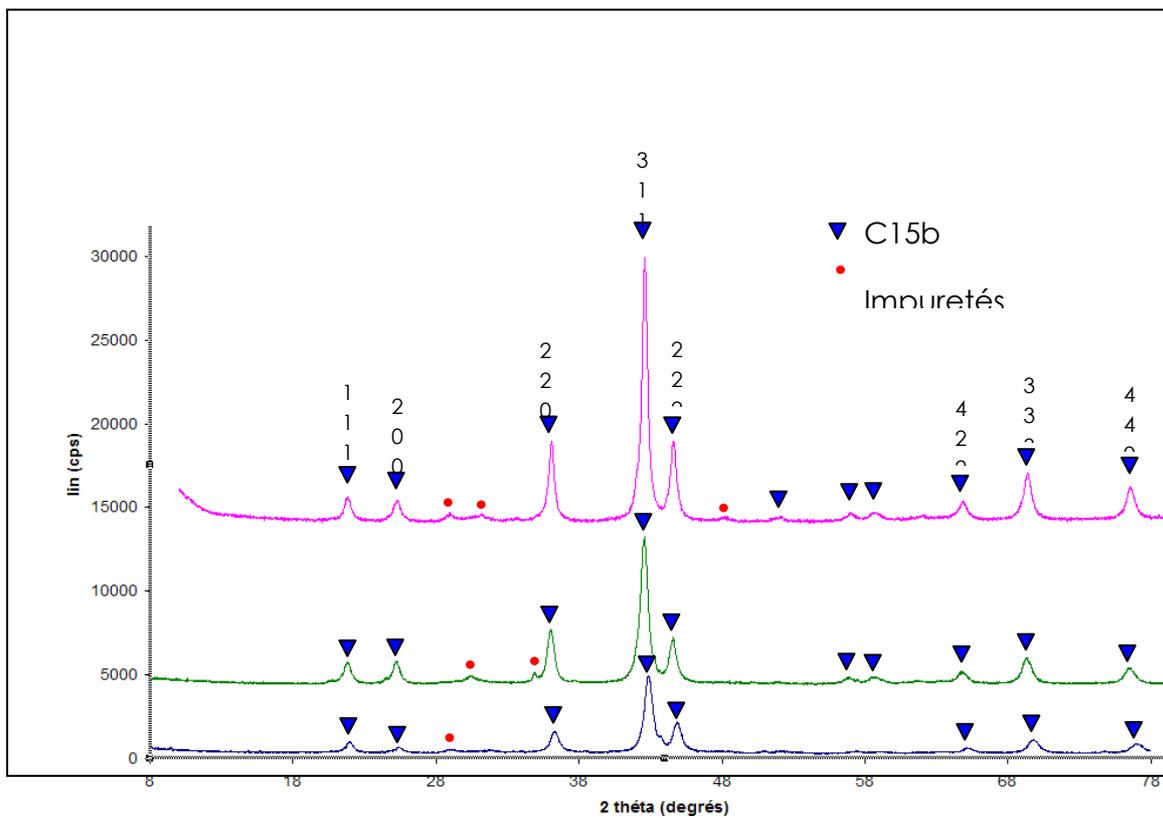


Fig. 49 Diffractogramme de $YNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$ (bleu), de $GdNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$ et de $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ (rose) après broyage puis recuit

L'étude du diffractogramme de $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ par affinement Rietveld montre un bon accord avec le diffractogramme calculé (figure 50). D'autre part, l'affinement a pu être amélioré en tenant compte des échanges possibles entre Gd, Y et Mg. Les différents échanges envisagés (sur les sites 4a et 4c), le taux d'échange déterminé ainsi que le facteur de Bragg qui atteste de la qualité de l'affinement, sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 Taux d'échange et facteur de Bragg pour le composé $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ en fonction de l'échange considéré.

| Type d'échanges (sites 4a – 4c) | Taux d'échange affiné (%) | R Bragg |
|------------------------------------|------------------------------|---------|
| Pas d'échange | - | 14,12 |
| Echange entre Mg et Gd | 10 | 9,88 |
| Echange entre Mg et (Gd, Y) | 13 | 9,8 |
| Echange entre Mg et Y | 18 | 9,97 |

D'après les résultats présentés dans le tableau 20, le facteur de Bragg est nettement amélioré lorsque l'on prend en compte l'échange. D'autre part, on constate que le facteur de Bragg est quasiment similaire pour les trois types d'échanges considérés. Le taux d'échange obtenu entre le gadolinium et le magnésium est en bon accord avec celui obtenu pour les composés $GdNi_4Mg$ [1]. D'autre part d'après le facteur de Bragg obtenue, des échanges entre le magnésium et le gadolinium et l'yttrium sont également envisageable. Le Gd joue donc un rôle prédominant dans les échanges observés. Ces résultats montrent que le taux d'échange entre la Terre-rare et le magnésium est à la fois guidé par un effet stérique, induit par la forte taille de l'Aluminium, et un effet électronique dû aux électrons 4f de la terre rare.

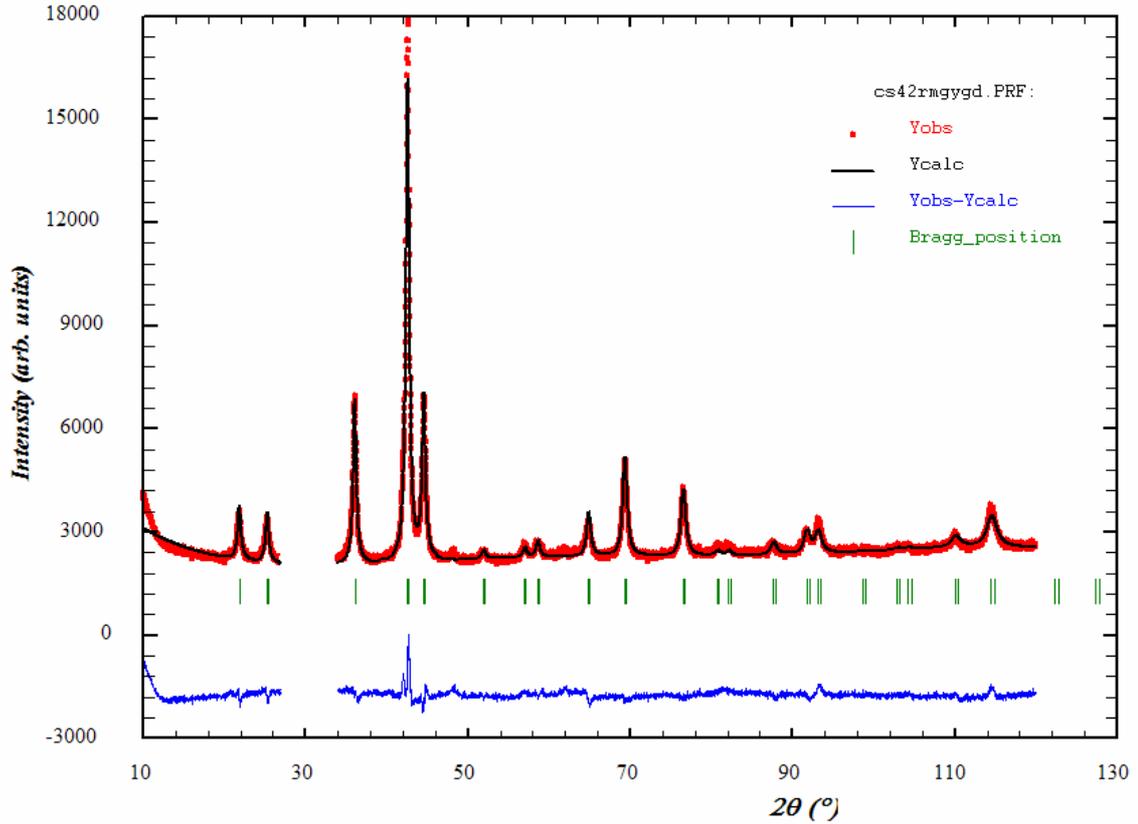


Fig. 50 Affinement Rietvelt sur l'échantillon $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$

Des mesures d'absorption d'hydrogène ont également été faites sur l'échantillon $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$. Pour cela, des cinétiques et des mesures d'absorption en fonction de la pression d'hydrogène (PCT) ont été réalisés à plusieurs températures. Les résultats obtenus sont présentés en figure 51. La comparaison des capacités de pression et des températures de stockage avec celles de l'échantillon $YNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$, est présenté dans le tableau 21.

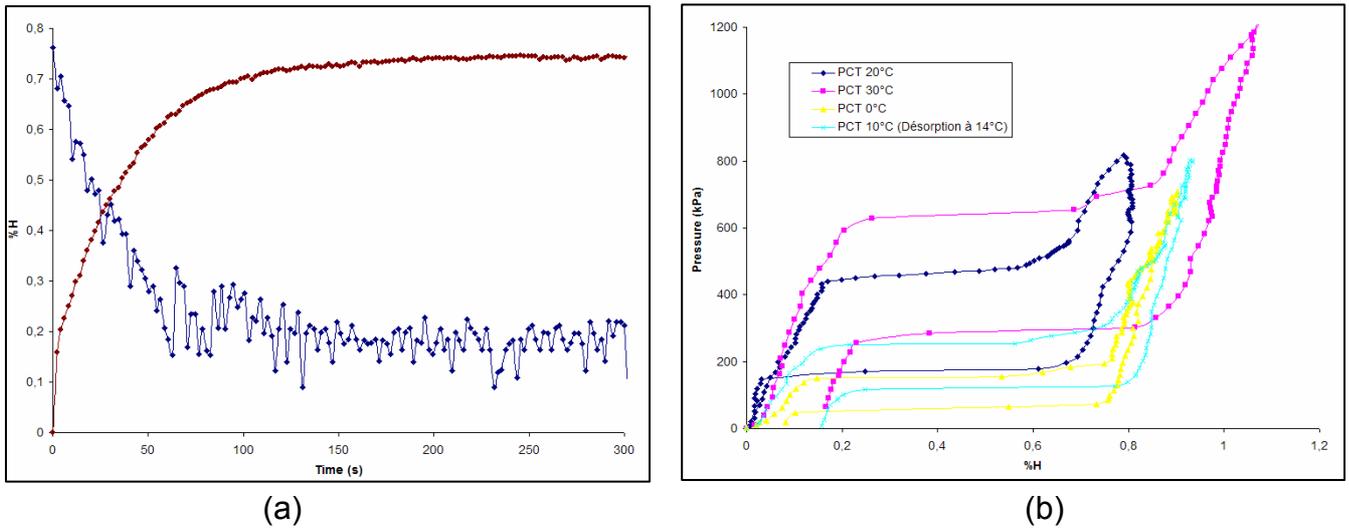


Fig. 51 Echantillon $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$: Absorption/désorption à 20°C; 10bar (a), PCT à 0°C (jaune), 10°C (turquoise), 20°C (bleu), 30°C (rose) (b)

D'après la figure 51, l'échantillon $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ absorbe 0,78% massique d'hydrogène en 100 secondes formant ainsi le composé $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}MgH_{2,92}$. La désorption est quasi-totale au bout de 100 secondes à température ambiante. Les courbes de Pression-Composition-Température (PCT) réalisées pour différentes températures montrent des pressions d'équilibre d'absorption relativement faibles. En effet, à 0°C, la pression d'absorption est proche de la pression atmosphérique.

Tableau 21 Capacité massique et pression de plateau lors de l'absorption et de la désorption de $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ et $YNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$

| Echantillon | Capacité massique maximum (% massique) | Température (°C) | Péq absorption (kPa) | Péq désorption (kPa) |
|---------------------------------------|--|------------------|----------------------|----------------------|
| $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ | 0,78 | 0 | 149 | 67 |
| | | 10 | 249 | 122 |
| | | 20 | 448 | 178 |
| | | 30 | 628 | 289 |
| $YNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$ | 0,91 | -15 | 163 | 49 |
| | | 0 | 356,4 | 161,4 |

D'après les résultats présentés dans le tableau 21, l'ajout de Gadolinium dans le composé semble diminuer la capacité massique maximale. En revanche, si l'on compare les pressions d'absorption à 0°C entre les deux composés, la substitution de l'Yttrium au Gadolinium, permet d'abaisser fortement la pression d'équilibre d'absorption et de désorption. Cette différence de pression d'équilibre, peut être expliquée par l'enthalpie de formation entre l'hydrure de gadolinium et l'hydrure d'yttrium. En effet, la pression (P) et les grandeurs thermodynamiques (enthalpie ΔH et entropie ΔS) sont liées par la relation :

$$\ln p = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

Ainsi, la droite d'équation $\ln P = f(1/T)$ à une pente de $-\Delta H/R$.

D'autre part, l'enthalpie de formation d'un hydrure type AB est donnée par la relation de Miedema [3] :

$$\Delta H(AB_nH_{2n}) = \Delta H(AH) + \Delta H(BH) - \Delta H(AB_n)$$

Dans notre cas, $\Delta H(BH)$ est identique pour les 2 composés considérés ($Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ et $YNi_{3,75}Al_{0,25}Mg$). Pour simplifier le raisonnement, nous faisons aussi l'hypothèse que les $\Delta H(AB_n)$ sont proche pour les 2 composés. Ainsi, l'enthalpie de formation de l'hydrure dépend uniquement de l'enthalpie de formation des hydrures de terres rares.

D'après la littérature, les enthalpies de formation des hydrures de gadolinium et d'yttrium sont respectivement égales à -42kJ/mol H [4] et -114kJ/mol H [4].

Ceci explique pourquoi l'ajout de gadolinium dans le composé permet d'abaisser la pression de plateau.

Références

- [1] J.G. Roquefere, B. Chevalier, R. Pottgen, N. Terashita, K. Asano, E. Akiba, J.L. Bobet, *Intermet.*, 16 (2) (2008) 179.
- [2] C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi, J.L Bobet, *J. Alloys. Compd.*, 461 (2008) 228.
- [3] M. Nakhl, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2000).
- [4] K.A. Gscheidner, Jr. and L. Eyring , *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 30 (chap 26) (1979).

Ce travail de thèse a donné lieu à 4 publications dans des revues internationales à comité de lecture

C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi and J.-L. Bobet, “Structural and hydrogen absorption/desorption properties of $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ compounds (with $0 \leq x \leq 1.5$)“, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 228–234

C. Stan, E. Andronescu, K. Asano, K. Sakaki, J.-L. Bobet, “In situ X-ray diffraction under H_2 of the pseudo- AB_2 compounds: $\text{YNi}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}$ », *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 33 (2008) 2053 – 2058

Selcan Tuncel, Jean Gabriel Roquefère, **Cristina Stan**, Jean-Louis Bobet, Bernard Chevalier, Etienne Gaudin, Rolf-Dieter Hoffmann, Ute Ch. Rodewald, and Rainer Pöttgen’ “Rare Earth Metal Rich Magnesium Compounds RE_4NiMg ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$) – Synthesis, Structure, and Hydrogenation Behavior” acceptée par *Journal of Solid State Chemistry* en octobre 2008

C. Stan, K. Asano and J.-L. Bobet, “Pseudo Laves Phase for hydrogen sorption. Crystal structure by means of In situ XRD”, en cours de rédaction