



HAL
open science

Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène

Jean-Gabriel Roquefere

► **To cite this version:**

Jean-Gabriel Roquefere. Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Matériaux. Université de Bordeaux I, 2009. Français. NNT: 2009BOR13792 . tel-00401213

HAL Id: tel-00401213

<https://theses.hal.science/tel-00401213>

Submitted on 2 Jul 2009

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

N° d'ordre : 3792

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

Par Jean-Gabriel ROQUEFERE

Maître ès Chimie du solide

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène

Thèse dirigée par *Jean-Louis BOBET*, professeur
Soutenue le **6 mai 2009**

Après avis de :

Mme. Valérie PAUL-BONCOUR, Chargée de Recherche, ICMPE
M. Klaus YVON, Professeur, Université de Genève

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Claude DELMAS, Directeur de recherche, ICMCB
Mme. Valérie PAUL-BONCOUR, Chargée de Recherche, ICMPE
M. Klaus YVON, Professeur, Université de Genève
M. Salvatore MIRAGLIA, Chargé de Recherche, Institut Louis Néel
M. Samir F. MATAR, Directeur de recherche, ICMCB
M. Bernard CHEVALIER, Directeur de recherche, ICMCB
M. Jean-Louis BOBET, Professeur, Université Bordeaux 1

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur invité
Directeur de thèse

En hommage à mon père
Jean-Loup ROQUEFERE
(1955-1995)

« Oui, mes amis, dit Cyrus Smith, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables... »

Jules Verne, « L'île mystérieuse », 1874

« Cette planète est notre berceau mais nous l'avons saccagée. Nous ne pourrons plus jamais la soigner ni la retrouver comme avant... »

Bernard Werber, « Le papillon des étoiles », 2007

RESUME

L'utilisation des combustibles fossiles (énergies non renouvelables) est responsable de l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Parmi les solutions de remplacement envisagées, l'hydrogène apparaît comme le vecteur énergétique le plus séduisant. Son stockage dans des intermétalliques permet d'obtenir des capacités massiques et volumiques (e.g. 140 g/L) supérieures à celles obtenues en voie liquide ou sous pression (respectivement 71 et 40 g/L). Nous avons élaboré des composés à base de Mg et de terres rares (e.g. Y, Ce et Gd) dérivant des phases de Laves cubiques AB_2 . Leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées (hydruration, électrochimie, magnétisme, ...). Les conditions de sorption (P et T) se sont révélées particulièrement favorables (i.e. absorption à température ambiante et pression atmosphérique). Par ailleurs, afin d'améliorer la cinétique de sorption du magnésium métallique, les composés précédemment élaborés ont été utilisés comme catalyseurs. Ainsi, $GdMgNi_4$ a été co-broyé avec du magnésium et les vitesses d'absorption et de désorption du composite sont supérieures à celles obtenues pour les composites Mg+Ni ou Mg+V qui sont des références. Une approche théorique (DFT) a permis de modéliser la structure électronique des composés ternaires (i.e. $TRMgNi_4$) et ainsi de prédire ou de confirmer les résultats expérimentaux.

Mots clés : Intermétalliques, Magnésium, Stockage de l'hydrogène, DFT

ABSTRACT

The use of fossil fuels (non-renewable energy) is responsible for increasing the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. Among the considered alternatives, hydrogen is seen as the most attractive energy vector. The storage in intermetallics makes it possible to obtain mass and volume capacities (e.g. 140 g/L) higher than those obtained by liquid form or under pressure (respectively 71 and 40 g/L). We have synthesised Mg and Rare Earth based compounds (RE = Y, Ce and Gd), derived from the cubic Laves phases AB_2 . Their physical and chemical properties have been studied (hydrogenation, electrochemistry, magnetism, ...). The conditions of sorption (P and T) are particularly favorable (i.e. absorption at room temperature and atmospheric pressure). Besides, to improve the sorption kinetics of metallic magnesium, the compounds developed previously were used as catalysts. Thus, $GdMgNi_4$ was milled with magnesium and the speeds of absorption and desorption of the mixture are found higher than those obtained for the composites Mg+Ni or Mg+V, which are reference systems. A theoretical approach (DFT) was used to model the electronic structure of the ternary compounds (i.e. $REMgNi_4$) and thus to predict or confirm the experimental results.

Keywords: Intermetallics, Magnesium, Hydrogen storage, DFT

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR-9048). A cet égard, je remercie vivement Messieurs C. DELMAS (directeur) et M. MAGLIONE (directeur adjoint) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur C. DELMAS pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à saluer courtoisement Monsieur K. YVON ainsi que Madame V. PAUL-BONCOUR pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je suis infiniment reconnaissant envers le professeur J.-L. BOBET, directeur de cette thèse, pour m'avoir guidé lors de cette étude avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie. Je reconnais à ce jour la patience de cet homme, sa disponibilité et sa faculté à inculquer connaissances et compétences, que ce soit d'un point de vue scientifique ou humain.

Je remercie Monsieur B. CHEVALIER, directeur de recherche, pour ses conseils toujours très avisés, ainsi que pour son aide concernant le domaine du magnétisme (mesures et interprétations).

Je remercie de même Monsieur S.F. MATAR, directeur de recherche, pour son aide précieuse concernant les calculs *ab initio*. Ce dernier a en effet su me former dans le domaine de la modélisation informatique avec une excellente pédagogie.

J'exprime toute ma gratitude envers nos collaborateurs à l'étranger, et plus particulièrement aux professeurs J. HUOT (Québec), R. PÖTTGEN (Allemagne), N. TERASHITA et E. AKIBA (Japon).

En espérant n'omettre personne, je tiens à remercier l'ensemble des personnels ayant contribué à ce travail. Je remercie E. LEBRAUD et S. PECHEV pour les nombreuses caractérisations par diffraction des rayons X, R. DECOURT pour les mesures électriques, D. DENUX pour les analyses thermiques, S. GOMEZ pour la microscopie électronique, C. DENAGE pour les mesures électrochimiques et L. RAISON pour les analyses microsonde, granulométriques, et aussi pour sa gentillesse.

Un grand merci à J. VILLOT, technicien hors pair, pour son aide si précieuse. Cette étude n'aurait pas vu le jour sans ses nombreuses compétences techniques et ses conseils au niveau expérimental.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler en collaboration avec des laboratoires extérieurs à l'ICMCB. A ce titre je remercie vivement monsieur J.-M. TARASCON pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens (UMR-6007).

De même, j'adresse mes plus profonds remerciements envers monsieur R. JANOT pour m'avoir aidé lors de l'élaboration de tubes de niobium scellés en boîte sèche, au LRCS d'Amiens.

Je tiens aussi à remercier les stagiaires que j'ai pu côtoyer lors de cette étude (Sébastien, Thomas A., Thomas B.). Leurs travaux m'ont été très bénéfiques.

Par ailleurs, mes plus profonds respects vont vers Messieurs J.-B. VERLHAC, vice-président du Conseil d'Administration de l'Université Bordeaux 1, et J.-R. PUIGGALI, vice-président du Conseil Scientifique de l'Université Bordeaux 1, pour leurs efforts relatifs à l'obtention d'une dérogation exceptionnelle à mon égard.

Je ne pourrais finir sans remercier ma petite famille (Estelle et ma petite fille Mélodie) qui a su me supporter et surtout me soutenir dans les moments difficiles.

PREFACE

« Notre maison brûle, et, nous regardons ailleurs. »

C'est avec cette formule que Jacques Chirac avait entamé son discours lors du Sommet de la Terre à Johannesburg en 2002. Si cette phrase a été souvent reprise depuis, c'est qu'elle décrit - malheureusement - bien la situation en ce début de 21^{ème} siècle. Réchauffement climatique, épuisement des nappes phréatiques et des ressources halieutiques, accumulation des déchets et des produits toxiques, ... Les effets d'ores et déjà sensibles du décollage économique de la Chine et de l'Inde ne font que souligner à quel point notre mode de développement est devenu difficilement soutenable. Les émissions de gaz à effet de serre sont plus que jamais montrés du doigt (notamment en matière de gaz carbonique), et, si le protocole de Kyoto a permis un certain nombre de décisions politiques en matière d'émission de CO₂, l'Agence Internationale de l'Energie préconise une stabilisation autour de 550 ppm dans l'atmosphère avant une éventuelle baisse, tandis que les experts en climatologie prévoient une hausse exponentielle. Les concentrations en dioxyde de carbone ainsi que leurs tendances à croître rapidement ont obligé la création de nouveaux pôles de recherche dans le domaine de la séquestration du CO₂, avec notamment l'obligation de l'introduire dans les sous-sols, de manière à ne pas pâtir de ses effets néfastes dans l'atmosphère.

Le phénomène interpelle l'opinion publique depuis peu, mais n'en est pas nouveau pour autant. Dès le 19^{ème} siècle, le suédois Svante Arrhénius avait en effet attiré l'attention sur le fait que l'homme était en train de modifier la composition de l'atmosphère en gaz carbonique à travers l'utilisation du charbon. A partir d'un calcul relativement simple, il estimait que notre planète devrait se réchauffer de 5°C d'ici la fin du 20^{ème} siècle. D'après MétéoFrance¹, la température moyenne en France aurait augmenté de 1,6°C entre 1860 et 2000, hausse directement liée à la concentration en CO₂ (280 ppm en 1850, 360 ppm en 2000). Toujours d'après MétéoFrance, la température en France pourrait encore s'accroître de 4 à 7°C d'ici 2100, faisant passer la canicule de 2003 pour un été frais. Toutefois, ces prévisions sont très approximatives en raison de l'incertitude sur l'avenir devant une pléthore de scénarii possibles, et on parlera plus de tendance que de prévision. Quoiqu'il en soit, le constat de phénomènes liés au réchauffement climatique est flagrant : météorologie variable, étés frais / hivers doux, ... Il s'en suit de nombreux changements comme la disparition d'atolls à cause de la fonte de la banquise, ou encore la fluctuation des saisons au détriment des agriculteurs. Par exemple, dans le Bordelais, les vendanges se font toujours de plus en plus tôt (1 mois gagné en 50 ans).

Parallèlement à cette vision environnementale, les ressources en hydrocarbures fossiles s'épuisent inexorablement. Abondamment exploités depuis la première révolution industrielle, le charbon, le gaz naturel et surtout le pétrole sont devenus les sources d'énergies les plus utilisées dans le monde. Il est toutefois indéniable que ces réserves naturelles et non renouvelables sont amenées à s'épuiser d'ici quelques décennies. Si l'Institut Français du Pétrole reste optimiste avec le développement de nouvelles techniques de forage et d'extraction, ainsi que de nouveaux gisements, les experts prévoient néanmoins un « peak oil » entre 2020 et 2040. Des fluctuations financières s'en suivront vraisemblablement (prix du baril de pétrole : 60\$ en 2006, 140\$ en 2008, mais 60\$ à nouveau en 2009). Du pétrole serait présent au pôle

¹ Voir site officiel <http://www.meteofrance.fr>

nord mais son exploitation demeure floue à propos de la maîtrise par les pays mitoyens (Canada, Russie, Danemark).

Aux vues de ces deux phénomènes, il semble évident que l'avenir doit s'appuyer sur de nouvelles sources et vecteurs d'énergie, de manière à instaurer une société viable écologiquement et économiquement. De nombreuses initiatives ont été ainsi prises récemment en France avec par exemple une incitation au cyclotourisme urbain, le développement d'un parc éolien, la multiplication de transports électriques et la construction de réacteurs nucléaires « nouvelle génération ». Dans le domaine de l'industrie automobile, le développement de moteurs fonctionnant aux biocarburants permettrait, outre les aspects économiques et écologiques, d'aider certains pays en voie de développement. En effet, la plantation massive d'oléagineux est possible dans certains pays d'Afrique et d'Asie, et par conséquent certains pays émergents pourraient devenir à leur tour exportateurs d'énergie.

Une nouvelle technologie semble néanmoins plus prometteuse tant au niveau des transports que des applications stationnaires : *la filière hydrogène*.

COMMUNICATIONS

➤ *Publications dans des journaux périodiques à comité de lecture :*

A preliminary study of some “pseudo-AB₂” compounds : RENi₄Mg with RE = La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties

Jean-Louis BOBET, Pierre LESPORTES, Jean-Gabriel ROQUEFERE, Bernard CHEVALIER, Kotha ASANO, Kouji SAKAKI, Etsuo AKIBA, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32[13] (2007) 2422-2428

Magnesium Hydrides : from the Laboratory to the Tank

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62b (2007) 907-914

Structural, magnetic, electrochemical and hydrogen absorption properties of Gd_yMg_{2-y}Ni_{4-x}Al_x compounds with 0.4 < y < 2 and 0 < x < 1.2

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Bernard CHEVALIER, Rainer PÖTTGEN, Nayoshi TERASHITA, Kotha ASANO, Etsuo AKIBA, Jean-Louis BOBET, *Intermetallics*, 16[2] (2008) 179-187

Catalytic effects of pseudo AB₂ phases on hydrogen sorption

Jean-Louis BOBET, Jacques HUOT, Jean-Gabriel ROQUEFERE, Sébastien BADUEL, *Journal of Alloys and Compounds*, 469[1-2] (2009) 137-141

Rare earth metal rich magnesium compounds RE₄NiMg (RE = Y, Pr–Nd, Sm, Gd – Tm, Lu)—Synthesis, structure, and hydrogenation behavior

Selcan TUNCEL, Jean-Gabriel ROQUEFERE, Cristina STAN, Jean-Louis BOBET, Bernard CHEVALIER, Etienne GAUDIN, Rolf-Dieter HOFFMANN, Ute Ch. RODEWALD, Rainer PÖTTGEN, *Journal of Solid State Chemistry*, 188[2] (2009) 229-235

Structural study by X-ray and neutron diffraction of CeMgNi₄ compounds. Ab initio calculation on corresponding hydride

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Samir F. MATAR, Jacques HUOT, Jean-Louis BOBET, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2009) soumise

➤ *Communications orales*

Site occupation disorder and hydrogen sorption properties of pseudo-AB₂ compounds : REMgNi_{4-x}Al_x with RE = La, Ce and Gd

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, Bernard CHEVALIER, Kotha ASANO, Etsuo AKIBA, *16th World Hydrogen Energy Conference*, 13-16 juin 2006, Lyon, France

Crystal Structure and H Sorption Properties of GdMgNi_{4-x}Al_x (Pseudo Laves Phase). Experimental and Theoretical Approach

Jean Louis BOBET, Bernard CHEVALIER, Jean-Gabriel ROQUEFERE, Samir MATAR, *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, 1-6 octobre 2006, Hawaï, Etats-Unis

Hydrures métalliques : une solution pour le stockage de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, Bernard CHEVALIER, Kotha ASANO, Etsuo AKIBA, *17^{ème} Journée de la Chimie du Grand Sud-Ouest*, 30 novembre **2007**, Bordeaux, France

Nouveaux intermétalliques ternaires pour le stockage de l'hydrogène

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, Bernard CHEVALIER, Samir MATAR, Rainer PÖTTGEN, Kotha ASANO, Etsuo AKIBA, *5^{ème} Journée de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques*, 3 avril **2008**, Bordeaux, France

➤ *Communications par affiches*

A preliminary study of some “pseudo-AB₂” compounds : RENi₄Mg with RE = La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, Bernard CHEVALIER, Kotha ASANO, Etsuo AKIBA, *Ecole Energies et Recherche*, 19-24 mars **2006**, Fréjus, France

Particle decoration in Super Critical Fluid to improve the hydrogen sorption cyclability of magnesium

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, Cyril AYMONIER, Kotha ASANO, Etsuo AKIBA, *16th World Hydrogen Energy Conference*, 13-16 juin **2006**, Lyon, France

Hydrogène : l'énergie de demain

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Jean-Louis BOBET, *9^{ème} Journée de l'Ecole Doctorale en Sciences Chimiques*, 5 avril **2007**, Talence, France

Etude calculatoire appliquée aux propriétés structurales de la pseudo phase de Laves YMgNi₄ et de son hydrure YMgNi₄H_{3,3}

Jean-Gabriel ROQUEFERE, Cristina STAN, Bernard CHEVALIER, Samir MATAR, Jean-Louis BOBET, *Journées Annuelles de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux*, 4-6 juin **2008**, Paris, France

INTRODUCTION GENERALE

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre et sa combustion dans l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus importante que les sources énergétiques conventionnelles. Par ailleurs, l'absence de carbone permet d'éviter toute émission de CO₂ ce qui fait de l'hydrogène un vecteur d'énergie propre, renouvelable et hautement énergétique. Utilisable dans les Piles à Combustible, les moteurs à combustion interne ou encore les batteries Ni-MH, l'hydrogène a toutefois deux sérieux inconvénients qui doivent être résolus : la production en masse et le stockage.

L'hydrogène moléculaire est en effet très rare à l'état natif sur Terre. Il est donc nécessaire de le produire. Actuellement, l'hydrogène est essentiellement produit par reformage du gaz naturel (> 95 %). Cette technique induit d'importants rejets de CO₂ et c'est pourquoi des méthodes plus respectueuses de l'environnement font l'objet de nombreuses études. Parmi elles, citons : (i) le reformage des bioalcools, (ii) de la biomasse, (iii) l'électrolyse de l'eau, (iv) la décomposition thermonucléaire, et (v) la bioproduction (par des algues ou des bactéries). Notons que pour les deux premières méthodes, le CO₂ émis fait parti du cycle naturel du carbone. Enfin, des gisements d'hydrogène ont été découverts et pourraient être récemment exploités, sous réserve que quelques problèmes techniques soient résolus.

Mon travail a concerné la problématique du stockage. Il s'effectue de nos jours (i) sous forme gazeuse (sous forte pression dans des bouteilles lourdes et volumineuses) ou (ii) sous forme liquide (impliquant des procédés coûteux de liquéfaction, un faible rendement énergétique, et un phénomène gênant d'évaporation ou boil-off). Dans ces deux cas, le stockage reste très dangereux, l'hydrogène gazeux étant hautement explosif en présence d'air (limite d'explosivité : 13 % en volume). Pour palier ces inconvénients, le stockage à l'état solide est à l'étude depuis une quarantaine d'années. Certains matériaux sont susceptibles de réagir réversiblement avec l'hydrogène (i.e. la dangerosité est alors quasi nulle) et présentent des densités en hydrogène intéressantes (très bonnes capacités volumiques). Les hydrures métalliques qui font l'objet de cette étude présentent des caractéristiques cinétiques et thermodynamiques compatibles avec de nombreuses applications pratiques. Par ailleurs, l'hydrure de magnésium MgH₂ offre les meilleurs résultats en terme de capacité massique de stockage (i.e. 7,6 % massique) mais est défavorisé par une cinétique d'hydruration très lente et une température d'utilisation élevée.

La présente étude vise à synthétiser et à caractériser des hydrures d'intermétalliques à base de magnésium ainsi que des composites magnésium / intermétallique, de manière à obtenir un matériau possédant à la fois la bonne capacité massique de stockage du magnésium et les conditions modérées des alliages métalliques. Il est admis depuis de nombreuses années

que les phases de type AB_5 et AB_2 (où A représente un élément ayant une forte affinité avec l'hydrogène tel que les terres rares ou les métaux alcalins/alcalino-terreux, et B représente un élément ayant une très faible affinité avec l'hydrogène comme beaucoup de métaux de transitions) absorbent environ 1,5 % massique d'hydrogène. Par ailleurs, ces composés réagissent rapidement avec l'hydrogène dans des conditions de pression et de température modérées (i.e. $P_{atm.}$ et $T_{amb.}$), et présentent des capacités volumiques très intéressantes d'un point de vue applications pratiques (environ 130 g/L par rapport aux 71 g/L du stockage sous forme liquide).

Nous nous sommes focalisés sur l'étude d'intermétalliques ternaires TR-Mg-MT (TR = terre rare et MT = métal de transition) dérivés de phases de Laves AB_2 . Une attention particulière sera portée sur les structures des différents matériaux étudiés afin d'établir des liens directs entre la structure et les propriétés physico-chimiques observées. En outre, une approche calculatoire basée sur des modèles quantiques (DFT) sera utilisée pour mieux comprendre certains résultats expérimentaux ou pour prévoir *ab initio* le comportement de certains autres.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier présente des généralités sur les matériaux de stockage de l'hydrogène et en particulier sur les intermétalliques et le magnésium. Quelques bases théoriques concernant les propriétés étudiées (magnétisme, hydruration, électrochimie, ...) y figureront. Le second chapitre correspond aux techniques de synthèse et de caractérisation utilisées lors de cette étude. Enfin les chapitres III, IV, et V relateront les résultats et discussions respectivement relatifs (i) aux composés « pseudo- AB_2 » à base de gadolinium et de magnésium, (ii) aux composites Mg / $GdMgNi_4$ obtenus par co-broyage, et (iii) à une étude calculatoire sur les pseudo phases de Laves $CeMgNi_4$ et $YMgNi_4$. En guise de conclusion, un récapitulatif des résultats obtenus sera dressé et comparé à un cahier des charges relatif à un matériau de stockage, notamment en ce qui concerne les matériaux de stockage dans les systèmes embarqués. Les relations structures-propriétés (électrochimiques et magnétiques) seront résumées. Je proposerai enfin quelques pistes qui pourraient être suivies pour continuer cette étude.

Il est à noter que les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont donné lieu à plusieurs communications et publications dans des journaux périodiques auxquelles le lecteur pourra se référer. Celles-ci figurent en préambule de ce manuscrit ou via le site <http://jg-roquefere.fr>.

Sommaire

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX DE STOCKAGE DE L'HYDROGENE	1
I.1 Introduction.....	3
I.2 Matériaux à haute surface spécifique	3
I.2.1 Systèmes à base de carbone nanostructuré	4
I.2.1.1 <i>Charbon actif</i>	4
I.2.1.2 <i>Nanotubes de carbone</i>	4
I.2.2 Edifices métallo-organiques supramoléculaires	6
I.2.2.1 <i>Metal Organic Frameworks (MOFs)</i>	6
I.2.2.2 <i>Matériaux de l'Institut Lavoisier (MILs)</i>	8
I.3 Hydrures Chimiques	8
I.3.1 Amidures / imidures.....	9
I.3.2 Alanates et borohydrures	9
I.4 Magnésium.....	11
I.4.1 Cinétique d'absorption.....	12
I.4.1.1 <i>Influence de paramètres intrinsèques et extrinsèques</i>	12
I.4.1.2 <i>Loi de vitesse</i>	12
I.4.2 Absorption catalysée.....	13
I.4.2.1 <i>Causes possibles de l'effet catalytique</i>	13
I.4.2.2 <i>Propriétés des matériaux catalysés</i>	14
I.5 Composés intermétalliques et hydrures	15
I.5.1 Historique.....	16
I.5.2 Processus d'absorption.....	16
I.5.3 Aspect thermodynamique	17
I.5.3.1 <i>Ecart à l'idéalité</i>	19
I.5.3.2 <i>Modélisation</i>	19
I.5.3.3 <i>Grandeurs thermodynamiques</i>	20
I.5.4 Aspect cristallographique.....	21
I.5.4.1 <i>Structure-type CaCu₅ (phases de Haucke)</i>	22
I.5.4.2 <i>Structure-type MgCu₂ (phases de Laves)</i>	23
I.5.4.3 <i>Eléments de substitution</i>	26
I.5.4.4 <i>Empilements mixtes AB₂/AB₅</i>	27
I.5.4.5 <i>Empilements AlB₂/CsCl</i>	27
I.5.4.6 <i>Autres structures</i>	28
I.5.5 Propriétés magnétiques	29
I.5.5.1 <i>Interaction RKKY</i>	29
I.5.5.2 <i>Interprétation</i>	30
I.5.6 Aperçu du modèle calculatoire utilisé : la DFT	31
I.5.6.1 <i>Principe</i>	31
I.5.6.2 <i>Echange / Corrélation</i>	33

I.5.6.3	<i>Approximation LDA</i>	34
I.5.6.4	<i>Méthodes linéaires</i>	34
I.5.6.5	<i>Ondes planes - pseudo-potentiels</i>	35
I.5.6.6	<i>Finalité de cette approche</i>	36
I.5.7	Propriétés électrochimiques	37
I.5.7.1	<i>Description</i>	37
I.5.7.2	<i>Fonctionnement</i>	37
I.5.7.3	<i>Etablissement de la loi de Nernst</i>	38
I.5.7.4	<i>Notions de capacité</i>	40
I.8	Applications	41
I.8.1	Accumulateurs Ni-MH	41
I.8.2	Piles à Combustible (PAC)	41
I.8.3	Moteur à combustion interne	43
I.8.4	Autres applications	43
I.8.4.1	« <i>Switchable mirrors</i> »	43
I.8.4.2	<i>Fibres optiques</i>	44
I.9	Conclusions sur ce chapitre	45

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 47

II.1	Synthèses	49
II.1.1	Mécanosynthèse	49
II.1.1.1	<i>Broyage énergétique 3D</i>	49
II.1.1.2	<i>Broyage planétaire</i>	50
II.1.1.3	<i>Broyage réactif</i>	52
II.1.1.4	<i>Broyage sous atmosphère réactive</i>	52
II.1.2	Fusion	53
II.1.2.1	<i>Four à arc</i>	53
II.1.2.2	<i>Four à induction</i>	54
II.1.2.3	<i>Fusion en tubes scellés</i>	55
II.1.2.4	<i>Recuit des échantillons</i>	56
II.2	Caractérisations physico-chimiques	57
II.2.2	Microsonde de Castaing	57
II.2.1	Diffraction	60
II.2.1.1	<i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	60
II.2.1.2	<i>Diffraction des neutrons</i>	62
II.2.1.3	<i>Affinement Rietveld</i>	63
II.2.3	Microscopie électronique	65
II.2.3.1	<i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	66
II.2.3.2	<i>Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i>	66
II.2.4	Mesures magnétiques	67
II.2.4.1	<i>SQUID</i>	67
II.2.6	Mesure électrochimiques	69
II.2.6	Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène	70
II.2.6.1	<i>Cycleur automatique</i>	70
II.2.6.2	<i>Banc d'hydruration</i>	71

CHAPITRE III : ETUDE DE PSEUDO PHASES DE LAVES A BASE DE GADOLINIUM ET DE MAGNESIUM : $Gd_{2-y}Mg_yNi_{4-x}MT_x$ ET $Gd_{2-y}Mg_yNi_{4-x}Al_x$ 73

III.1 Introduction	75
III.2 Etude de $GdMgNi_4$	76
III.2.1 $GdMgNi_4$ obtenu par mécanosynthèse	76
III.2.1.1 Etude par diffraction des rayons X	76
III.2.1.2 Température de cristallisation	77
III.2.1.3 Diffraction des rayons X en température	82
III.2.1.4 Analyse chimique	83
III.2.1.5 Taille des cristallites	84
III.2.2 $GdMgNi_4$ obtenu par fusion	87
III.2.2.1 Etude par diffraction des rayons X	87
III.2.2.2 Taille des cristallites	88
III.2.2.3 Stabilité en température	89
III.2.3 Analyse macro et micro morphologique	90
III.2.3.1 Distribution en taille des particules	90
III.2.3.2 Microscopie Electronique à Balayage	91
III.2.3.3 Microscopie Electronique à Transmission	94
III.2.4 Taux d'échange	98
III.2.4.1 Principe	98
III.2.4.2 Mesure	99
III.2.5 Comparaison des propriétés physico-chimiques	102
III.2.5.1 Cristallinité	102
III.2.5.2 Magnétisme	103
III.2.5.3 Electrochimie	109
III.2.5.4 Hydruration	111
III.2.5.5 Cinétique d'absorption	112
III.3 Solutions solides : $GdMgNi_{4-x}MT_x$, $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ et $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_4$	113
III.3.1 Aspect structural	113
III.3.1.1 $GdMgNi_{4-x}Al_x$	113
III.3.1.2 $GdMgNi_{3,5}MT_{0,5}$	116
III.3.1.3 $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$	117
III.3.2 Variation du taux d'échange	121
III.3.3 Hydruration	122
III.3.3.1 $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$	122
III.3.3.2 $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_4$	124
III.4 Conclusion	126

CHAPITRE IV : FORMATION DE MgH_2 CATALYSEE PAR CO-BROYAGE AVEC $GdMgNi_4$ 129

IV.1 Introduction	131
IV.2 Mélanges composites magnésium + $GdMgNi_4$	131
IV.2.1 Ajout de catalyseur amorphe	132
IV.2.1.1 Synthèse	132
IV.2.1.2 Influence du temps de broyage	132
IV.2.1.3 Sorption d'hydrogène	133

IV.2.1.4 Analyses thermiques	134
IV.2.2 Ajout de catalyseur cristallisé	136
IV.2.2.1 Influence du temps de broyage	136
IV.2.2.2 Sorption d'hydrogène	137
IV.2.2.3 Analyses thermiques	138
IV.3 Comparaison avec d'autres catalyseurs	140
IV.3.1 Catalyse par le vanadium	141
IV.3.2 Les éléments constituant le catalyseur : Gd, Mg et Ni.....	142
IV.4 Conclusion	146

CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE ET CALCULATOIRE DE PSEUDO PHASES DE LAVES A BASE D'YTTRIUM ET DE CERIUM..... 149

V.1 Introduction	151
V.2 Etude de l'intermétallique YMgNi ₄	153
V.2.1 Etude expérimentale	153
V.2.1.1 Etude par diffraction des rayons X	153
V.2.1.2 Taux d'échange	154
V.2.2 Approche calculatoire.....	155
V.2.2.1 Densités d'états électroniques	155
V.2.2.2 Relaxation de la géométrie	157
V.2.2.3 Recherche des paramètres d'équilibre	157
V.3 Etude de l'hydrure YMgNi ₄ H ₄	162
V.3.1 Etude expérimentale	162
V.3.2 Approche calculatoire.....	163
V.3.2.1 Localisation de l'hydrogène en sites interstitiels	163
V.3.2.2 Nombre d'atomes d'hydrogène absorbés	167
V.3.2.3 Optimisation de la géométrie de YMgNi ₄ H ₄	169
V.3.2.4 Localisation électronique (ELF).....	170
V.3.2.5 Recherche des paramètres d'équilibre de YMgNi ₄ H ₄ (cubique)	172
V.3.2.6 Recherche des paramètres d'équilibre de YMgNi ₄ H ₄ (orthorhombique).....	174
V.3.2.7 Densités d'états électroniques	176
V.3.2.8 Liaison chimique	178
V.3.2.9 Conclusion	180
V.4 Etude de l'intermétallique CeMgNi ₄	180
V.4.1 Etude expérimentale	180
V.4.1.1 Sensibilité à l'air.....	181
V.4.1.2 Taux d'échange	182
V.4.2 Approche calculatoire.....	185
V.4.2.1 Densités d'états électroniques	185
V.4.2.2 Taux d'échange	186
V.5 Etude de l'hydrure CeMgNi ₄ H ₄	187
V.5.1 Etude expérimentale	187
V.5.1.1 Hydruration	187
V.5.2 Approche calculatoire.....	188
V.5.2.1 L'hydrure CeMgNi ₄ H ₄ de structure cubique	188
V.5.2.2 Liaison chimique	190
V.5.2.3 L'hydrure CeMgNi ₄ H ₄ de structure orthorhombique	191

<i>V.5.2.4 Optimisation de la géométrie</i>	191
<i>V.5.2.5 Liaison chimique</i>	193
<i>V.5.2.6 Localisation électronique (ELF)</i>	194
<i>V.5.2.7 Conclusion</i>	195
CONCLUSION GENERALE	197
ANNEXES	203
A.1 Alliages riches en terre rare.....	205
A.2 Les intermétalliques Gd ₄ MgNi et Y ₄ MgNi.....	205
A.2.1 Synthèse.....	205
A.2.2 Analyse structurale des composés obtenus par fusion.....	206
A.2.3 Analyse par DRX sur Gd ₄ MgNi et Y ₄ MgNi obtenus par broyage.....	207
A.2.4 Affinement de la structure.....	209
A.2.5 Comportement sous hydrogène.....	215
A.2.6 Propriétés magnétiques.....	218
A.3 Conclusion.....	221
B.1 La phase LaMg ₂ Ni.....	223
B.1.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	223
B.1.2 L'hydrure LaMg ₂ NiH ₇ et ses propriétés thermoélectriques.....	224
B.1.2.1 Propriétés électroniques.....	224
B.1.2.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	225
B.1.2.3 Résistivité électrique.....	226
B.1.2.4 Principe du pouvoir thermoélectrique.....	227
B.1.2.5 Coefficient Seebeck.....	229
B.2 La phase GdMg ₂ Ni.....	230
B.3 Conclusion.....	231
REFERENCES	233

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES MATERIAUX
DE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

1.1 Introduction

L'hydrogène gazeux peut être stocké réversiblement dans un solide, ce qui l'affranchit des contraintes induites par le stockage gazeux et liquide. Trois processus d'absorption d'hydrogène se distinguent :

- L'insertion d'atomes d'hydrogène au sein d'un réseau métallique ;
- L'adsorption du gaz à la surface d'un solide poreux ;
- La décomposition réversible d'hydrures chimiques.

Quelque soit la voie envisagée, le matériau doit présenter des propriétés d'hydruration en accord avec l'utilisation visée. Plusieurs cahiers des charges ont ainsi été dressés, notamment par le DOE¹, l'AIE², et quelques grands groupes industriels (Toyota, BMW, Total-Fina-Elf,...). Ces cahiers des charges fixent les valeurs à atteindre pour chaque grandeur caractérisant le matériau : capacités de stockage massique et volumique, propriétés cinétique et thermodynamique d'hydruration, coût des matières premières, cyclabilité, ... Ces cahiers des charges [1-6] sont l'objet de nombreuses polémiques et notre objectif pour cette thèse est de mieux comprendre l'hydruration des intermétalliques et non pas de respecter un quelconque cahier des charges. Dans ce chapitre d'introduction, les différentes classes de matériaux de stockage seront présentées de manière non exhaustive. Un accent particulier sera porté sur les propriétés physico-chimiques des métaux hydrures avant d'évoquer les diverses applications possibles pour de tels matériaux.

1.2 Matériaux à hautes surface spécifique

Les matériaux micro-, méso- ou nano-poreux ainsi que certaines structures enchevêtrées peuvent être mises à contribution dans le cadre du stockage de l'hydrogène, grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'elles génèrent (typiquement supérieures à 2000 m²/g). Le gaz y est physisorbé via des liaisons faibles de type Van der Waals, ou chimisorbé par création de liaisons C-H. La quantité de gaz adsorbé étant directement dépendante du nombre de sites disponibles à l'interface, la surface spécifique jouera un rôle prépondérant dans le processus d'adsorption. En revanche, ces matériaux sont défavorisés par une très faible densité ($0,3 < d < 0,5$) et une température de stockage basse (e.g. afin d'assurer la cohésion du système surface-H₂ en dépit de l'agitation thermique).

¹ DOE : Department Of Energy, Etats-Unis

² AIE : Agence Internationale pour l'Energie

I.2.1 Systèmes à base de carbone nanostructuré

I.2.1.1 Charbon actif

Un traitement par pyrolyse permet au carbone graphitique d'acquérir une structure enchevêtrée de feuillets bêta et d'hélices alpha. Des pores sont ainsi créés offrant à l'hydrogène sous pression la possibilité de s'adsorber en surface (90 % de microporosité en volume, figure I.1). De nombreux chercheurs ont largement contribué à la compréhension du processus d'adsorption dans ces matériaux, et ont pu obtenir des résultats encourageants [7, 8]. La large distribution en diamètre des pores fait de ces matériaux des réservoirs potentiels pour des molécules simples ou complexes, en gaz ou en solution. L'hydrogène peut y être stocké avec une capacité de l'ordre de 5 % en masse, mais avec une capacité volumique de l'ordre de 20 à 30 g/L seulement.

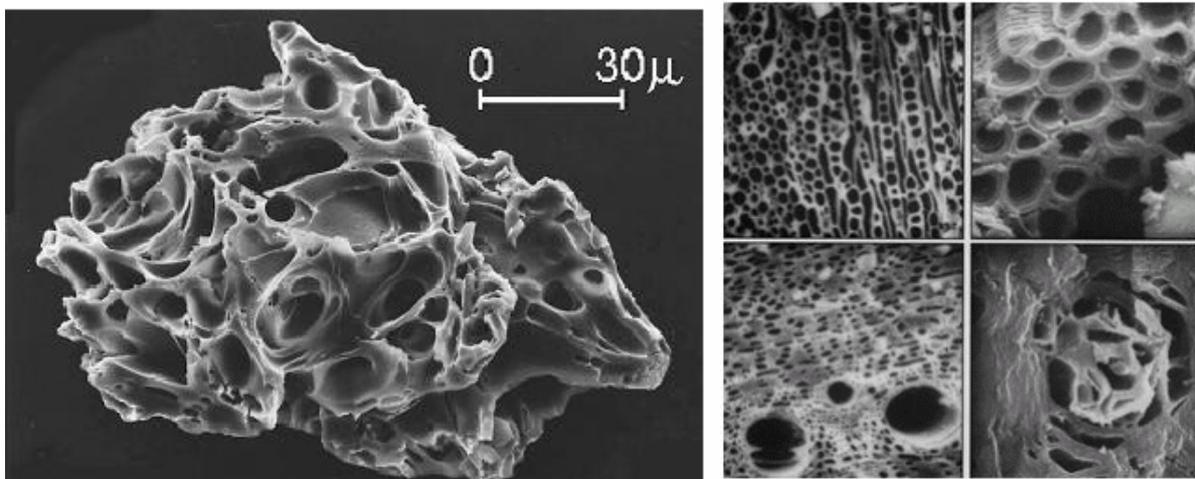


Fig. I.1: Visualisation par Microscopie Electronique à Balayage de la microstructure poreuse des charbons actifs

I.2.1.2 Nanotubes de carbone

Les charbons actifs présentant des propriétés d'hydruration intéressantes, il était attendu que la miniaturisation de systèmes carbonés aurait des résultats si ce n'est meilleurs, du moins similaires. En particulier, Dillon et al. [9] avaient proposé un modèle d'interactions

C-H₂ par physi- ou chimisorption, dans des nanotubes à simples¹ ou multiples² parois (voir figure I.2). En se basant sur l'hypothèse que l'hydrogène était localisé uniquement à l'intérieur des nanotubes, certains auteurs ont annoncé des performances allant jusqu'à 60 % en masse dans des journaux à comité de lecture [10-12]. En 2001, Dillon [13] explique la raison de ces résultats aberrants :

- L'hypothèse de départ était infondée avec les molécules H₂ se plaçant préférentiellement entre les tubes et non à l'intérieur ;
- Les nanotubes de carbone étant étudiés depuis peu, leur synthèse était mal contrôlée (par LASER ou arc électrique) [14] et les nombreuses impuretés pouvaient avoir un impact sur les propriétés de sorption ;
- Certaines mesures expérimentales gravimétriques pouvaient être remises en cause.

Malgré ces résultats, le constat de forces de cohésion plus énergétiques que dans le cas des charbons actifs n'a jamais été remis en question. Les conditions de stockage sont ainsi plus intéressantes que pour les charbons actifs, mais la pression d'hydrogène nécessaire à l'obtention d'une capacité massique de 5 % reste néanmoins élevée (> 100 bars).

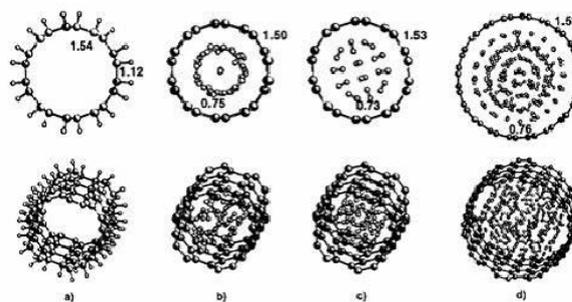


Fig. I.2: Localisation des atomes d'hydrogène (a) chimisorbés dans un SWNT, (b) chimisorbés dans un MWNT, (c) physisorbés dans un SWNT et (d) physisorbés dans un MWNT [9]

¹ SWNT : Single-Wall NanoTube (simples parois)

² MWNT : Multi-Wall NanoTube (multiples parois)

I.2.2 Edifices métallo-organiques supramoléculaires

I.2.2.1 Metal Organic Frameworks (MOFs)

Synthétisés pour la première fois en 1999 par l'équipe du professeur Yaghi, université du Michigan, les Metal-Organics Frameworks ont été par la suite abondamment étudiés en raison de leurs très grandes surfaces spécifiques [15, 16]. Ces matériaux résultent de la combinaison de clusters inorganiques (SBU ou Second Build Units) connectés par des ligands pontants. La grande diversité de clusters métalliques et de liens organiques possibles a entraîné une multiplication de ces matériaux notés MOF-n, avec n croissant chronologiquement. A titre d'exemple, trois matériaux ont été étudiés et sont décrits en figure I.3.

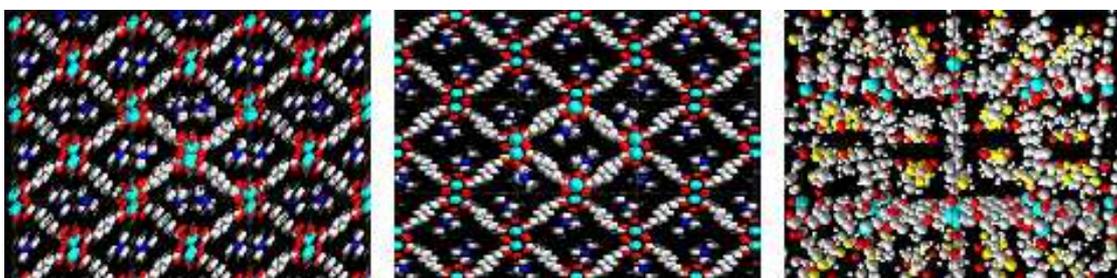


Fig. I.3: Représentation selon l'axe [001] des MOF-2, -37, et -69 (respectivement de gauche à droite)

Ces structures peuvent être bi ou tridimensionnelles selon la coordinence du métal. La plupart des MOFs 3D sont cubiques et forment une famille de MOFs isoréticulaires (IRMOF-n) [17]. Néanmoins, les structures planes issues de SBUs en Paddle-Wheel [17] sont plus stables en température (pas d'interpénétration [18]), et leur assemblage selon un axe cristallographique forme des canaux unidirectionnels, dans lesquels l'hydrogène est susceptible de pénétrer (figure I.3). Pour un même cluster métallique, le volume des pores - et donc les capacités d'adsorption de l'hydrogène - sera contrôlé par la taille du ligand organique. Ce dernier doit être assez long, contenir un ou plusieurs noyaux benzéniques pour assurer la rigidité de la structure, et être doté de groupements nucléophiles aux extrémités afin de garantir la périodicité cristalline. Ces conditions sont remplies par les ligands organiques benzènedicarboxylate (BDC), naphthalènedicarboxylate (NDC), et biphényldicarboxylate (BPDC), formant respectivement avec un cluster métallique de type $[ZnO_4]^{-6}$ les MOF-2, -37, et -69 [19, 20, 21] comme illustré à la figure I.3.

Le solvant utilisé lors de la synthèse par cristallogénèse solvothermale joue un rôle prépondérant dans la rigidité des ces structures. Lors de la formation des canaux, les molécules de solvant y sont emprisonnées, ce qui assure la robustesse de la structure. De plus, certaines molécules de solvant lient les plans les uns aux autres par des liaisons hydrogène, et font partie intégrante de la structure. Une analyse thermo-gravimétrique couplée à une étude par diffraction des rayons X permet de contrôler le départ du solvant des canaux (eau, diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde), sans altérer la structure. Une fois désolvatés, ces matériaux peuvent accueillir l'hydrogène gazeux, à 77 K sous une pression modérée de 2 bars (mesures réalisées à l'ICMCB, stage Master de Jean-Gabriel Roquefere, figure I.4).

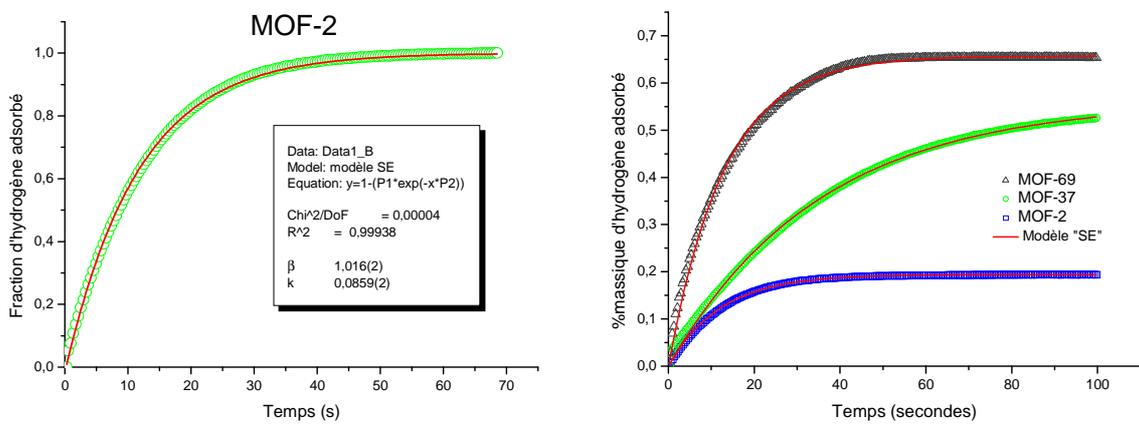


Fig. I.4: Cinétiques d'adsorption du MOF-2 (à gauche) et des MOF-2, -37 et -69 (à droite) ; les traits continus représentent le modèle cinétique Stretched Eye [22] (voir équation I.1)

$$\frac{M_{max}}{M_{initial}} = 1 - \exp(-kt)^\beta \quad (I.1)$$

Les profils des courbes obtenues sont typiques des adsorbants microporeux (constat prouvé par le « fit » en mauve sur la figure I.4, se basant sur le modèle Stretched Eye [22]), avec notamment une saturation atteinte en quelques secondes. Dans le cas du MOF-2, la modélisation permet d'obtenir $\beta = 1,016(2)$. Or, d'après Zhao et al. [22], la grandeur β s'échelonne entre 0,5 pour une structure 3D et 1 pour une structure 2D. Les matériaux étudiés sont donc bien issus d'une succession de plans formant des micropores.

Une étude par modélisation de type Monte-Carlo a démontré l'attraction $H_2-C_6H_6$ [23], puis, d'autres calculs couplés à des analyses par diffraction des neutrons [24] ont aboutis à une localisation de l'hydrogène autour du métal après que le gaz ait été attiré par les noyaux aromatiques. Le ligand NDC possédant deux cycles benzéniques accolés contrairement aux ligands BDC et BPDC, un phénomène d'encombrement stérique est peut-être à l'origine d'une adsorption moins rapide. Par ailleurs, les capacités massiques mesurées dépendent des surfaces spécifiques, mais pas linéairement, ce qui vient d'être confirmé par Kim et al [25]. Toutefois, certains résultats sont sujets à controverse puisque (i) les mesures de surfaces et de porosités ne tiennent pas compte d'une détérioration possible des matériaux sous dépression d'Ar, N_2 ou H_2 [26] et que (ii) le changement de structure de certains composés induit par la désolvatation n'est pas toujours pris en compte. Pour mémoire, le premier résultat publié en 2002 faisait état d'une capacité de 4,5 % massique à T_{amb} . Pour le MOF-5 [27] avant un erratum l'année suivante [28] qui faisait état d'une capacité de 4,5 % massique mais à 77 K.

1.2.2.2 Matériaux de l'Institut Lavoisier (MILs)

Les Matériaux de l'Institut Lavoisier sont aussi des matériaux microporeux. Ils sont l'œuvre du professeur Ferey, qualifié de « sculpteur de matière » par Olivier Kahn et « d'architecte de molécules » par Pierre-Gilles Degenne. Ces matériaux peuvent être synthétisés par auto assemblage *in situ* ou par voie solvothermale. Ils présentent les mêmes caractéristiques que les MOFs avec quelques avantages supplémentaires :

- Phénomène de respiration avec modulation réversible de la taille des canaux en fonction du départ des solvants [29] ;
- Surfaces spécifiques élevées, et création de « pores géants » [30].

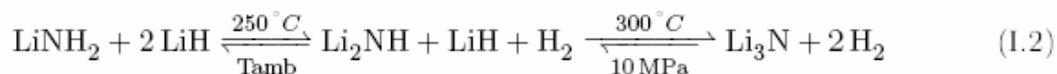
Par ailleurs, cette famille de matériaux peut être utilisée comme piège à CO_2 , et l'utilisation de terres rares leur confère des propriétés optiques intéressantes. Les meilleurs matériaux présentent des capacités de l'ordre de 6,1 % massique [31].

1.3 Hydrures Chimiques

Certains composés riches en hydrogène ont la faculté de se décomposer thermiquement et de se reformer sous pression, assurant de ce fait la réversibilité chimique indispensable aux matériaux de stockage.

I.3.1 Amidures / imidures

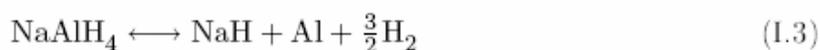
L'amidure de lithium LiNH_2 est susceptible de réagir avec l'hydruure de lithium LiH selon l'équation I.2 pour former successivement l'imidure puis le nitrure de lithium :



La réaction est connue depuis plus d'un siècle [32], mais l'utilisation pour le stockage de l'hydrogène date de 2002 seulement [33]. Une capacité massique de stockage de plus de 12 % théorique (moitié moins en pratique) est envisageable ce qui a entraîné un regain d'intérêts de la communauté scientifique internationale [34, 35]. Néanmoins, et malgré des substitutions variées, la stabilité de ces systèmes reste trop importante ce qui empêche la réversibilité totale. Par ailleurs, ces matériaux sont hautement hygroscopiques et s'enflamment spontanément en présence de vapeur d'eau, ce qui rend leur manipulation peu aisée.

I.3.2 Alanates et borohydrures

Jusqu'alors exclusivement réservés aux synthèses organiques pour leur aspect réducteur, les alanates [36] et borohydrures [37] ont été utilisés afin de stocker l'hydrogène selon les équations de réaction suivantes :



D'après l'équation de réaction 1.3, une capacité massique de 5,6 % théorique est obtenue. De même, l'équation de réaction I.4 donne lieu à une capacité de stockage théorique de 13,6 % en masse. A titre de comparaison, les composés intermétalliques qui seront étudiés par la suite, n'offrent que des capacités massiques de 1 à 2 % (voir figure I.5). Cependant, les capacités volumiques sont assez similaires (110 à 140 g/L pour les hydrures métalliques et 120 g/L pour LiBH_4 par exemple).



Fig. I.5: Photographie prise lors du 16^{ème} World Hydrogen Energy Conference en juin 2006 à Lyon, illustrant les différences de capacités massiques et volumiques entre LiBH₄ et un hydrure métallique de type AB₂H_n

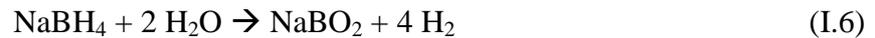
Les réactions entre hydrures chimiques de familles différentes sont possibles, et il a été montré récemment qu'une capacité massique de stockage de 12,7 % [38] pouvait être mesurée selon l'équation de réaction I.5 :



Il est à noter qu'une telle performance en terme de capacité de stockage reste inégalée à ce jour. Toutefois la grande stabilité de ces systèmes chimiques associée à leur explosivité reste un frein à leur développement. La substitution d'éléments plus volumineux peut être une alternative. En fait, ces systèmes chimiques sont constitués d'un cation M⁺ et de complexes [NH₂]⁻, [BH₄]⁻ ou [AlH₄]⁻. Si l'hypothèse d'un transfert de charge conduisant à une stabilisation électronique a souvent été émise, ce n'est que récemment que l'expérience permit de valider ce modèle (i.e. calculs de densités d'états et spectroscopie IR [39]).

Les borohydrures peuvent également fournir de l'hydrogène, par réaction non réversible avec l'eau. Le borate MBO_{2(aq)} ainsi formé est alors récupéré, filtré, puis traité thermiquement pour reformer l'hydrure de départ. De grands groupes industriels ont

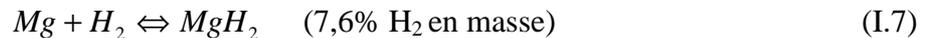
développé ce concept sous le nom de « Hydrogen-On-Demand TM ». La réaction chimique est alors la suivante [40] :



La capacité massique est de l'ordre de 21 % en masse, mais cette réaction est utilisée pour la production d'hydrogène et non pour son stockage.

1.4 Magnésium

Le magnésium métallique est un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène. En effet il fait parti des éléments légers et à ce titre bénéficie d'une grande capacité massique d'absorption.



La réaction **I.7** est fortement exothermique et la quantité de chaleur dégagée, qui sera discutée ultérieurement, prouve la stabilisation du système et la formation de liaisons Mg-H lors de l'absorption l'hydrogène. Le magnésium cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3/mmc$ [41] (Mg en site 2a). L'absorption d'hydrogène entraîne une modification structurale et l'hydrure de magnésium cristallise avec la structure-type rutile (i.e. quadratique, G.E.¹ $P4_2/mnm$). L'insertion d'hydrogène s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille ($\Delta V/V \approx 25\%$). Il existe en outre une phase haute pression $\text{MgH}_2\text{-}\gamma$ (orthorhombique, i.e. groupe d'espace $Pbcn$ [42]). Le magnésium est connu pour sa grande ductilité. L'absorption d'hydrogène, en modifiant les propriétés chimiques, diminue la ductilité mais il n'y a pas, comme dans le cas du titane (ou des hydrures de terres rares) une transition ductile \rightarrow fragile lors de l'hydruration.

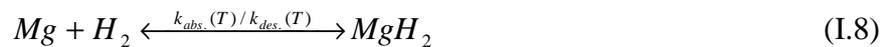
¹ Groupe d'espace

I.4.1 Cinétique d'absorption

I.4.1.1 Influence de paramètres intrinsèques et extrinsèques

Si la thermodynamique du système Mg/H est favorable, la cinétique d'absorption est relativement lente. A température ambiante, la réaction sera totale après plusieurs jours seulement. Trois facteurs sont à considérer :

- ❖ La température de réaction conditionnant les constantes de vitesse :



- ❖ La taille des particules et des cristallites [43] ;
- ❖ L'ajout de catalyseurs [44].

I.4.1.2 Loi de vitesse

Il existe de nombreux modèles permettant d'interpréter les courbes de cinétiques d'absorption. Barkhordarian et al. [45] ont proposé une revue de tous ces modèles en fonction du mécanisme de réaction (cinétique contrôlée par la surface, par l'interface ou par le cœur du matériau). Parmi ces modèles, celui d'Avrami-Erofeev [46] (équation I.9) semble le plus approprié. Il permet de mettre en évidence les deux principaux facteurs gouvernant l'absorption (i.e. germination puis diffusion) [44]. La cinétique d'absorption (réaction I.8) est constante pendant la germination, puis décroît linéairement pendant la diffusion, jusqu'à devenir nulle.

$$F(t) = 1 - e^{-kt} \leftrightarrow \ln(1 - F) = -kt \quad (I.9)$$

avec $F(t)$ avancement de la réaction en fonction du temps et k constante de vitesse à température fixe. Ce modèle permet ainsi de déterminer l'énergie d'activation :

$$k(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (I.10)$$

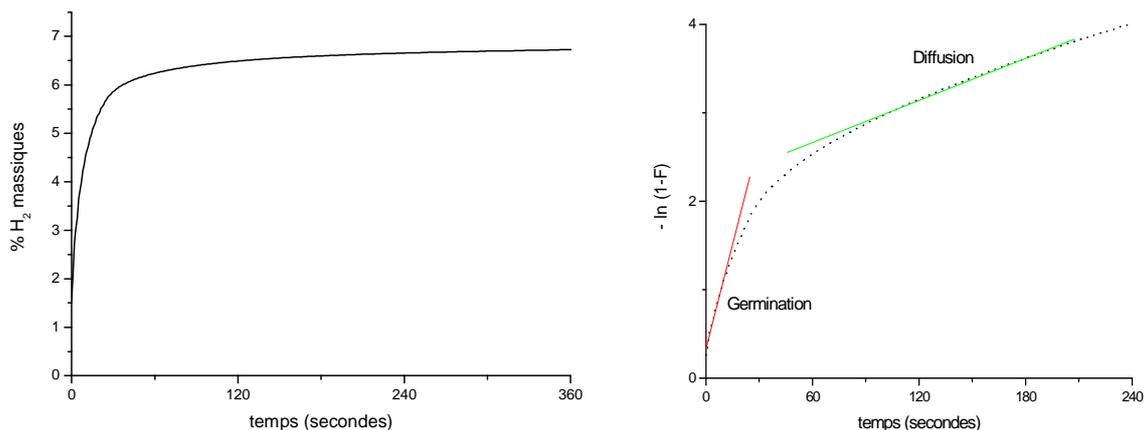


Fig. 1.6: Exploitation d'une cinétique d'absorption par le modèle d'Avrami-Erofeev

I.4.2 Absorption catalysée

I.4.2.1 Causes possibles de l'effet catalytique

Une large gamme de composés a été utilisée à ce jour afin d'augmenter la vitesse de réaction du magnésium avec l'hydrogène. On distingue par exemple : les métaux 3d, les métaux 3d nanostructurés, les oxydes, les nitrures, les fluorures, ou autres céramiques, ... Tsuda et al. [47], en accord avec les précédents résultats de Barkhodarian et al. [45], proposent une hypothèse pour d'expliquer ce phénomène de catalyse par des métaux 3d :

- Les électrons de l'orbitale liante de MgH_2 sont donnés au métal, facilitant la dissociation Mg-H, puisque les électrons du métal sont retro-donnés à l'orbitale anti-liante de MgH_2 ;



- Le meilleur catalyseur serait donc le scandium ($3d^1$) qui peut accepter de nombreux électrons. De même, le nickel qui a une couche 3d presque pleine peut au contraire céder de nombreux électrons aux orbitales anti-liantes de MgH_2 ;
- La possibilité d'avoir pour les oxydes un élément métallique susceptible de présenter plusieurs degrés d'oxydation pourrait créer un désordre électronique favorisant la dissociation du dihydrogène.

Quoiqu'il en soit, l'effet catalytique n'est pas entièrement compris à ce jour. En effet, si les auteurs constatent une baisse flagrante de l'énergie d'activation en valeur absolue, la

relation directe entre catalyseur et cinétique de sorption demeure incertaine. Dans le cas où le catalyseur est ajouté au magnésium à l'aide de la mécanosynthèse, les propriétés mécaniques du catalyseur entrent en jeu (meilleure efficacité du broyage par effet abrasif). Par ailleurs il semble incontestable que les meilleures performances en terme de cinétiques soient relatives aux sels et céramiques (e.g. Nb_2O_5 [45]). La structure électronique du métal est donc un paramètre non négligeable, comme le soulignent Tsuda et al. [47], puisque le métal se retrouve à un degré d'oxydation plus élevé. Enfin la possibilité qu'ont ces catalyseurs à réagir avec le magnésium est à prendre en compte. Par exemple, le nickel peut réagir avec le magnésium pour former une couche de Mg_2Ni en surface, laquelle est susceptible d'absorber l'hydrogène dans des conditions plus favorables (création d'une interphase Mg_2NiH_4). Dans cette dernière optique, les oxydes seraient donc à proscrire puisque d'un point de vue thermodynamique, ils induiraient une couche de passivation MgO . Cependant, Aguey-Zinsou et al. [48] ont prouvé que cette couche n'était pas uniforme et qu'au contraire elle favorisait l'hydruration dans des micro-canaux créés dans les particules (figure I.7).

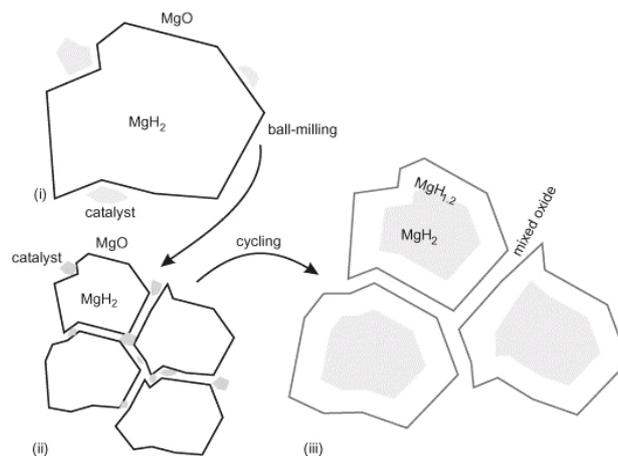


Fig. I.7: Représentation schématique (i) d'un grain de MgH_2 , (ii) de fines particules créées par le broyage mécanique (une couche de MgO reste en surface et les catalyseurs pénètrent les canaux), et (iii) de particules de MgH_2 enrobés d'un hydrure sous-stoechiométrique [48]

I.4.2.2 Propriétés des matériaux catalysés

Comme toute réaction catalysée, l'absorption d'hydrogène par un mélange $\text{Mg} + \text{X}$ peut être quantifiée par son énergie d'activation. En effet, dans le paragraphe précédent, l'équation I.10 permet de calculer E_a . Cette énergie varie entre 70 et 80 kJ/mol H_2 en fonction du système étudié. La conséquence directe est une réaction d'absorption à basse température (200~250°C) en quelques dizaines de secondes pour les meilleurs catalyseurs [45].

L'interface magnésium - catalyseur est également un paramètre non négligeable. En effet, lors d'un ajout de catalyseur par co-broyage avec le magnésium, celui-ci se fixe sur les particules par liaisons électrostatiques (physisorption). En revanche, lors d'un dépôt *in situ*, les additifs peuvent être liés chimiquement au magnésium. A titre d'exemple, le dépôt de nanoplots métalliques est rendu possible grâce aux Fluides Super-Critiques (FSC) [49, 50]. Cela crée une interphase MgX_n entre le magnésium et le catalyseur. Il s'en suit une liaison plus forte, et donc des propriétés de cyclage améliorées. Par exemple, après 100 cycles de sorption alternés avec des agitations (dans le but de reconstituer les conditions d'utilisation envisageables [51]), la perte de cinétique n'est que de l'ordre de 20 % pour les composites Mg/métal FSC alors qu'elle est de près de 50 % pour les composites Mg/métal élaborés par broyage.

Toutefois, l'ajout de catalyseurs ne permet que de modifier la cinétique de sorption et la stabilité de l'hydrure reste inchangée. Afin d'abaisser la température d'utilisation, il est nécessaire de modifier les propriétés chimiques, d'où l'élaboration de nouveaux composés à base de magnésium.

1.5 Composés intermétalliques et hydrures

L'hydrogène réagit avec la quasi-totalité des éléments chimiques. Une distinction particulière concerne le caractère iono-covalent des liaisons avec l'hydrogène [52]. Ces dernières peuvent être majoritairement (i) ioniques (i.e. HF), (ii) covalentes (i.e. SiH_4), ou (iii) métalliques (insertions interstitielles). Dans ce dernier cas, l'hydrogène pénètre un réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'élément. Celle-ci doit être partiellement remplie de manière à faciliter une migration des électrons issus de H_2 vers la bande de valence et ainsi créer une liaison M-H. Consécutivement, seuls les éléments ou alliages ayant un comportement métallique pourront absorber l'hydrogène. Cette affirmation est d'ailleurs en accord avec les travaux de Tang et al. [53], et ceux de Prigent et Gupta [54] qui montrent que la barrière énergétique entre les bandes de valence et de conduction dans Mg_2Si empêche la formation de l'hydrure Mg_2SiH_x .

I.5.1 Historique

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [55]. Ceci s'explique par la formation d'un hydrure de palladium. Depuis, de très nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence [56].

I.5.2 Processus d'absorption

Les composés métalliques pouvant absorber de l'hydrogène le font selon un processus en cinq étapes :

- adsorption de l'hydrogène gazeux en surface ;
- réduction par l'hydrogène d'éventuelles couches de passivation d'oxydes, de nitrures ou de sulfures (phase d'activation) ;
- décomposition du dihydrogène ;
- chimisorption avec formation d'une monocouche hydrurée ;
- diffusion de cette couche vers le bulk (migration des H⁺ de proche en proche, avec une fréquence de sauts dépendant de la température [57]).

Cette dernière étape est réversible ce qui permet aux entités H⁺ de se déplacer dans un sens comme dans l'autre selon la température et la pression. Lorsque deux ions hydrures sont suffisamment proches de la surface d'une part, et l'un de l'autre d'autre part, ils se recombinaient en dihydrogène gazeux [58]. Il est à noter que l'insertion d'hydrogène en site interstitiel modifie considérablement le matériau aussi bien du point de vue micro- que macroscopique. Des contraintes sont créées (entraînant le phénomène de décrépitation ; i.e. passage d'un matériau massif à de la poudre), et les positions atomiques d'éléments voisins peuvent être modifiées, parfois jusqu'à une réorganisation structurale [59].

L'hydrogène ne peut pas s'insérer dans tous les sites cristallographiques disponibles. Il existe des contraintes d'ordre stérique et électrostatique :

- ✓ D'après Westlake [60], la sphère de coordination d'un atome d'hydrogène doit être supérieure à 0,4 Å ;
- ✓ D'après Switendick [61], la distance séparant deux atomes d'hydrogène doit être supérieure à 2,1 Å.

Ces critères sont respectés dans la plupart des cas même si celui de Switendick a pu être outre passé, notamment par l'utilisation des hautes pressions [62], ou dans un réseau hôte présentant la particularité d'avoir deux sites tétraédriques à face commune (bipyramide à base triangulaire) occupés [63]. Dans ce dernier cas, la distance H-H est de 1,6 Å seulement.

I.5.3 Aspect thermodynamique

Le comportement thermodynamique de l'hydrure est caractérisé par l'isotherme Pression-Composition (diagramme P-C-i). En effet, l'évolution de la pression d'hydrogène en équilibre avec la solution solide MH_δ (i.e. $MH_\delta + \frac{n}{2}H_2 \Leftrightarrow MH_{\delta+n}$) en fonction de la concentration en hydrogène dans l'hydrure, à température fixe, peut être mesurée et tracée pour différentes températures (figure I.8). L'allure des isothermes dépend du système étudié ainsi que de la température, et est par ailleurs bien décrite par la règle des phases (équation I.12).

$$V = n - r + f - \phi \quad (\text{I.12})$$

On supposera par la suite que dans les gammes de pressions et de températures étudiées, l'alliage ne se décompose ni sous l'effet du traitement thermique, ni sous l'effet d'une réaction avec l'hydrogène. L'alliage et son hydrure constituent donc deux espèces chimiques à part entière. Dans l'équation I.12,

- **V** représente 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.

Sur le diagramme P-C-i, trois domaines distincts sont remarqués pour une même isotherme (figure I.8) :

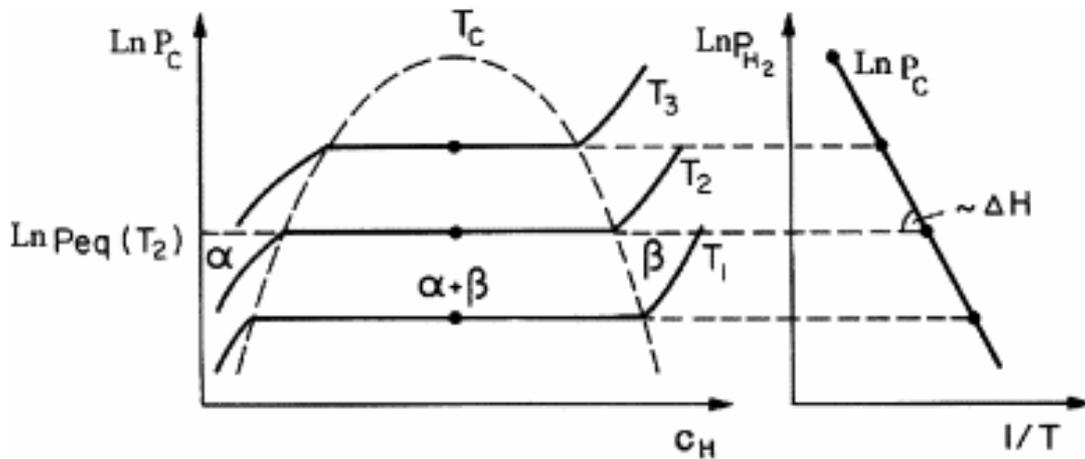


Fig. I.8: Isothermes Pression-Composition (P-C-i) pour un système idéal et droite de Van't Hoff correspondante [64]

1. Une première branche montante qui correspond au passage en solution solide de l'hydrogène, en d'autres termes une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé intermétallique. Cette phase est appelée phase α . Deux espèces chimiques sont présentes : l'hydrogène et l'intermétallique, ainsi que deux phases : un gaz et un solide. Aucune constante d'équilibre indépendante ne lie ces deux phases. On a donc :

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2 \quad (\text{I.13})$$

A température constante, la pression et la composition varient.

2. 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 et la phase hydrure β , saturée en hydrogène. La pression correspondante à ce palier est appelée pression d'équilibre (à la température T). Cette fois-ci, trois espèces (α , β , H_2) ainsi que trois phases (deux solides et un gaz) sont présentes, et une relation lie les espèces chimiques ($\alpha + \text{H}_2 \leftrightarrow \beta$). Par conséquent, la variance vaut :

$$V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1 \quad (\text{I.14})$$

A une température fixée, seule la composition varie, la pression demeurant constante, jusqu'à disparition de l'espèce α .

3. Une seconde branche montante dans laquelle la phase α a disparu au profit de la phase β qui continue à s'enrichir en hydrogène lorsque la pression augmente, jusqu'à saturation.

L'expérience permet ainsi de connaître les pression et température pour lesquelles le matériau absorbe et désorbe l'hydrogène. C'est donc une étape cruciale pour la compréhension du comportement des matériaux sous hydrogène.

1.5.3.1 Ecart à l'idéalité

Comme mentionné en légende de la figure **I.8**, le réseau d'isothermes présenté correspond à un cas idéal, sans défaut structural ou stœchiométrique. En pratique, les mesures expérimentales font en général apparaître deux phénomènes en désaccord avec les règles précédemment citées. D'une part, on observe souvent une légère inclinaison du palier de pression qui est expliquée par des gradients de composition (i.e. un faible écart de composition chimique entraîne d'importantes variations de pression [65]) et thermique (i.e. l'absorption d'hydrogène étant exothermique, la partie hydrurée sera plus chaude que les zones non hydrurées) au sein de la phase intermétallique.

D'autre part, il existe généralement une hystérèse entre les pressions d'absorption et de désorption, cette dernière étant plus faible. Ce phénomène, en contradiction apparente avec la règle des phases a été beaucoup discuté. Des tentatives d'explication font intervenir des défauts de mise à l'équilibre ou la présence d'états métastables [66], la création de défauts [67], la présence de degrés de liberté supplémentaires dus aux contraintes générées par l'augmentation ou la diminution du volume de la maille [68, 69]. Il faut noter que ces phénomènes peuvent aussi prendre part dans l'inclinaison des plateaux.

1.5.3.2 Modélisation

La loi de Van't Hoff est cohérente avec les données expérimentales observées, mais elle ne permet pas de rendre compte de l'inclinaison du plateau ni du phénomène d'hystérèse. Des études ont donc été menées afin de prendre en compte ces écarts à l'idéalité. D'autres

études ont consisté à modéliser les courbes P-C-i sans distinction de domaines α ou β , et donc avec moins de précision [70] (voir figure I.9).

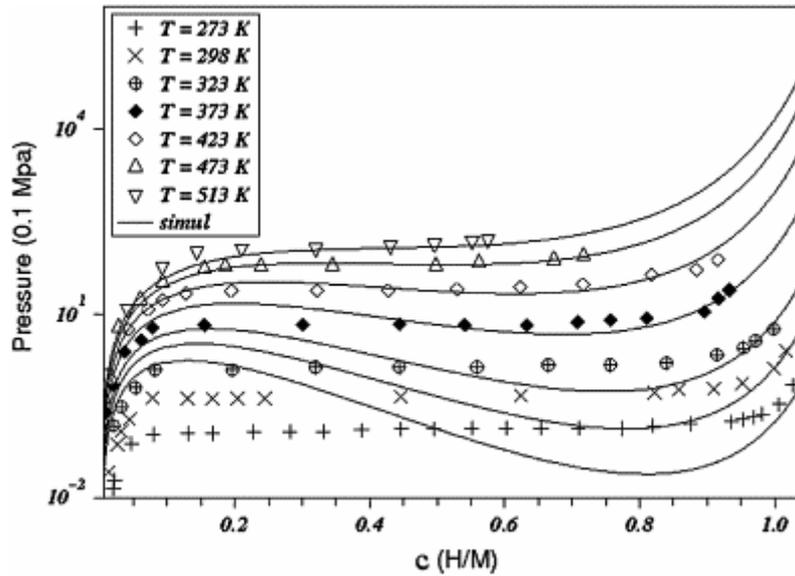


Fig. I.9: Réseau d'isothermes Pression-Composition (P-C-i) pour $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$; les symboles représentent des points expérimentaux et les traits pleins la modélisation correspondante [70]

Toutefois, la loi de Van't Hoff est toujours utilisée dans le but d'obtenir les grandeurs thermodynamiques propres aux composés étudiés.

I.5.3.3 Grandeurs thermodynamiques

La figure I.8 montre que la pression d'équilibre augmente avec la température. Par intégration de la loi de Van'Hoff [71], il est possible de relier la pression d'équilibre à la température (équations I.15 et I.16).

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G}{T^2} \quad (\text{I.15})$$

Après intégration, on obtient :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(K_{\text{éq.}}) \text{ avec } K_{\text{éq.}} = \frac{a(\text{MH}_x)}{a(\text{M}) \cdot f(\text{H}_2)} \approx \frac{1}{P(\text{H}_2)}$$

On fait ici l'hypothèse que $a(MH_x) \approx a(M) \approx 1$. Or ces deux phases ne sont pas pures puisqu'il s'agit de solutions solides. Toutefois, on peut considérer que les erreurs se compensent et que le rapport $\frac{a(MH_x)}{a(M)}$ est très proche de 1.

$$\ln P_{\text{éq.}} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{I.16})$$

En traçant $\ln P_{\text{éq.}}(\text{H}_2) = f(1/T)$, on déduit les enthalpies et entropies d'hydruration. La valeur de l'enthalpie varie selon l'affinité du composé avec l'hydrogène. Lorsqu'elle est positive, le matériau ne peut pas absorber d'hydrogène, tandis que lorsqu'elle est fortement négative, l'hydrure sera très stable. Par exemple, le magnésium a une enthalpie d'hydruration de -75 kJ.mol^{-1} . Le cas idéal (absorption réversible à température ambiante) se situe entre -20 et -40 kJ.mol^{-1} .

Le gain entropique est quasi-constant car dépendant exclusivement du désordre causé par la molécule de dihydrogène dans tout matériau. La variation d'entropie est ainsi toujours proche de $110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

I.5.4 Aspect cristallographique

La structure des composés hydrurables est un facteur prépondérant. En effet l'étude structurale d'un matériau permet de déterminer quels sites cristallographiques sont susceptibles d'accueillir l'hydrogène, ou *a contrario*, permet de conclure sur une impossibilité de réaction d'hydruration. Plusieurs structures sont ainsi favorables au stockage de l'hydrogène. De même, la composition chimique (i.e. l'affinité chimique des éléments vis-à-vis de l'hydrogène) joue un rôle majeur :

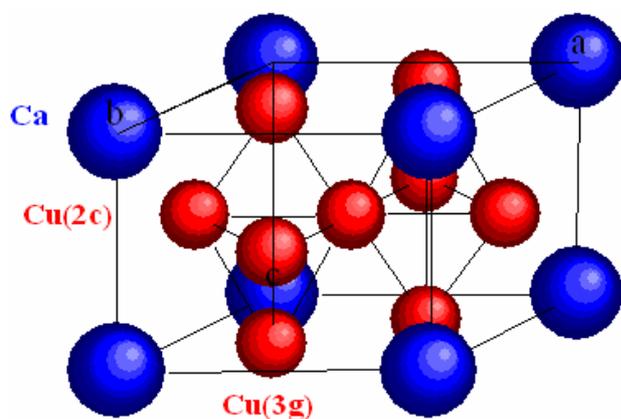
- Les terres rares et les éléments situés à gauche du tableau périodique (fortement électropositifs) forment des hydrures stables (i.e. CaH_2 , LaH_3 [72], etc ...). Par exemple, la pression d'équilibre de La/LaH_3 à $T_{\text{amb.}}$ est de 10^{-24} bar. Il en résulte des enthalpies d'hydruration fortement négatives. Ces éléments seront notés **A** par la suite.
- Les métaux de transition à partir du chrome ont des enthalpies d'hydruration positives. Ils sont donc inertes vis-à-vis de l'hydrogène. Par exemple, l'hydrure de nickel $\text{NiH}_{0,8}$ [73] possède une pression d'équilibre de 3400 bars à $T_{\text{amb.}}$. Ces éléments seront notés **B** par la suite.

- Les éléments électronégatifs (situés à droite du tableau périodique) forment des liaisons covalentes (i.e. SiH₄, molécules organiques, ...) et ne seront pas abordés lors de cette thèse.

Le fait d'allier un élément A (formant un hydrure stable) à un élément B (formant un hydrure instable) confèrera au matériau une stabilité intermédiaire vis-à-vis de l'hydrogène, le rendant de ce fait potentiellement utilisable pour le stockage réversible de l'hydrogène.

1.5.4.1 Structure-type CaCu₅ (phases de Haucke)

Les phases de Haucke correspondent aux composés AB₅ cristallisant dans le groupe d'espace *P6/mmm* (structure type CaCu₅, voir figure I.10). D'un point de vue structural, ces phases de type CaCu₅ peuvent être décrites comme la succession selon l'axe [001] d'une couche formée d'atomes A (site 1a) et B (site 2c – plan basal) et d'une couche formée uniquement d'atomes B (site 3g).



Atome	Site	Coordonnées cartésiennes		
		x	y	z
Ca (A)	1a	0	0	0
Cu1 (B)	2c	1/3	2/3	0
Cu2 (B)	3g	1/2	0	1/2

Fig. I.10 : Structure-type CaCu₅ (G.E. *P6/mmm*)

Cette structure comporte de nombreux interstices de symétrie tétraédrique [B₄] et [A₂B₂], et de symétrie octaédrique [A₂B₄]. Dans les composés pseudo-binaires AB_{5-x}B'_x, il arrive que la substitution d'atome B' aux atomes B se fasse de manière préférentielle sur les sites (2c) ou (3g). Il en résulte une structure dérivée : PrNi₂Al₃.

Il peut y avoir un domaine d'existence pour les composés AB₅, conduisant à un écart à la stœchiométrie (i.e. AB_{5+x}). Du point de vue structural, cette surstœchiométrie est expliquée par des haltères d'atomes B dirigés selon l'axe c qui occupent les positions 1a [74, 75].

Les composés AB₅ ont été largement étudiés de par leurs bonnes capacités de stockage [76], à l'instar de MmNi₅¹, déjà commercialisé. Avec 6,7 hydrogènes par unité formulaire, leur capacité est de 1,5 % H₂ massique.

1.5.4.2 Structure-type MgCu₂ (phases de Laves)

Les phases de Laves résultent d'un empilement de polyèdres dits de « Friauf ». Selon l'agencement de ceux-ci, trois structures sont définies :

- C14 – type MgZn₂ : G.E. $P6_3/mmc$ [77]
- C36 – type MgNi₂ : G.E. $P6_3/mmc$ [78]
- C15 – type MgCu₂ : G.E. $F\bar{d}3m$ [79]

Dans le cas particulier de la structure C15, il existe des structures dérivées décrites ci-dessous (figure I.11 [80]).

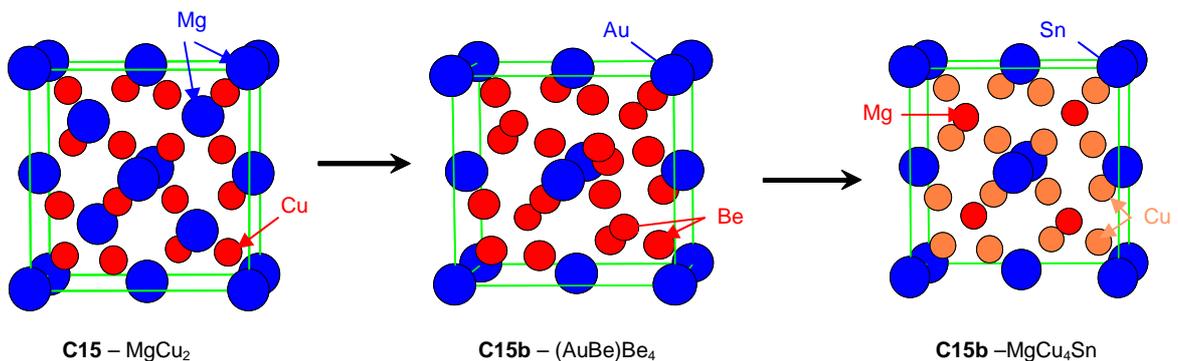


Fig. I.11 : Structure-type MgCu₂ et ses dérivés

¹ Mm = Mishmetal (mélange de terres rares naturel)

Dans la maille AB₂ de type MgCu₂ (C15), il est possible de substituer partiellement un atome A' à l'atome A. L'atome A' doit toutefois être similaire à A en terme de rayon atomique et d'électronégativité. En l'occurrence, le magnésium est proche de la plupart des terres rares, ce qui a pour conséquence la possibilité de définir des compositions de type (TR,Mg)MT₂ (structure C15b) [81, 82] avec TR = terre rare, et MT = métal de transition. En prenant Gd comme terre rare et Ni comme métal de transition, la composition GdMgNi₄ est formulée. La structure est alors formée d'un empilement compact c.f.c. de gadolinium dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par des atomes de magnésium, l'autre moitié étant occupée par des tétraèdres [Ni₄]. Les positions atomiques sont les suivantes [80] (tableau I.1).

Tableau I.1 : Données cristallographiques de GdMgNi₄ (structure-type MgCu₄Sn [80], G.E. $F\bar{4}3m$)

	Site	x	y	z	Occ
Gd	4a	0	0	0	1
Mg	4c	1/4	1/4	1/4	1
Ni	16e	0,625	0,625	0,625	1

Il est important de noter que les compositions génériques AB₂ et AA'B₄ ne s'appliquent pas à tous les éléments. En effet, les effets stériques et électroniques sont à prendre en compte. A ce titre, Guénée et al. ont pu dresser des cartes prédictives dans lesquelles figurent des domaines d'existence pour différents types de structure, en fonction des rayons atomiques et du nombre d'électrons de valence des éléments [83]. Une compacité maximale et donc d'une énergie minimale est obtenue pour un ratio r_A/r_B de 1,225 [84]. Néanmoins, cette valeur ne prend pas en compte les effets électroniques et il a été montré que les phases de Laves pouvaient se former avec des rapports r_A/r_B différents de 1,225 selon la différence d'électronégativité entre les éléments A et B [85] (figure I.12). Il est à noter que les composés GdNi₂ et GdMgNi₄ sont inclus dans la zone de stabilité.

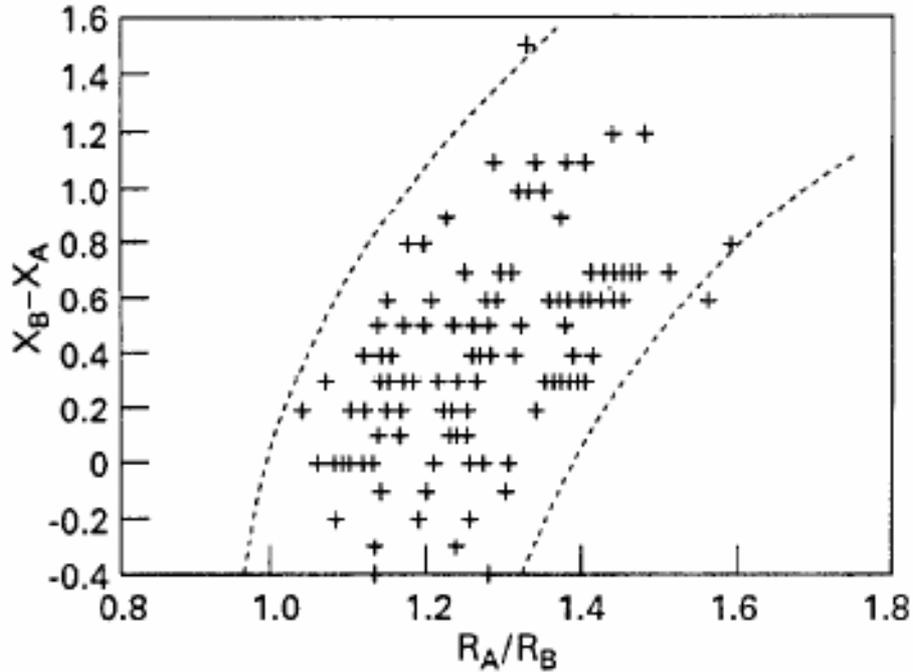


Fig. I.12 : Région de stabilité des phases de Laves cubiques AB_2 en fonction du rapport des rayons et de la différence d'électronégativité entre les atomes A et B [85]

Les phases $TRMgNi_4$ peuvent absorber entre 3 et 4 atomes d'hydrogène par unité formulaire ($\approx 1\%$ en masse). Les atomes d'hydrogène peuvent s'insérer dans des tétraèdres $[A_2B_2]$, $[AB_3]$ ou $[B_4]$, de manière à respecter les critères pseudo-empiriques de Westlake [60] et Switendick [61]. La répartition des atomes d'hydrogène au sein de ces tétraèdres sera largement discutée dans la suite de ce mémoire.

Par ailleurs la pression d'équilibre pour les phases AB_2 et AB_5 est dépendante du volume de la maille. Il est ainsi possible de moduler cette pression en ajustant le paramètre de maille, notamment par des substitutions (voir figure I.13).

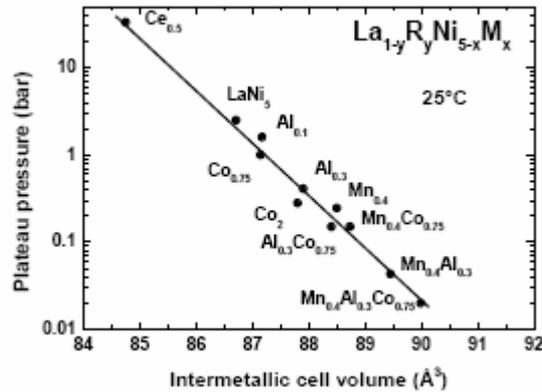


Fig. I.13 : Pression d'équilibre de la phase $La_{1-y}TR_yNi_{5-x}MT_x$ en fonction du volume de la maille [86]

I.5.4.3 Eléments de substitution

Au sein de la maille AB_2 ou AB_5 , il est possible et judicieux de substituer un métal de transition à l'élément B d'origine. Par exemple, les éléments Al, Mn et Co remplacent partiellement Ni dans un composé de type $LaNi_{5-x}MT_x$ [86]. La conséquence directe de telles substitutions est l'accroissement ou la diminution du paramètre de maille. Ainsi, avec des sites cristallographiques destinés à l'absorption d'hydrogène de tailles variées, la pression d'équilibre $P_{eq.}(H_2)$ en sera fortement modifiée (de 0,02 à 2 bars dans cet exemple).

Par ailleurs, ces métaux ont des spécificités reconnues :

- Les éléments Fe, Co et Mn peuvent limiter la corrosion rapide du matériau en milieu alcalin (cas des électrodes négatives pour les accumulateurs Ni-MH) [87] ;
- L'élément Al permet une augmentation importante du paramètre de maille (e.g. $r_{(Al)} = 1,43 \text{ \AA}$; $r_{(Ni)} = 1,246 \text{ \AA}$) et donc une baisse significative de la pression d'équilibre (figure I.13) ;
- L'élément Mm (mélange de terres rares) est utilisé pour réduire les coûts de production [88].

Ainsi, la composition $La_{0,69}Ce_{0,22}Nd_{0,08}Pr_{0,01}Ni_{3,92}Mn_{0,41}Al_{0,27}Co_{0,73}$ est celle de certaines électrodes négatives de batteries Ni-MH commercialisées.

1.5.4.4 Empilements mixtes AB_2/AB_5

Les phases de Laves et de Haucke étant favorables à l'absorption d'hydrogène, il était attendu que leur empilement dans une surstructure ait une capacité de stockage intéressante. Kadir et al. ont été les premiers à étudier de tels systèmes. On distingue :

- $TRMg_2Ni_9$, cristallisant avec la structure-type $PuNi_3$ [89, 90]
- $TR_5Mg_2Ni_{23}$ [91, 92]
- TR_2Ni_7 [93, 94]

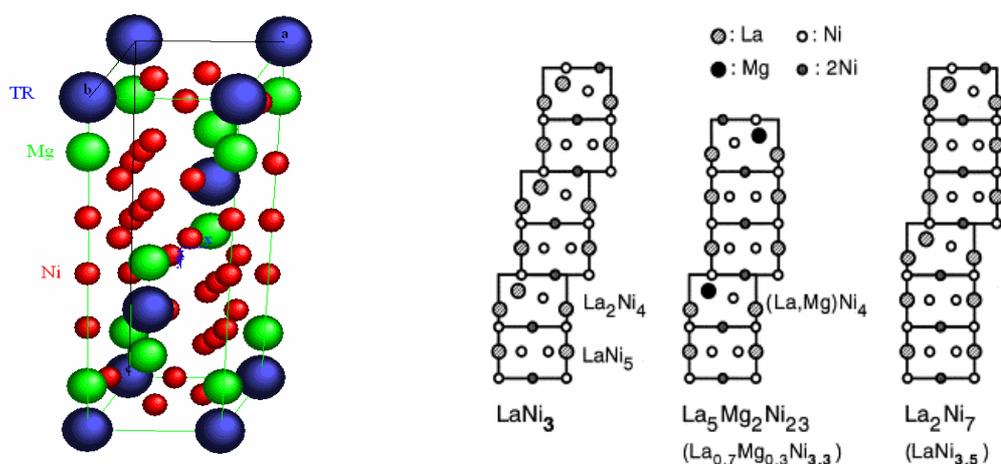


Fig. 1.14 : Représentation des structures de (i) $TRMg_2Ni_9$ à gauche et de (ii) $LaNi_3$, $La_5Mg_2Ni_{23}$, et La_2Ni_7 à droite

La représentation de $LaNi_3$ en figure 1.14 est similaire à celle de $LaMg_2Ni_9$. Dans l'empilement, le bloc La_2Ni_4 est remplacé par Mg_2Ni_4 pour former $LaMg_2Ni_9$. De tels matériaux sont étudiés pour une application en tant qu'électrode négative dans des accumulateurs Ni-MH [95], ou pour leurs propriétés magnétiques [96].

1.5.4.5 Empilements $AlB_2/CsCl$

Les structures telles que TR_2MgNi_2 et $TR_4Mg_3Co_2$ sont décrites par une succession de mailles type AlB_2 et $CsCl$ distordues. Ces composés sont potentiellement intéressants en terme de stockage d'hydrogène étant donné le nombre important de sites interstitiels susceptibles d'accueillir l'hydrogène (figure 1.15). Toutefois, les premières études montrent que l'absorption d'hydrogène est soit irréversible, soit elle conduit à la décomposition du matériau.

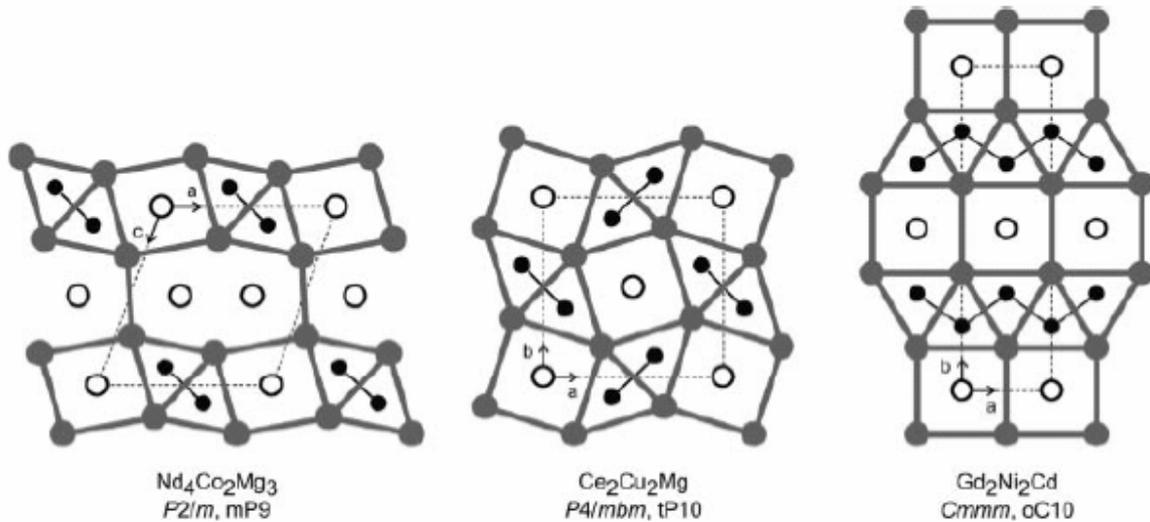


Fig. I.15 : Représentation selon le plus petit axe des structures de (i) $\text{Nd}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$ à gauche, de (ii) $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{Mg}$ au centre, et de (iii) $\text{Gd}_2\text{Ni}_2\text{Cd}$ à droite [97]

I.5.4.6 Autres structures

Les composés à base de cérium, de métal 3d ou 4d, et de semi-métaux (CeMTX avec $X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$), ainsi que leurs hydrures, ont des propriétés magnétiques remarquables et ont déjà fait l'objet d'une thèse à l'institut [98].

Les électrons 4f du cérium tendent en effet à se coupler avec ceux de la bande de conduction, donnant lieu à des propriétés structurales et magnétiques originales. D'après l'intensité de l'intégrale de couplage (J_{cf}), on peut distinguer deux phénomènes antagonistes :

- L'interaction magnétique RKKY [99] (voir paragraphe suivant) ;
- L'effet Kondo [100], tendant à annuler l'interaction RKKY.

Selon le phénomène constaté pour un intermétallique et son hydrure, sa composition peut être pointée dans un graphe $T_{\text{ordre}} = f(J_{cf})$ [101].

I.5.5 Propriétés magnétiques

I.5.5.1 Interaction RKKY

Comme mentionné auparavant, les interactions de type RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) [102] sont fréquentes dans les alliages à base de cérium. En fait, ce modèle s'applique à tous les systèmes à base de terres rares, éléments à faible extension radiale. Il sera donc utilisé lors d'études d'intermétalliques à base de gadolinium.

Le principe de ces interactions est relativement simple. Les électrons 4f ne peuvent pas se coupler directement pour former un couple TR(\uparrow)/TR(\uparrow) par exemple, en raison de leur faible extension radiale. Malgré tout, les électrons de la terre rare polarisent ceux de la bande de conduction, puis ceux-ci polarisent à leur tour les électrons d'une autre terre rare. Ce modèle magnétique est donc qualifié d'indirect (puisque le couplage J_{cf} s'effectue via la bande de conduction). L'hamiltonien d'échange \hat{H}_{RKKY} entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j des ions magnétiques i et j, distants de R_{ij} , s'exprime par :

$$\hat{H}_{RKKY} = -J_{RKKY} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{avec} \quad J_{RKKY} = -9\pi \frac{J_{cf}^2}{E_F} n^2 F(2k_F R_{ij}) \quad (\text{I.17})$$

où n est le nombre d'électrons de conduction par site magnétique, k_F le vecteur d'onde électronique au niveau de Fermi et $F(2k_F R_{ij})$ est une fonction oscillante et décroissante de la distance R_{ij} définie par :

$$F(x) = \frac{(x \cdot \cos x - \sin x)}{x^4} \quad (\text{I.18})$$

Selon la distance R_{ij} entre les atomes en position n_i et n_j , ce couplage pourra être de type ferro- ou antiferromagnétique, comme décrit en figure I.16. Les interactions magnétiques de type RKKY sont caractérisées par une énergie $E_{RKKY} = k_B \cdot T_{RKKY}$ (où T_{RKKY} est la température d'ordre magnétique et k_B la constante de Boltzmann).

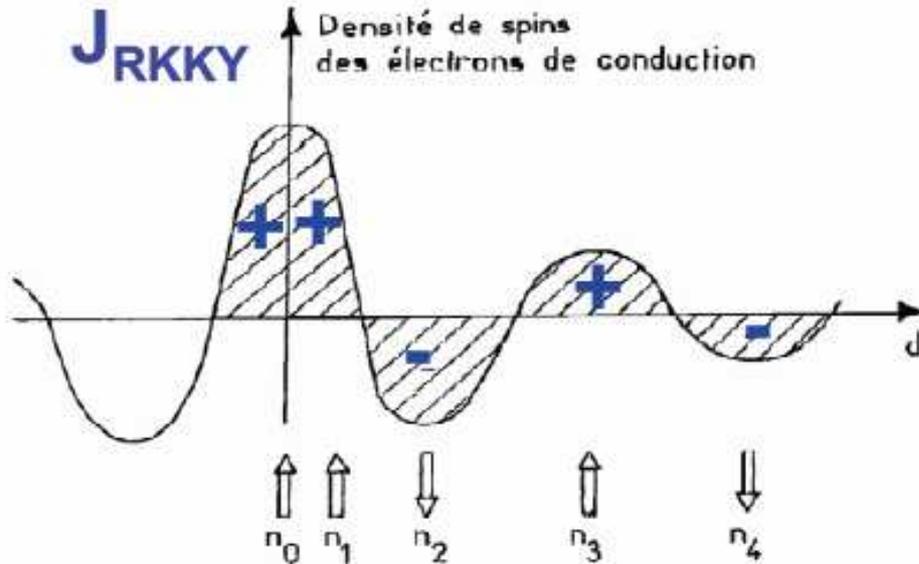


Fig. I.16 : Signe de la fonction de couplage J_{RKKY} et type de couplage en fonction de la position atomique n_i

I.5.5.2 Interprétation

Les propriétés magnétiques peuvent être discutées en traçant la susceptibilité ou l'aimantation du composé sous un champ faible, la température diminuant jusqu'à 4 K. La courbe obtenue permet alors de voir si un ordre magnétique existe (transition para- \rightarrow ferromagnétique ; para- \rightarrow antiferromagnétique) et, si tel est le cas, de mesurer la température à laquelle l'ordre apparaît.

Le profil de la réciproque de la susceptibilité est linéaire en fonction de la température (surtout si le champ appliqué est intense : 3 ~ 4 T pour plus de précision), satisfaisant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{I.19})$$

où C est la constante de Curie et θ_p la température de Curie paramagnétique. Cette dernière renseigne sur la contribution ferro ou antiferromagnétique susceptible d'exister. La modélisation de χ^{-1} permet d'estimer les valeurs de C et θ_p . Le moment effectif est alors déduit de C_m (constante de Curie par mole d'élément magnétiquement actif) par :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C_m}, \text{ en magnéton de bohr } \mu_B \quad (\text{I.20})$$

Ce moment effectif peut ensuite être comparé au moment effectif théorique de l'ion libre donnée par la formule :

$$\mu_{\text{eff}} = g \cdot \sqrt{J(J+1)}, \text{ en magnéton de bohr } \mu_B \quad (\text{I.21})$$

$$\text{avec } g \text{ (facteur de Landé)} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{I.22})$$

Les paramètres L, S, J étant respectivement les moments cinétiques totaux, de spin, globaux (couplage spin-orbite inclus). Par exemple, l'ion libre Gd^{3+} a une configuration électronique $[\text{Xe}]4f^7$. Son terme spectroscopique s'écrit ${}^2S_{7/2}$, et il a donc un moment effectif

théorique de $\mu_{\text{eff}} = g \cdot \sqrt{J(J+1)} \approx 7,94 \mu_B$.

I.5.6 Aperçu du modèle calculatoire utilisé : la DFT

I.5.6.1 Principe

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système chimique nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Les méthodes post Hartree-Fock (HF) permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille des systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces quarante dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functional Theory, a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post-HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à la popularité de cette méthode auto-itérative quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique ;
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique ;
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type post-HF (variations, perturbations, interactions de configurations, ...), rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille ;

-
- L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme ;
 - La fonction d'onde en question peut être celle d'un système cristallisé et périodique, grâce au théorème de Bloch (figure I.17).

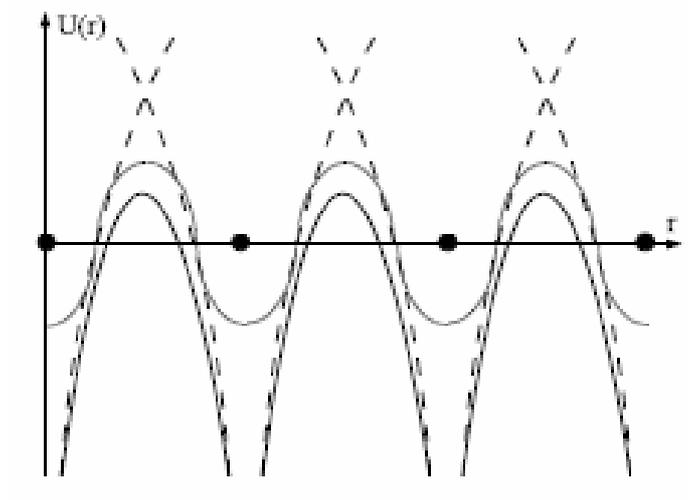


Fig. I.17 : Représentation du champ potentiel effectif le long d'une série d'atome ; la ligne sinusoïdale centrale résulte du potentiel électronique de l'électron libre ajoutée à la séparation noyau-électron (approximation Born-Oppenheimer)

Alors que les méthodes HF conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable r définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 qui se substitue dès lors à l'espace des configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (HF). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique est perturbée lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

1.5.6.2 Echange / Corrélation

La DFT appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système, car elle comprend tout ce qui reste à connaître pour sa description exacte.

Le potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (v_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction, et le potentiel d'échange-corrélation (v_{xc}) défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (I.23)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes (i.e. les équations de Kohn-Sham) :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel figurent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow v_{eff}[\rho(r)] = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad (I.24)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les fonctions Φ_i :

$$v_{eff}(r) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (I.25)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (I.26)$$

1.5.6.3 Approximation LDA

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham, et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation locale de la densité ou LDA (i.e. Local Density Approximation) doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $E_{xc}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (I.27)$$

1.5.6.4 Méthodes linéaires

Parmi les principales méthodes élaborées pour le calcul de bandes, les méthodes APW (Augmented Plane Wave, 1965) [103] et KKR (Korringa-Kohn-Rostocker, 1954) [104], étaient certes efficaces coûteuses en temps de calcul. Une solution a alors été apportée par les méthodes linéaires. L'analyse de systèmes simples ou complexes devient possible et beaucoup moins coûteuse en temps de calcul. Les méthodes ASW (Augmented Spherical Wave), LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) et LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) font parti de ces méthodes linéaires.

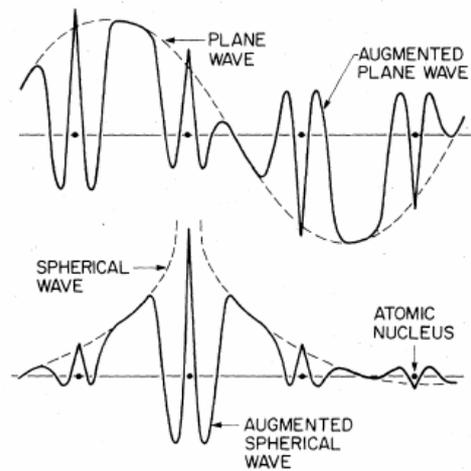


Fig. I.18 : Différence schématique entre les méthodes linéarisées ASW et LAPW

La méthode ASW a été introduite en 1979 par Williams et al. [105]. Elle montre un grand nombre de similitudes avec la méthode LMTO développée plus tôt par Andersen. [106]. Cette dernière utilise l'approximation Muffin-Tin (MT) qui n'est valable que pour des métaux et alliages cristallisant dans des structures compactes (h.c., c.f.c., c.c.) du fait du non recouvrement des sphères atomiques, et donc de régions interstitielles gênant les calculs lorsque le volume de celles-ci est trop important.

Pour une meilleure interprétation, les sites interstitiels doivent être négligés. Ceci n'est possible que si les sphères MT deviennent des sphères Wigner-Seitz [107], ou en d'autres termes, que la somme des volumes des sphères atomiques devienne exactement égale au volume de la maille élémentaire. Cette approximation est appelée ASA (Augmented Spherical Approximation). Les sphères se recouvrent et, si le système n'est pas assez compact, des sphères vides d'électrons sont ajoutées, ce qui permet :

- à la maille de rester inchangée chimiquement ;
- au système de devenir compact au maximum, sans altération de la symétrie.

1.5.6.5 Ondes planes - pseudo-potentiels

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiels au moyen d'une technique de transformée de Fourier. Cette méthode apparaît comme extrêmement précise, et raisonnablement rapide pour la modélisation des matériaux et a déjà montré son efficacité dans l'étude de divers types de

matériaux. Dans le cadre de cette thèse, l'approche utilisée est principalement fondée sur le formalisme de la GGA (Generalized Gradient Approximation [108]). La GGA est basée sur le remplacement dans l'équation I.25 de la fonction $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient : $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$. Cette méthode en sera donc bien plus précise. Une des caractéristiques des méthodes PP est que, une fois la description des interactions électroniques achevée, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille unitaire peuvent être facilement calculées, ce qui permet de déduire leurs positions d'énergies minimales (i.e. état fondamental du cristal). Cette caractéristique est utilisée de manière systématique dans cette thèse pour relaxer (ou optimiser géométriquement) les structures modèles cristallines proposées initialement.

Cette méthode est appliquée à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [109], pour optimiser les géométries des différentes phases proposées ainsi que leurs énergies à l'équilibre et, suivant les cas, quelques caractéristiques mécaniques.

1.5.6.6 Finalité de cette approche

La méthode tous électrons (i.e. ASW) offre une souplesse et une simplicité d'utilisation remarquable. Toutefois, les résultats issus de cette fonctionnelle ont pu être soumis à controverse par le passé. Par ailleurs, l'étude des systèmes à électrons fortement corrélés sera difficile du fait de la prise en compte des électrons 4f. Néanmoins, cette méthode sera utilisée pour des analyses qualitatives telles que le tracé de densités d'états (DOS) et de E_{COV} (grandeur sans dimension qualifiant la liaison chimique au sein des intermétalliques et des hydrures).

Le code VASP sera utilisé pour des analyses plus quantitatives. Associée aux Pseudo-Potentiels eux-mêmes définis comme une base de données de potentiels construite par différents auteurs (Projected Augmented Waves, potentiels tout à fait adéquats pour des systèmes à électrons fortement corrélés), cette méthode sera utilisée pour simuler quantitativement les grandeurs thermodynamiques telles que les enthalpies d'hydruration avec plus de précision. Par ailleurs, cette approche permettra de déduire quelques grandeurs physiques telles que le module de compressibilité du matériau étudié et d'étudier les localisations électroniques.

I.5.7 Propriétés électrochimiques

Le fonctionnement de l'accumulateur nickel-hydrure métallique est très proche de celui des batteries Nickel/Cadmium (i.e. Ni/Cd). Néanmoins le cadmium est un élément nocif et polluant qu'il faut remplacer. Un encadrement très strict de la mise sur le marché européen de cette technologie a été institué par la *directive 2006/66/CE* publiée au *JOUE*¹ le 6 septembre 2006. Entre autres prescriptions, cette directive prévoit l'interdiction de l'utilisation du cadmium dans les accumulateurs portables, à l'exception des accumulateurs destinés aux systèmes d'urgence et d'alarme, ainsi qu'aux équipements médicaux et à l'outillage électrique sans fil. De ce fait, le remplacement des batteries Ni/Cd par des batteries Ni-MH est devenue obligatoire.

I.5.7.1 Description

Les accumulateurs nickel métal hydrure ou Ni-MH ont été commercialisés au début des années 1990 et présentent une énergie volumique supérieure d'au moins 30 % par rapport aux accumulateurs Ni/Cd. Elles possèdent de plus une sensibilité moindre à l'effet mémoire et d'un point de vue environnementale, le remplacement du cadmium par un hydrure métallique est bénéfique.

Un accumulateur Ni-MH est constitué de nickel (sous forme d'hydroxyde) pour l'électrode positive, d'une solution d'hydroxyde de potassium (potasse - KOH) pour l'électrolyte, et d'un alliage hydrurable en guise d'électrode négative.

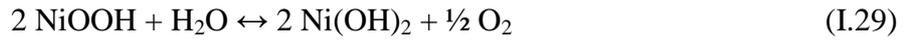
I.5.7.2 Fonctionnement

L'électrode positive est une électrode à oxyhydroxyde / hydroxyde de nickel, plus simplement appelée « électrode de nickel ». On peut écrire la demi réaction redox liée à ce couple de la façon suivante :



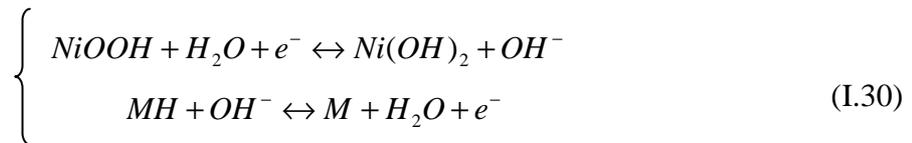
En fait, cette écriture simplifie énormément la réalité qui fait intervenir de nombreux oxydes et hydroxydes de nickel [110]. Ces intermédiaires sont tous insolubles dans la potasse, ce qui constitue une des raisons de la très bonne cyclabilité. L'autodécharge reste faible bien que l'oxyhydroxyde de nickel soit thermodynamiquement instable en milieu aqueux (équation I.29).

¹ Journal Officiel de l'Union Européenne



Cette dernière réaction sera donc négligée, quelque soit les matériaux d'électrode négative, ou les paramètres expérimentaux.

De la potasse 8 M est utilisée comme électrolyte. En effet, en deçà de 7 mol.L⁻¹, la conductivité semble chuter indépendamment des électrodes. Au-delà, la basicité du milieu peut attaquer les métaux rapidement, perturbant le bon fonctionnement de la pile. Les demi équations sont :



Les sens des réactions indiquent si l'accumulateur est en charge ou en décharge. La réaction faisant intervenir un électron, le processus est dit faradique. La notation conventionnelle pour une telle pile est : $M / \text{MH} // \text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2$

1.5.7.3 Etablissement de la loi de Nernst

Pour une réaction réalisée à P et T constantes la variation d'enthalpie libre $dG_{P,T}$ correspondant à un processus réversible est égale au travail élémentaire δW_e autre que celui des forces de pression, échangé avec le milieu extérieur. Il s'agit ici du travail électrique fourni par la pile au milieu extérieur :

$$dG_{P,T} = \delta W_e \quad (\text{avec } \delta W_e \text{ et } dG_{P,T} < 0) \quad (\text{I.31})$$

Pour un degré d'avancement $\xi = 1$, le travail électrique est celui lié au déplacement de n moles d'électrons sous une différence de potentiel égale à E_{pile} , soit :

$$W_e = \Delta G_{R_{P,T}} = -n \cdot N_A \cdot e \cdot E_{pile} \quad (\text{I.32})$$

Avec la constante de Faraday $F = N_A \cdot e$, et en reprenant la définition de $\Delta G_{P,T}$, l'équation devient :

$$E_{pile}(T) = E_{pile}^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_{Red1})^{v1} (a_{Ox2})^{v2}}{(a_{Ox1})^{v1} (a_{Red2})^{v2}} \right] \quad (\text{I.33})$$

Le couple redox NiOOH/Ni(OH)₂ a un potentiel standard de + 0,45 V par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH). Le potentiel des couples M/MH est estimé par mesure de différence de potentiel (d.d.p.) avec une électrode de référence, avant et après une charge.

Un autre moyen consiste à établir une relation entre propriétés électrochimiques d'un alliage et ses propriétés d'absorption d'hydrogène par voie solide/gaz. J.-M. Joubert a montré que les potentiels sont directement liés à la pression à laquelle s'effectuent ces mêmes réactions dans un processus solide-gaz [111]. Par exemple, si la pression d'équilibre est d'un bar, le potentiel d'équilibre est le même que celui de l'électrode à hydrogène en milieu basique, soit $E^\circ = - 0,828 \text{ V}$ pour une électrode négative de type AB₅, et il diminue de 30 mV par décade de pression. La tension aux bornes de l'accumulateur est, comme le serait celle d'une pile Ni/Cd, de l'ordre de 1,3 V. En effet, les potentiels sont à 1 bar de :

- NiOOH/Ni(OH)₂ : $E^\circ = + 0,45 \text{ V}$ (I.34)
- M/MH : $E^\circ = - 0,828 \text{ V}$ (pour l'électrode commercialisée type MmNi₅)

La d.d.p. vaut donc 1,278 V en valeur absolue. Tout comme la substitution de métaux dans des composés AB₅ ou AB₂ permet d'ajuster la pression à l'équilibre, elle permet de fixer la valeur de la tension aux bornes de la pile. Grochala et al. [112] ont établi une loi empirique basée sur le potentiel de couples par rapport non pas à la pression d'équilibre correspondante, mais à la température de décomposition de l'hydrure à 1 bar (voir figure I.19).

Sur cette figure, il est possible d'interpoler la courbe et de déduire le potentiel pour un hydrure se décomposant spontanément à 25°C ($E^\circ \approx - 0,7 \text{ V}$, soit une d.d.p. de 1,15 V). Toutefois cette méthode semble limitée aux vues des incertitudes et de la tendance aléatoire de la courbe déduite. Elle n'en sera pas moins utile pour avoir une première idée des tensions aux bornes des accumulateurs.

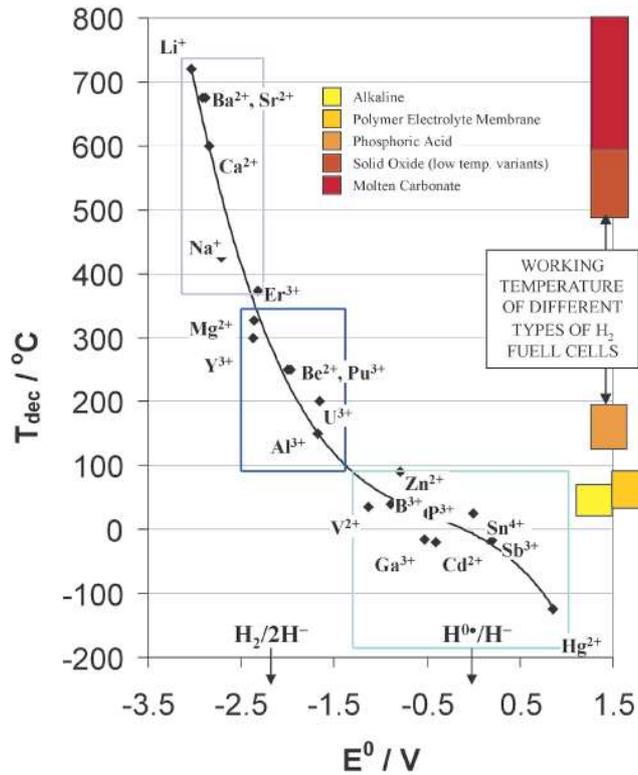


Fig. I.19 : Potentiels redox de quelques éléments, en fonction de la température de décomposition de l'hydrure correspondant ($MH \rightarrow M + \frac{1}{2} H_2$), à 1 bar [112]

I.5.7.4 Notions de capacité

D'un point de vue pratique, la charge (ou capacité) d'un accumulateur est une caractéristique importante. La loi de Faraday donne :

$$C^{\text{théor.}} = n_e \cdot F \cdot \mathcal{N}_A \quad (\text{I.35})$$

où C est la capacité électrochimique théorique, n_e le nombre de moles d'électrons échangés pendant le processus et \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro. La capacité s'exprime soit en Coulombs, soit en A.h. (1 A.h = 3600 C). En introduisant la masse active des électrodes, la loi de Faraday devient :

$$C^{\text{théor.}} = \frac{x \cdot 96500}{M \cdot 3,6} \quad (\text{mAh/g}) \quad (\text{I.36})$$

avec x le nombre d'électrons échangés (et donc le nombre d'atomes d'hydrogène stockés réversiblement par l'hydrure), et M la masse molaire de l'intermétallique. Les matériaux principalement utilisés pour cette application (style AB_5), ont des capacités de l'ordre de 300

mAh/g. Leur bonne résistance à la corrosion ainsi que leur cyclabilité sont assurées par des métaux de substitution comme mentionné au paragraphe I.5.4.3.

I.8 Applications

L'hydrogène peut être utilisé de diverses manières. Je ne souhaite pas donner une liste exhaustive des applications potentielles de l'hydrogène énergétique, mais simplement donner les principales applications existantes sur le marché ou à l'état de pilote.

I.8.1 Accumulateurs Ni-MH

Comme il a été mentionné au paragraphe précédent, les hydrures métalliques peuvent être utilisés comme électrodes négatives dans des batteries Ni-MH. Ces batteries sont communément appelées *piles rechargeables*. Bien que moins puissantes que les batteries Li-ion [113, 114], ces accumulateurs peuvent prendre des allures classiques (AA, LR6,...). La figure I.20 montre 4 piles de format AA d'une capacité de 2300 mAh.



Fig. I.20 : Accumulateurs Ni-MH de format AA

I.8.2 Piles à Combustible (PAC)

La pile à combustible (PAC, figure I.21) reste l'application la plus connue en matière de technologie hydrogène. Comme toute pile, la PAC est formée d'une anode, d'une cathode, et d'un électrolyte. Suivant la nature et composition de ces trois éléments, les piles à combustible sont classées en fonction de la température d'utilisation et de leur technologie (ou type de fonctionnement). La gamme s'étend des « micro fuel-cells » utilisables à température ambiante dans des téléphones ou ordinateurs portables, jusqu'aux piles « SOFC » fonctionnant à 700°C et donc réservées aux applications stationnaires. Un résumé des applications possibles via cette technique est exposé en figure I.22.

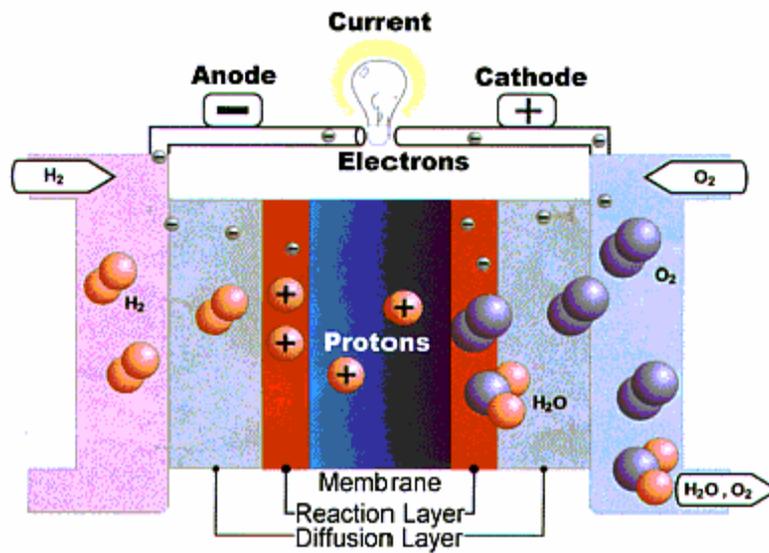


Fig. I.21 : Principe de fonctionnement de la pile à combustible

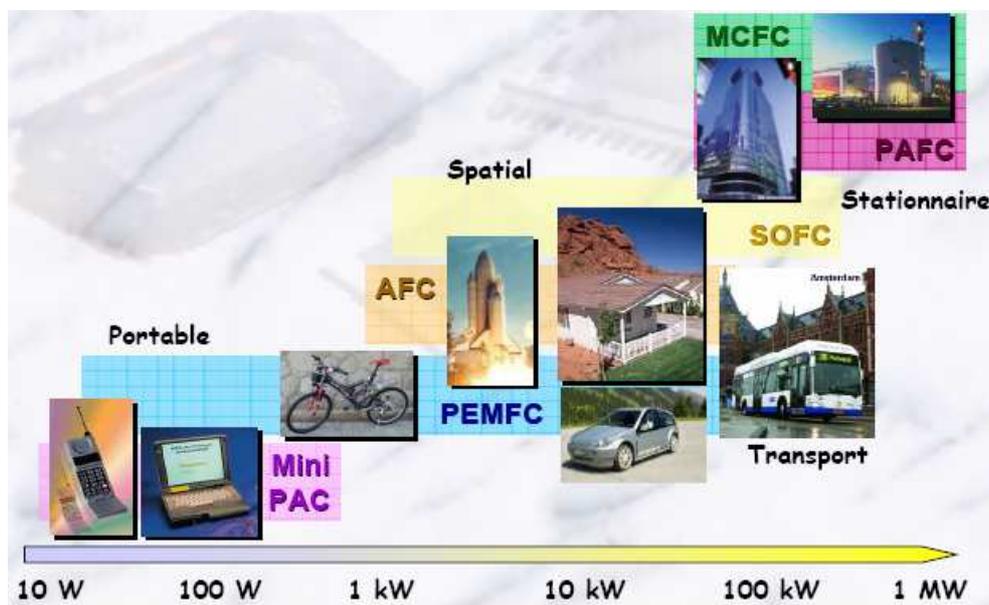


Fig. I.22 : Applications de la Pile à Combustible selon le degré d'énergie recherché

I.8.3 Moteur à combustion interne

Le moteur à combustion interne est similaire à un moteur thermique classique pour une application embarquée. La seule différence se fait au niveau du carburant. Si le combustible fossile traditionnel est remplacé par de l'hydrogène, aucune trace de CO_2 ne s'échappera du pot d'échappement (seulement de l'eau et quelques traces de NO_x). L'hydrogène possède une énergie de combustion 3 fois supérieure à celle de l'essence. Un tel moteur consommerait donc 3 fois moins de carburant. Pour parcourir 100 km, il faudrait seulement 2 kg d'hydrogène (pour environ 6 kg d'essence, soit 8 L).



Fig. I.23 : Photographie de la BMW HYdrogen 7, utilisant l'hydrogène comme carburant (stocké sous forme liquide)

Notons que le stockage de l'hydrogène dans des systèmes embarqués et plus précisément les voitures est désormais possible et fiable [115].

I.8.4 Autres applications

Les autres applications sont nombreuses et j'ai choisi de ne présenter que les deux plus originales à mon sens.

I.8.4.1 « Switchable mirrors »

Les switchable mirrors (NB \approx les miroirs changeants) sont des matériaux élaborés sous forme de couche mince, et dont la réflectivité est fonction de la pression partielle en

hydrogène. Ils peuvent ainsi changer d'aspect, du miroir réfléchissant à la vitre translucide, selon la pression d'hydrogène environnante. La figure I.24 illustre ce changement d'aspect optique. Cette transition métal / isolant a été mise en évidence par l'équipe du professeur Griessen sur les hydrures d'yttrium (YH_2/YH_3) [116, 117].

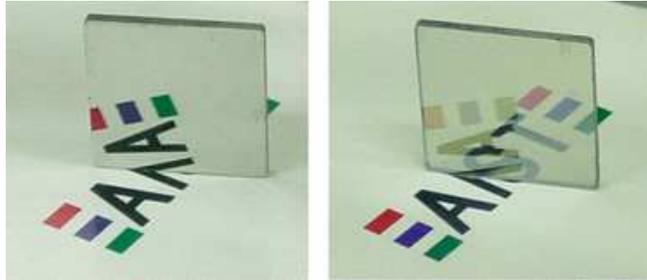


Fig. I.24 : « Switchable mirror » sous forme réfléchissante (à gauche) et translucide (à droite)

Un des principaux intérêts de ces matériaux réside dans le fait qu'ils peuvent détecter des pressions d'hydrogènes, le changement de comportement optique permettant de mettre en évidence une pression de H_2 . Ils seraient donc appropriés pour des applications en tant que capteurs.

I.8.4.2 Fibres optiques

La pression d'hydrogène permettant de changer l'opacité d'un film mince à base d'yttrium (voir paragraphe précédent), des fibres optiques se basant sur ce même procédé ont été élaborées [118]. Ainsi, il est maintenant possible de détecter des traces d'hydrogène à distance, ce qui constitue une avancée majeure en terme de sécurité (voir figure I.25)

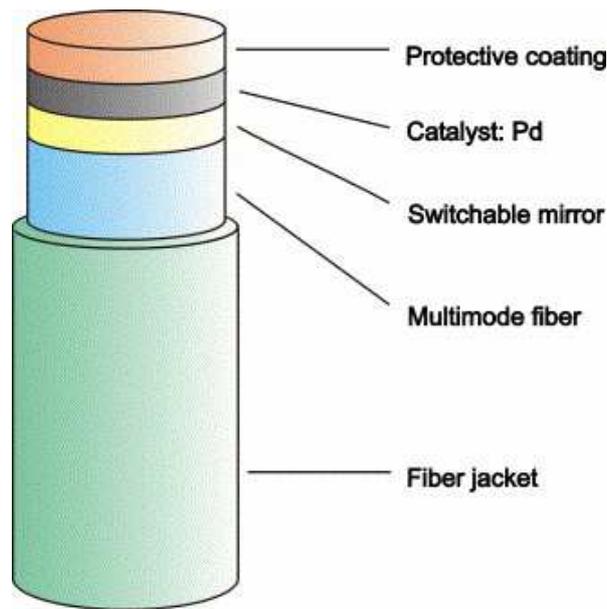


Fig. I.25 : Fibre optique destinée à la détection d'hydrogène [116]

1.9 Conclusions sur ce chapitre

Les matériaux pouvant absorber l'hydrogène peuvent être classés en trois catégories :

- les systèmes à grande surface spécifique pour l'adsorption d'hydrogène à basse température ;
- les hydrures chimiques pouvant stocker plus de 10 % en masse d'hydrogène mais dont les conditions d'utilisation ne sont pas favorables ;
- les hydrures métalliques, pouvant stocker environ 1 à 2 % en masse de H₂, avec des capacités volumiques intéressantes (≈ 140 g/L).

Nous avons porté notre intérêt sur les hydrures métalliques. Ces matériaux ne sont pas aussi performants que les hydrures chimiques, mais ils peuvent absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions de pression et de température modérées. Ils sont donc tout à fait utilisables comme réservoirs d'hydrogène dans des systèmes embarqués utilisant soit une pile à combustible, soit un moteur à combustion interne.

Une relation directe entre pression d'équilibre à 25°C, et potentiel électrochimique a été soulignée, de même qu'une relation entre température de décomposition à 1 bar et

potentiel. Les applications électrochimiques sont donc tout à fait adaptées, la tension de l'accumulateur étant modulable par la pression d'équilibre du matériau, et donc des métaux de substitution utilisés.

Enfin, la technologie hydrogène pourrait supplanter les sources d'énergie conventionnelles, ce qui serait une réponse (i) au réchauffement climatique d'une part, et (ii) à l'appauvrissement des réserves en combustibles fossiles (pétrole et gaz naturel) d'autre part.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Synthèses

II.1.1 Mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un terme générique rassemblant toutes les méthodes de synthèses chimiques par addition d'énergie mécanique. C'est donc un processus intéressant pour les synthèses difficiles à réaliser classiquement ou pour synthétiser des matériaux métastables. Par exemple, le magnésium a une tension de vapeur saturante très élevée. Il est donc difficile de faire réagir du magnésium métallique par chauffage en voie solide. Afin d'initier des réactions chimiques entre des éléments comme le magnésium, le gallium, l'antimoine,... il est souhaitable de ne pas augmenter la température, facteur pourtant primordial dans toute réaction (thermodynamique et cinétique). Or, d'après les premier et second principes de la thermodynamique, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ et $dU = \delta W + \delta Q$. L'enthalpie libre standard de la réaction gouverne le sens « réactifs \leftrightarrow produits » et est fonction de l'énergie interne par la Loi de Legendre. On y distingue deux termes :

- δW (énergie mécanique)
- δQ (énergie thermique)

On remarque alors que l'énergie calorifique non utilisable en ce qui concerne le magnésium peut-être compensée par de l'énergie mécanique. Parmi les méthodes de synthèses mécaniques, on distingue notamment l'attriteur, le broyage énergétique 3D, le broyage planétaire, ... Je ne présente ici que les deux derniers puisque ce sont ceux que j'ai utilisés durant ma thèse.

II.1.1.1 Broyage énergétique 3D

Cette méthode est tout à fait adéquate pour le broyage non réactif et l'obtention de mélanges intimes de poudres, ou pour une amorphisation. Une jarre close et remplie de billes et de poudres y est placée et remuée énergétiquement dans les trois dimensions de l'espace (figure II.1). Les paramètres de synthèse sont le nombre de billes et le temps de broyage, la fréquence du broyage étant constante sur notre appareillage (Spex 8000[®]).



Fig. II.1 : Photographie du broyeur énergétique Spex 8000[®]

Les billes soumises à de telles vibrations peuvent entrer en collision avec les poudres et initier une réaction chimique (les points d'impacts peuvent atteindre localement des températures de l'ordre de 400°C). On parlera alors de broyage réactif. Les jarres et les billes sont en acier inoxydable. Le volume de la jarre est de 50 cm³. Cinq billes de diamètre 10 mm sont placées avec 1,2 g de poudre.

II.1.1.2 Broyage planétaire

Le broyage planétaire fût la principale voie de synthèse lors de mon étude. Cette technique consiste à faire tourner des jarres remplies de billes et de poudres sur un plateau, lui-même en rotation, mais en sens inverse (figure II.2).

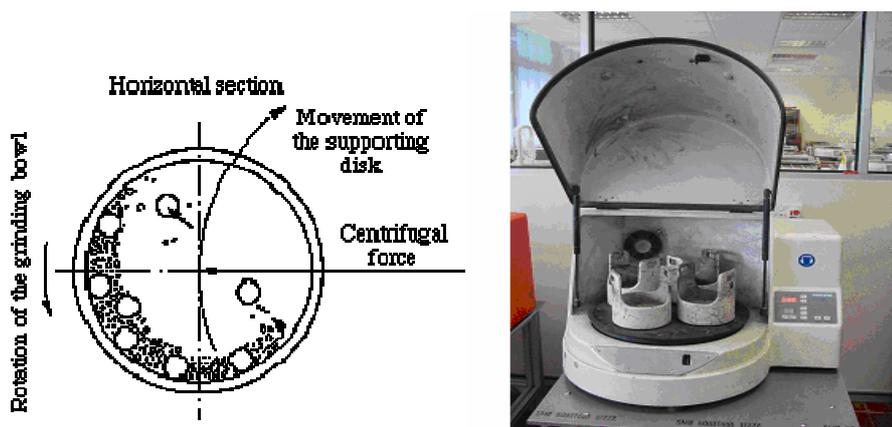


Fig. II.2 : Schéma de principe du broyage planétaire (à gauche), et photographie du broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7[®] (à droite)

Cette double rotation engendre deux phénomènes :

- *des chocs* (billes-billes, billes-paroi) ;
- *de la friction* (billes-paroi).

Les premiers créent des fractures au sein des grains et les seconds tendent à les souder. On parle alors d'un procédé fracture/soudure, idéal pour synthétiser des matériaux nano structurés. Le mouvement des billes peut être régulier ou totalement chaotique, suivant le nombre de billes, leur taille et la vitesse de rotation. De plus, des aspérités sur la surface des parois peuvent être la cause de piégeages préférentiels d'un des éléments, entraînant un écart à la stoechiométrie. Afin d'assurer une bonne reproductibilité des synthèses, les jarres sont rectifiées manuellement à chaque nouvelle synthèse. Les conditions expérimentales optimisées [119] ont été :

- Vitesse de rotation du plateau = 250 tours/min (vitesse de rotation des jarres = 1,25 x celle du plateau) ;
- Temps de broyage = 12h (ou plus si nécessaire) ;
- Ratio $m_{\text{billes}}/m_{\text{poudres}} = 20:1$.

Notons que Calka et al. [120] ont amélioré la maîtrise du mouvement des billes au sein même de la jarre à l'aide d'un champ magnétique extérieur (figure II.3). Les résultats obtenus avec cette méthode sont toutefois assez similaires à nos résultats.

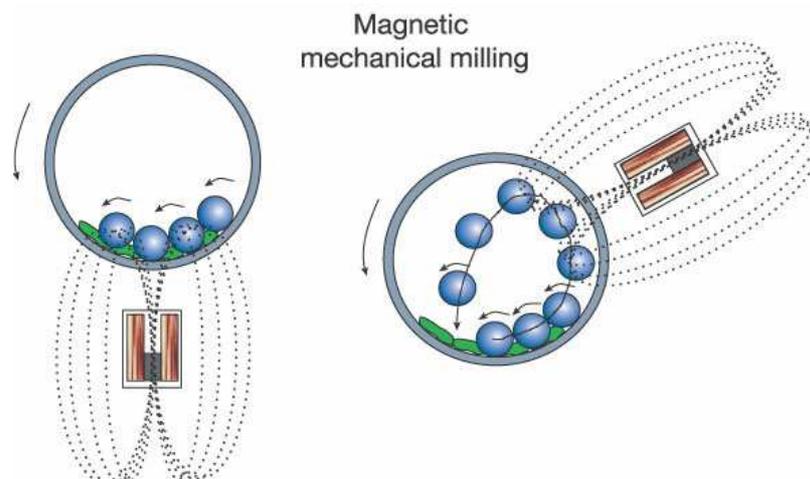


Fig. II.3 : Représentation du broyage assisté par champ magnétique [120]

II.1.1.3 Broyage réactif

Le broyage réactif rassemble l'ensemble des méthodes de broyage pour lesquelles une réaction chimique a lieu. Certains matériaux métastables ne peuvent être synthétisés que par cette voie [121]. Les grains sont en effet fracturés, puis soudés entre eux avant d'être scindés à nouveau, etc... Les interactions entre les billes et les grains sont à l'origine de la synthèse (figure II.4).

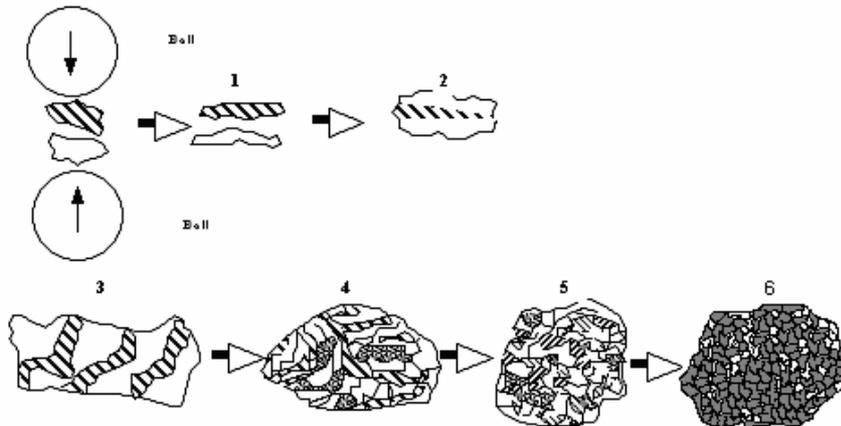


Fig. II.4 : Représentation schématique d'une réaction chimique entre un composé A (en blanc) et un composé B (hachuré) ; les 5 premières étapes montrent la création du mélange intime jusqu' à réaction complète (en 6)

Par conséquent il est possible de faire réagir plusieurs éléments sous forme pulvérulente selon l'équation de réaction :



Il est à noter que la taille des cristallites décroît fortement avec le temps de broyage [122]. Lors de très long temps de broyage, il est même fréquent d'obtenir des phases amorphes ou nano-cristallisées.

II.1.1.4 Broyage sous atmosphère réactive

Si l'apport d'énergie mécanique peut engendrer des réactions chimiques entre solides, il est aussi possible de faciliter la réaction entre une poudre et un gaz (équation II.2).



En effet, lors de broyages réactifs sous atmosphère inerte, seules les interactions entre les grains induites par les chocs et la friction sont la cause de la réactivité. En revanche, sous

atmosphère réactive (H_2 [123], NH_3 [124], ...), les grains sont en contact permanent avec le gaz, ce qui facilite la réaction chimique. De plus, chaque fracture causée par l'apport d'énergie mécanique permet de créer de nouvelles surfaces propres qui réagiront d'autant plus facilement avec le gaz.

II.1.2 Fusion

La synthèse de matériaux par fusion est une technique a priori simpliste, mais dont de nombreux paramètres peuvent modifier considérablement les produits de réactions. Chaque élément a une température de fusion différente. De plus, la température de fusion de AB ne sera ni celle de A ni celle de B. Afin de mieux comprendre les comportements lors du passage solide / liquide, des diagrammes de phases sont régulièrement étudiés. Malgré tout, seuls les éléments ayant une faible tension de vapeur saturante pourront être synthétisés par fusion. Cette technique est donc complémentaire à la mécanosynthèse.

II.1.2.1 Four à arc

Cette méthode est basée sur le principe de l'échauffement du métal par effet Joule : le mélange de métaux à fondre est placé sur un socle en cuivre qui joue le rôle d'électrode (four à arc surchargé) ; une électrode en tungstène est placée quelques millimètres au-dessus et un courant de très forte intensité, provoquant un arc électrique, est appliqué (figure II.5).

Le mélange de métaux est chauffé par le courant qui le traverse jusqu'à la fusion des divers éléments qui ainsi se mélangent de façon homogène pour former le composé souhaité. L'échantillon obtenu est tourné et refondu plusieurs fois afin d'améliorer son homogénéité. Afin d'éviter l'oxydation, ces fusions sont réalisées sous un vide partiel d'argon. Cette technique va donc être adaptée pour préparer les intermétalliques dont les éléments constitutifs présentent une très faible tension de vapeur saturante et des températures de fusion proches (non utilisable pour des stannures par exemple). Un aimant en rotation sous le socle permet de guider l'arc électrique et ainsi de fondre la totalité de l'échantillon, et d'homogénéiser le matériau. Le refroidissement est très rapide car il se fait par le socle dans lequel circule un flux d'eau. Les conséquences de ce refroidissement sont l'obtention de phases hautes températures (si elles existent) et la présence de fortes contraintes dans l'échantillon obtenu.

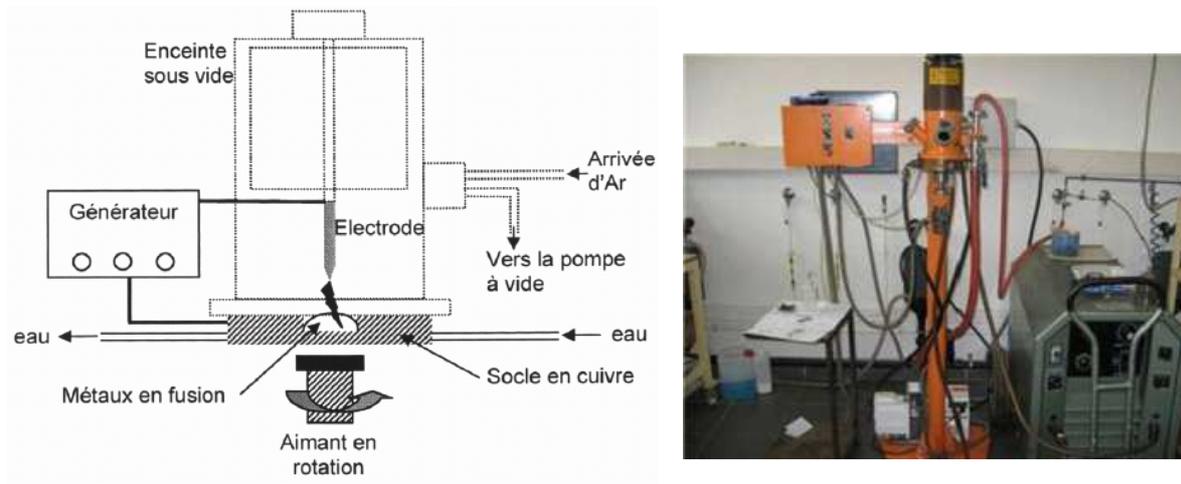


Fig. II.5 : Représentation schématique du four à arc (à gauche) et photographie de l'appareillage (à droite)

II.1.2.2 Four à induction

Dans un four à haute fréquence (figure II.6), le courant alternatif qui traverse la bobine en cuivre (ou spire) crée un champ électrique et un champ magnétique. En accord avec la loi de Lenz, un champ électrique de sens opposé au courant imposé apparaît dans le creuset en cuivre et dans l'échantillon qu'il contient. Par effet Joule, l'échantillon s'échauffe jusqu'à la fusion ; le creuset est refroidi par une circulation d'eau.

La géométrie en segments du creuset entraîne l'apparition de champs magnétiques au niveau de chaque segment qui exercent une force sur l'échantillon en fusion et permettent de faire léviter ce dernier. En fait, il s'agit seulement de semi-lévitation car l'échantillon conserve toujours un point de contact avec le fond du creuset ou l'absence de segments se traduit par une absence de champ magnétique. Une fréquence de 160 kHz et une puissance réglable ($P_{\max} = 15 \text{ kW}$) permettent d'atteindre des températures de 2500°C environ.

Contrairement au four à arc, le four à lévitation ne nécessite pas de travailler sous vide (bien que ce soit possible) et les manipulations sont faites sous balayage d'argon. L'utilisation de ce four sera donc possible pour fondre des éléments à plus forte tension de vapeur. De même, le contrôle de la puissance permet de diminuer la température lentement et donc de stabiliser des phases différentes et d'avoir des faibles niveaux de contraintes dans l'échantillon. La rotation sur lui-même de l'échantillon en lévitation permet d'obtenir un bon mélange et ainsi une grande homogénéité.

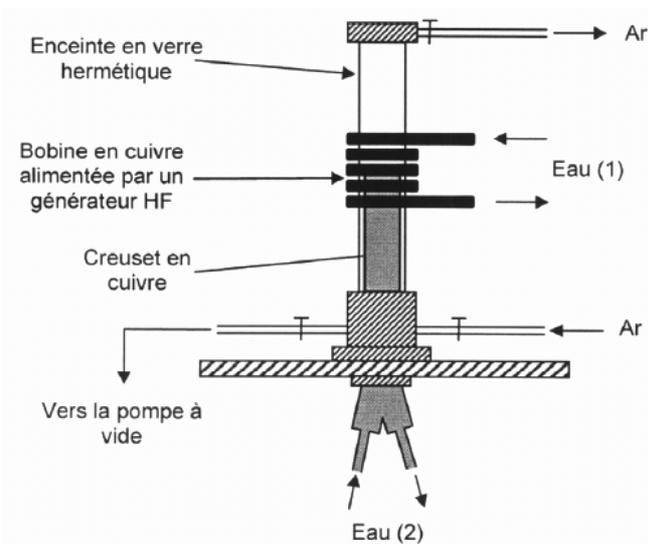


Fig. II.6 : Représentation schématique du four à lévitation (à gauche) et photographie de l'appareillage (à droite)

II.1.2.3 Fusion en tubes scellés

La voie la plus aisée pour fondre plusieurs métaux est d'introduire des éléments massifs, préalablement lavés de toute impureté, dans un tube de Ta, Nb, Mo, Pt ou Au (métaux nobles, ne réagissant pas ou peu), lequel est scellé sous atmosphère inerte. Le tube est alors introduit dans un four régulé en température jusqu'à la fusion de tous les éléments (figure II.7). J'ai dans le cadre de mon étude utilisé des tubes de Ta et de Nb (Pt et Au étant réservés pour les synthèses à plus basse température, et le Mo étant simplement plus coûteux).

Les premiers essais ont été effectués par mes soins au LRCS d'Amiens (tubes de Nb). En parallèle, les mêmes échantillons ont été synthétisés à l'Université de Münster (équipe du professeur Rainer Pöttgen). Par la suite, l'équipement a été installé à l'ICMCB et les synthèses ont été effectuées à Bordeaux.

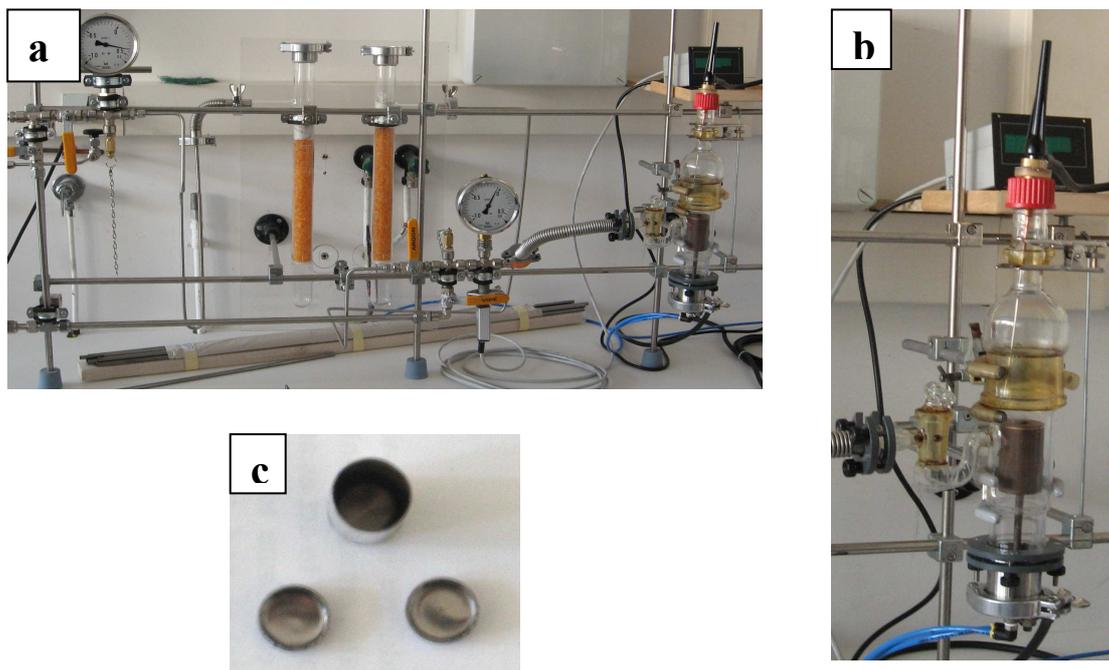


Fig. II.7 : Appareillage permettant de sceller des tubes de tantale préalablement remplis de réactifs à l'état massif, sous atmosphère inerte (a), réacteur (b), et tube de tantale avec bouchons (c)

II.1.2.4 Recuit des échantillons

Afin de diminuer les contraintes dans les échantillons, mais aussi et surtout afin d'homogénéiser leur composition et d'accroître l'ordre atomique, des recuits sont effectués sur les intermétalliques. Les températures de recuit dépendent des diagrammes de phases des différents composés. Les échantillons sont placés dans des ampoules en quartz scellées sous vide (primaire). Cette technique limite la température de recuit à 1050°C car au-delà le quartz risque de recristalliser, entraînant la rupture de l'ampoule. Les ampoules scellées sont ensuite introduites dans des fours tubulaires à résistances. A la sortie du four, les tubes sont plongés dans un bac de sable afin d'obtenir un effet de trempe et de garder la phase stabilisée lors du recuit.

II.2 Caractérisations physico-chimiques

II.2.2 Microsonde de Castaing

Cette analyse permet de cartographier la surface d'un échantillon et de déterminer la composition chimique des phases présentes. Elle est basée sur l'émission de photons X par les atomes excités par des électrons, selon le schéma de la figure II.8 : un électron incident peut arracher un électron de coeur d'un atome (électron secondaire) tandis que ce premier est ralenti et dévié de sa trajectoire (électron rétrodiffusé). La désexcitation se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure et s'accompagne de l'émission d'un photon X. Ce photon X peut soit arracher un électron de l'atome (électron Auger) soit être émis hors de l'atome et être détecté. L'énergie (et donc la longueur d'onde) de ce photon dépend de la différence d'énergies entre les couches où se produit la désexcitation, elles-mêmes étant dépendantes de la nature de l'atome. Chaque élément chimique possède ainsi ses propres longueurs d'onde d'émission X.

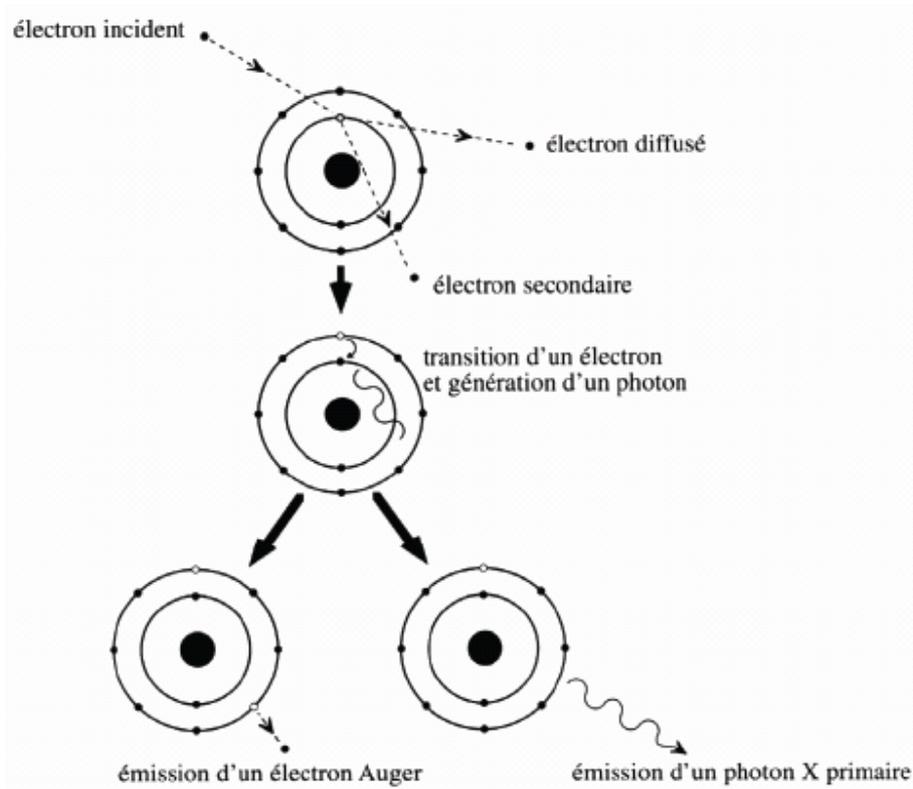


Fig. II.8 : Schéma du processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons (d'après Martin et al. [125]).

La probabilité d'émission d'un photon X diminue avec le numéro atomique de l'élément considéré, au profit de l'émission d'un électron Auger. C'est pourquoi l'analyse par microsonde électronique ne permet pas de détecter l'hydrogène dans les hydrures métalliques. En fait, il n'est pas possible d'analyser les éléments chimiques plus légers que le bore ($Z = 5$). Le volume d'analyse est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ pour une surface irradiée par le faisceau d'environ $1 \mu\text{m}^2$.

Deux types de spectrométries permettent d'analyser cette émission de rayons X :

- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (**Wavelength Dispersion Spectrometry = WDS**) : le rayonnement X est envoyé sur un échantillon qui permet de sélectionner, d'après la loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$), une longueur d'onde particulière. Ce rayonnement monochromatique est envoyé sur un détecteur qui compte le nombre de photons arrivant pendant un temps déterminé. Cette spectrométrie permet des analyses quantitatives en comparant le nombre de photons émis par un élément dans un composé à analyser et dans un échantillon de référence de concentration connue.

- la spectrométrie à dispersion d'énergie (**Energy Dispersive Spectrometry = EDS**) : le détecteur est une diode semi-conductrice qui reçoit la totalité du rayonnement X et qui permet, grâce à un analyseur multicanal, d'obtenir un spectre $I = f(E) = f(\lambda)$ très rapidement et donc une analyse qualitative des éléments présents dans le volume d'analyse. Un rapport signal sur bruit plus petit et une moindre résolution entre les raies rendent cette spectrométrie moins performante que la WDS pour l'analyse quantitative.

Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées au CECAMA, dans les locaux de l'ICMCB. Un schéma de l'appareillage (CAMECA SX100) est donné en figure **II.9**.

Pour chaque pointé correspondant à une phase observée, les pourcentages massiques sont mesurés puis normalisés de manière à avoir des pourcentages atomiques dont la somme des éléments est strictement égale à 100 %. Seules les zones sondées correspondant à des pourcentages massiques sommés compris entre 97 et 103 % seront pris en compte.

Le tableau **II.1** résume les témoins utilisés pour quelques échantillons :

Tableau II.1 : Témoins utilisés lors de l'analyse microsonde de quelques composés

Echantillons	Témoins utilisés
$GdMgNi_4$	Gd, Mg_2Ni
$Gd_{2-y}Mg_yNi_4$	$GdMgNi_4$ « pur »
$GdMgNi_{4-x}Al_x$	Gd, Mg_2Ni , Al
$GdMgNi_{3,5}MT_{0,5}$	Gd, Mg_2Ni , MT
$CeMgNi_4$	CeNi, Mg
YMg_2Ni	Y, Mg, Ni
$YMgNi_{4-x}Al_x$	Y, Mg_2Ni , Al
Gd_4MgNi	Gd, Mg, Ni
$LaMg_2Ni$	LaNi, Mg

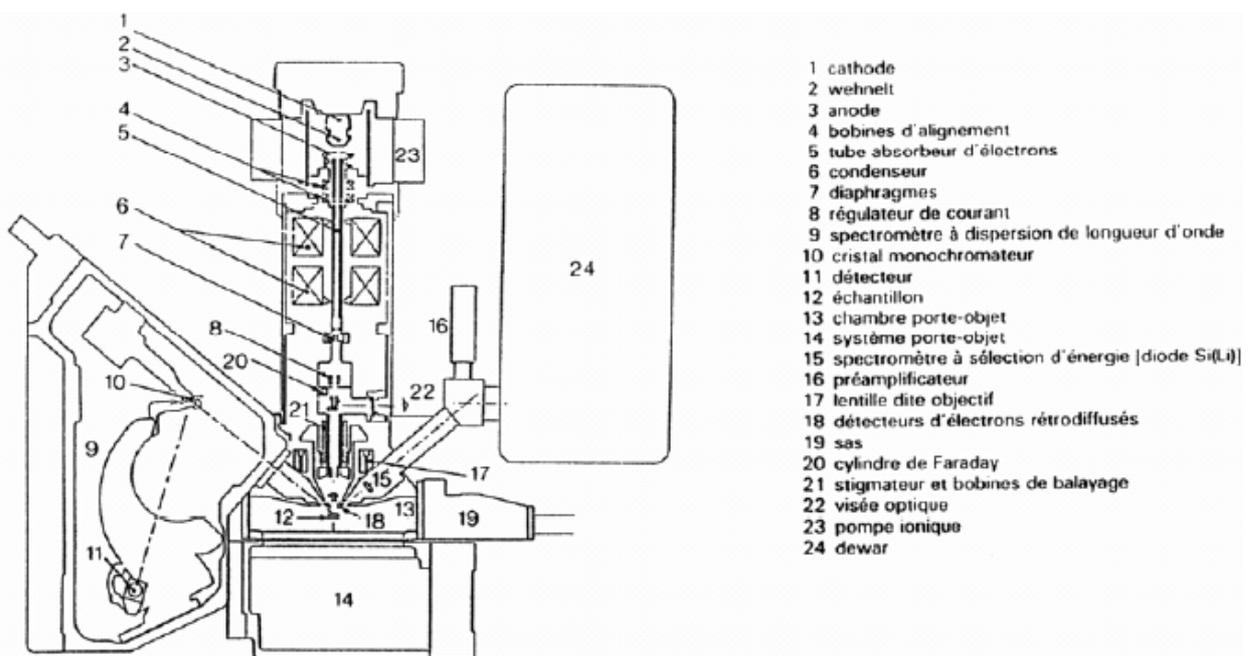


Fig. II.9 : Schéma de principe de la microsonde électronique

II.2.1 Diffraction

II.2.1.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les échantillons après synthèse sont analysés par diffraction des rayons X. La méthode la plus simple reste la diffraction des rayons X sur poudre. En cas de produit massif, une partie sera prélevée et broyée dans un mortier en agathe. Cette technique a été la plus utilisée durant cette étude. Elle permet de déterminer les phases en présence dans un échantillon, et de calculer les paramètres structuraux.

L'échantillon pulvérulent est tamisé pour une meilleure répartition en taille et donc pour éviter un phénomène gênant de micro-absorption de deux phases avec différentes tailles de grains. Il est ensuite déposé sur un porte-échantillon en aluminium.

- Principe :

Soit une base de trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de \mathbb{R}^3 . Le groupe de translation engendré par l'opération $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ est l'ensemble des translations définies par les vecteurs : $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ où u, v, w sont des entiers. En menant tous ces vecteurs \vec{t} depuis une origine commune 0 , leurs extrémités constituent un réseau tridimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés « nœuds ». A toute structure périodique peut être associé un réseau de nœuds tel que tout vecteur joignant 2 nœuds soit un vecteur de translation de la structure. Par 3 nœuds non colinéaires passe un *plan réticulaire*. L'ensemble des nœuds se répartit alors dans une famille de plans parallèles équidistant de « d » (distance inter-réticulaire). Chaque famille de plans réticulaires est repérée par les indices de Miller, notés (hkl) , et contient tous les nœuds du réseau.

D'après les ondes diffusées par les plans d'atomes A équidistants de d_{hkl} , il y aura interférence constructive pour tous les atomes de type A de la structure si :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{relation de Bragg}) \quad (\text{II.3})$$

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est

donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudres ou échantillon massif polyphasé).

La détermination de la signature de chaque composé peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue - structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance inter-réticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic est exprimée en intensité relative (i.e. en pourcentage). Cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de $d-I$ ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière automatisée à toutes les fiches de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2009) est la *Powder Diffraction File* (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, ex- comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches (dont cependant de nombreuses redondances).

La position des raies est liée à la distance inter-réticulaire, et donc aux paramètres de mailles. L'intensité de pics de diffraction résulte de plusieurs termes et elle est proportionnelle au carré du facteur de structure. Ce dernier dépend d'un facteur de diffusion, propre à chaque élément chimique.

$$I_{hkl} = K.L.P.A.m_{hkl} |F_{hkl}|^2 \quad \text{avec} \quad F_{hkl} = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{II.4})$$

où K est un facteur de proportionnalité dépendant de la longueur d'onde, L facteur de Lorentz, dépendant de la géométrie expérimentale, P facteur de polarisation, A facteur de transmission, m facteur de multiplicité dépendant de la classe de Laüé et F facteur de structure dépendant du nombre d'atomes (N), du facteur de diffusion (f , qui dépend du nombre d'électrons), du coefficient d'agitation thermique isotrope (B ou facteur de Debye-Waller) et des coordonnées réduites de l'atome (x, y, z).

- Appareillage :

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées à l'ICMCB, sur un diffractomètre Philips PW1820 PANalytical X'Pert à géométrie Bragg-Brentano (θ - θ). Afin d'éviter toute variation d'intensité des pics de diffraction liée à des phénomènes de taille ou d'orientation préférentielle, les mesures ont été réalisées sur une poudre tamisée à 100 μm ,

dispersée aléatoirement sur un porte-échantillon qui est ensuite mis en rotation autour d'un axe formé par la zone d'analyse. L'acquisition du diffractogramme a été faite sur l'intervalle $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 30 secondes par pas. La radiation Cu-K $_{\alpha}$: $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,5444 \text{ \AA}$, a été utilisée pour réaliser toutes les mesures.

Le diffractomètre Philips X'Pert munie d'une chambre haute température a pu être utilisé pour l'élaboration de diffractogrammes RX en température avec une anti-cathode de Co ($\lambda K_{\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$, $\lambda K_{\alpha 2} = 1,79285 \text{ \AA}$).

II.2.1.2 Diffraction des neutrons

La diffractométrie de neutrons est une technique d'analyse basée sur la diffraction des neutrons sur la matière. Elle est complémentaire à la diffraction des rayons X. Les neutrons étant de charge électrique neutre, ils n'interagissent pas avec les nuages électroniques des atomes du cristal, alors que c'est le cas des rayons X. Par contre, ils interagissent avec les noyaux atomiques et les moments dipolaires. Cette différence entre ces deux techniques de diffraction se traduit de plusieurs façons :

- Les neutrons sont sensibles aux différents isotopes d'un même atome, ce qui peut parfois poser des problèmes de correction d'absorption lors du traitement des données (notamment pour des composés contenant du bore) et imposer l'utilisation (souvent coûteuse) d'un seul type d'isotope lors de la croissance cristalline du matériau étudié ;
- La diffraction de neutrons permet de distinguer les atomes légers, comme *l'hydrogène*, qui sont invisibles aux rayons X à cause de leurs faibles nombres d'électrons ;
- Pour un même matériau, les différences de mesure sur les distances de liaisons interatomiques sont en général minimales si on compare les résultats de diffraction neutronique et des rayons X, sauf dans le cas des composés contenant des liaisons hydrogène ;
- Les neutrons sont aussi sensibles aux moments magnétiques dans le cristal : il est possible de déterminer la structure magnétique d'un matériau par diffraction de neutrons. En principe, cela est aussi possible dans le cas de la diffraction de rayons X, mais les interactions entre rayons X et moments magnétiques sont tellement faibles que les temps de mesure deviennent très longs et nécessitent l'utilisation d'un rayonnement synchrotron.

Remarque :

L'hydrogène ^1H possède un spin nucléaire qui interagit avec le faisceau de neutron et engendre un bruit de fond important qui cache le signal. L'étude de la localisation de l'hydrogène implique donc de travailler avec le deutérium ^2D qui ne présente pas de spin nucléaire. De plus, la section efficace du deutérium est largement plus importante que l'hydrogène ^1H .

Les expériences de diffraction neutronique ont été menées à Chalk River au Canada. Un diffractomètre haute résolution C2 DUALSPEC a été utilisé à température ambiante, avec un détecteur de BF_3 . Le monochromateur utilisé fût une couche mince de silicium (531), donnant une longueur d'onde de $1,3287 \text{ \AA}$. Afin de déterminer la structure des intermétalliques, la méthode d'affinement Rietveld a été appliquée.

II.2.1.3 Affinement Rietveld

Le formalisme de Rietveld [126] permet l'exploitation des données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes, les taux d'occupations de différents atomes et les facteurs thermiques. Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld, divers logiciels ont été développés. Parmi les plus utilisés actuellement on peut citer : FullProf [127], GSAS [128], Rietan [129]. Pour un échantillon polyphasé, on définit l'histogramme comme la somme des diagrammes de diffraction individuels de chaque phase p présente dans l'échantillon, sachant que la contribution de chaque diagramme individuel à l'histogramme est proportionnelle à la fraction massique de chaque phase dans l'échantillon.

$$M = \sum_{i=1}^N w_i \cdot [(I_0)_i - (I_c)_i]^2 \quad (\text{II.5})$$

Le programme Fullprof [127] utilise cette méthode, basée sur la technique itérative des moindres carrés et cherche à minimiser l'écart entre le diagramme calculé à partir du modèle structural et le diagramme expérimental mesuré en faisant varier les divers paramètres structuraux. L'équation à minimiser s'écrit :

$$M_p = \sum_{i=1}^N \omega_i \cdot [(y_{obs})_i - (y_{calc})_i]^2 \quad (\text{II.6})$$

où $(y_{obs})_i$ représente l'intensité observée et $(y_{calc})_i$ celle calculée au point i. Le terme ω_i représente la pondération assignée à chaque intensité. A partir du modèle structural, chaque contribution $(y_{calc})_i$ est calculée à l'aide de la formule :

$$y_{i\text{calc}} = y_{bi} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_k J_{\Phi k} \cdot L_{p\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \quad (\text{II.7})$$

où

- y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au point i ;
- S_{Φ} est le facteur d'échelle de la phase f ;
- $J_{\Phi k}$ est la multiplicité de la réflexion k ;
- $L_{p\Phi k}$ est le facteur de Lorentz-polarisation ;
- $F_{\Phi k}$ est le facteur de structure correspondant à la réflexion k ;
- $\Omega_{i\Phi k}$ est la fonction de profil chargée de répartir l'intensité intégrée de la réflexion k en fonction de 2θ .

La première sommation est effectuée sur l'ensemble des phases Φ , la seconde sur les réflexions k se superposant au point i.

Les différents paramètres qu'il est possible d'affiner, pour chaque phase présente dans l'échantillon sont : les paramètres de maille (a, b, c, α , β , γ), les positions atomiques (x, y, z – coordonnées réduites), les facteurs d'agitation thermique (B), le taux d'occupation des sites cristallographiques, les paramètres de profil des raies (U, V, W), la forme des raies (composante gaussienne et lorentzienne). Le bruit de fond peut être modélisé par un polynôme de degré 6 ou décrit par une interpolation entre les points choisis dans le diagramme expérimental. Le décalage du zéro peut être affiné le cas échéant, ainsi que les paramètres correctifs d'erreurs systématiques dus à l'appareillage et à la géométrie (déplacement et transparence).

Un test de convergence est appliqué pour déterminer la fin de l'affinement qui procède par itérations successives.

La qualité d'un affinement est appréciée en comparant le diagramme calculé et observé et en faisant leur différence. Plusieurs facteurs dits de qualités ou de confiance sont calculés pour rendre compte de la qualité d'un affinement et donc de la précision et fiabilité

des résultats affinés. Ces facteurs sont désignés par les valeurs R_{Bragg} , R_p , R_{wp} , R_{exp} , Chi^2 (en %), et seront donnés pour chaque affinement structural :

$$R_{\text{Bragg}} = 100. \frac{\sum_k |I_{k\text{obs}} - I_{k\text{calc}}|}{\sum_k |I_{k\text{obs}}|} \quad (\text{où } I_k \text{ est l'intensité de la réflexion } k) \quad (\text{II.8})$$

Les facteurs de profil R_p et R_{wp} caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme des raies, du bruit de fond, et des intensités des pics de diffractions.

$$R_p = 100. \frac{\sum_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}|}{\sum_i |y_{i\text{obs}}|} \quad (\text{II.9})$$

$$R_{\text{wp}} = 100. \left(\frac{\sum_i \omega_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_i \omega_i (y_{i\text{obs}})^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Le facteur minimum espéré :

$$R_{\text{exp}} = 100. \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_i \omega_i (y_{i\text{obs}})^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. A partir de ces deux derniers facteurs (R_{wp} et R_{exp}), il est possible de calculer un terme statistique, dénommé Chi^2 , qui doit tendre vers l'unité :

$$\text{Chi}^2 = (R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}})^2 \quad (\text{II.12})$$

II.2.3 Microscopie électronique

Le principe de la microscopie électronique diffère peu de la microsonde de Castaing mentionnée auparavant. L'échantillon est bombardé d'électrons, et selon leur énergie, les interactions onde/matière peuvent être élastiques ou inélastiques, et le faisceau incident peut interagir avec les électrons des atomes en surface ou plus profondément.

II.2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

En ce qui concerne la Microscopie Electronique à Balayage, le faisceau incident entraîne une réorganisation des atomes d'un point de vue configuration électronique, et un électron secondaire est éjecté. Le même processus est réalisé pour tout l'échantillon, balayé par des électrons.

Par conséquent un capteur situé sur le côté de la colonne récupère ces électrons et transforme l'intensité recueillie en nuance noir/blanc, ce qui permet la visualisation d'objets submicroniques avec des nuances de gris reflétant le relief de l'échantillon.

Le microscope utilisé lors de cette étude a été un MEB JEOL 6700F, canon à émission de champ (MEB "haute résolution"), au CREMEM de l'Université de Bordeaux.

II.2.3.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Deux microscopes à transmission ont été utilisés en « double « tilt » :

- MET JEOL 2000FX, filament LaB₆, 200 kV
- MET JEOL 2200FS, canon à émission de champ (pointe FEG), 200 kV

Pour cette technique, l'échantillon doit être suffisamment fin pour pouvoir laisser traverser le faisceau incident. L'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons qui sont transmis si la zone sondée est assez fine (quelques plans réticulaires). Un canon à émission de champ est utilisé comme source d'électrons primaires. Ceux-ci sont alors accélérés à l'aide d'une d.d.p. de 200 kV afin d'obtenir un rayonnement susceptible de diffracter (onde de Broglie). Avec de si grandes énergies mises en jeu, la longueur d'onde incidente ne peut être estimée qu'à partir du modèle relativiste :

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 \cdot eV \left(1 + \frac{eV \cdot c^2}{2m_0}\right)\right]^{1/2}} \quad (\text{II.13})$$

Ainsi, pour une tension d'accélération de 200 kV, la longueur d'onde du faisceau primaire est de 2,5 pm. Ceci correspond dans le réseau réciproque à un rayon de la sphère d'Ewald de 40 Å⁻¹. Deux informations peuvent être tirées d'une telle manipulation : (i) le

faisceau recueilli peut en effet être transformé en nuance noir/blanc, synonyme d'imagerie, ou (ii) les électrons transmis diffractent et offrent la possibilité de déduire des informations cristallographiques (voir figure II.10).

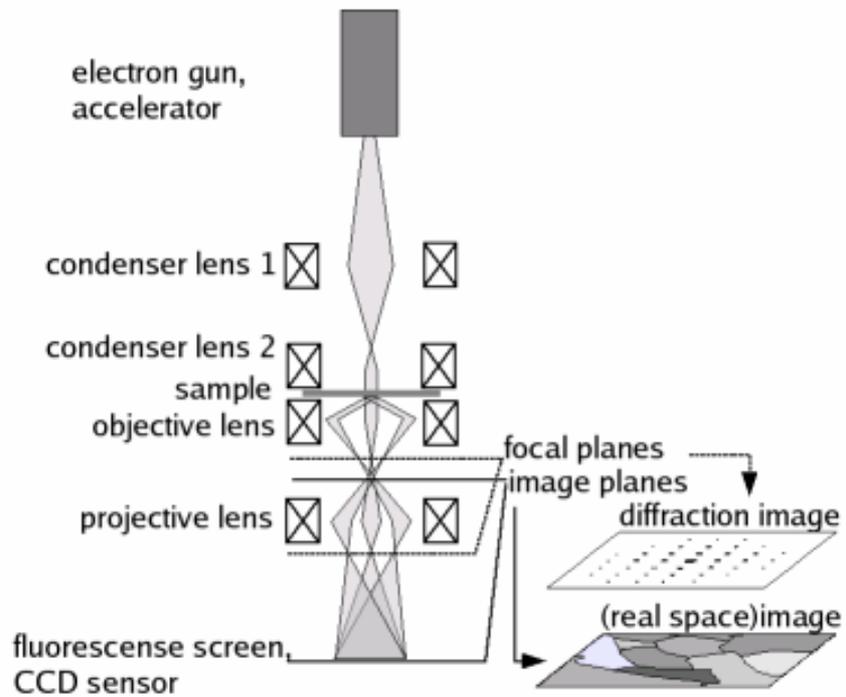


Fig. II.10 : Schéma de principe d'un MET

II.2.4 Mesures magnétiques

II.2.4.1 SQUID

Le principe d'un magnétomètre est la mesure d'une variation de flux d'induction à travers un circuit entourant l'échantillon ; la méthode est dite dynamique.

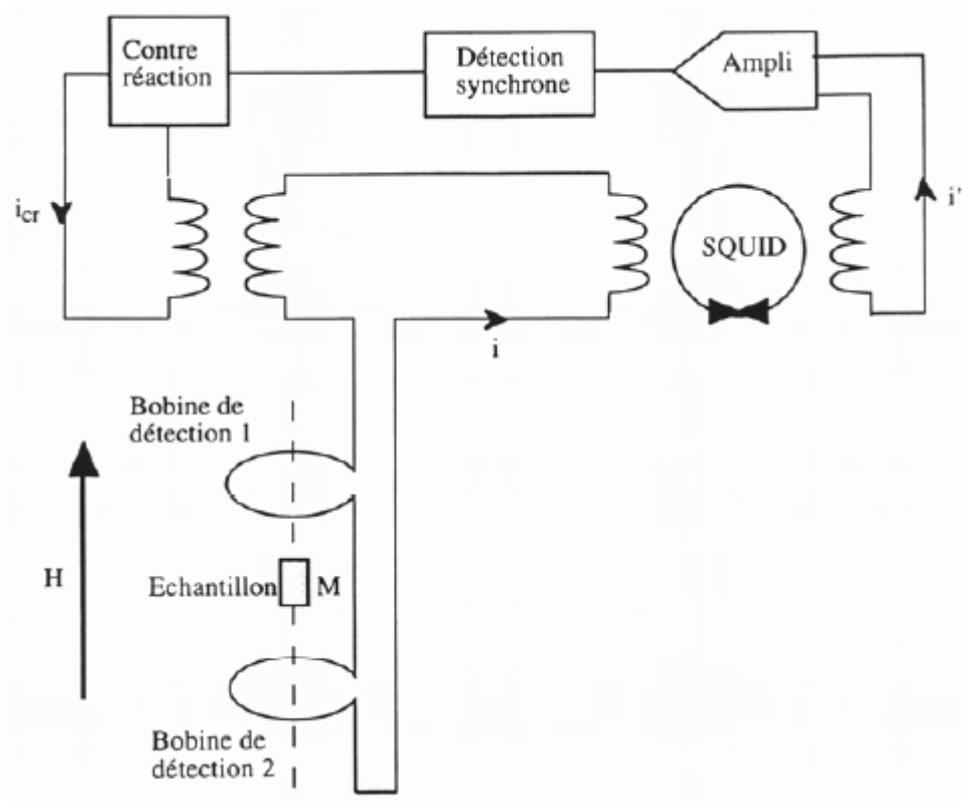


Fig. II.11 : Schéma de fonctionnement du magnétomètre à SQUID [98]

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device)¹ est le détecteur de champ le plus sensible disponible actuellement : il détecte des variations de champs jusqu'à 10^{-10} Oe. Le SQUID est un anneau détecteur supraconducteur avec une ou deux zones normales isolantes de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (effet Josephson [130]) sous l'effet d'un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles) qui devraient être des barrières d'énergie infranchissables. L'effet Josephson correspond à l'apparition d'un courant électrique résultant du passage, par effet tunnel, de paires d'électrons entre les deux métaux supraconducteurs à travers cette barrière énergétique.

Deux bobines de détection supraconductrices entourent l'échantillon à mesurer et forment une boucle de courant. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il crée une variation du flux magnétique, induisant un courant i (quantifié) proportionnel à l'aimantation M de l'échantillon. La boucle SQUID fait office de transformateur et permet d'induire un courant i' dans le circuit de mesure. Ainsi, le courant i

¹ en français, détecteur supraconducteur à interférence quantique

n'est pas perturbé par la mesure. Le SQUID détecte des variations très faibles de courant et par conséquent de très faibles aimantations. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle. Les mesures ont été réalisées sur un appareil MPMS-5S disponible à l'institut, permettant des mesures d'aimantation en champ direct (0 à 5 T) ou alternatif (10^{-2} à 10^{-1} T, 100 à 1000 Hz), de 2 K à 330 K.

II.2.5 Mesure électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont consisté à mesurer la capacité électrochimique des électrodes négatives (intermétalliques) lors de cycles charge/décharge. Dans un premier temps les électrodes positives sont préparées en mélangeant de l'hydroxyde de nickel et du carbone pulvérulent dans des proportions 66:33 en masse. A ce mélange intime est alors ajouté 1 % massique de PTFE¹ nécessaire à la mise en forme de la poudre sur la mousse de nickel. En effet le polymère crée un gel facilement étalé sur une grille de nickel. Cette dernière est alors pressée à 100 MPa.

La même manipulation est répétée pour les électrodes négatives. Un mélange intermétallique, carbone et PTFE (49:49:2) est répartie sur une grille de nickel avant passage à 100 MPa. Cette grille est beaucoup plus petite que celle de l'électrode positive et la masse d'intermétallique plus faible que celle de Ni(OH)₂, ceci de manière à avoir une électrode positive au moins cinq fois sur-capacitive pour ne pas gêner les mesures. Enfin, une fois les électrodes prêtes, ces dernières sont installées dans des cellules remplies de KOH à 8M, et séparées par un film plastique pour éviter tout court circuit.

La capacité théorique est entrée dans un programme de même que la masse active de l'intermétallique, puis le cyclage est lancé avec un régime de C/10. Les charges et décharges sont limitées respectivement en temps (6h) et en potentiel (0,9V).

¹ PTFE = PolyTetraFluoroEthylène (Téflon ©)



Fig. II.12 : Cellule ouverte de test en cyclage électrochimique

II.2.6 Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène

Afin de s'affranchir des espèces adsorbées à la surface des composés (couches possibles de passivation), toute manipulation d'hydruration est précédée d'une activation de l'échantillon sous vide dynamique de quelques heures à une température de 200°C.

II.2.6.1 Cycleur automatique

Un banc d'hydruration de grande sensibilité (PCT-03, HERA[®], figure II.13) permet de mesurer les propriétés de sorption (cinétiques et thermodynamiques). Il est basé sur la méthode de Sievert [131] (ou méthode volumétrique), c'est-à-dire qu'il mesure la différence de pression ΔP au cours du temps, entre un volume étalon et le même volume V (équivalent gaz réel = $V_{\text{gaz parfait}} - b$ où b est le second coefficient du viriel) contenant l'échantillon initialement à la même pression. Le nombre de moles n d'atomes d'hydrogène absorbé est alors calculé par la formule :

$$n = 2 \cdot \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} \quad (\text{II.14})$$

où R est la constante du gaz parfait et T la température à l'intérieur de l'enceinte. Cet appareillage permet aussi de tracer les courbes P-C-T d'un échantillon.

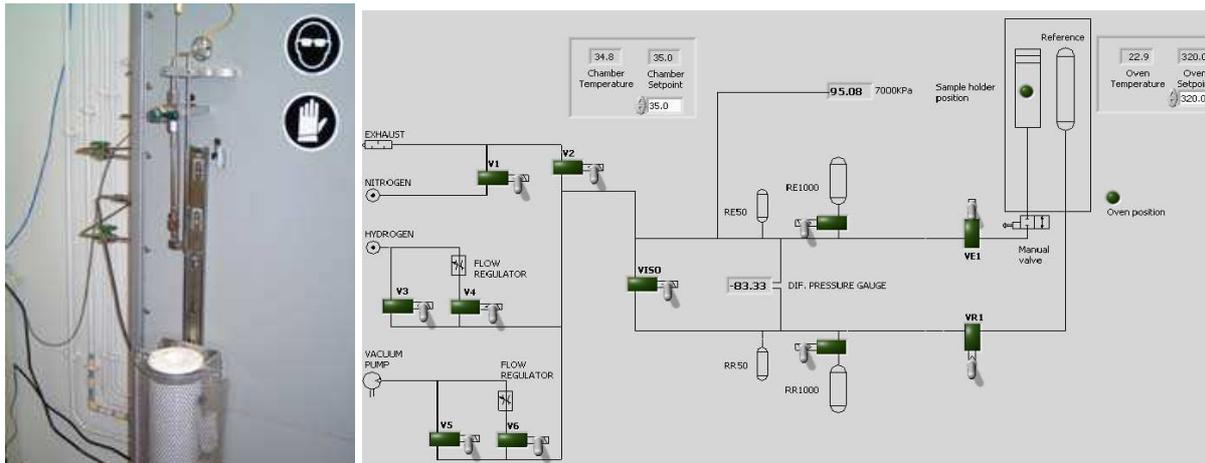


Fig. II.13 : Appareillage automatisé utilisé pour l'hydruration des composés intermétalliques (à gauche), et interface graphique informatique permettant le contrôle des diverses vannes, la pression dans l'enceinte, ainsi que la température du four (à droite).

II.2.6.2 Banc d'hydruration

Pour de plus grandes quantités de matière à hydrurer, un système plus classique est utilisé (figure II.14).

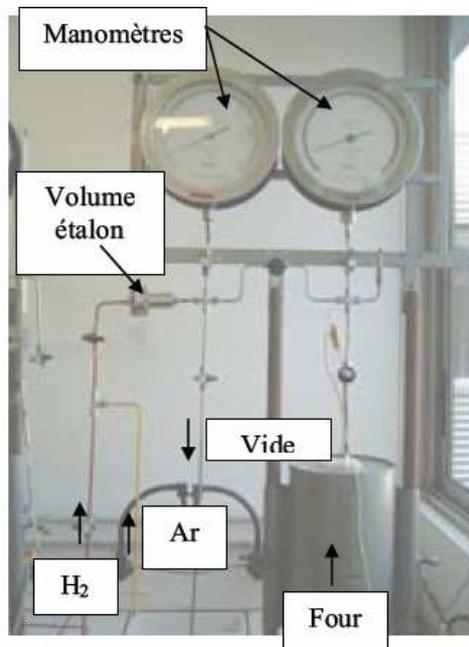


Fig. II.14 : Appareillage utilisé pour l'hydruration de plus grandes quantités de matière

Un autre appareillage a été conçu et utilisé durant cette étude (figure II.15). Celui-ci a permis des mesures cinétiques d'une grande précision mais non automatisées.



Fig. II.15 : Appareillage utilisé pour l'hydruration de petites quantités de matière

CHAPITRE III :
ETUDE DE PSEUDO PHASES DE
LAVES A BASE DE GADOLINIUM ET DE
MAGNESIUM : $Gd_{2-y}Mg_yNi_{4-x}MT_x$ ET
 $GdMgNi_{4-x}Al_x$

III.1 Introduction

Les phases de Laves AB_2 sont connues pour leur capacité à stocker l'hydrogène dans des conditions de pression et de température modérées [132], et avec une bonne cinétique d'absorption. Néanmoins, la capacité massique reste faible (1 à 2 %). Par ailleurs, nous avons vu précédemment que le magnésium absorbe deux atomes d'hydrogène, ce qui permet d'obtenir une capacité massique de 7,6 %. La formation de MgH_2 est très favorable ($\Delta H_{hydr} = -75 \text{ kJ/mol } H_2$), ce qui induit une température de désorption élevée (i.e. $P_{\text{éq.}} = 1 \text{ bar}$ à 283°C), et les cinétiques d'absorption sont très lentes [44].

Afin de sommer les avantages et de supprimer les inconvénients du magnésium et des phases de Laves, l'association $GdNi_2 - Mg$ peut paraître séduisante. Le magnésium étant fortement électropositif et ayant un rayon métallique proche de celui du gadolinium, il est possible de substituer partiellement du magnésium au gadolinium pour obtenir le composé $(Gd,Mg)Ni_2$ (i.e. $GdMgNi_4$).

Ce chapitre présente l'étude du composé $GdMgNi_4$ et de ses dérivés (i.e. solutions solides $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$, $GdMgNi_{4-x}MT_x, \dots$). La substitution de métaux de transition et d'aluminium au nickel, ainsi que la substitution de magnésium au gadolinium, sera de même discutée d'un point de vue cristallographique, et en terme de propriétés d'absorption d'hydrogène.

La structure de ces phases dérive de celle de $MgCu_2$ par remplacement dans le motif AB_2 des atomes A en site tétraédrique par des atomes de magnésium. La structure-type obtenue est : $MgCu_4Sn$ [80] (voir figure III.1 et paragraphe I.5, figure I.11).

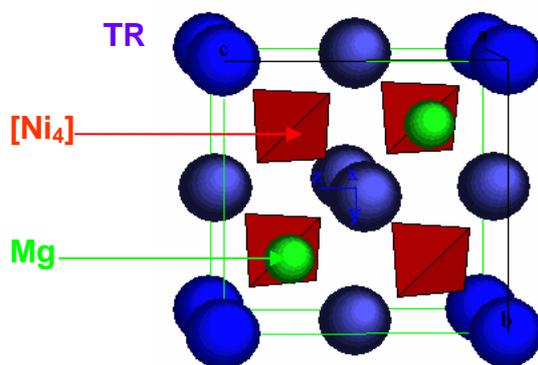


Fig. III.1: Représentation de la maille de $TRMgNi_4$ (structure-type $MgCu_4Sn$)

III.2 Etude de $GdMgNi_4$

III.2.1 $GdMgNi_4$ obtenu par mécanosynthèse

III.2.1.1 Etude par diffraction des rayons X

Le composé $GdMgNi_4$ a été obtenu par mécanosynthèse. Les réactifs ont été soit les éléments purs Gd, Mg et Ni sous forme de poudres en quantités stoechiométriques, soit un précurseur obtenu par fusion ($GdNi$) ajouté aux autres réactifs (i.e. $GdNi + 3 Ni + Mg$). En pratique, l'étape intermédiaire de synthèse de $GdNi$ a été nécessaire lorsque les poudres commerciales n'étaient plus disponibles (notamment la poudre de gadolinium). Les résultats sont similaires quelque soit les réactifs utilisés. La figure III.2 présente les diffractogrammes obtenus pour un mélange pulvérulent $Gd + 4 Ni + Mg$ après différents temps de broyage.

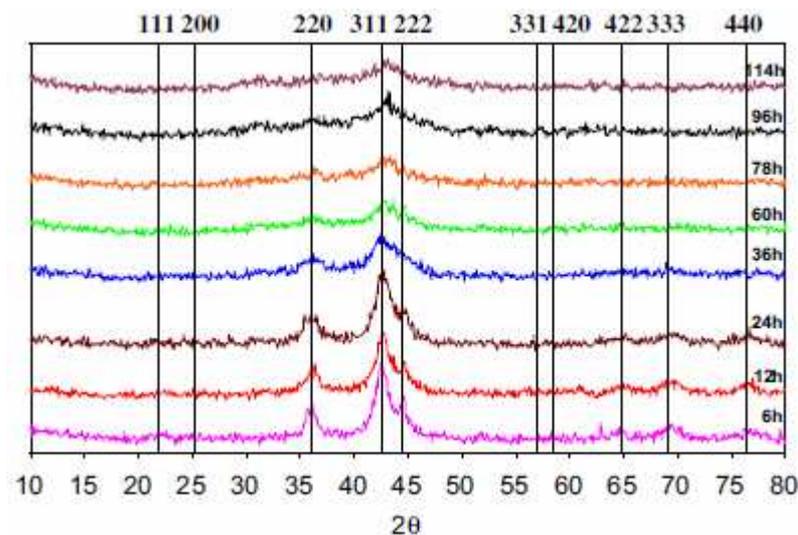


Fig. III.2 : Diffractogrammes RX d'un mélange pulvérulent « $Gd + Mg + 4 Ni$ » en fonction du temps de broyage ; les lignes verticales associées aux indices de Miller correspondent à la structure-type $MgCu_4Sn$ (i.e. C15b)

Les pics de diffraction sont très larges, ce qui est synonyme de faible taille de cristallites. En effet d'après la loi de Scherrer (i.e. $\langle L \rangle_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$ avec $\langle L \rangle_{hkl}$ taille moyenne des cristallites, λ longueur d'onde de l'anti-cathode, β largeur intégrale d'un pic et θ angle de diffraction de ce même pic), la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction. Plus le temps de broyage est long, plus la quantité de défauts

créés augmente et plus le désordre structural est important. Lors de très long temps de broyage, le système tend vers un état très fortement désordonné, proche de l'amorphe.

D'après la figure III.2, il apparaît que dès 6 heures de broyage, les pics de diffraction correspondant à la structure MgCu_4Sn sont visibles. La formation de GdMgNi_4 est confirmée, avec un paramètre de maille aux alentours de 7,03 Å. Après 12 et 24 heures de broyage, ces pics restent parfaitement détectables mais au-delà, le composé devient plus amorphe. Dans la suite de notre travail, le temps de broyage sera fixé à 12 heures pour toutes les synthèses, de manière à éviter toute trace de métaux qui n'auraient pas réagi.

III.2.1.2 Température de cristallisation

Aux vues des diffractogrammes précédents (figure III.2), il apparaît qu'une étape de cristallisation est nécessaire. En portant un échantillon broyé à une température donnée, les nano-cristallites pourront se réorganiser (phénomène de frittage) et on retrouvera la périodicité du réseau. Cette étape est cruciale pour réaliser une étude cristallographique, mais délicate à réaliser (risque d'oxydation et de décomposition thermique). Nous avons pu observé lors d'une étude préliminaire (c.f. figure III.3) que le composé initial se dégradait progressivement en $\text{GdNi}_5 + \text{Mg}$ (magnésium que l'on retrouve déposé sur les parties froides du réacteur ou du tube de quartz) au-delà de 650°C.

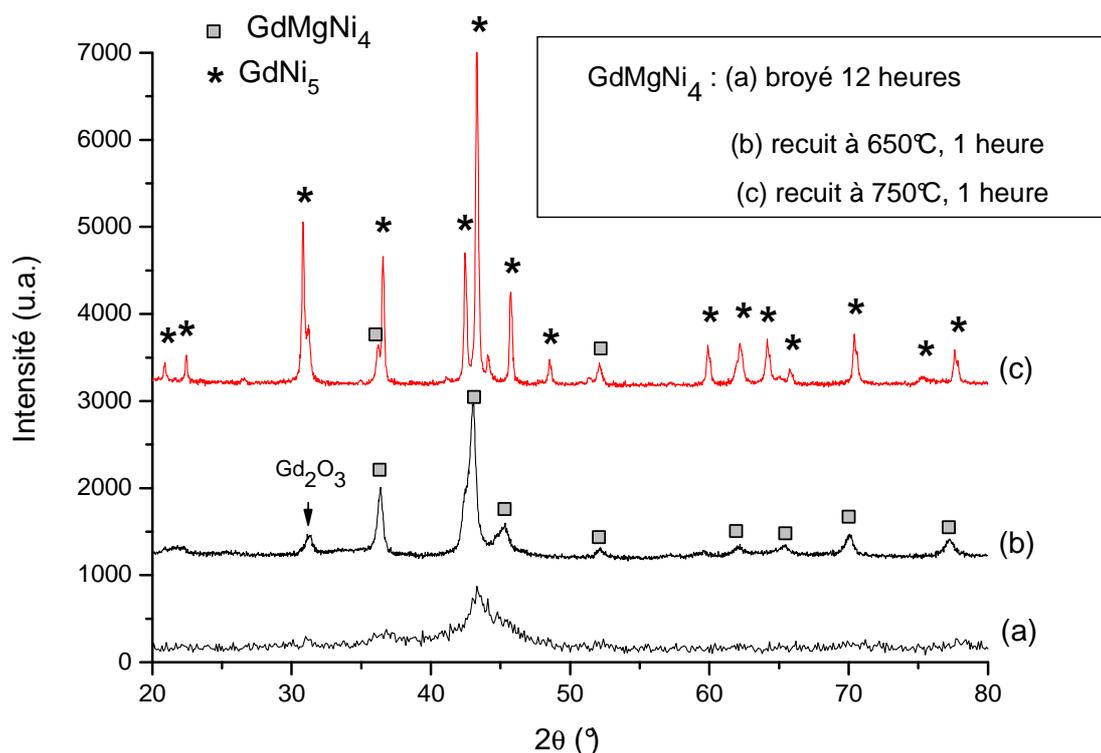


Fig. III.3 : Diffractogramme RX de $GdMgNi_4$ obtenu par (a) broyage 12h, (b) broyage 12h puis recuit 1h à $650^\circ C$ et (c) broyage 12h puis recuit 1h à $750^\circ C$; le pic relatif à l'oxyde Gd_2O_3 formé pendant le broyage ($2\theta = 31^\circ$) est visible sur les trois diffractogrammes

En effet, une large bande faible en intensité à 22° , et un épaulement à 43° sont indexables dans le groupe d'espace $P6/mmc$ (i.e. structure-type $CaCu_5$). Une phase parasite de $GdNi_5$ s'est donc formée au cours du traitement thermique. En augmentant la température de recuit à $750^\circ C$, cette phase parasite devient la phase majoritaire (figures III.3(c)). Ce résultat est confirmé par l'analyse du diffractogramme du produit recuit à $800^\circ C$ (figure III.4) qui montre que la phase initiale $GdMgNi_4$ a presque totalement disparu.

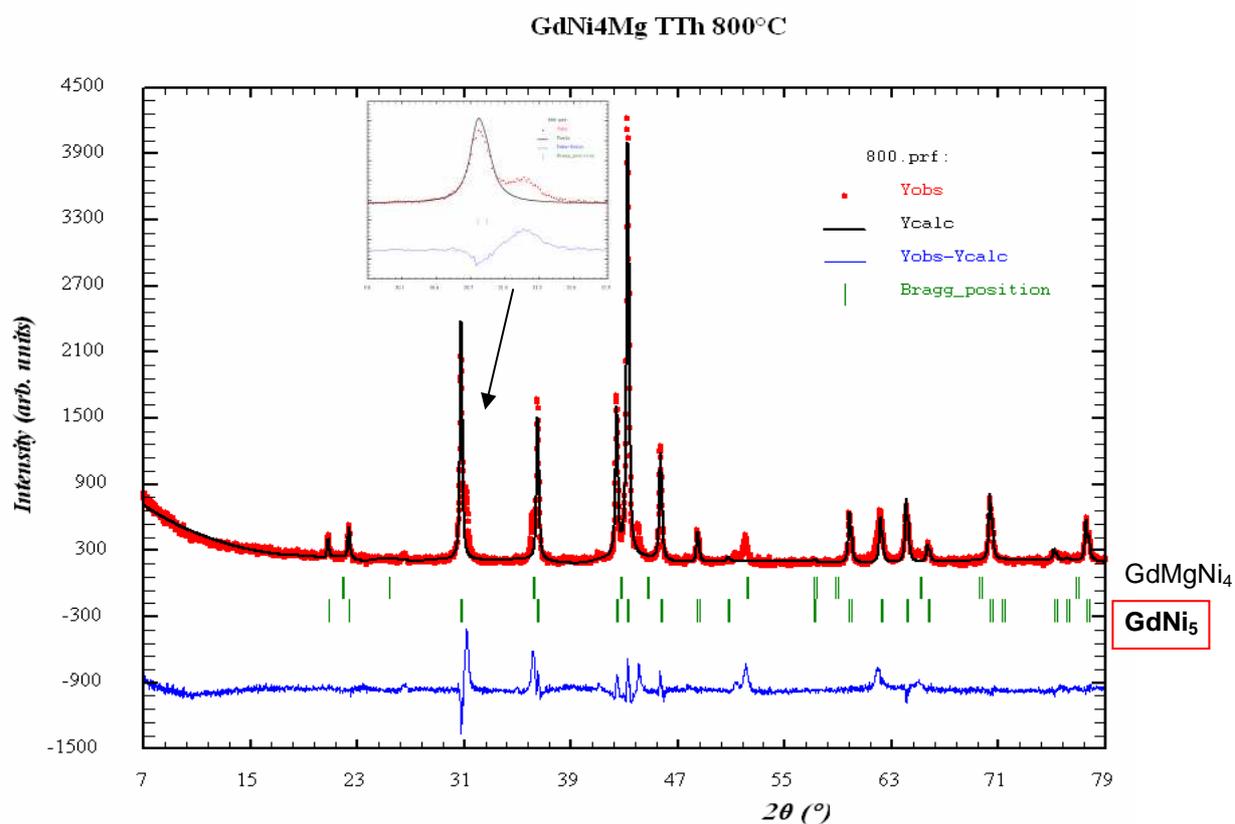


Fig. III.4 : Affinement Rietveld du diffractogramme RX de GdMgNi₄ broyé 12 heures, puis recuit 1 heure à 800°C

Après recuit à 800°C, l'affinement Rietveld donne une proportion GdNi₅ / GdMgNi₄ d'environ 90 / 10 (en pourcentage massique). Les facteurs d'absorption RX de ces deux phases étant similaires, ces valeurs peuvent être considérées comme proches de la réalité. L'oxyde Gd₂O₃ est présent dans l'échantillon (zoom à 2θ = 31° sur la figure III.4). Afin de déterminer la température optimale de recuit, une analyse thermique couplée à la diffraction des rayons X a été menée (figure III.5).

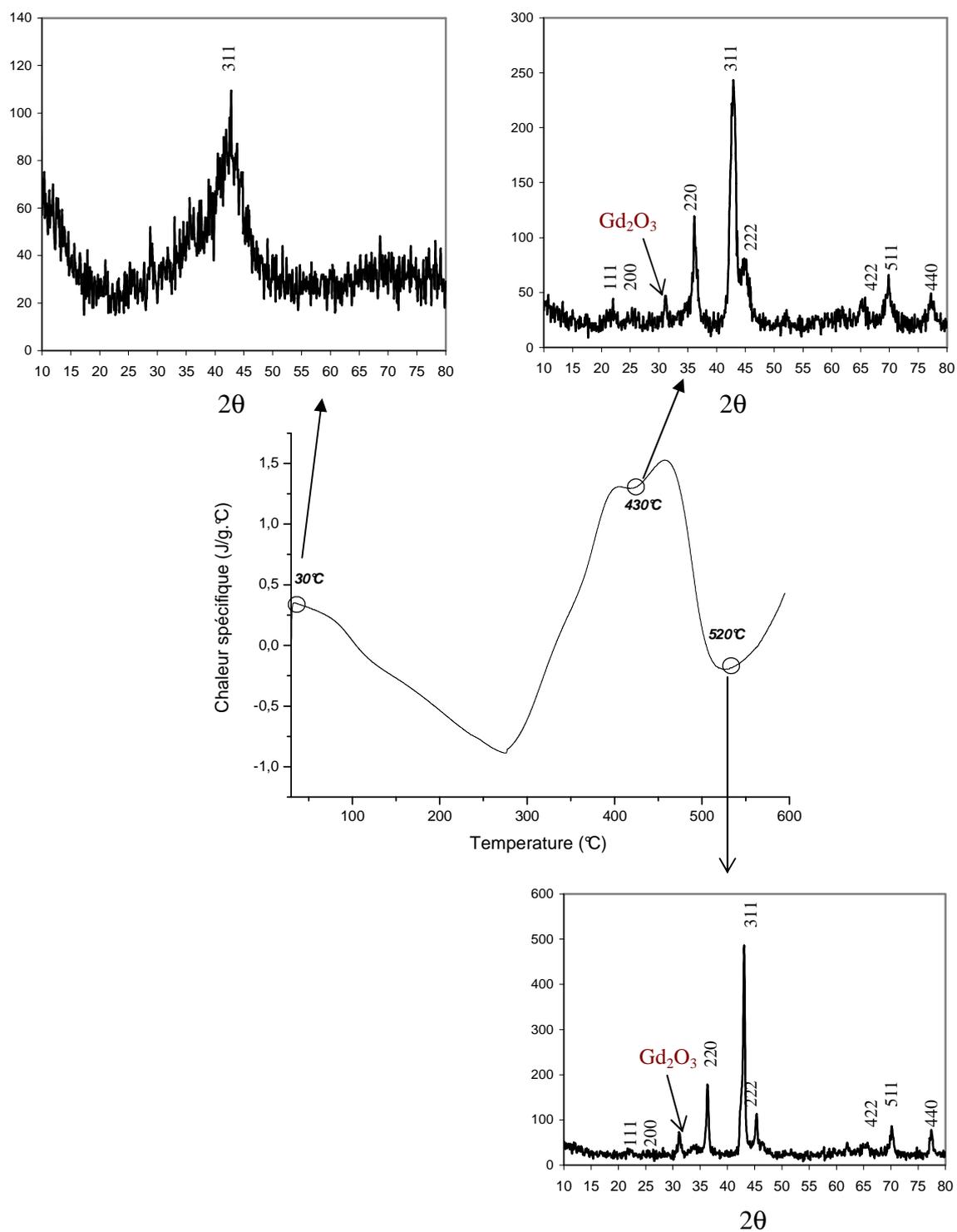


Fig. III.5 : Thermogramme DSC de $GdMgNi_4$ obtenu par mécanosynthèse (broyé 12 h) ; les résultats des analyses DRX aux températures significatives (i.e. 30°C, 430°C et 520°C) sont également présentés

Malgré une ligne de base médiocre (i.e. d'allure parabolique), un phénomène endothermique est visible entre 300 et 500°C. En fait deux bandes semblent être convoluées, ce qui pourrait indiquer que la cristallisation se produit en deux étapes. L'analyse DRX confirme cette hypothèse puisqu'à 430°C, le composé n'apparaît pas parfaitement cristallisé alors qu'il l'est à 520°C.

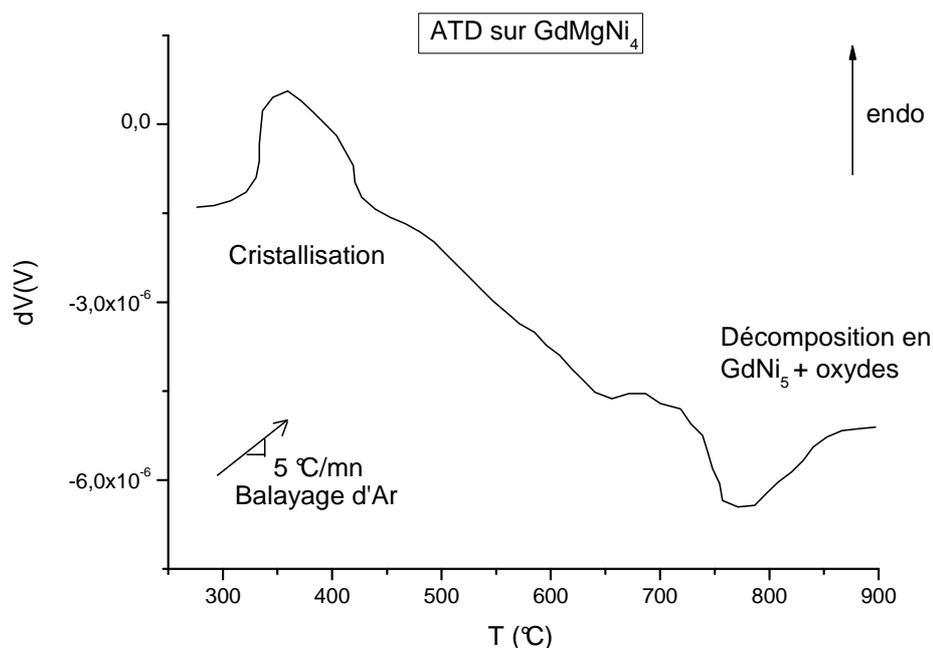


Fig. III.6 : Thermogramme ATD de GdMgNi₄ obtenu par mécanosynthèse (broyé 12 h) ; la courbe expérimentale a été lissée pour plus de clarté

L'analyse ATD (figure III.6) confirme le résultat précédent (bande de cristallisation entre 350 et 450°C, mais moins bien résolue qu'auparavant). A plus haute température, on remarque une bande exothermique correspondant à la décomposition en GdNi₅ et oxydes. Celle-ci s'étend de 750 à 900°C.

Il est à noter que le terme « décomposition en GdNi₅ » correspond aussi au départ du magnésium de l'intermétallique. Aux vues des deux précédents thermogrammes, il est possible d'affirmer que la température de cristallisation doit être supérieure à 500°C et ne doit pas excéder 650°C.

III.2.1.3 Diffraction des rayons X en température

Un échantillon pulvérulent de GdMgNi_4 faiblement cristallisé (broyé 12 heures) a été chauffé dans un diffractomètre équipé d'un thermostat (voir figure III.7).

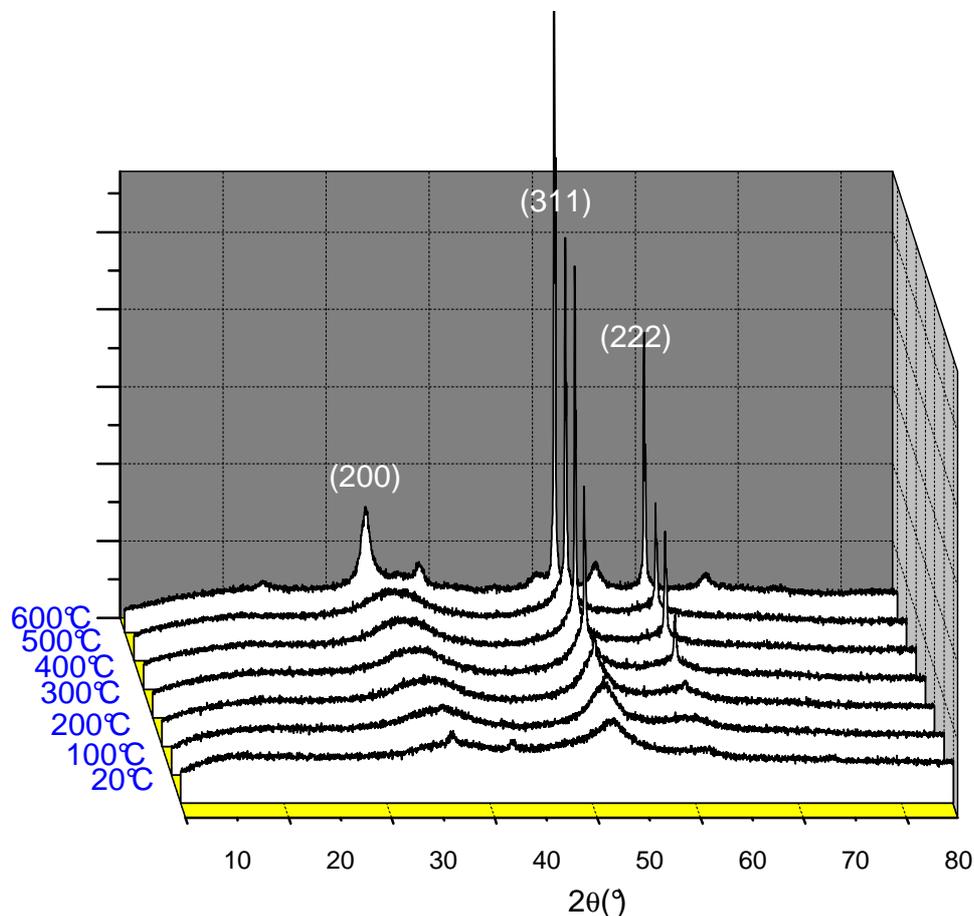


Fig. III.7 : Diffractogramme RX en température de GdMgNi_4 broyé 12h (chambre sous hélium, anti-cathode de Co)

La cristallisation débute à 300°C, ce qui confirme le thermogramme DSC discuté auparavant. Au-delà de 600°C le composé s'oxyde irréversiblement (malgré l'atmosphère d'hélium), et la poudre résultant d'une telle manipulation ne contient plus de magnésium ou de composés à base de magnésium. Afin d'obtenir rapidement un composé bien cristallisé, nous avons choisi d'effectuer nos recuits à 600°C pendant une heure sur des pastilles compactées afin de réduire la surface spécifique et donc la réactivité vis-à-vis de l'atmosphère. De plus, cette température élevée permet d'obtenir un frittage des poudres (compactées en pastilles) et ainsi le matériau pourra être analysé en tant que matériau massif.

III.2.1.4 Analyse chimique

L'analyse par DRX a permis de confirmer la structure-type MgCu_4Sn . Toutefois, les synthèses de composés à base de magnésium peuvent engendrer des compositions avec des lacunes en Mg, à cause de la forte tension de vapeur saturante du magnésium. Ainsi, nous avons réalisé une analyse chimique par microsonde de Castaing (figure III.8).

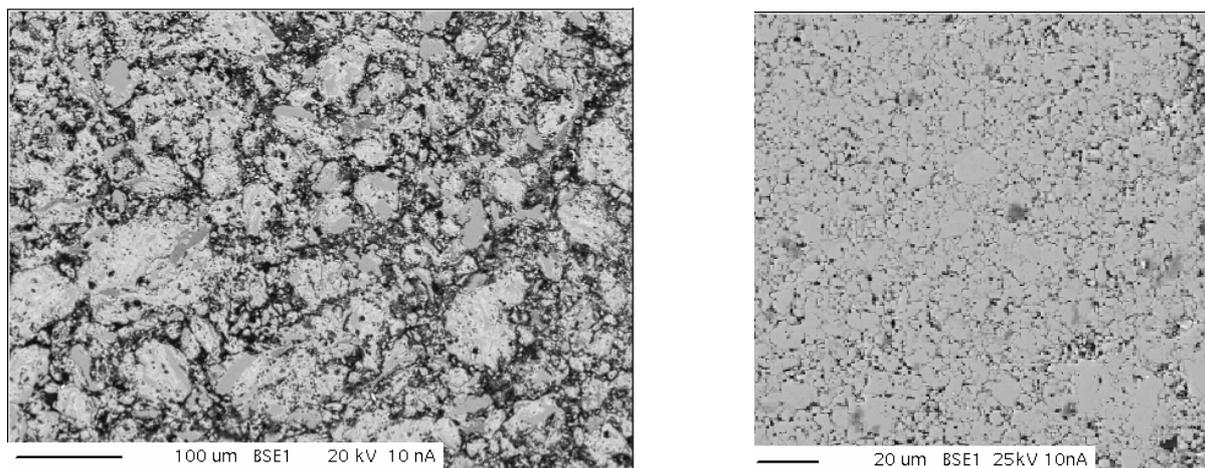


Fig. III.8 : Cartographies obtenues via la Microsonde de Castaing pour GdMgNi_4 avant recuit (à gauche), puis après recuit (à droite)

Les électrons donnant l'information sont rétrodiffusés (BSE)¹. La cartographie correspondant au composé broyé 12 heures (à gauche) montre des grains dispersés aléatoirement. L'échantillon présente des trous (en noir) non exploitables. En revanche, le composé recuit 1 heure à 600°C (à droite) montre une répartition plus homogène des grains. Ceux-ci ont en effet pu fritter lors du traitement thermique et peu de trous sont visibles à la surface de l'échantillon. Pour les deux échantillons, la composition mesurée est $\text{GdMg}_{1,02}\text{Ni}_{3,99}$ plus quelques légères traces de fer (issues de la jarre et des billes lors du broyage énergétique).

¹ BSE = Back-Scattering Electrons

III.2.1.5 Taille des cristallites

Lors d'un affinement de type Rietveld, la largeur à mi-hauteur est affinée en utilisant la loi empirique de Cagliotti $(FWHM)^1 = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W}$ [134]. Les paramètres U, V, W peuvent être affinés (cas le plus général) ou encore être fixés. Dans ce dernier cas, les valeurs sont celles d'un échantillon parfaitement cristallisé (Si, LaB₆, ...), et donc la largeur des raies de diffraction n'est due qu'à l'appareillage.

Il est important de réaliser fréquemment des affinements Rietveld sur les échantillons parfaitement cristallisés mentionnés plus haut, du fait de la forte dépendance entre les paramètres U, V, W et l'appareillage utilisé (même le vieillissement de l'anticathode est important).

L'affinement Rietveld réalisé sur le silicium [135] est présenté en figure III.9. Les points rouges correspondent aux données expérimentales, la ligne continue noire à la meilleure modélisation, et la ligne bleue à la différence $I_{\text{exp.}} - I_{\text{théor.}}$. Par ailleurs les traits verts sont relatifs aux positions de Bragg du silicium.

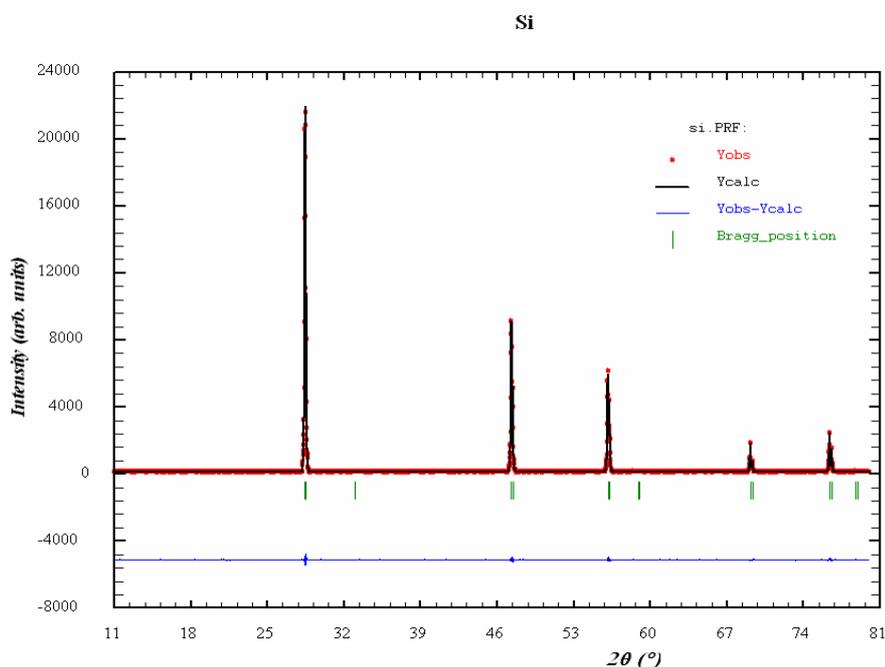


Fig. III.9 : Diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, d'un échantillon de silicium

¹ FWHM = Full Width at Half Maximum

Les paramètres U, V et W de la loi de Cagliotti ainsi calculés sont :

- $U_{\text{instr.}} = 0,016145$
- $V_{\text{instr.}} = - 0,001120$
- $W_{\text{instr.}} = 0,014185$

Lors des affinements Rietveld suivants, nous utiliserons la fonction de Thompson-Cox-Hastings [136] et l'hypothèse que seule la taille des cristallites est la cause de l'élargissement des raies sera admise.

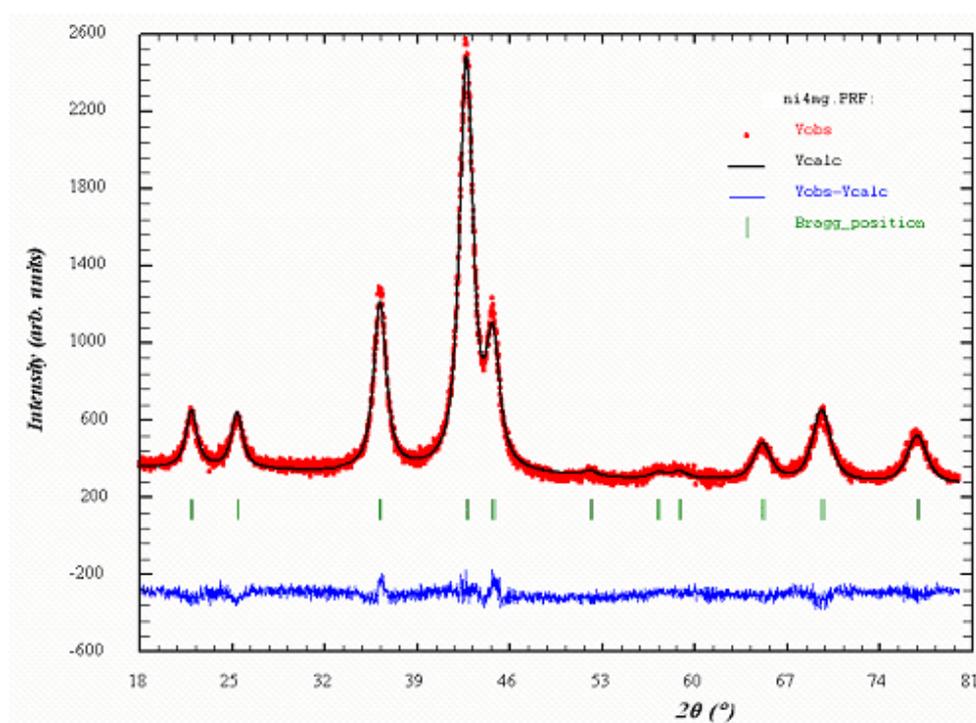


Fig. III.10 : Diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, de $GdMgNi_4$ obtenu par broyage 12h puis recuit 1h à $600^\circ C$

L'affinement Rietveld du diffractogramme RX relatif au composé $GdMgNi_4$ (obtenu par broyage pendant 12 heures puis recuit 1 heure à $600^\circ C$) est présenté en figure III.10, et les résultats résumés dans le tableau III.1. Les paramètres affinés comme le paramètre de maille estimé ou la position du nickel (site 16e – x,x,x) sont en bon accord avec la littérature existante sur des composés analogues (TR = La, Nd notamment) [79, 80, 137, 138]. Les facteurs de confiance sont tout à fait corrects, ce qui permet une bonne interprétation des résultats.

Notons enfin que pour obtenir un affinement de bonne qualité, nous avons considéré un échange entre les sites cristallographiques 4a et 4c (occupés par Gd et Mg respectivement). Nous reviendrons sur ce point plus tard dans ce mémoire (paragraphe III.2.4).

Tableau III.1 : Résultat de l'affinement Rietveld sur $GdMgNi_4$ broyé 12h puis recuit 1h à $600^\circ C$

GdMgNi₄ obtenu par broyage	Gd/Mg (4a)	0	0	0
	Mg/Gd (4c)	¼	¼	¼
$a = 7,041(2) \text{ \AA}$				
$R_p = 4,1\%$, $R_{wp} = 5,9\%$, $R_{bragg} = 2,94\%$	Ni (16e)	0,62444(13)	0,62444(13)	0,62444(13)

L'utilisation de la fonction de Thompson-Cox-Hastings lors de l'affinement nous permet d'obtenir la valeur de Y (loi de Cagliotti étendue) qui est liée à la taille moyenne des cristallites par :

$$\langle L \rangle = \left(\frac{360}{\pi^2} \right) \left(\frac{\lambda}{Y} \right) \quad (\text{III.1})$$

Comme $Y = 0,706(4)$,

$$\langle L \rangle = 7,9(3) \text{ nm}$$

Aux vues des précédentes expériences, il est possible de conclure sur plusieurs points :

- *La température de recuit optimale pour un échantillon de $GdMgNi_4$ obtenu par broyage réactif est de $600^\circ C$;*
- *La composition chimique nominale n'évolue pas après un traitement thermique à $600^\circ C$ sous vide, et les poudres tendent à fritter à cette température ;*
- *Les données cristallographiques sont en accord avec la littérature.*

III.2.2 GdMgNi₄ obtenu par fusion

L'échantillon GdMgNi₄ obtenu par fusion puis recuit 10 heures à 1050°C est parfaitement cristallisé. Il servira d'étalon pour la comparaison des différentes propriétés physico-chimiques avec le matériau élaboré par broyage énergétique. Cet échantillon a été élaboré par fusion en creuset ouvert sous un flux constant d'argon purifié, par la société Japan Materials Chemistry au Japon. Seule la partie inférieure de l'échantillon (non oxydée) a été collectée puis analysée.

III.2.2.1 Etude par diffraction des rayons X

Le diffractogramme RX de GdMgNi₄ obtenu par fusion suivi d'un recuit à 1050°C, ainsi que son analyse par microsonde de Castaing sont présentés en figure III.11 :

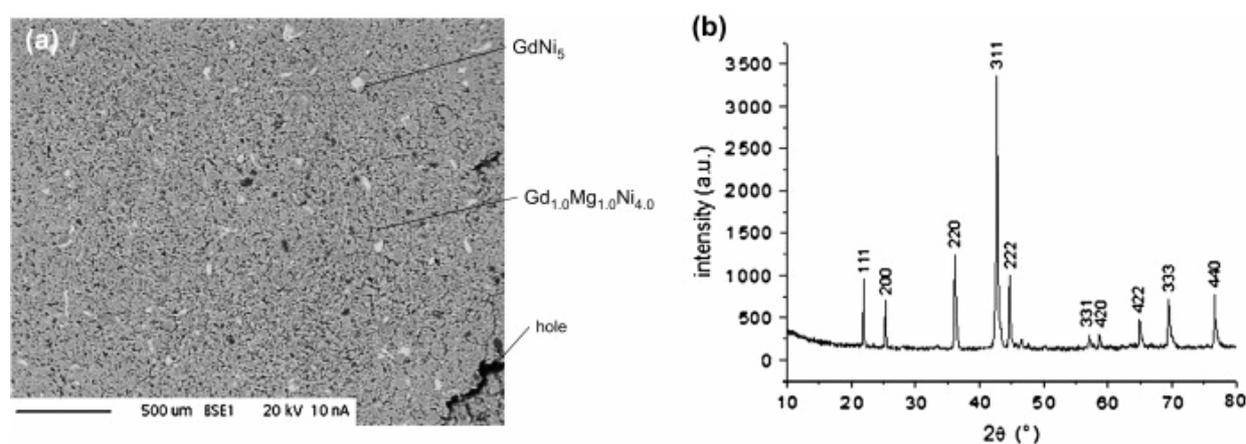


Fig. III.11 : (a) détermination par microsonde de Castaing de la composition chimique de GdMgNi₄ obtenu par fusion et (b) diffractogramme RX correspondant

La composition chimique est la même quelque soit la méthode de synthèse (i.e. proche de la composition nominale). En revanche, l'échantillon obtenu par fusion puis recuit est mieux cristallisé que celui obtenu par broyage puis recuit (voir figure III.11(b)). Par ailleurs, le diffractogramme ne laisse pas supposer l'existence d'une phase GdNi₅, pourtant visible à la microsonde. Les particules de GdNi₅ sont en effet submicroniques et ne sont donc pas décelables aux rayons X.

III.2.2.2 Taille des cristallites

Le diffractogramme RX est affiné avec la méthode de Rietveld, en utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings (figure III.12) :

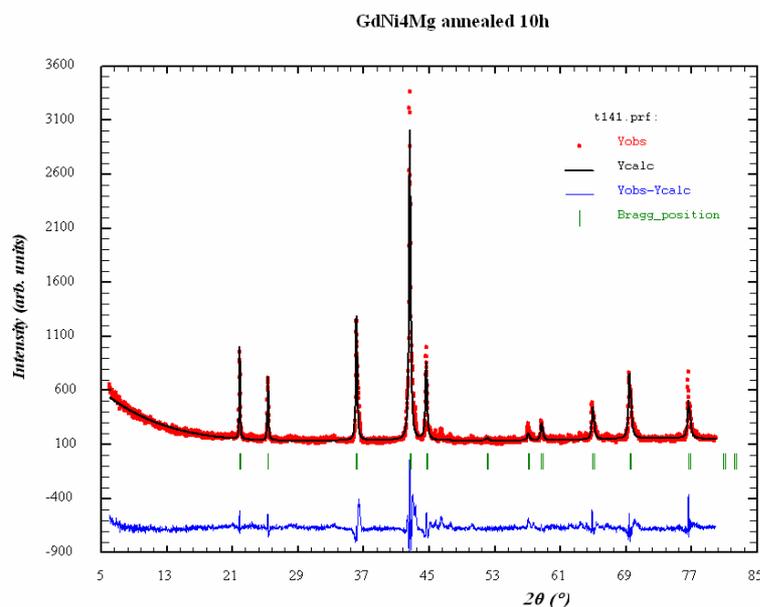


Fig. III.12 : Diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, de $GdMgNi_4$ obtenu par fusion puis recuit 10h à 1050°C

A partir des paramètres U, V, W préalablement mesurés, le paramètre Y est estimé (0,131(7)), puis la taille moyenne des cristallites calculée :

$$\langle L \rangle = \left(\frac{360}{\pi^2} \right) \left(\frac{\lambda}{Y} \right) = 42,8(2) \text{ nm} \quad (\text{III.2})$$

Afin de confirmer cette valeur, la formule de Scherrer est appliquée sur plusieurs pics :

Tableau III.2 : Récapitulatif des valeurs de $\langle L \rangle$ pour les 5 premiers pics de $GdMgNi_4$; les valeurs de largeurs intégrales β sont brutes (non corrigées)

(hkl)	2θ (°)	β (°)	$\langle L \rangle$ (nm)
111	22,005	0,150	53,6
200	25,458	0,151	53,5
220	36,182	0,212	39,2
331	42,687	0,176	48,2
222	44,684	0,177	48,3

Les tailles de cristallites calculées s'étendent sur une large gamme de valeurs, d'où un écart-type élevé :

$$\langle L \rangle = 49(5) \text{ nm} \quad (\text{III.3})$$

Cette valeur peu précise, bien qu'étant une moyenne non pondérée de la taille des cristallites s'orientant dans les trois directions de l'espace, est toutefois proche de celle obtenue par affinement Rietveld.

III.2.2.3 Stabilité en température

L'échantillon obtenu par fusion (i.e. déjà cristallisé) a été analysé sous forme pulvérulente par DRX en température afin de connaître la gamme de température dans laquelle le composé sera stable. D'après la figure III.13, il semble que le composé reste inchangé structuralement et chimiquement, jusqu'à 650°C, température au-delà de laquelle une décomposition en GdNi_5 et Gd_2O_3 est remarquée. Le magnésium, quant à lui, se dépose sur les parties froides de la chambre et n'est donc pas détecté par l'analyse par DRX au-delà de 650°C.

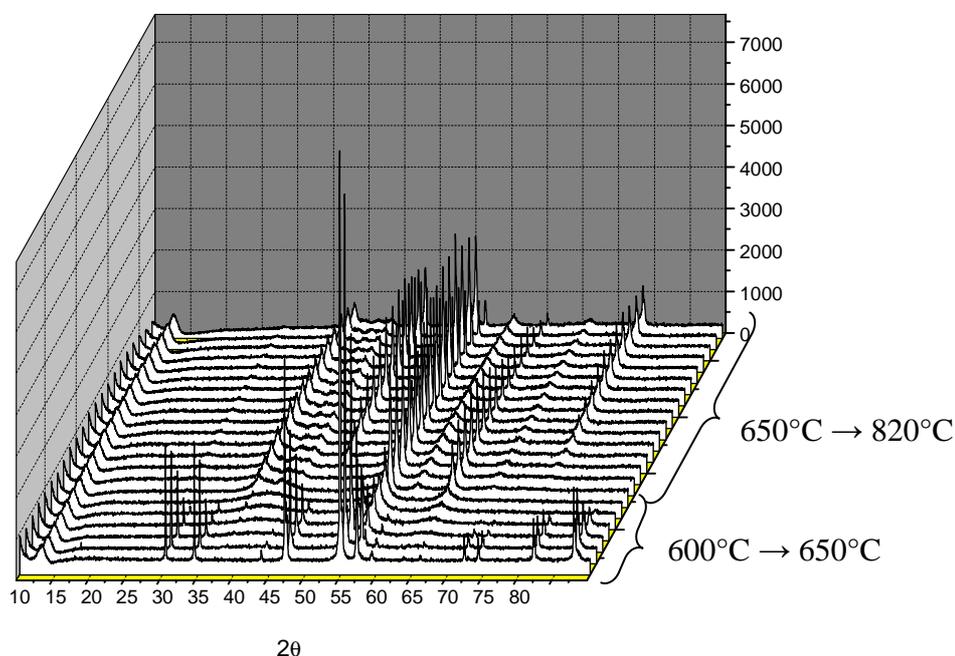


Fig. III.13 : Diffractogramme RX en température de l'échantillon obtenu par fusion, l'incrément de température est de 10°C entre chaque acquisition (chambre sous He, anti-cathode de Co)

La dégradation à 650°C constatée pour les échantillons broyés et obtenus par fusion est due à une oxydation partielle des matériaux à l'état pulvérulent. Ceci explique la différence de stabilité thermique entre les échantillons finement divisés et l'échantillon obtenu par fusion puis recuit à 1050°C, alors à l'état massif.

III.2.3 Analyse macro et micro morphologique

Avant d'étudier les propriétés physiques et de sorption d'hydrogène, il est important de connaître la morphologie de nos composés. Nous utilisons pour cela la granulométrie laser, la microscopie électronique à balayage et à transmission.

III.2.3.1 Distribution en taille des particules

L'échantillon $GdMgNi_4$ broyé 12 heures a été analysé par granulométrie laser en voie humide (voir figure III.14).

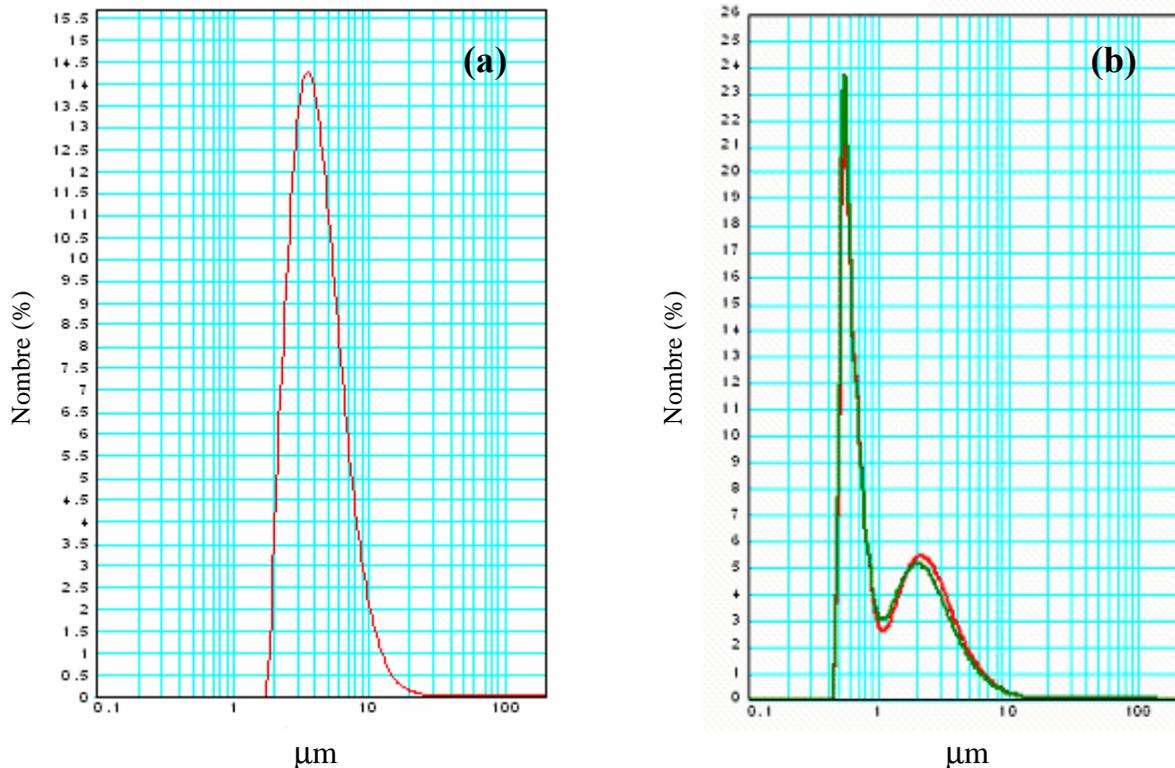


Fig. III.14 : Distribution en nombre de la taille des particules de $GdMgNi_4$ broyé 12h (a) avant traitement par ultrasons et (b) après traitement par ultrasons

La courbe correspondant à l'analyse avant ultrasons laisse apparaître une large bande, synonyme d'une distribution en taille des particules inhomogène. Le diamètre médian est de 4,730 μm . Après un traitement par ultrasons, la courbe présente deux bandes distinctes. Il semblerait donc que l'échantillon issu du broyage soit formé d'agrégats, ceux-ci se désagrègent sous l'effet de la sonication et donnant lieu à de plus fines particules (inférieures à 1 μm). Les agrégats quant à eux diminuent en taille et en nombre. Par ailleurs, après 15 minutes de repos sous flux d'eau, les deux bandes sont inchangées, et donc les particules restent bien désagrégées.

III.2.3.2 Microscopie Electronique à Balayage

Deux échantillons de GdMgNi_4 (i.e. broyé et obtenu par fusion) ont été analysés par microscopie électronique. Deux exemples représentatifs d'images obtenues pour l'échantillon élaboré par broyage réactif sont donnés en figures III.15 et III.16.

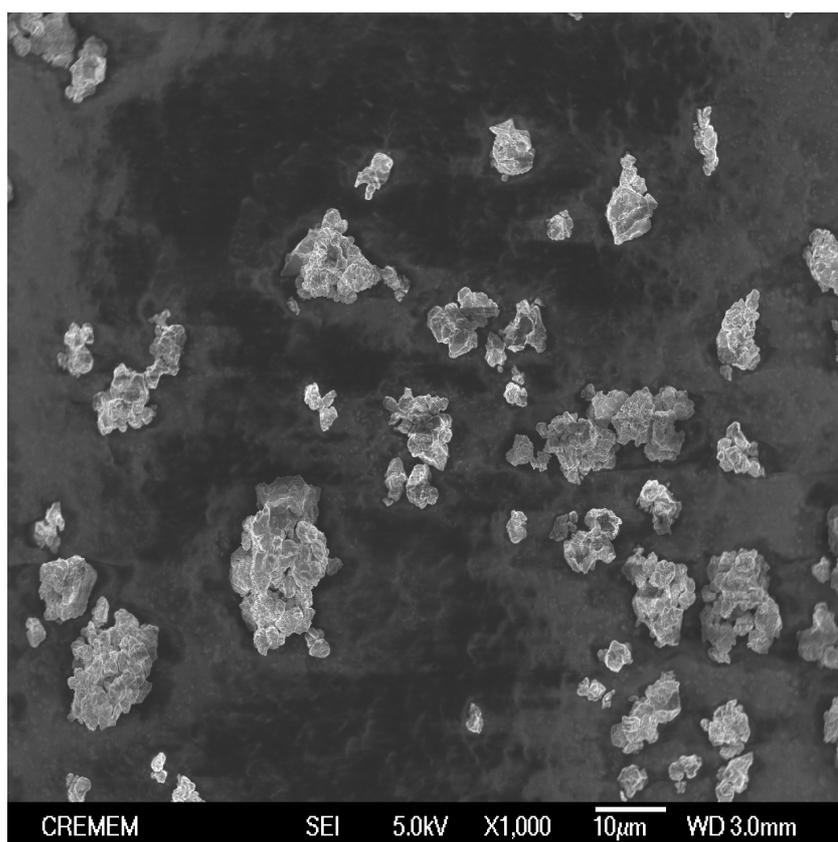


Fig. III.15 : Image de Microscopie Electronique à Balayage en mode électrons secondaires de GdMgNi_4 broyé 12 heures

Des particules dont la taille s'étend de 2 à 10 μm (figure III.15) sont mises en évidence, comme le laissait supposer l'analyse granulométrique. Durant le broyage, le phénomène de fracture / soudure est à l'origine de la création de fines particules, mais celles-ci tendent à s'agglomérer. Un zoom sur l'un de ces agglomérats confirme ce constat (figure III.16) et il est possible de distinguer sur ce cliché que l'agglomérat est formé de fines particules accolées les unes aux autres.

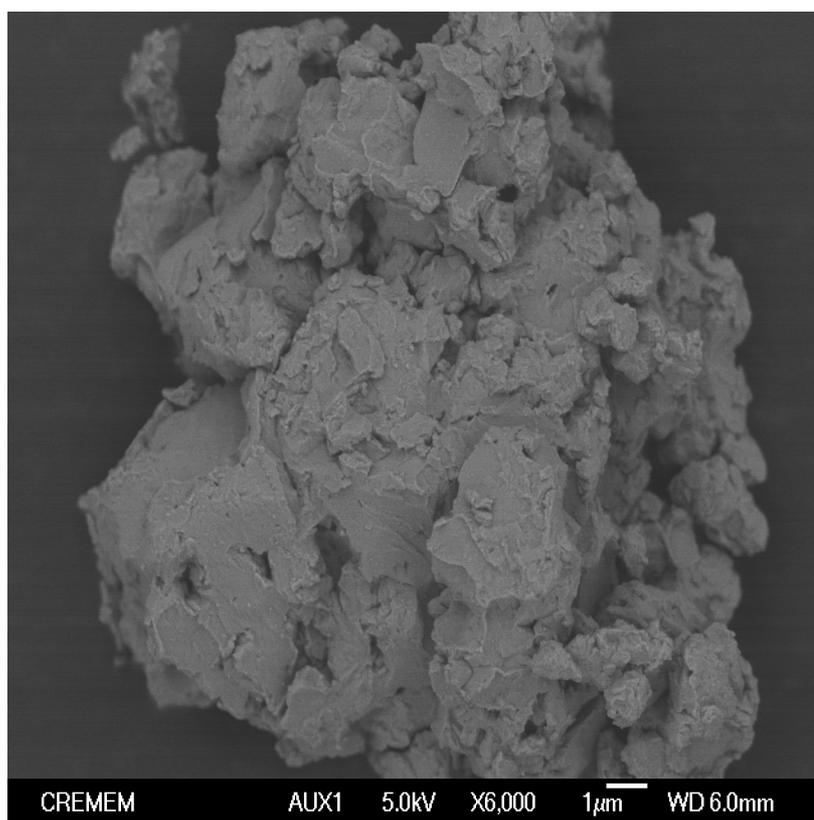


Fig. III.16: Image MEB d'un agglomérat de GdMgNi_4 (électrons rétrodiffusés pour un meilleur contraste)

Compte-tenu des faibles intensités de liaison entre ces particules, leur division par ultrasons (mise en évidence par l'analyse granulométrique) est logique.

Il est possible d'affirmer que le broyage énergétique ne conduit pas à la formation de nanoparticules, mais seulement à la formation de nanocristallites (quelques dizaines de nanomètres).

L'échantillon GdMgNi_4 obtenu par fusion a aussi été observé par microscopie électronique, après concassage et tamisage des poudres. La figure III.17 présente une visualisation de cet échantillon en mode électrons secondaires.

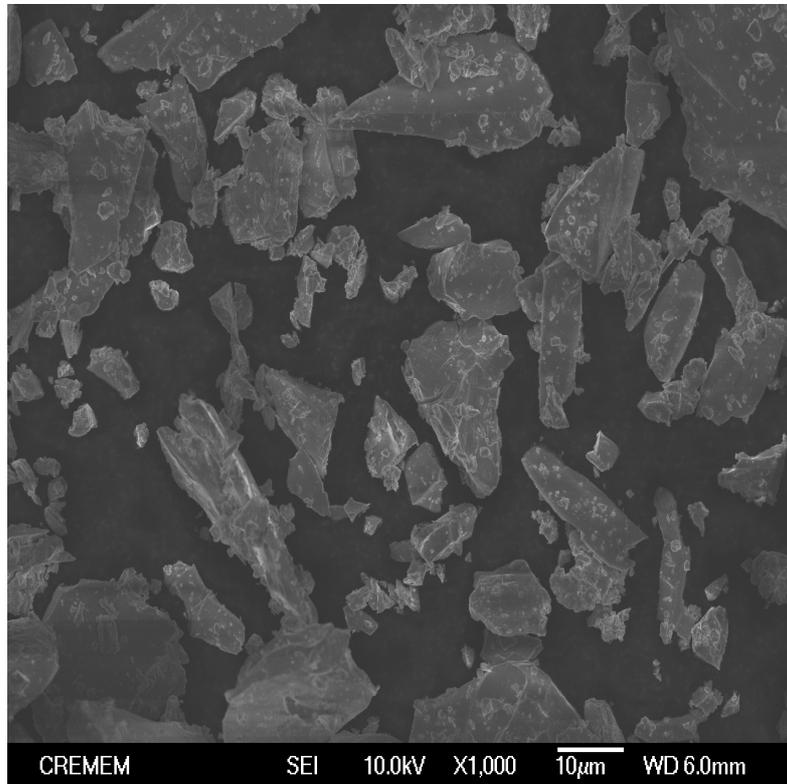


Fig. III.17 : Image MEB de particules de GdMgNi_4 obtenu par fusion

Les particules sont très inhomogènes en taille malgré le tamisage. Il est néanmoins possible de distinguer des faciès bien dessinés et géométriques. La figure III.18 met en évidence des contours nets. La morphologie des particules correspondant à l'échantillon obtenu par fusion est très différente de celles relatives à l'échantillon broyé.

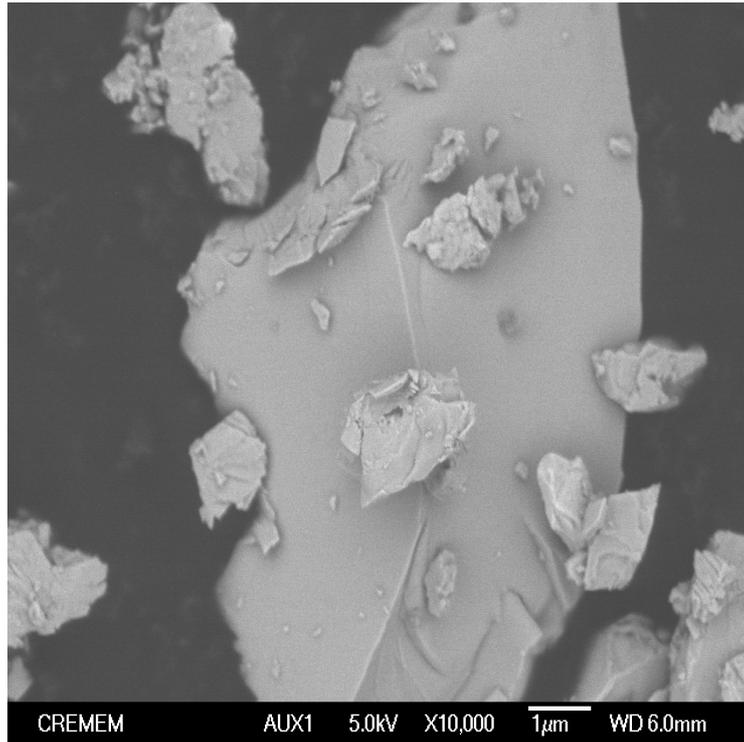


Fig. III.18 : Image MEB d'un bloc de $GdMgNi_4$ en mode BSE

La surface de l'échantillon observé étant plane et la couleur étant uniforme, il est possible d'affirmer que la composition chimique est homogène. Cette constatation est en accord avec l'analyse par microsonde de Castaing discutée auparavant.

III.2.3.3 Microscopie Electronique à Transmission

Les deux échantillons de $GdMgNi_4$ (i.e. (i) broyé 12 heures et (ii) obtenu par fusion) ont été analysés par MET. Une particule isolée de $GdMgNi_4$ broyée 12 heures est visible en figure III.19, de même que le cliché de diffraction électronique correspondant.

Aucun plan réticulaire n'est observé au sein de la particule. Ceci confirme l'absence de spots sur le cliché de diffraction électronique correspondant. Celui-ci ne montre en effet que des halos diffus et concentriques. Néanmoins les distances entre le centre et ces cercles concentriques ont été mesurées. Les distances inter-réticulaires déduites sont la marque d'un système à faces centrées (i.e. mode F). Les d_{hkl} permettent d'estimer le paramètre de maille qui est d'environ 7 Å, ce qui est cohérent avec nos précédentes expériences.

Il est à noter que les premières réflexions (i.e. 111 et 220) sont masquées par le faisceau d'électrons primaires, au centre du cliché de diffraction.

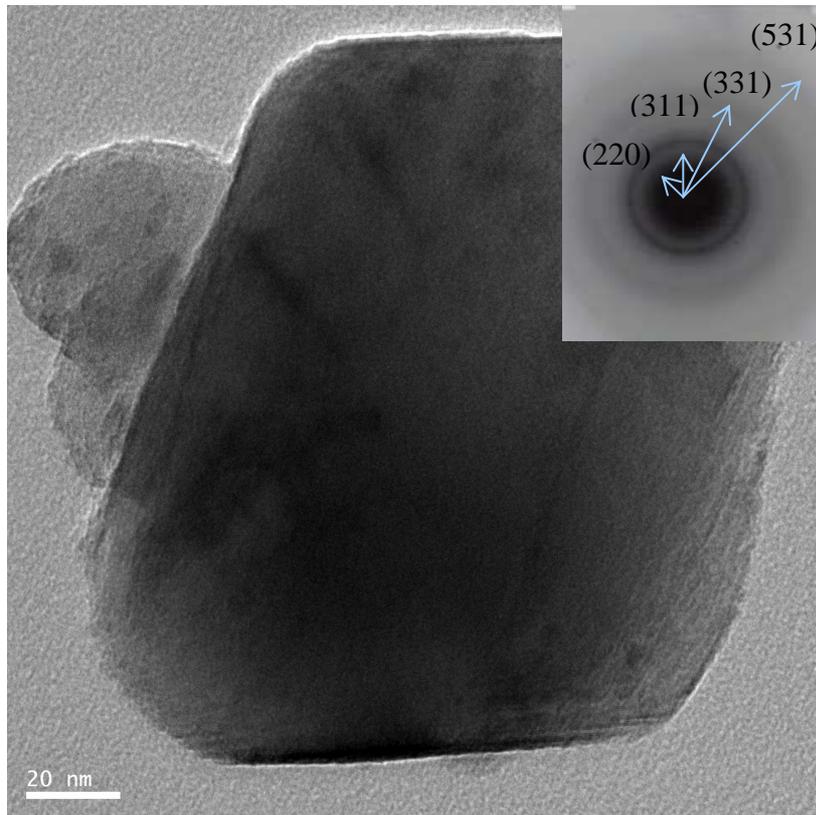


Fig. III.19 : Visualisation d'une particule de $GdMgNi_4$ obtenu par mécanosynthèse (broyé 12 heures) et cliché de diffraction correspondant

Suite à la mesure du paramètre de maille via le cliché de diffraction de l'échantillon peu cristallisé, celui-ci a permis d'indexer les spots de diffraction de l'échantillon obtenu par fusion (figure III.20). Les plans diffractants ont été indexés à l'aide de l'équation suivante :

$$G_{hkl} \text{ (cm)} \cdot d_{hkl} \text{ (Å)} = L \text{ (cm)} \cdot \lambda \text{ (Å)} \quad \text{(III.4)}$$

où G_{hkl} est la distance mesurée à même le cliché de diffraction, d_{hkl} la distance inter-réticulaire, L la taille de la chambre (100 cm) et λ la longueur d'onde du faisceau d'électrons primaires (0,025 Å). L et λ étant connus, la mesure des distances entre le centre et les spots de diffractions donne directement la distance inter-réticulaire [139, 140].

A l'aide d'un logiciel (Eva DiffracPlus®), ces distances sont ensuite corrélées aux indices de Miller correspondants, et il est alors possible de déduire le paramètre de maille plus

précisément. En choisissant des plans perpendiculaires, l'axe de zone est calculé avec le même logiciel. Il correspond à la normale au cliché de diffraction puisqu'il s'agit d'un produit vectoriel [139] :

$$[u, v, w] = \vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2 \quad (\text{III.5})$$

Deux clichés de diffraction distincts ont été pris, et les longueurs entre l'origine et certains spots de diffraction significatifs ont pu être mesurées (figure III.18).

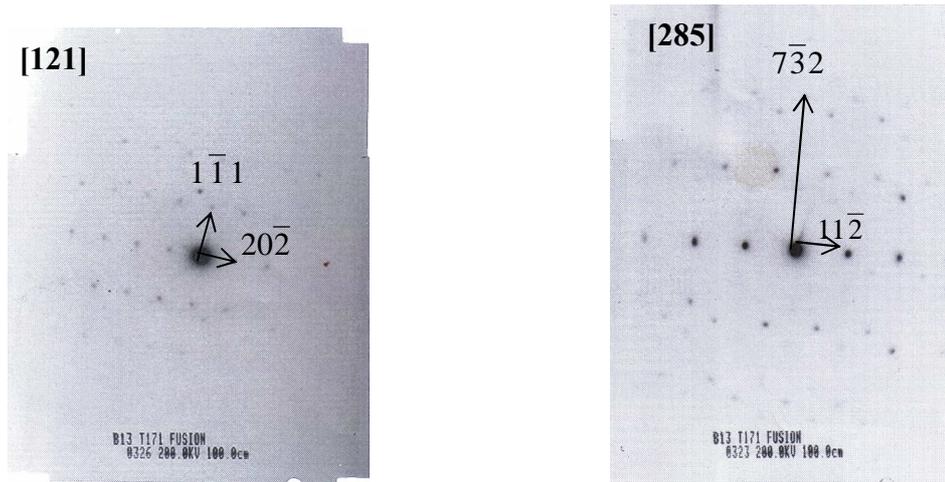


Fig. III.20 : Clichés de diffraction électronique correspondant à la phase $GdMgNi_4$ obtenue par fusion puis recuit

Les distances inter-réticulaires sont mesurées et présentées en tableau III.3. Le paramètre de maille peut ainsi être calculé.

Tableau III.3 : Récapitulatif des données obtenues par diffraction électronique

	(hkl)	d_{hkl} (Å)	a (Å)
Axe de zone [285]	$(1, 1, \bar{2})$	2,87	7,03
Angle = 90°	$(7, \bar{3}, 2)$	0,89	7,03
Axe de zone [121]	$(1, \bar{1}, 1)$	4,06	7,03
Angle = 90°	$(2, 0, \bar{2})$	2,49	7,04

Les distances inter-réticulaires permettent de calculer le paramètre de maille : $a = 7,032(2)$ Å, ce qui est en accord avec nos précédentes expériences.

L'échantillon issu de la fusion a aussi été visualisé par MET (figure III.21). Les blocs étant trop massifs, empêchant la transmission du faisceau d'électrons, seules leurs extrémités ont été observées. Une série de plans réticulaire est visible sur cette figure. En mesurant la distance inter-réticulaire pour 8 plans, il apparaît que ce sont les plans (220) dont la distance inter-réticulaire est de 2,48 Å.

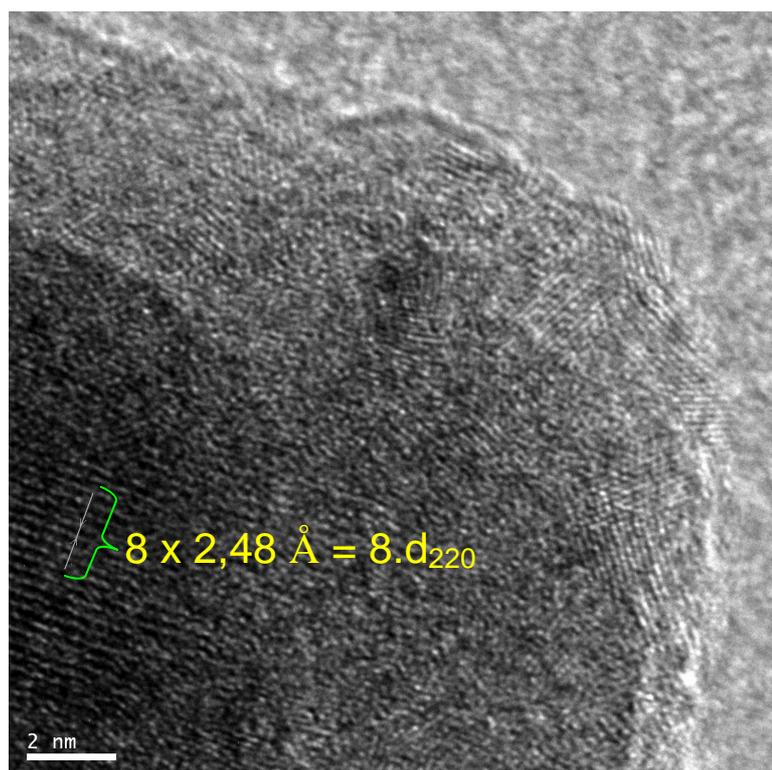
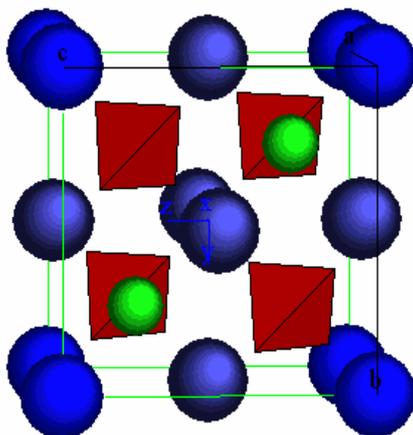


Fig. III.21 : Visualisation par MET d'un bloc de $GdMgNi_4$ obtenu par fusion

III.2.4 Taux d'échange

III.2.4.1 Principe

Comme annoncé en début de chapitre, la structure idéale de $GdMgNi_4$ serait la suivante :



	Site	x	y	z	Occupation
Gd	(4a)	0	0	0	100 %
Mg	(4c)	1/4	1/4	1/4	100 %
Ni	(16e)	0,625	0,625	0,625	100 %

Fig. III.22 : Caractéristiques cristallographiques de $GdMgNi_4$

Or, un phénomène d'échange entre les atomes de Gd et Mg a été remarqué, comme indiqué précédemment (paragraphe III.2.1.5). Le magnésium peut être localisé dans les sites (4a) occupés préférentiellement par le gadolinium, et réciproquement, le gadolinium tend à occuper les sites (4c) du magnésium. Le taux d'échange τ est défini comme suit [138]:

$$\tau = \frac{Occ.(Mg \text{ en } 4a)}{Occ.(Mg \text{ en } 4a) + Occ.(Gd \text{ en } 4a)} \quad (III.6)$$

$$\begin{cases} Occ.(Mg \text{ en } 4a) = Occ.(Gd \text{ en } 4c) \\ Occ.(Mg \text{ en } 4a) + Occ.(Mg \text{ en } 4c) = 100\% \end{cases}$$

D'après Hanada et al. [141], il n'existerait que deux taux d'échange possibles à savoir 0 % et 50 %. Lorsque $\tau = 0$ %, la structure est de type $MgCu_4Sn$, tandis que pour $\tau = 50$ %, les sites (4a) et (4c) sont équivalents, d'où un changement de groupe d'espace.

- $\tau = 0\%$ → structure-type MgCu_4Sn (G.E. $F\bar{4}3m$)
- $\tau = 50\%$ → structure-type MgCu_2 (G.E. $Fd\bar{3}m$)

Le passage de la structure-type MgCu_4Sn à MgCu_2 s'accompagne de l'apparition d'un plan de glissement avec une translation $a/2 + b/2$ qui provoque l'extinction systématique des pics de diffraction $(hk0)$ si $h + k = 2n$. De même, un nouvel axe hélicoïdal selon $[100]$ entraîne l'extinction des pics $(h00)$ si h est pair [142] (voir figure III.23).

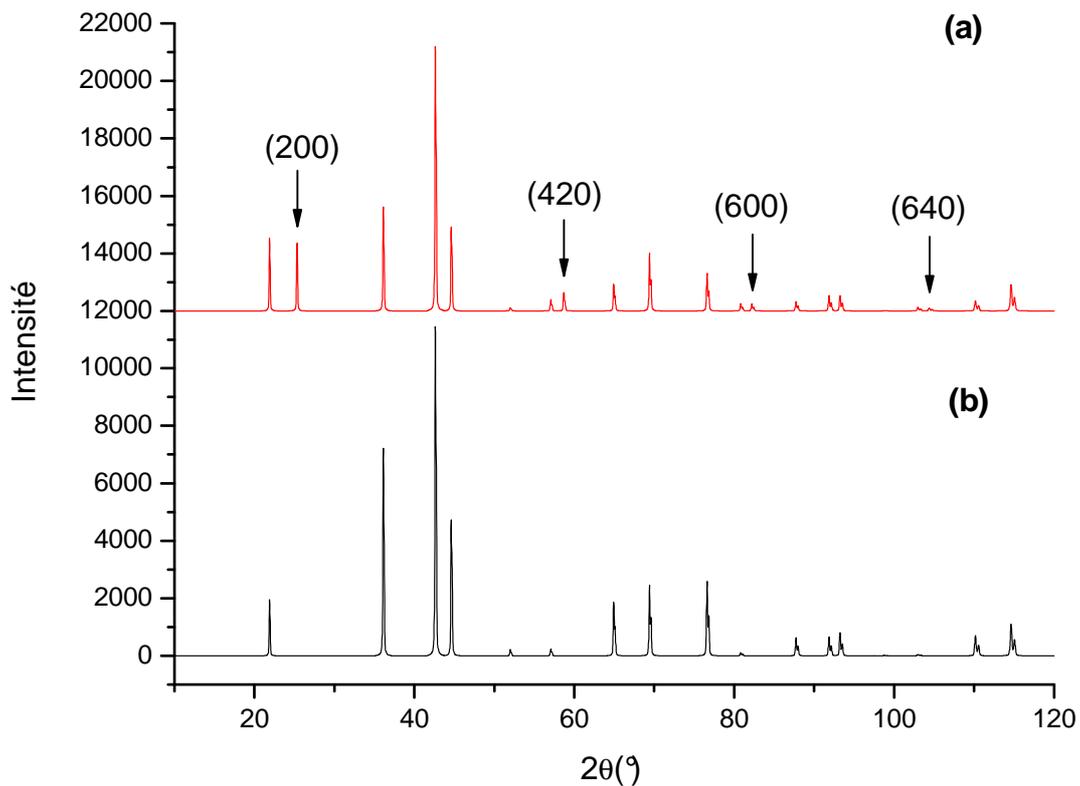


Fig. III.23 : Diffractogrammes RX théoriques de GdMgNi_4 lorsque (a) $\tau = 0\%$ et (b) $\tau = 50\%$

III.2.4.2 Mesure

Le fait que le taux d'échange ait des répercussions sur l'intensité de certains pics de diffraction va permettre de quantifier ce taux au moyen d'affinements de diffractogrammes RX. Sur un diffractogramme théorique (figure III.24), il est possible de constater l'influence du taux d'échange sur l'intensité des pics de diffraction et en particulier sur celui

correspondant au plan (200). Le ratio I_{111}/I_{200} va par exemple pouvoir renseigner sur ce phénomène d'échange.

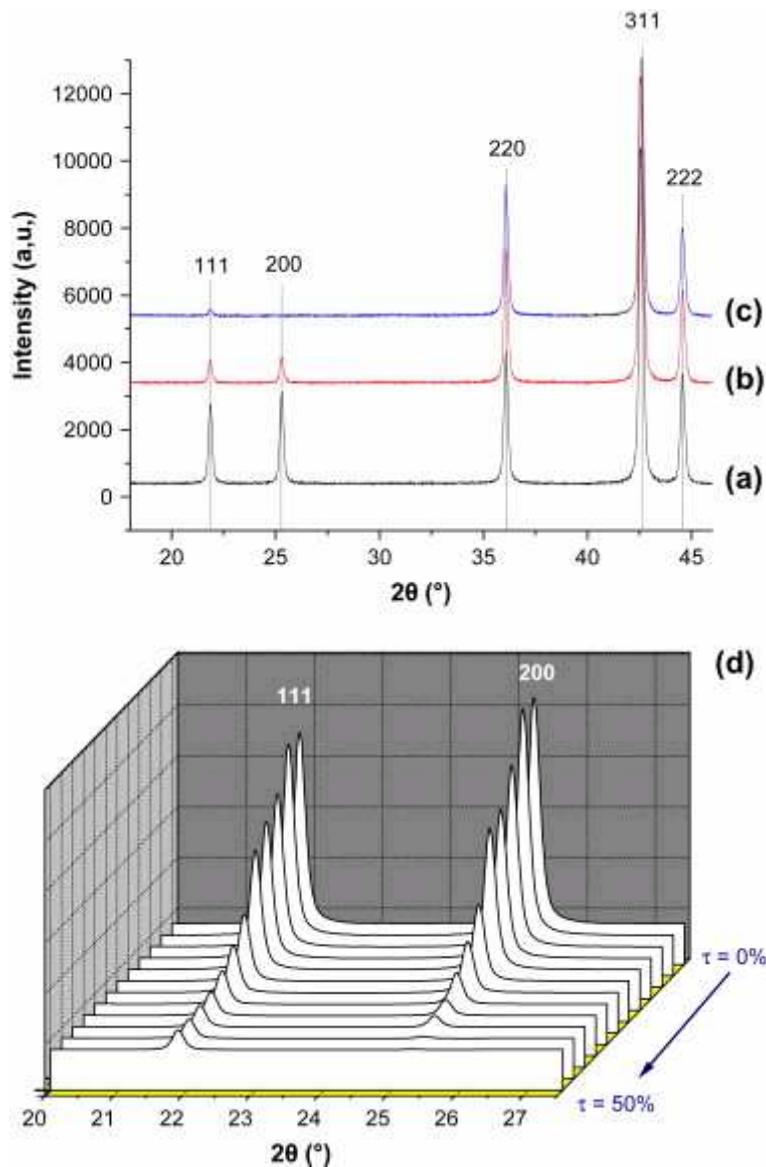


Fig. III.24 : Relation entre intensité des deux premiers pics de diffractions théoriques de $GdMgNi_4$ et le taux d'échange Gd-Mg pour $\tau = (a) 0\%$, $(b) 25\%$, $(c) 50\%$, et (d) pour des taux variant de 0 à 50 %

Par la méthode de Rietveld, il est possible d'affiner les taux d'occupation grâce à la corrélation entre les intensités des pics de diffraction et le taux d'échange Gd / Mg.

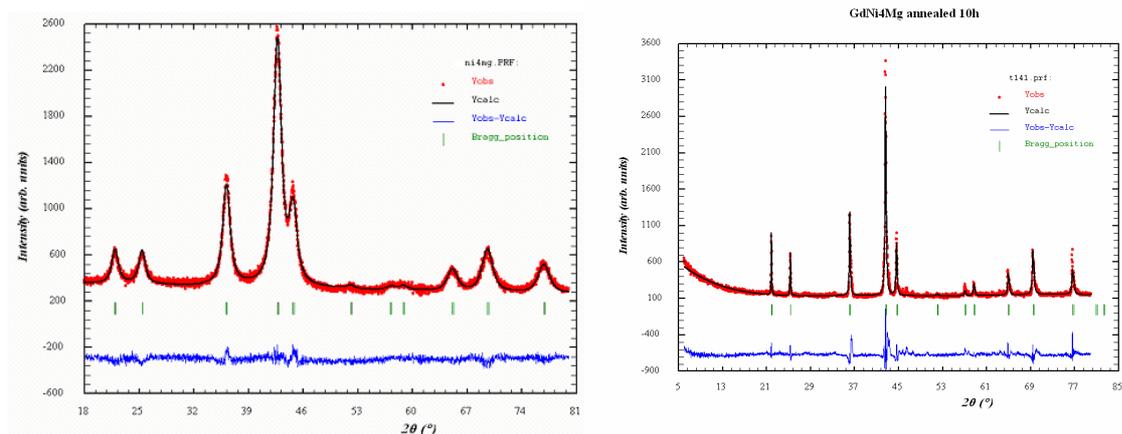


Fig. III.25 : Comparaison des diffractogrammes RX, affinés par la méthode de Rietveld, pour les deux méthodes de synthèse (i.e. broyé puis recuit à gauche, obtenu par fusion à droite)

Les taux d'échange peuvent être affinés pour chaque échantillon (tableaux III.4(a) et (b)).

Tableau III.4(a) : Récapitulatif des mesures de taux d'échange par affinement Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon broyé puis recuit

	Site	x	y	z	Occupation
Gd	(4a)	0	0	0	85(2) %
Mg					15(2) %
Gd	(4c)	1/4	1/4	1/4	15(2) %
Mg					85(2) %
Ni	(16e)	0,623	0,623	0,623	100 % (fixe)

Tableau III.4(b) : Récapitulatif des mesures de taux d'échange par affinement Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon obtenu par fusion

	Site	x	y	z	Occupation
Gd	(4a)	0	0	0	95(4) %
Mg					5(4) %
Gd	(4c)	1/4	1/4	1/4	5(4) %
Mg					95(4) %
Ni	(16e)	0,623	0,623	0,623	100 % (fixe)

Le taux d'échange est de l'ordre de 15 % pour l'échantillon broyé 12 heures puis recuit 1 heure, tandis qu'il n'est que de 5 % pour l'échantillon obtenu par fusion (quasi-nul aux incertitudes près). La cause de ce phénomène serait *a priori* purement stérique. Toutefois, il a été montré que le taux d'échange dans un échantillon de YMgNi_4 préparé par broyage puis recuit était d'environ 4 % [143]. La similitude des rayons métalliques de l'yttrium et du gadolinium indique que la présence d'électrons 4f exalte ce phénomène d'échange.

En effet, l'échantillon à base d'yttrium (sans électrons 4f) ne présente pas d'échange (4a)/(4c). Ce constat peut paraître étonnant étant donné que les électrons *f* sont des électrons ne participant pas à la liaison. Toutefois l'échange (4a)/(4c) peut permettre une meilleure distribution des électrons dans les sites (4a) et (4c). De plus, les électrons 4f participent à la contraction lanthanidique et donc les rayons des terres rares sont influencés par la présence de ces électrons. Ainsi, des essais devraient être conduits avec des terres rares plus volumineuses telles que le gadolinium, mais aussi plus petites, de façon à clarifier cette observation. Quoiqu'il en soit, ce phénomène d'échange ne reste qu'une observation, et des expériences et calculs *ab initio* complémentaires devront être menés pour mieux comprendre ce phénomène.

III.2.5 Comparaison des propriétés physico-chimiques

Ce paragraphe a pour but de comparer les diverses propriétés physico-chimiques observées pour le même composé GdMgNi_4 , mais obtenu par (i) broyage, (ii) broyage puis recuit, et (iii) fusion, ceci dans le but de vérifier si la microstructure du matériau influence les propriétés.

III.2.5.1 Cristallinité

Dans les paragraphes précédents, il a été possible de remarquer une différence significative des échantillons en terme de cristallinité. Les tailles de cristallites avaient pu être estimées et le constat d'une phase nano-cristallisée avait été fait pour le composé issu du broyage réactif (halos diffus en diffraction électronique). Au contraire, l'échantillon après fusion montrait des pics de diffraction RX très fins et des spots de diffraction électronique bien définis.

En se basant sur les résultats d'affinement de Rietveld, et sur la méthode de Scherrer, les tailles de cristallites pour les échantillons $GdMgNi_4$ obtenus par fusion ou mécanosynthèse sont comparées (tableau III.5).

Tableau III.5 : Récapitulatif des valeurs de $\langle L \rangle$ pour $GdMgNi_4$

Méthode de synthèse	Formule de Scherrer	Affinement Rietveld
Broyé 12 h puis recuit 1 h	7,8(8) nm	7,9(3) nm
Obtenu par fusion	49(5) nm	42,8(2) nm

III.2.5.2 Magnétisme

Les propriétés magnétiques des échantillons $GdMgNi_4$ (i) broyé 12 heures, (ii) broyé 12 heures puis recuit 1 heure à $600^\circ C$, et (iii) obtenu par fusion ont été étudiées.

La figure III.26 présente les mesures d'aimantation sous faible champ (0,1 T) pour les trois échantillons cités ainsi que pour $GdNi_2$ qui servira de référence.

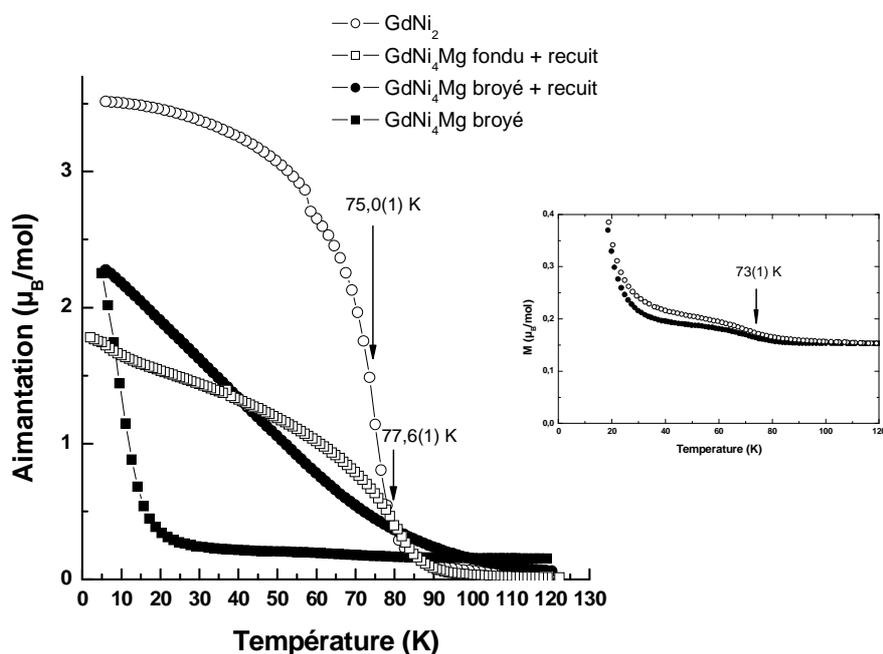


Fig. III.26 : Aimantation de $GdMgNi_4$ obtenu par 3 voies différentes ; la courbe relative à $GdNi_2$ sert de référence [144] ; l'insert représente un zoom de la courbe pour l'échantillon obtenu après 12 heures de broyage

La courbe relative à GdMgNi_4 obtenu par fusion puis recuit présente une transition ferromagnétique avec une température d'ordre $T_C = 77,6$ K. Cette température est proche de celle relative à GdNi_2 , qui présente un comportement ferromagnétique ($T_C = 75,0$ K) [144].

D'après le modèle RKKY, les éléments à faible extension radiale ne peuvent se coupler directement. C'est le cas du gadolinium qui a une configuration électronique $4f^7$ (voir figure III.27). A défaut de se coupler directement, ils se couplent indirectement via la bande de conduction. Le magnésium est diamagnétique et n'entre donc pas en jeu dans les phénomènes magnétiques

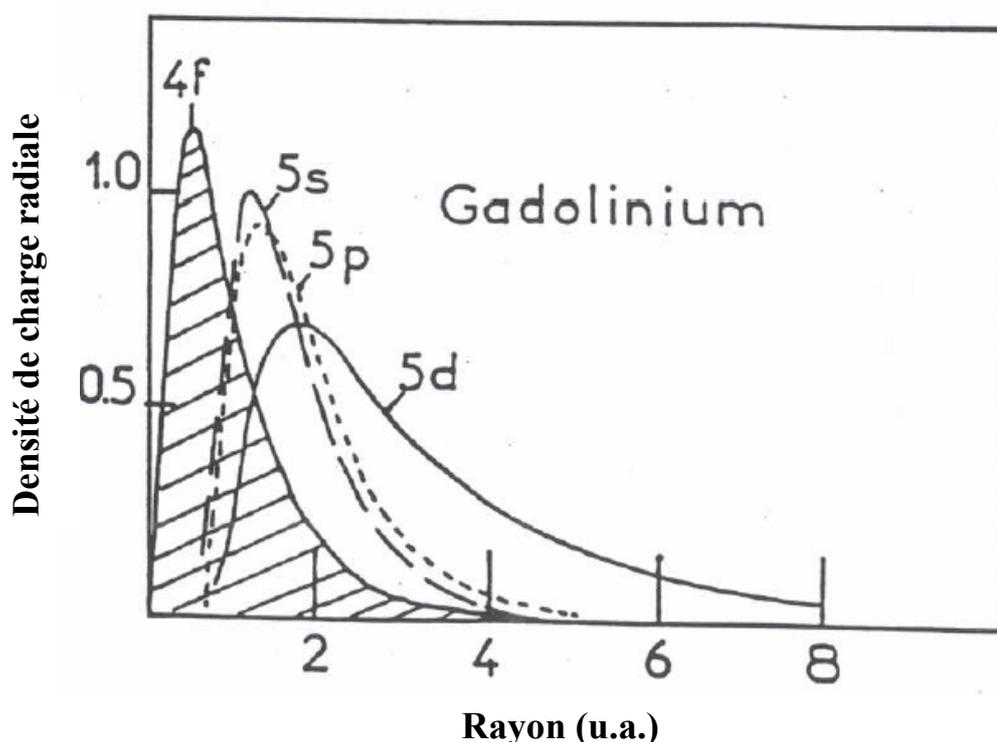


Fig. III.27 : Extension radiale des orbitales f , s , p et d , du gadolinium [145]

Toutefois, GdMgNi_4 obtenu par fusion présente une aimantation maximale plus faible que celle de GdNi_2 . Cette réduction de l'aimantation maximale (de $3,6 \mu_B/\text{mol}$ à $1,8 \mu_B/\text{mol}$) s'explique par la dilution des atomes de gadolinium d'un facteur 2 qui sont les seuls porteurs d'un moment magnétique. L'absence de réelle saturation aux faibles températures peut s'expliquer par le phénomène d'échange cristallographique mentionné auparavant. En effet, des atomes de magnésium peuvent être remplacés par des atomes de gadolinium au sein de la maille, ce qui entraîne un désordre magnétique.

Le composé GdMgNi_4 obtenu par broyage puis recuit a une aimantation augmentant quasi linéairement à partir de 70 K. Aucune inflexion ne permet de déduire une température d'ordre. Un tel comportement avait déjà été mis en évidence pour le composé GdNi_2 obtenu par broyage [146]. Des mesures d'aimantations alternatives avaient ensuite permis de conclure à un comportement ferromagnétique.

Enfin l'échantillon broyé, donc nanocristallisé, ne montre aucune transition nette. Néanmoins un zoom autour de la zone de transition des échantillons précédents montre une température d'ordre environ égale à 73 K. Ce composé semble donc avoir le même comportement. Le fait que la courbe soit si faible en intensité provient du fait que l'élément broyé n'a plus d'ordre à longue distance.

Par ailleurs, une hystérèse non négligeable est remarquée entre les courbes FC^1 et ZFC^2 . Cette différence peut-être expliquée par les nombreux défauts causés par le broyage énergétique ce qui entraînerait une anisotropie magnéto-cristalline. Enfin, une augmentation intense de l'aimantation à 10 K reste inexpliquée.

L'insertion d'hydrogène dans la matrice métallique de GdMgNi_4 induit une augmentation du volume de la maille et donc des distances Gd-Gd. Même si le couplage magnétique se fait via la bande de conduction, les distances entre éléments magnétiquement actifs jouent un rôle prépondérant. Ainsi, l'hydruration du composé GdMgNi_4 aurait conduit à une diminution des interactions magnétiques et donc de la température de Curie. Cette hypothèse reste néanmoins à être confirmée. Notons que la réversibilité de l'hydruration rend cette étude délicate. Elle est toutefois en cours, en collaboration avec l'ICMPE.

Sous un champ plus intense (3 ou 4 T), des mesures de susceptibilité réciproque ont été menées pour l'échantillon GdMgNi_4 broyé puis recuit (figure III.28) et obtenu par fusion (figure III.29). Les mesures sont faites jusqu'à la limite de linéarité.

¹ Field Cooled : refroidi sous champ magnétique

² Zero Field Cooled : refroidi *sans* champ magnétique

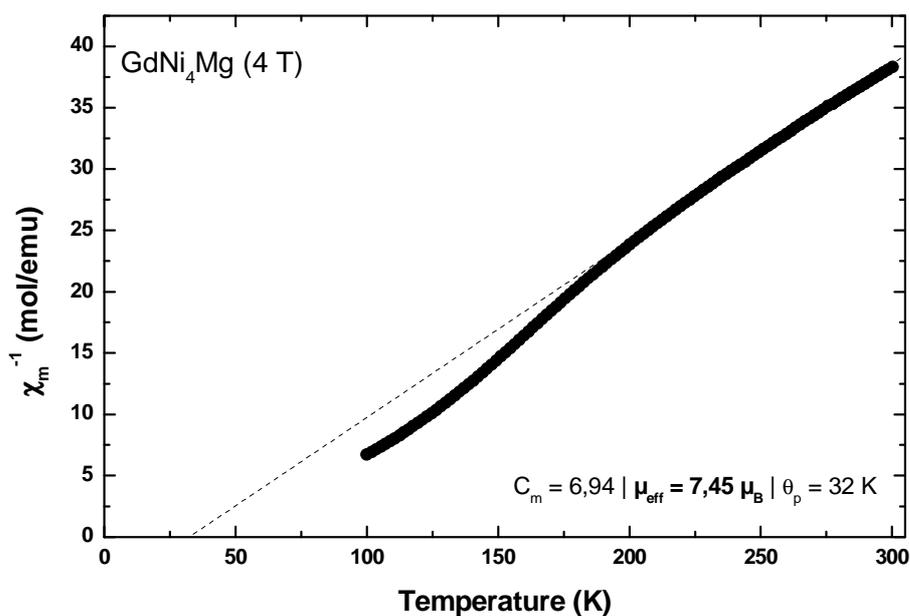


Fig. III.28 : Susceptibilité réciproque sous 4 T de GdMgNi₄ obtenu par broyage 12h puis recuit 1h, en fonction de la température

La loi de Curie-Weiss est respectée jusqu'à environ 200 K. En lissant la droite en figure III.28, il est possible de déduire C_m (constante de Curie molaire) et θ_p (température de Curie paramagnétique). On obtient :

- $C_m = 6,94 \text{ K.emu} / \text{mol}$, soit $\mu_{\text{eff.}} = 7,45 \mu_B$
- $\theta_p = 32 \text{ K}$

Le gadolinium ayant une configuration électronique $4f^7$, son terme spectroscopique s'écrit $^2S_{7/2}$, et donc son moment effectif théorique est : $\mu_{\text{eff.}}^{\text{théor.}} = 7,94 \mu_B$. Les données issues des mesures magnétiques sont donc cohérents avec la théorie.

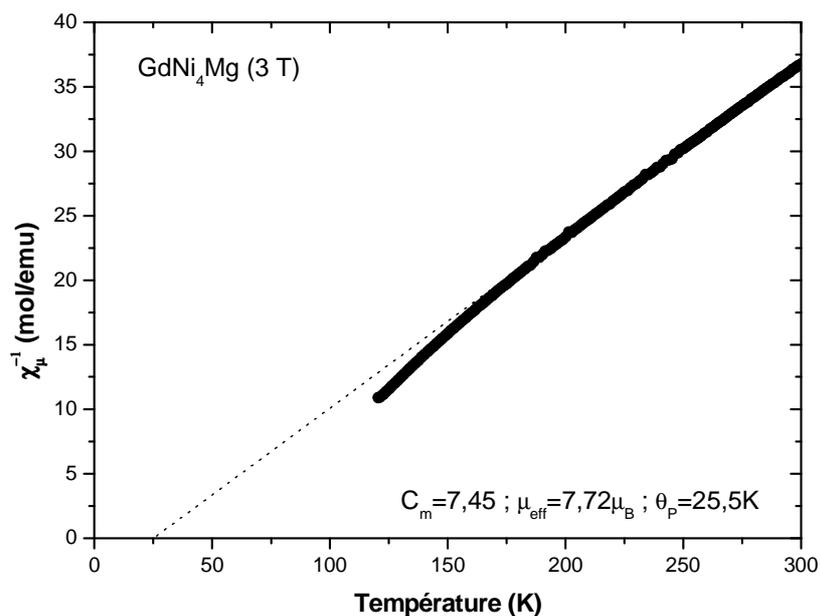


Fig. III.29 : Susceptibilité réciproque sous 3 T de $GdMgNi_4$ obtenu par fusion puis recuit, en fonction de la température

Pour l'échantillon obtenu par fusion, la loi de Curie-Weiss est respectée avec une linéarité jusqu'à environ 175 K. On obtient :

- $C_m = 7,45$ K.emu / mol, soit $\mu_{eff.} = 7,72\mu_B$
- $\theta_p = 25,5$ K

La valeur du moment magnétique obtenue est très proche de celle du moment théorique du gadolinium ($7,94\mu_B$), seul élément magnétiquement actif dans ce composé.

Toutes ces mesures ont pu être exploitées en faisant l'hypothèse d'un phénomène magnétique indirect à transfert de charges entre les électrons 4f du Gd et ceux de la bande de conduction. Néanmoins, des études récentes ont pu mettre en évidence un moment magnétique porté par le nickel dans $GdNi_2$ [147, 148], alors qu'il est supposé inactif dans l'approche précédente. D'après la théorie du champ moyen [149], il est possible de modéliser les courbes d'aimantation à l'aide d'une fonction cyclique de Brillouin (voir figure III.30).

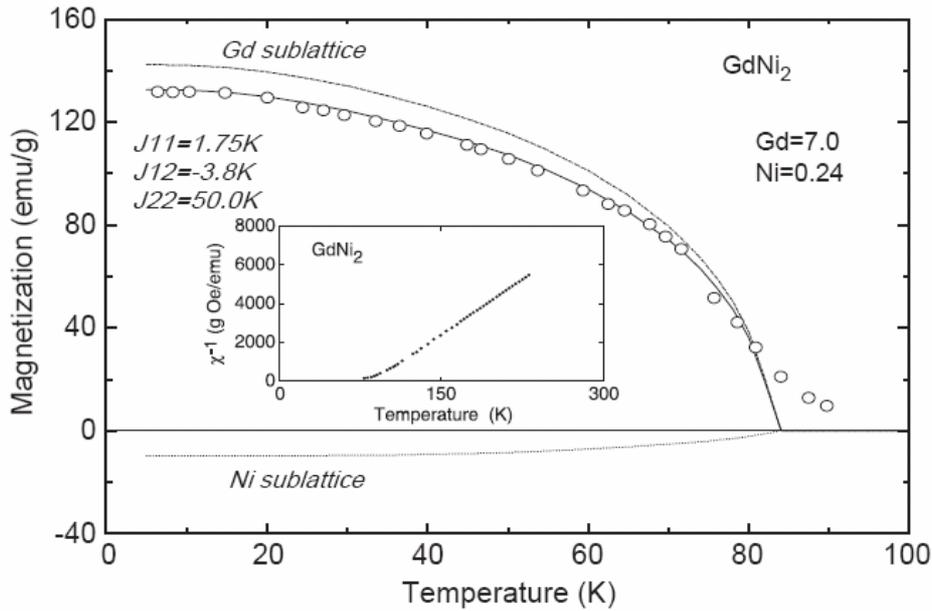


Fig. III.30 : Modélisation de la courbe d'aimantation de $GdNi_2$ selon Yano [147]

Yano et al. ont mené plusieurs études pour déterminer les propriétés magnétiques de la phase de Laves $GdNi_2$. Ils partent du constat que le moment effectif du gadolinium dans $GdNi$ est inférieur à $7,2 \mu_B$ [147]. Ceci a d'ailleurs été confirmé par Uhlířová et al. [150] par mesure d'aimantation alternative sur le composé $GdNi$. Cette valeur pourrait être expliquée par un moment effectif non nul du métal de transition. Mallik et al. ont mené des études similaires [151, 152] et ont conclu à un couplage parallèle entre les spins électroniques de Gd et ceux de Ni. D'un autre côté, Yano et al. [153] et Yang [154] ont analysé le moment magnétique du fer dans les alliages Gd-Fe dans une large gamme de compositions, et ont trouvé que le fer avait un moment magnétique quasi-constant d'environ $2 \mu_B$, ce qui est en totale contradiction avec un modèle magnétique indirect à transfert de charges.

Mizumaki et al. [155] ont étudié le composé $GdNi_2$ par X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) et ont déduit que l'orbitale 3d du nickel n'était pas totalement remplie et que par conséquent, certains des électrons 3d du nickel se couplaient anti-parallèlement avec ceux du gadolinium. De ce fait, le composé $GdNi_2$ serait ferrimagnétique.

La modélisation de la courbe expérimentale d'aimantation est rendue possible grâce à la théorie du champ cristallin. Le modèle conventionnel de deux sous-réseaux pour un système ferrimagnétique a été utilisé [156-158]. La courbe expérimentale de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ a été lissée avec trois énergies d'échange-interaction J_{ij}

comme paramètres, et la susceptibilité réciproque a été calculée [159]. Plus précisément, chaque sous-réseau est représenté comme tel (Gd = 1 et Ni = 2) :

$$\begin{cases} H_{i1} = (2Z_{11}J_{11}/g_1\mu_B)S_1 + (2Z_{12}J_{12}/g_1\mu_B)S_2 \\ H_{i2} = (2Z_{21}J_{21}/g_2\mu_B)S_1 + (2Z_{22}J_{22}/g_2\mu_B)S_2 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

où Z_{ij} sont les nombres de plus proches voisins j d'un atome i , J_{ij} sont les énergies d'échange-interaction entre un atome i et un atome j , g_i est le facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr, et S_i est le nombre quantique de spin pour le sous-réseau i .

La courbe expérimentale a été lissée suivant ce modèle, en affinant les paramètres J_{11} , J_{12} , et J_{22} . Il en résulte un moment magnétique de $-0,24 \mu_B$ pour le nickel et $7,0 \mu_B$ pour le gadolinium. Les données expérimentales sont en bon accord avec les données calculées.

En ce qui concerne nos mesures expérimentales, le moment effectif du gadolinium dans GdMgNi_4 est systématiquement inférieur à celui de l'ion libre Gd^{3+} . Par conséquent, une éventuelle contribution de l'orbitale 3d du nickel est non négligeable, via un faible couplage antiparrallèle entre $\text{Gd}(4f)$ et $\text{Ni}(3d)$.

III.2.5.3 Electrochimie

Des échantillons de GdMgNi_4 broyé 12 heures (faiblement cristallisé), broyé 12 heures puis recuit (cristallisé) et obtenu par fusion (très bien cristallisé) ont été testés en tant qu'électrodes négatives dans des accumulateurs type Ni-MH. Une capacité théorique de l'ordre de 250 mAh/g a été calculée (pour 4 atomes d'hydrogène échangés durant le processus). Le résultat du cyclage électrochimique, mesuré à l'ICMCB dans le groupe du docteur Claude Delmas avec l'aide de Mme Cathy Denage, est présenté en figure III.31.

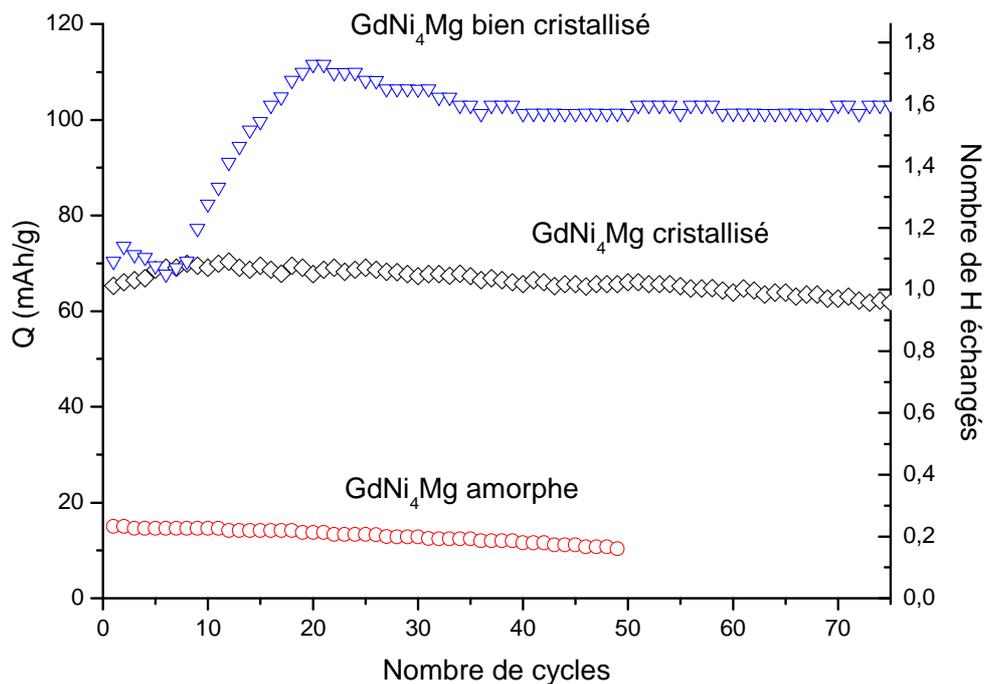


Fig. III.31 : Capacités électrochimiques de $GdMgNi_4$ obtenu par diverses voies de synthèse

Le premier constat de la figure III.31 est l'augmentation de la capacité électrochimique avec la cristallinité. En effet, l'échantillon broyé 12 heures, et donc quasi amorphe, montre des capacités ne dépassant pas 20 mAh/g. Le même échantillon recuit, donc mieux cristallisé, présente des capacités supérieures mais toujours faibles comparées aux 250 mAh/g attendues. Enfin le dernier échantillon issu de la fusion plus recuit montre un comportement atypique en début de cyclage avec une augmentation progressive de la capacité de 70 à plus de 110 mAh/g puis une stabilisation vers 100 mAh/g. La cristallinité joue donc un rôle prépondérant dans le processus électrochimique. Il est en outre possible que les échantillons élaborés par broyage présentent une couche d'oxyde en surface. La capacité électrochimique en serait réduite de par la difficulté des OH^- de franchir la couche de passivation. Enfin, un temps d'activation est remarqué pour les échantillons cristallisés (augmentation de la capacité électrochimique entre 20 et 30 cycles, puis légère diminution et stabilisation).

Wang et al. [160, 161] avaient souligné le fait qu'un temps de broyage plus long entraînait de meilleures performances. En fait il semblerait que leur conclusion soit relative à la taille des grains qui diminue avec le broyage. Ainsi avec des temps de broyage

conséquents, leurs matériaux se retrouvent sous forme de fines poudres, plus réactives en terme de surface spécifique.

En ce qui concerne la cyclabilité, les trois échantillons sont tout à fait intéressants. En effet, après 50 cycles, toutes les manipulations n'ont montré qu'une très faible perte en intensité (voire 0 % de perte pour l'échantillon obtenu par fusion, entre 30 et 75 cycles, contrairement à des matériaux amorphes tels que MgNi ou MgTi [162]).

Enfin, d'après la loi de Faraday, la capacité électrochimique observée peut être corrélée au nombre d'atomes d'hydrogène échangés. Les valeurs sont très faibles par rapport aux 4 H / u.f. attendus [59], ce qui peut s'expliquer par une contamination de surface par l'oxygène (i.e. ainsi, il y a moins de matériau actif). Seul l'échantillon obtenu par fusion peut absorber jusqu'à 1,6 atomes d'hydrogène par maille avec une excellente cyclabilité.

III.2.5.4 Hydruration

La figure III.32 illustre les cinétiques d'absorption des échantillons de GdMgNi₄ obtenu par fusion, et par broyage réactif.

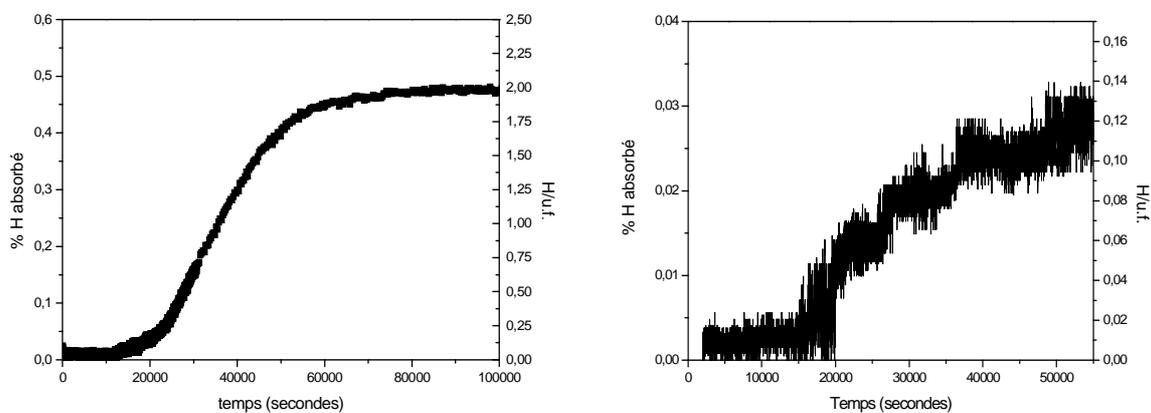


Fig. III.32 : Cinétiques d'absorption de GdMgNi₄ obtenu par (i) fusion (à gauche) et (ii) broyage 12h (à droite)

Dans les mêmes conditions expérimentales (10 bars à température ambiante), l'échantillon obtenu par mécanosynthèse n'absorbe que peu, voire pas d'hydrogène, contrairement à son homologue obtenu par fusion qui peut stocker jusqu'à 0,5 % massique. L'hydruration des intermétalliques est donc sensible à la cristallinité.

En ce qui concerne l'échantillon obtenu par fusion, un temps d'activation d'environ 7 heures est nécessaire avant une première absorption. Cette durée s'explique par une oxydation partielle du composé en surface. L'hydrogène doit donc d'abord réduire cette couche de passivation avant de pénétrer le réseau hôte. La quantité d'hydrogène absorbé augmente alors jusqu'à une saturation à 0,5 % massique atteint après une vingtaine d'heures. La composition correspondante est : $GdMgNi_4H_2$, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par voie électrochimique.

III.2.5.5 Cinétique d'absorption

En plaçant l'origine au début de l'absorption et en normalisant la quantité d'hydrogène absorbé en avancement de réaction, il est possible d'étudier la cinétique de réaction selon la loi d'Avrami-Eerofev [46] (voir figure III.33).

$$F(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.8})$$

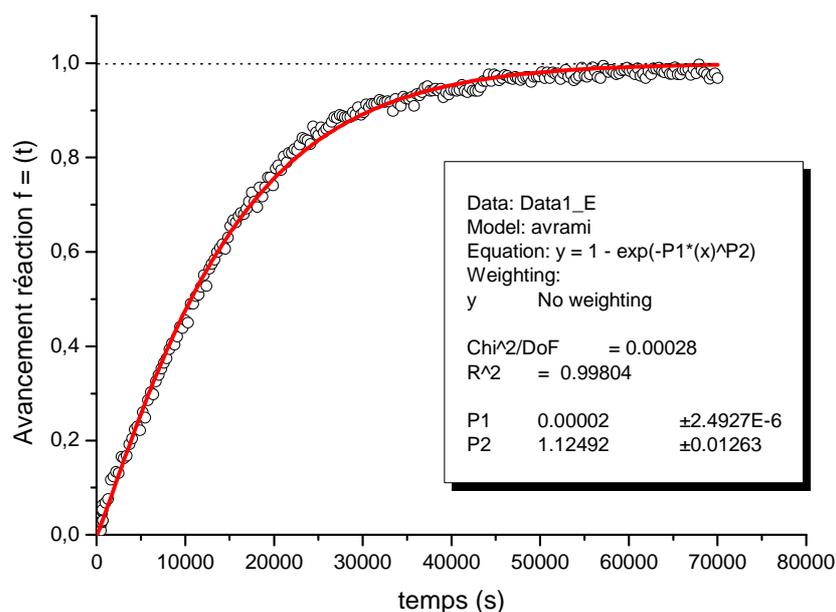


Fig. III.33 : Cinétique d'absorption de $GdMgNi_4$ obtenu par fusion ; la ligne rouge correspond à la modélisation des données expérimentales

D'après ce modèle, il est possible de déduire l'ordre de la réaction. En l'occurrence, $n = 1,12(1)$, c'est-à-dire aux incertitudes près que le processus d'absorption suit une cinétique du premier ordre, ce qui est en bon accord avec la littérature [45].

III.3 Solutions solides : $GdMgNi_{4-x}MT_x$, $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ et $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_4$

La substitution d'éléments de transition et d'aluminium a été possible dans les solutions solides $GdMgNi_{4-x}MT_x$ et $GdMgNi_{4-x}Al_x$. De même il a été possible de jouer sur le ratio Gd:Mg, les deux éléments possédant des rayons atomiques et des électronégativités proches.

III.3.1 Aspect structural

III.3.1.1 $GdMgNi_{4-x}Al_x$

Les composés de type $GdMgNi_{4-x}Al_x$ ont été étudiés par diffraction des rayons X (figure III.34).

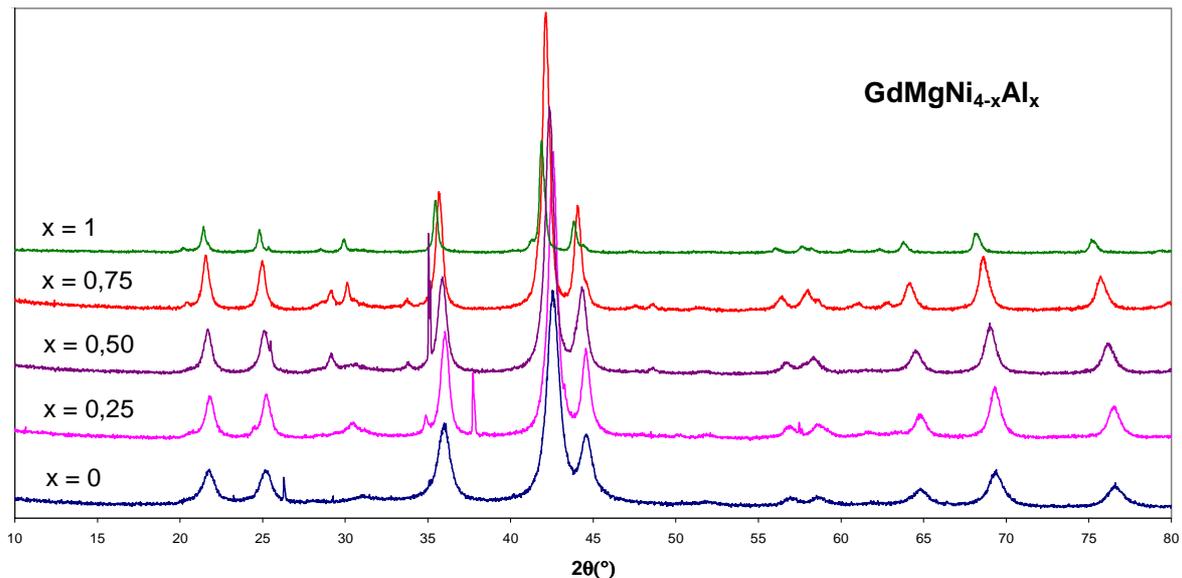


Fig. III.34 : Diffractogramme RX de la solution solide $GdMgNi_{4-x}Al_x$ avec $x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0$

Un décalage des pics de diffraction vers les faibles angles est remarqué avec l'ajout d'aluminium. Le paramètre de maille augmente avec la quantité d'aluminium introduit. Cette dépendance est linéaire et suit une loi de Végard (figure III.35).

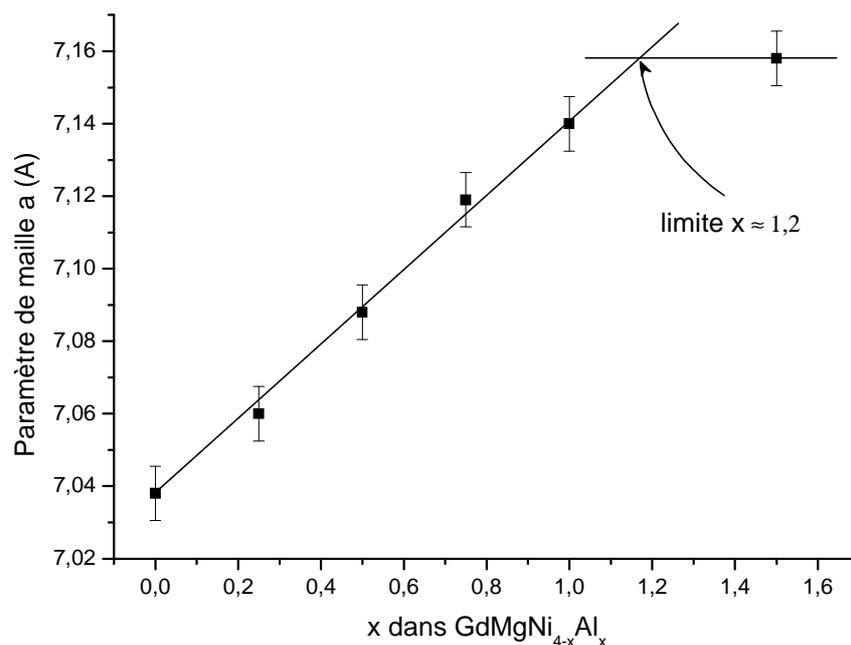


Fig. III.35 : Loi de Vegard établie pour la solution solide $GdMgNi_{4-x}Al_x$

Pour des quantités d'aluminium trop importantes, une séparation de phase se produit (démixion), remarquée par diffraction des rayons X, et confirmée par microsonde de Castaing (figures III.36). Cette limite de solubilité est voisine de $x = 1,2$.

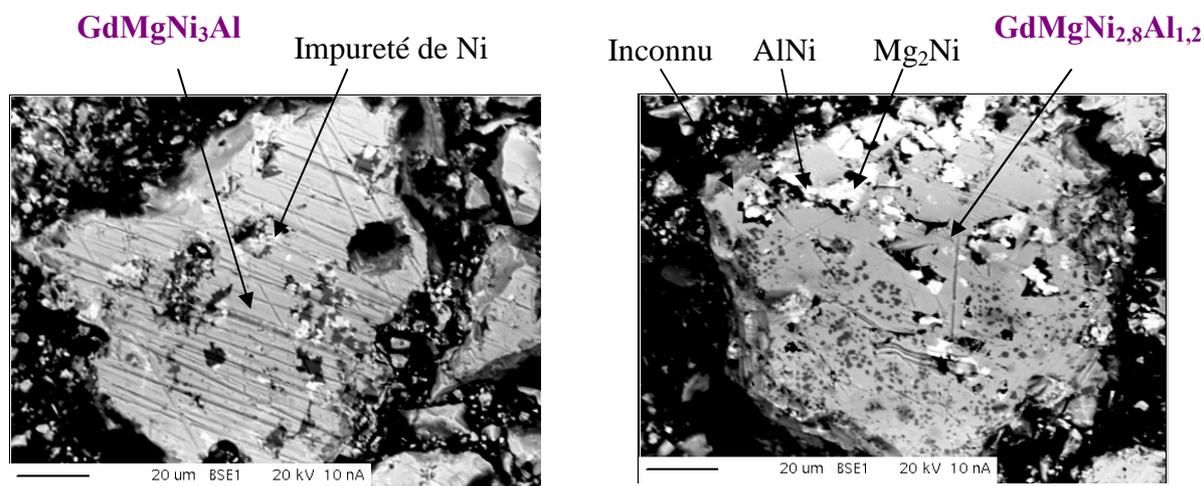


Fig. III.36 : Cartographies microsonde pour les compositions nominales $GdMgNi_3Al$ (à gauche) et « $GdMgNi_{2,8}Al_{1,2}$ » (à droite)

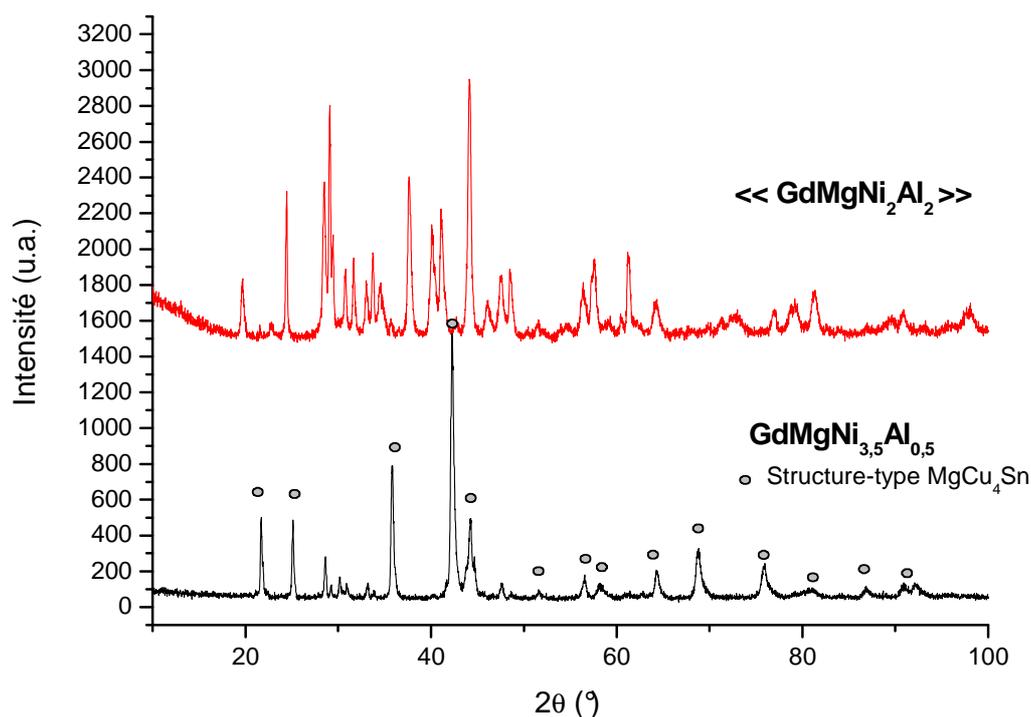


Fig. III.37 : Diffractogramme RX de $GdMgNi_{4-x}Al_x$ avec (i) $x = 0,5$ et (ii) $x = 2$

Au-delà d'une valeur $x = 1,2$ dans la solution solide $GdMgNi_{4-x}Al_x$, une séparation des phases est remarquée avec l'apparition de Mg_2Ni , $AlNi$, et autres composés. L'explication de cette limite de solubilité est d'ordre stérique car le rayon atomique de l'aluminium est supérieur à celui du nickel.

Une étude menée au laboratoire sur les pseudo phases de Laves à base d'yttrium montre que le composé $YMgNi_{3,5}Al_{0,5}$ présente une pression d'équilibre voisine de 1 bar à température ambiante [143, 163]. Par conséquent, lors du prochain paragraphe, la valeur 3,5 sera gardée en ce qui concerne la composition en nickel, et 0,5 sera celle de différents métaux de substitution (figure III.38).

III.3.1.2 $GdMgNi_{3,5}MT_{0,5}$

Les composés $GdMgNi_{3,5}MT_{0,5}$, dont les diffractogrammes RX sont illustrés en figure III.38, ont été synthétisés de la même manière que pour $GdMgNi_4$ (broyage 12 heures suivi d'un recuit d'1 heure à 600°C).

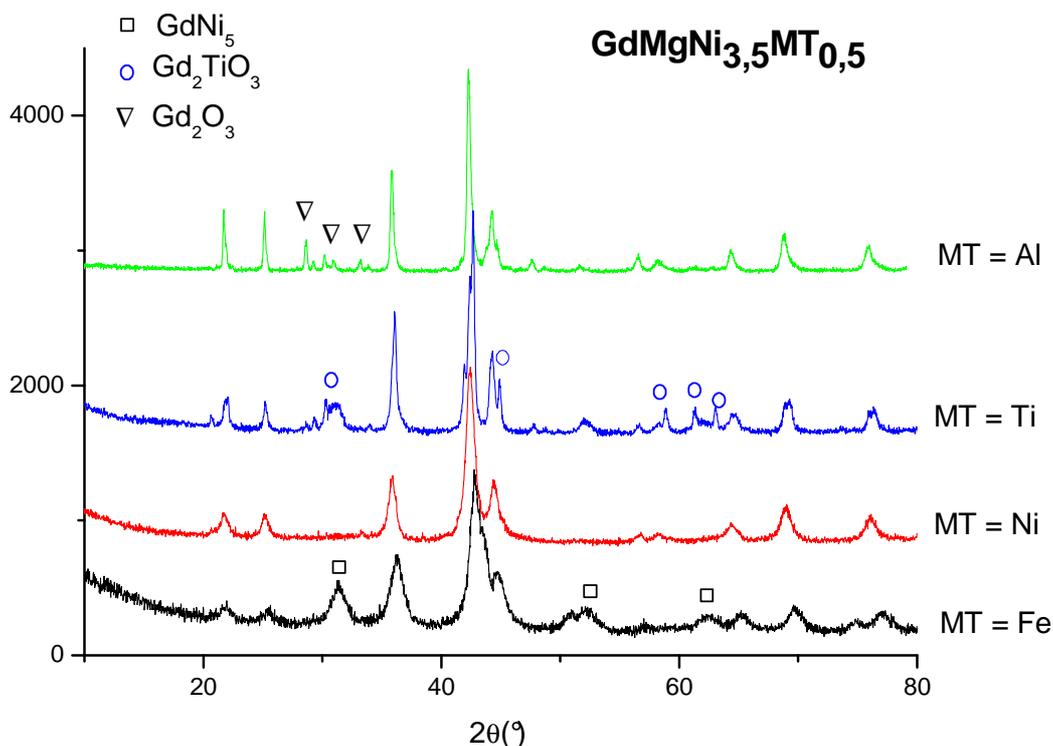


Fig. III.38 : Mise en évidence de la solubilité de divers éléments de substitution dans $GdMgNi_{3,5}MT_{0,5}$; l'aluminium est ici considéré comme un métal de transition uniquement pour une lecture plus aisée des diffractogrammes

Tous les éléments de transitions peuvent substituer le nickel en position 16e-(x,x,x). Même un élément comme le titane qui joue pourtant le rôle d'élément A dans les phases de Laves AB_2 [164, 165] peut remplacer partiellement le nickel, bien moins volumineux. Afin de confirmer ce constat, l'échantillon $GdMgNi_{3,5}Ti_{0,5}$ a été analysé au moyen de la microsonde de Castaing et la composition chimique a ainsi pu être mesurée (figure III.39).

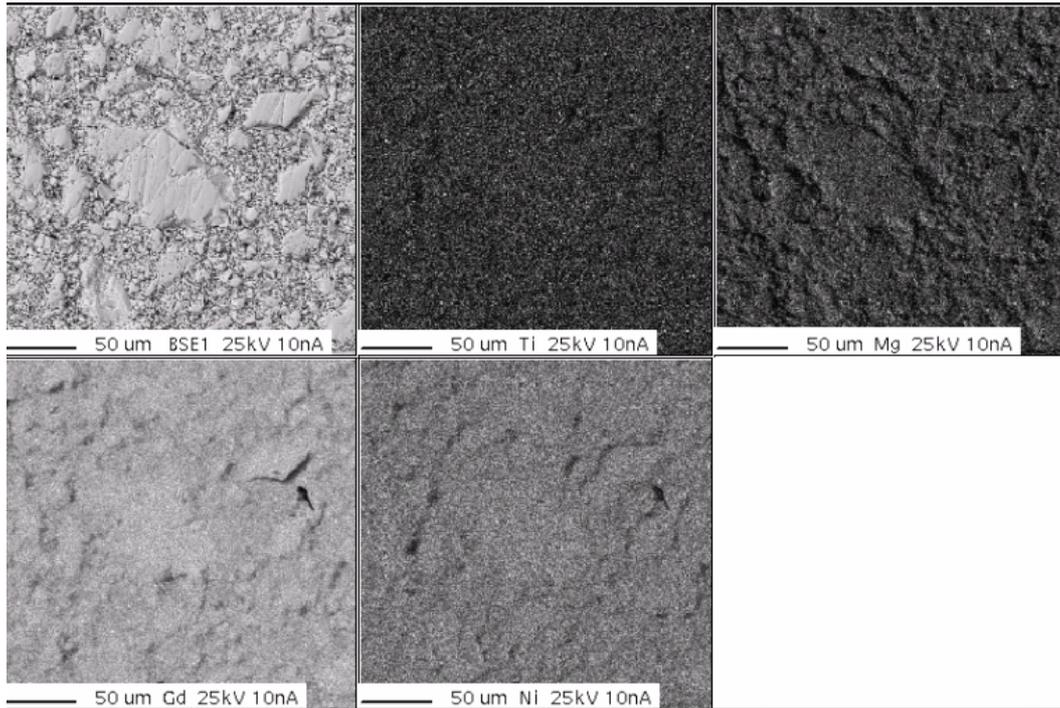


Fig. III.39 : Cartographie microsonde du composé « $GdMgNi_{3,5}Ti_{0,5}$ »

Malgré un aspect rugueux de la surface, la composition mesurée est la suivante : $GdMg_{1,10}Ni_{3,50}Ti_{0,48}$. Les autres échantillons ont aussi été analysés par microsonde (non présentés ici), et les compositions chimiques mesurées sont systématiquement proches des compositions nominales.

III.3.1.3 $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$

D'après les similitudes entre Gd et Mg en terme de rayon atomique et d'électronégativité, il semble possible de faire varier les proportions en gadolinium et magnésium dans une solution solide $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$. Il est possible de définir trois compositions types :

- $y = 0 \rightarrow Gd_2Ni_4$ (i.e. $GdNi_2$), structure cubique $Fd\bar{3}m$
- $y = 1 \rightarrow GdMgNi_4$, principale composition étudiée dans ce chapitre ($F\bar{4}3m$)
- $y = 2 \rightarrow Mg_2Ni_4$ (i.e. $MgNi_2$), structure hexagonale $P6_3/mmc$

La figure III.40 montre le diffractogramme RX de la solution solide $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ pour différentes valeurs de y .

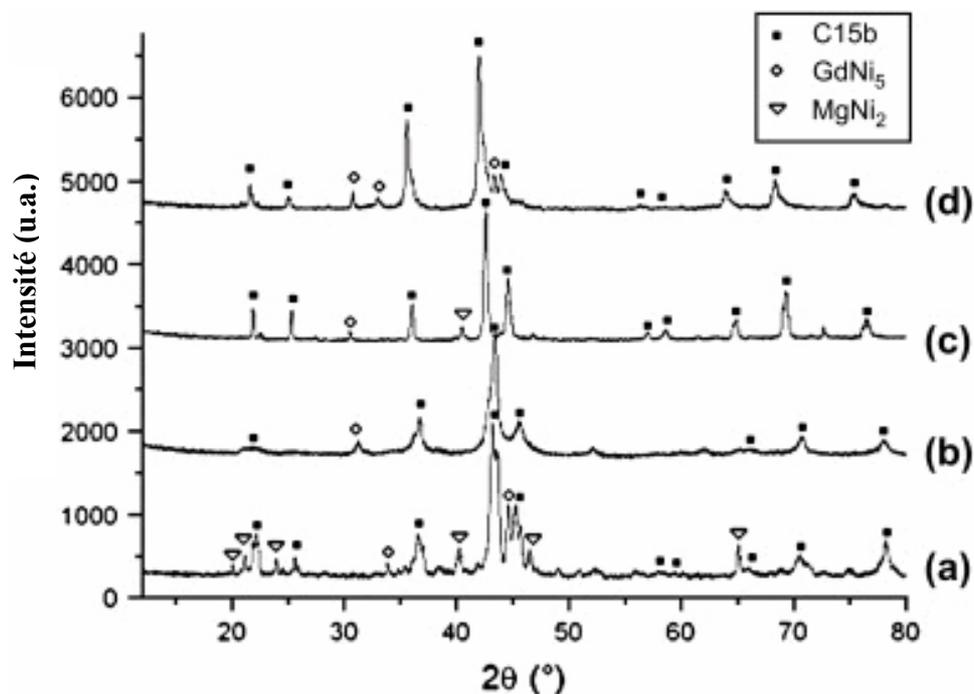


Fig. III.40 : Diffractogrammes de $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ avec $y = (a) 1,6 ; (b) 1,0 ; (c) 0,6$ et $(d) 0,4$

Plus le rapport Gd / Mg augmente, plus la maille a tendance à se dilater et donc les pics de diffraction se déplacent vers les faibles angles. Il est à noter que sur la figure III.40(a), de nombreux pics relatifs au composé $MgNi_2$ apparaissent. En effet la composition $Gd_{0,4}Mg_{1,6}Ni_4$ (ou $Gd_{0,2}Mg_{0,8}Ni_2$) se rapproche de celle de $MgNi_2$ et une limite de solubilité semble exister. Une analyse par microsonde de Castaing (figure III.41) confirme cette limite de solubilité avec l'apparition de germes de $MgNi_2$.

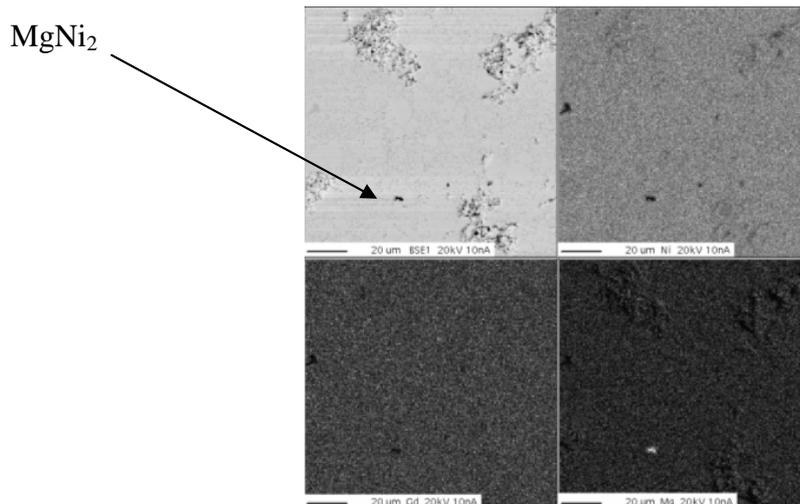


Fig. III.41 : Cartographie microsonde de « $Gd_{0,4}Mg_{1,6}Ni_4$ » ; le point noir met en évidence la présence de $MgNi_2$

Pour la phase majoritaire, la composition $Gd_{0,44}Mg_{1,58}Ni_4$ a pu être mesurée. Par ailleurs les valeurs de y prouvent un large domaine d'existence dans le diagramme binaire $GdNi_2 - MgNi_2$ (figure III.42).

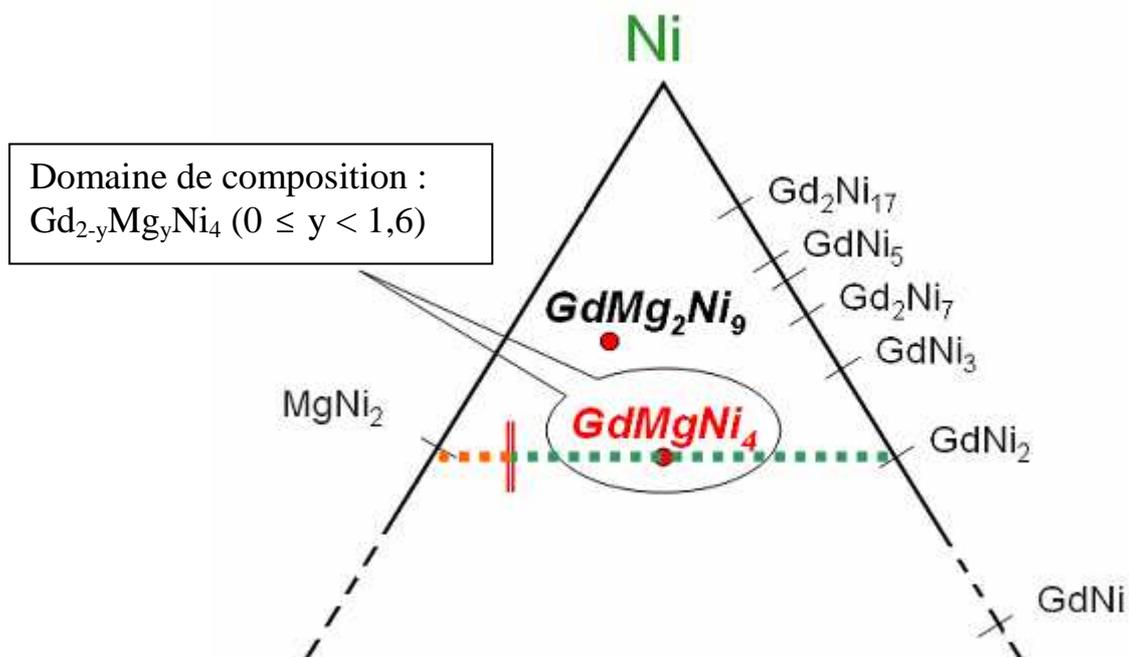


Fig. III.42 Partie du diagramme ternaire Gd-Mg-Ni riche en nickel

En rapportant sur un unique graphe les compositions $GdMgNi_{4-x}Al_x$ d'une part et $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ d'autre part, un domaine de linéarité est observé jusqu'aux limites de solubilité (figure III.43). Les points ont été tracés sur un graphe $\rho = f(x,y)$.

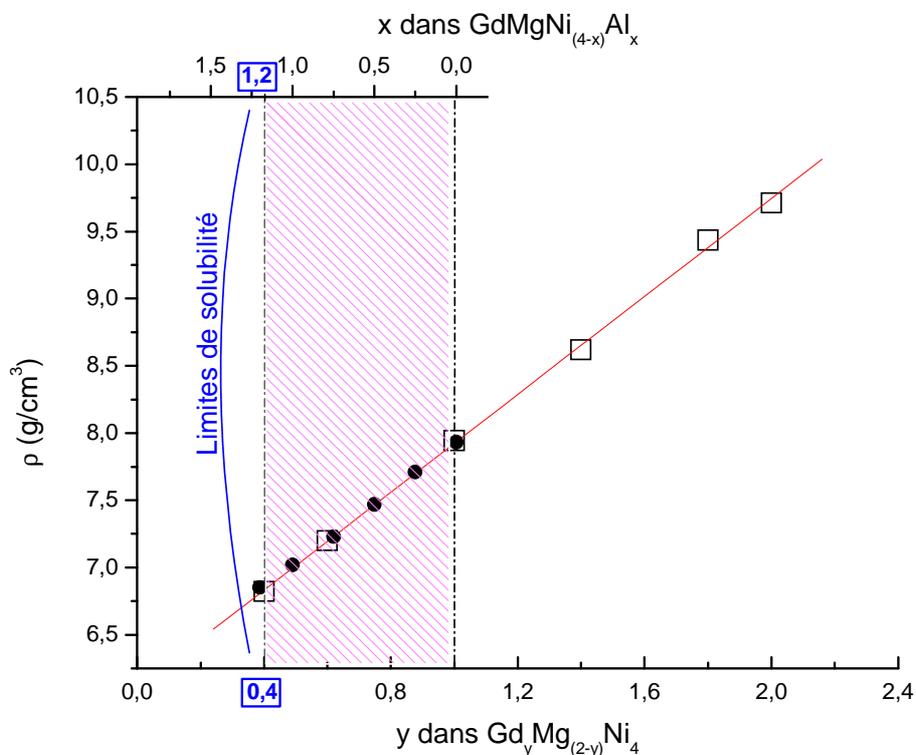


Fig. III.43 : Etablissement de la loi de Vegard pour les solutions solides $Gd_yMg_{2-y}Ni_4$ et $GdMgNi_{4-x}Al_x$

Il existe dans cette figure deux points particuliers :

- lorsque $x = 0$ et $y = 1$, les points sont confondus, ce qui correspond à la composition $GdMgNi_4$;
- lorsque $x = 1,2$, la valeur de y correspondante est $0,4$. En d'autres termes, l'origine de la limite de solubilité est la même quelque soit la configuration ($GdMgNi_{2,8}Al_{1,2}$ d'une part et $Gd_{0,4}Mg_{1,6}Ni_4$ d'autre part) : c'est un effet stérique.

Sur le diagramme III.43 la partie hachurée correspond aux meilleures capacités massiques et volumiques en terme d'application. L'addition d'aluminium diminue la pression d'équilibre H_2 . Par ailleurs, pour les compositions $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ avec $R_A/R_B > 1,36$, le taux de

gadolinium devient trop important et il s'en suit une amorphisation (HIA¹) [166, 167] rendant peu praticable toute manipulation solide-gaz.

Le volume de la maille peut être modulé au moyen de substitutions. Ceci a pour conséquence un contrôle direct des conditions d'absorption d'hydrogène, ainsi que des capacités électrochimiques.

III.3.2 Variation du taux d'échange

Comme mentionné auparavant, le taux d'échange est lié à la méthode de synthèse. La figure III.44 illustre l'impact du paramètre de maille des solutions solide $GdMgNi_{4-x}Al_x$ et $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ en fonction de la méthode de synthèse.

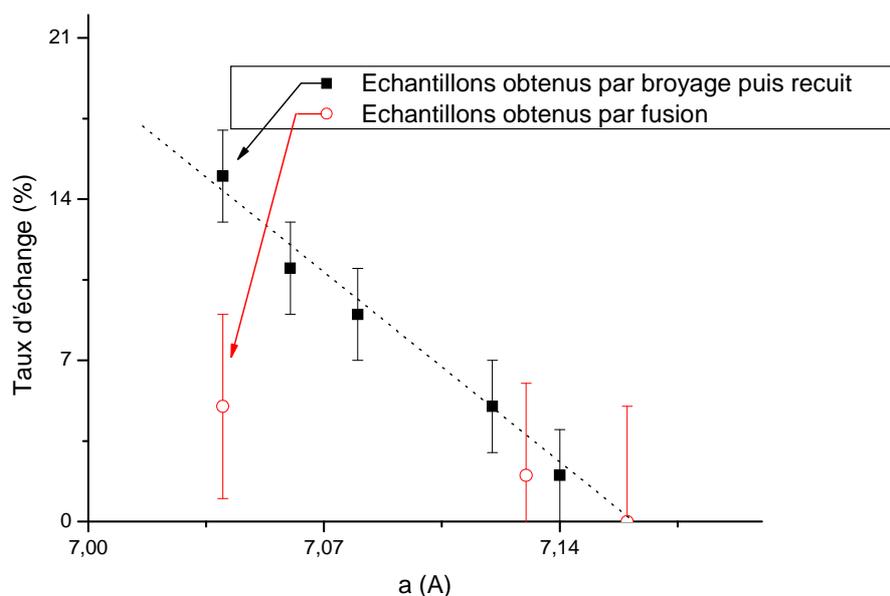


Fig. III.44 : Influence du paramètre de maille et de la méthode de synthèse des solutions solides $GdMgNi_{4-x}Al_x$ et $Gd_{2-y}Mg_yNi_4$ sur le taux d'échange, calculé par affinement Rietveld

Malgré des incertitudes de mesure conséquentes, il semble que la méthode de broyage entraîne des taux d'échange supérieurs à ceux correspondant à l'échantillon obtenu par fusion.

¹ Hydrogen Induced Amorphization

Par ailleurs, le taux d'échange tend à diminuer linéairement avec l'augmentation du paramètre de maille, quelque soit la voie de synthèse. Lorsque le taux d'échange est nul, le paramètre de maille est de $a \approx 7,16 \text{ \AA}$, soit un paramètre proche du paramètre de maille maximum (celui de $\text{GdMgNi}_{2,8}\text{Al}_{1,2}$). Il semble donc que l'origine de l'échange soit un effet stérique. L'influence des électrons 4f évoquée précédemment n'est qu'indirecte (i.e. ceux-ci agissent sur la taille de la terre rare et influence donc le taux d'échange par un effet stérique).

III.3.3 Hydruration

III.3.3.1 $\text{Gd}_{2-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_4$

Les isothermes Pression-Composition ont été tracées pour la solution solide $\text{Gd}_{2-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_4$ avec $y = 1,2$ et $0,6$ pour deux voies de synthèse : broyage 12 heures, et broyage 12 heures puis recuit 1 heure à 650°C (voir figure III.45).

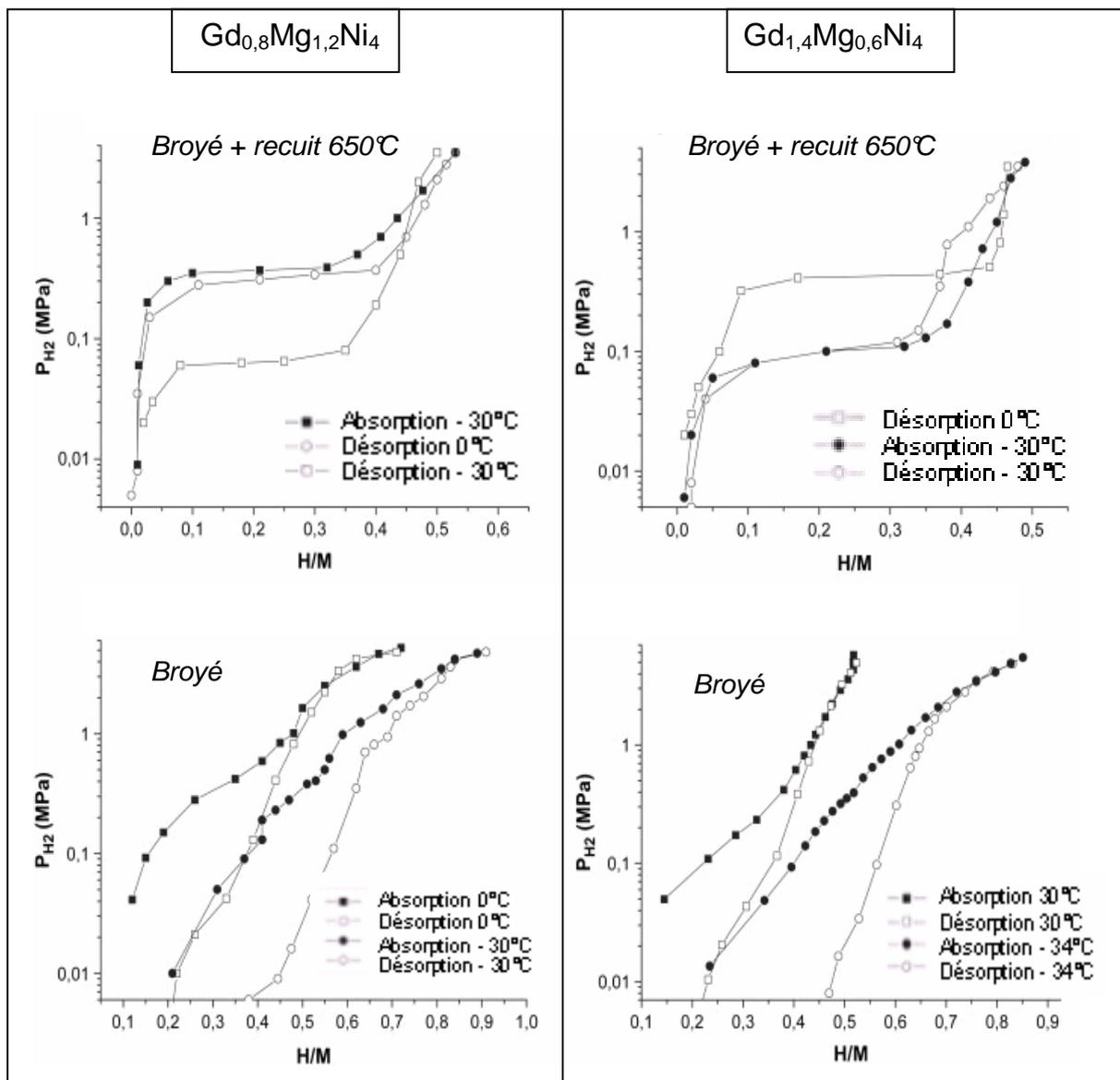


Fig. III.45: Réseau de courbes P-C-i pour $Gd_{0,8}Mg_{1,2}Ni_4$ obtenu par broyage et broyage puis recuit (à gauche) et pour $Gd_{1,4}Mg_{0,6}Ni_4$ obtenu par broyage et broyage puis recuit (à droite)

Les courbes relatives aux composés mieux cristallisés (obtenus après recuit) montrent des comportements typiques d'alliages absorbant l'hydrogène. Les pressions d'équilibre sont toutes de l'ordre de 1 bar à température ambiante, et les plateaux d'équilibre prouvent une bonne réversibilité.

En revanche, en ce qui concerne les composés obtenus par broyage, les plateaux d'équilibre ne sont pas décelables. On note une augmentation monotone de la pression avec la composition, indiquant que l'équilibre chimique n'est pas atteint. L'échantillon s'hydrure néanmoins réversiblement d'après la figure III.45.

III.3.3.2 $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_4$

L'intermétallique $YMgNi_4$ a été largement étudié [81, 82, 143, 163, 168] et ses propriétés d'absorption d'hydrogène sont supérieures à celles de $GdMgNi_4$. Son temps d'activation est quasi-nul et la capacité massique d'absorption est de l'ordre de 1 % en masse [163, 168], pour des conditions en pression et températures modérées. Il était donc attendu que la solution solide $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_4$ soit plus performante que $GdMgNi_4$ en terme de stockage d'hydrogène. De plus l'ajout d'aluminium permettrait d'abaisser la pression d'équilibre.

La figure III.46 montre les courbes P-C-i pour la composition $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_{3,5}Al_{0,5}$.

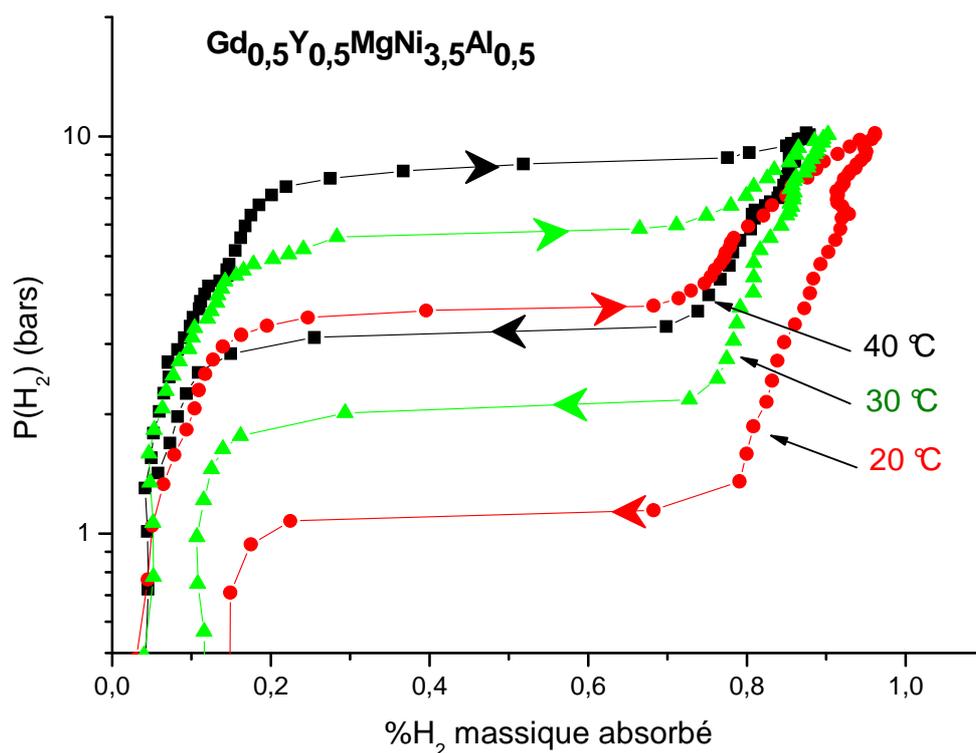


Fig. III.46: Réseau de courbes P-C-i pour $Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_{3,5}Al_{0,5}$ à trois températures différentes (i.e. 20, 30 et 40°C)

L'ajout d'aluminium dans le composé a permis d'abaisser la pression d'équilibre jusqu'à 1 bar à 20°C (plateau d'équilibre très horizontal par ailleurs). Le matériau présente donc des capacités d'absorptions intéressantes, un écart à l'idéalité limité, et un large domaine de réversibilité. De plus, aucune activation n'est requise et l'absorption peut être faite en quelques minutes seulement.

Les grandeurs thermodynamiques sont alors déduites de la droite $\ln(P_{\text{éq.}}) = f(1/T)$ lors de la désorption :

- $\Delta H = -33(1) \text{ kJ/mol } H_2$
- $\Delta S = 116(4) \text{ J/K.mol } H_2$

La valeur de l'entropie est correcte (aux alentours de $110 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, puisque dépendant uniquement du désordre créé par la molécule d'hydrogène). La valeur de l'enthalpie d'hydruration confirme la bonne réversibilité, et est par ailleurs proche de celle reportée par Aono et al. pour $YMgNi_4$ [168].

III.4 Conclusion

Le composé GdMgNi_4 a été synthétisé par deux voies différentes (i.e. mécanosynthèse et fusion). Les propriétés physico-chimiques de ce matériau ont été étudiées et comparées en fonction de la méthode de synthèse. Il apparaît que l'échantillon obtenu par fusion (i.e. bien cristallisé) a de meilleures capacités d'absorption d'hydrogène, que ce soit par voie solide-gaz ou par voie électrochimique.

Un phénomène d'échange entre les éléments Gd et Mg dans les sites cristallographiques (4a) et (4c) a été mis en évidence et dépend de la méthode de synthèse. Ce phénomène dépend aussi de paramètres stériques puisque l'ajout d'aluminium (augmentation du paramètre de maille) le fait disparaître. Toutefois, il est aussi influencé indirectement par un paramètre électronique dans la mesure où l'échantillon à base d'yttrium (sans électrons 4f) ne présente pas d'échange (4a)/(4c). C'est en fait la différence de rayons atomiques des terres rares engendrée par la présence ou l'absence d'électrons 4f qui modifie les contraintes stériques et joue aussi un rôle dans l'échange TR/Mg. Pour confirmer cette observation, des essais devraient être conduits avec des terres rares plus volumineuses telles que le gadolinium, mais aussi plus petites, de façon à clarifier ce constat. Quoiqu'il en soit, ce phénomène d'échange ne reste qu'une observation, et des expériences et calculs complémentaires devront être menés pour mieux comprendre ce phénomène.

Des composés substitutionnels ont par ailleurs pu être élaborés. Par exemple, l'ajout d'aluminium à la place du nickel dilate considérablement la maille, ce qui a pour conséquence une baisse de la pression d'équilibre en hydrogène. En outre, l'apport de l'yttrium augmente nettement les capacités d'absorption. Le composé GdMgNi_4 n'absorbe en effet que 0,5 % H_2 en masse, tandis que $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MgNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}$ peut absorber réversiblement près de 1 % massique avec des conditions d'utilisation favorables ($P_{\text{éq}}(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ à 20°C).

CHAPITRE IV :
FORMATION DE MgH_2 CATALYSEE PAR
CO-BROYAGE AVEC GdMgNi_4

IV.1 Introduction

Dans le premier chapitre, j'ai montré les avantages mais aussi les inconvénients de l'utilisation du magnésium pour le stockage de l'hydrogène. En effet, la bonne capacité massique de stockage de l'hydrogène (7,6 %) fait face à une cinétique de sorption très lente. Afin de palier cet inconvénient, l'ajout de catalyseurs est une solution. Parmi les différents catalyseurs ayant été étudiés à ce jour, plusieurs familles se distinguent :

- les métaux 3d [169]
- les céramiques [170]
- les intermétalliques [171]

L'action catalytique demeure peu comprise à ce jour. D'après Tsuda et al. [47], le mécanisme réactionnel résiderait dans les propriétés électroniques des éléments. Ceci expliquerait les meilleures performances des oxydes et fluorures des métaux de la colonne IIIA à VA. En effet, pour ces éléments, le degré d'oxydation +II ou +III permet d'avoir des orbitales 3d ou 4d vides (voir paragraphe I.4.2.1).

De nombreux intermétalliques ont été utilisés comme catalyseurs à ce jour (LaNi₅ [171], FeTi [172], MmNi_{3,5}(CoAlMn)_{1,5} [173], ZrFe_{1,4}Cr_{0,6} [174]), mais peu contenant du magnésium. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les propriétés de sorption de composés de type GdMgNi₄. Ces composés présentent toutefois des capacités de stockage limitées (0,5 à 1 % massique). L'objet de ce chapitre est d'étudier les propriétés catalytiques de GdMgNi₄ sur l'absorption réversible d'hydrogène par du magnésium.

L'effet direct de l'ajout de catalyseurs est la baisse de l'énergie d'activation. Le système Mg + H₂ a alors plus de facilité à devenir MgH₂, ce qui induit directement une cinétique d'absorption plus rapide et ainsi une température de réaction moins élevée.

IV.2 Mélanges composites magnésium + GdMgNi₄

D'après le chapitre précédent, il a été mis en évidence que le composé GdMgNi₄ pouvait être nanocristallisé (après broyage réactif), dénommé par la suite « amorphe », ou cristallisé (après traitement thermique). Dans un premier temps, l'activité catalytique de GdMgNi₄ amorphe (noté GdMgNi₄(a)) sera étudiée puis la catalyse de GdMgNi₄ cristallisée (noté GdMgNi₄(c)) sera abordée. Ces travaux ont été réalisés pour la partie expérimentale

par Sébastien Baduel, lors d'un stage d'été dans le laboratoire du professeur Jacques Huot, à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université de Québec à Trois-Rivières [175].

IV.2.1 Ajout de catalyseur amorphe

IV.2.1.1 Synthèse

De l'hydrure de magnésium commercial (proportion massique : 95 % de MgH_2 et 5 % de Mg) a été broyé avec 0,3 % atomique de $\text{GdMgNi}_4(a)$ (soit 5 % massique). Le broyage est effectué sous argon dans un broyeur énergétique Spex 8000 avec deux billes de 11,1 mm de diamètre et une de 15,9 conduisant à un ratio $m_{\text{billes}}/m_{\text{poudres}}$ de 10:1.

IV.2.1.2 Influence du temps de broyage

Les diffractogrammes correspondant aux mélanges $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(a)$ sont présentés en figure IV.1.

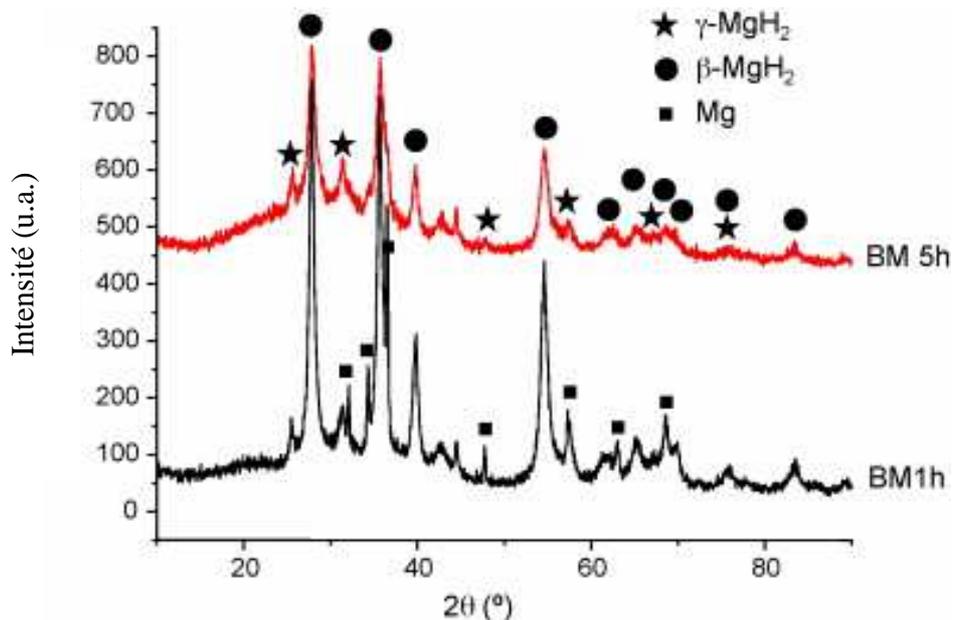


Fig. IV.1 : Diffractogrammes RX de $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(a)$ broyés 1 heure (i.e. BM 1h) et 5 heures (i.e. BM 5h)

En raison du caractère amorphe du catalyseur et de sa faible proportion, il n'est pas possible de le déceler par diffraction des rayons X. Après une heure de broyage, le composite

(e.g. MgH_2) est toujours bien cristallisé. La taille moyenne des cristallites de MgH_2 déterminée par la méthode de Scherrer est supérieure à 20 nm. Après 5 heures de broyage, cette taille moyenne décroît pour atteindre environ 9 nm.

Par ailleurs, l'augmentation du temps de broyage s'accompagne d'une augmentation de la proportion de la phase $\text{MgH}_2\text{-}\gamma$. Les pics de diffraction relatifs au magnésium pur présent dans le MgH_2 commercial sont clairement visibles après une heure de broyage mais disparaissent en quasi-totalité après 5 heures. Ceci pourrait s'expliquer par l'amorphisation du magnésium [176], ou au moins à une réduction importante de sa cristallinité. Enfin, le large pic aux alentours de $2\theta = 42^\circ$ est attribuable à MgO .

IV.2.1.3 Sorption d'hydrogène

Les modifications microstructurales induites par le broyage énergétique doivent conduire à des modifications en terme de propriétés d'absorption d'hydrogène. Les courbes cinétiques d'absorption à 300°C sous 10 bars H_2 , et de désorption à 330°C sous 0,02 bar sont présentées en figure IV.2.

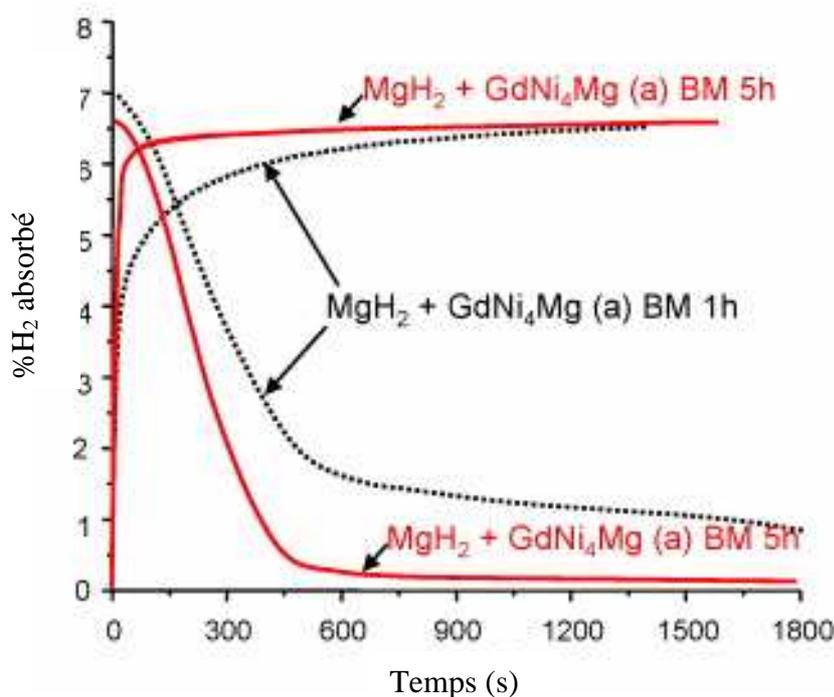


Fig. IV.2 : Cinétiques d'absorption pour $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(a)$ sous 10 bars H_2 à $T = 300^\circ\text{C}$, et de désorption à 330°C sous 0,02 bar, pour différents temps de broyage

En ce qui concerne le mélange broyé une heure, l'absorption est complète après environ 20 minutes et la désorption est lente (5 % en masse désorbé en 10 minutes, mais avec une désorption complète en 2 heures). Le mélange broyé pendant 5 heures présente des propriétés de sorption largement améliorées. L'absorption complète est atteinte en 1 minute seulement, et la désorption est pratiquement totale en 7,5 minutes. De tels résultats suggèrent que les propriétés d'absorption d'hydrogène augmentent avec le temps de broyage, mais le mélange broyé 10 heures (non présenté dans cette étude) montre des propriétés similaires au mélange broyé 5 heures. Il a déjà été observé que le broyage Mg + catalyseur modifie considérablement la microstructure lors des premières heures, puis très peu pour des temps de broyage plus longs. Ainsi, M. Nakhl [144] avait montré, sur des mélanges Mg + YNi, qu'un temps de broyage de moins de 10 heures constituait une durée optimale. Pour notre mélange, la durée optimale semble être également comprise entre 5 et 10 heures.

IV.2.1.4 Analyses thermiques

Afin de connaître la température de formation de l'hydruire MgH_2 catalysée avec $GdMgNi_4(a)$, une analyse calorimétrique (i.e. DSC) a été effectuée. Les thermogrammes correspondant aux mélanges broyés 1 heure et 5 heures sont présentés respectivement en figure IV.3 et IV.4.

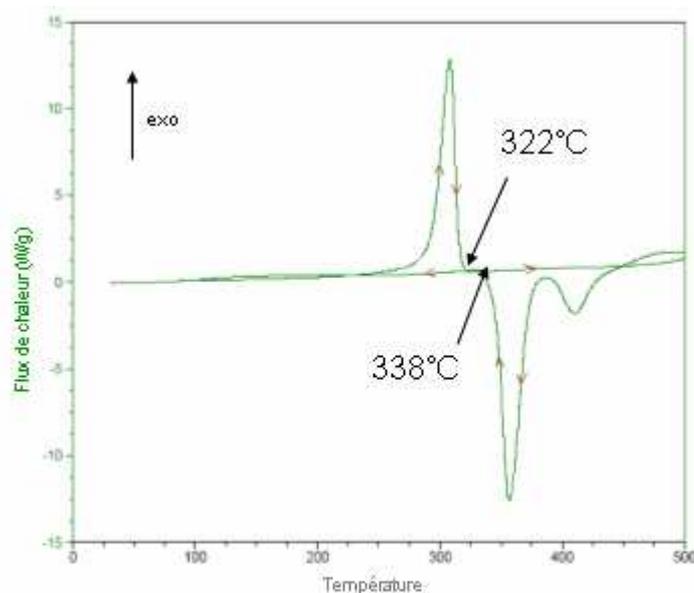


Fig. IV.3 : Thermogramme obtenu par DSC sous 1 bar d'hydrogène sur le mélange Mg+GdMgNi₄(a) broyé 1 heure (2°C/min)

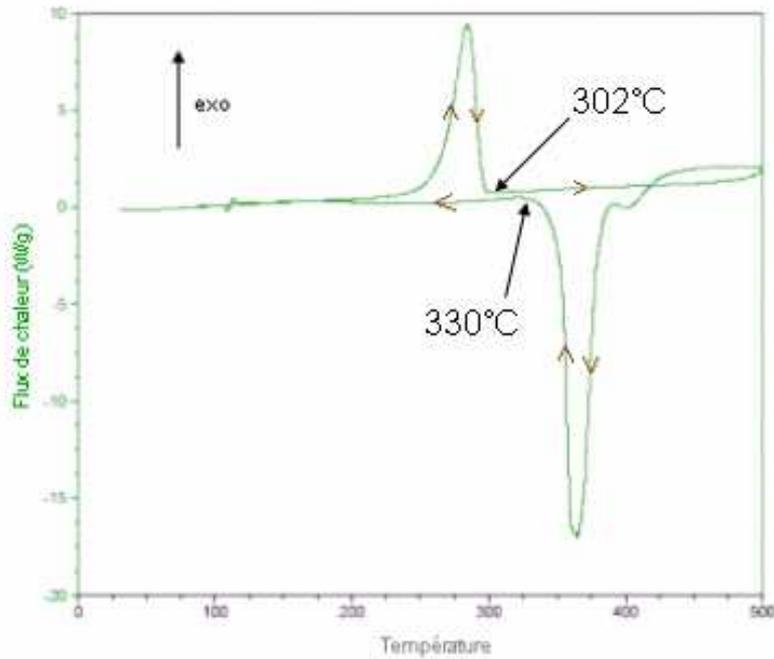


Fig. IV.4 : Thermogramme obtenu par DSC sous 1 bar d'hydrogène sur le mélange $Mg+GdMgNi_4(a)$ broyé 5 heures ($2^\circ C/min$)

Dans les conditions de l'analyse calorimétrique (i.e. 1 bar de pression d'hydrogène, $2^\circ C/min$), il apparaît que l'absorption est totale à $322^\circ C$ pour le composite broyé 1 heure alors qu'elle est de seulement $302^\circ C$ pour le composite broyé 5 heures. De même, pour la désorption, les températures de fin de désorption sont de $338^\circ C$ et $330^\circ C$ respectivement. Ces résultats confirment les précédents.

Au vu de ces résultats, il semble évident que le temps de broyage joue un rôle sur les températures d'absorption et de désorption d'hydrogène. La diminution de la taille des particules lors du broyage énergétique pourrait en être la cause [177]. Les modifications microstructurales (i.e. diminution de la taille des cristallites) engendrées par le broyage jouent aussi un rôle important dans l'amélioration des cinétiques. Par ailleurs, deux bandes sont visibles lors de la désorption d'hydrogène. Ce phénomène, déjà remarqué auparavant [178, 179] reste inexplicé.

IV.2.2 Ajout de catalyseur cristallisé

Le broyage est effectué dans les mêmes conditions que précédemment à la différence près que le catalyseur a subi un traitement thermique préalable, ce qui lui confère une bonne cristallinité.

IV.2.2.1 Influence du temps de broyage

Les diffractogrammes correspondant aux mélanges $MgH_2 + GdMgNi_4(c)$ broyés pendant 1, 5, et 10 heures sont présentés en figure IV.5.

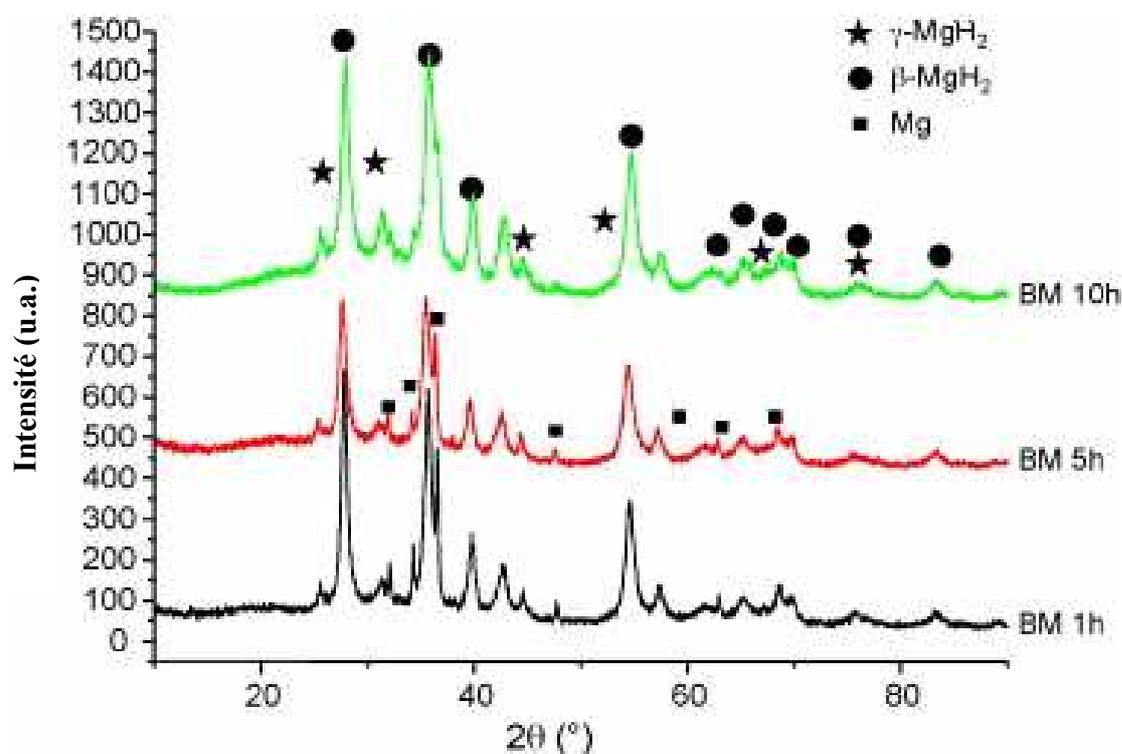


Fig. IV.5 : Diffractogrammes RX de $MgH_2 + GdMgNi_4(c)$ broyés 1h (i.e. BM 1h), 5h (i.e. BM 5h) et 10h (i.e. BM 10h)

Bien que le catalyseur soit cristallisé, il n'est pas détecté par la technique de diffraction des rayons X (même avant le broyage, aucune trace de la raie la plus intense de $GdMgNi_4(c)$ (à $2\theta = 42^\circ$) n'est visible) ce qui peut être justifié par le fait que nous utilisons seulement 0,3 % atomique de catalyseur. De plus, $GdMgNi_4$ est plus dense et la taille des particules du catalyseur est plus faible que celle de MgH_2 . Par conséquent, les particules de

MgH₂ sont plus présentes en surface et comme 99 % du faisceau de rayons X est absorbé après 10 µm dans l'hydrure, le catalyseur ne peut pas être détecté.

Comme observé auparavant avec GdMgNi₄(a), la taille des cristallites décroît et la proportion relative en MgH₂-γ augmente avec le temps de broyage. De 5 à 10 heures de broyage, la taille des cristallites de l'hydrure de magnésium est constante mais la quantité relative de la phase γ augmente encore.

IV.2.2.2 Sorption d'hydrogène

La figure IV.6 représente les courbes cinétiques à 300°C et P = 10 bars H₂ en absorption, et à 330°C et P = 0,02 bar en désorption.

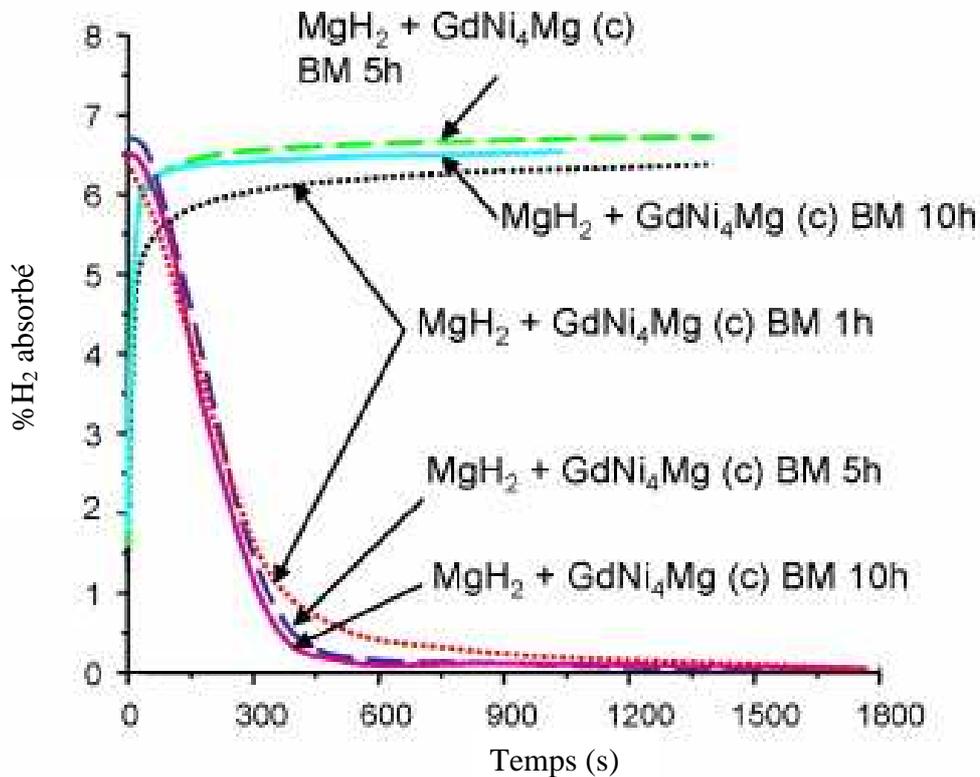


Fig. IV.6 : Cinétiques de sorption pour MgH₂ + GdMgNi₄(c) sous 10 bars H₂ à T = 300°C pour l'absorption, et 0,02 bar à T = 330°C pour la désorption, en fonction de différents temps de broyage

Il est clair d'après cette figure que l'effet du temps de broyage sur la vitesse de germination est faible. Néanmoins, l'absorption complète est atteinte après 20 minutes pour le mélange broyé 1 heure alors qu'il est atteint en 1 minute pour le mélange broyé 5 heures. La désorption révèle un comportement similaire : le mélange broyé 5 heures a complètement désorbé après 7 minutes, tandis que le mélange broyé 1 heure ne désorbe que 90 % de son contenu en hydrogène pendant le même laps de temps. Comme avec le catalyseur amorphe, un temps de broyage supérieur à 5 heures n'augmente pas les propriétés d'absorption.

IV.2.2.3 Analyses thermiques

De même que pour le système Mg / GdMgNi₄(a), une analyse calorimétrique a été effectuée sur les différents composites (figures IV.7 et IV.8).

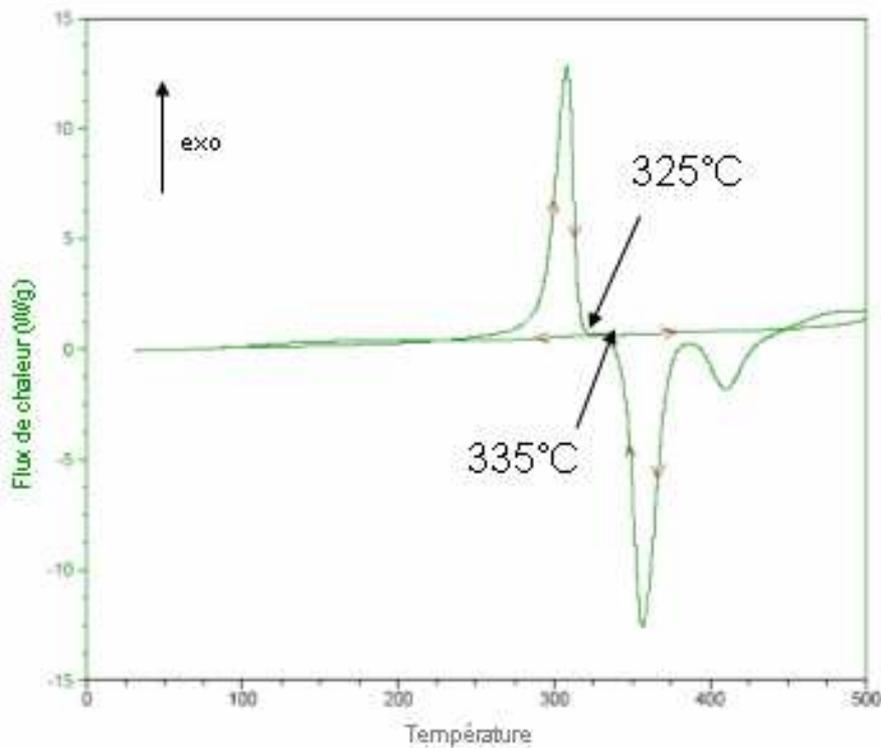


Fig. IV.7 : Thermogramme obtenu par DSC sous 1 bar d'hydrogène sur le mélange Mg+GdMgNi₄(c) broyé 1 heure (2°C/min)

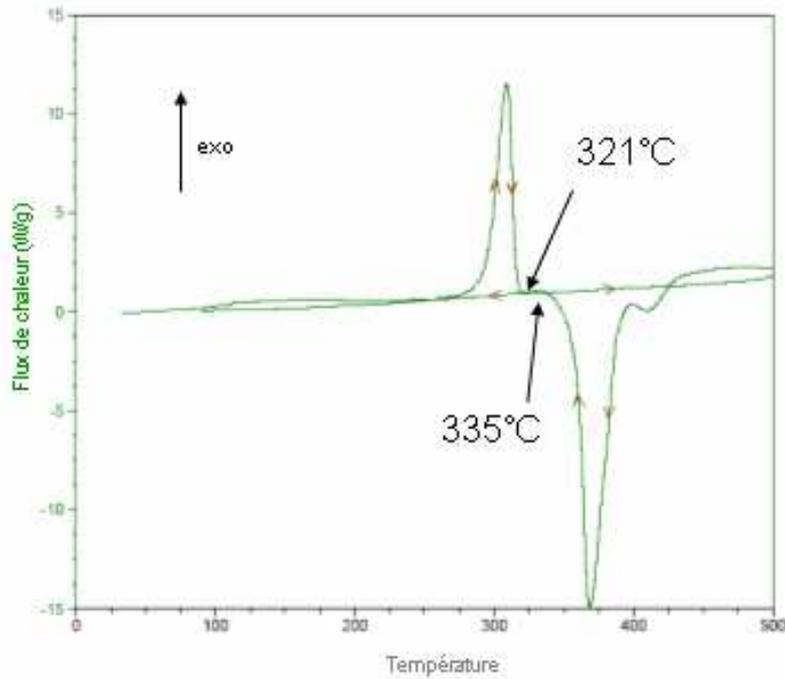


Fig. IV.8 : Thermogramme obtenu par DSC sous 1 bar d'hydrogène sur le mélange Mg+GdMgNi₄(c) broyé 5 heures (2°C/min)

Contrairement au mélange MgH₂ + catalyseur amorphe, les températures d'absorption et de désorption d'hydrogène ne semblent pas dépendre du temps de broyage. L'influence du temps de broyage est moindre pour le composite contenant le catalyseur cristallisé. Toutefois, dans les deux cas, l'effet catalytique est important.

Les résultats de sorption des mélanges composites Mg + GdMgNi₄(a) et (c) sont résumés dans le tableau [IV.1](#).

Tableau IV.1 : Propriétés de sorption des composites Mg + catalyseurs (conditions : T = 300°C et P = 10 bars H₂ pour l'absorption ; T = 330°C et P = 0,02 bar pour la désorption ; 2°C/min pour la montée en température lors de l'analyse calorimétrique)

		GdMgNi₄(a)		GdMgNi₄(c)		
<i>Temps de broyage</i>		<i>1 heure</i>	<i>5 heures</i>	<i>1 heure</i>	<i>5 heures</i>	<i>10 heures</i>
<i>Temps d'absorption complète</i>		20 minutes	1 minute	20 minutes	1 minute	1 minute
<i>Temps de désorption complète</i>		2 heures	7,5 minutes	20 minutes	7 minutes	7 minutes
DSC	<i>Température de fin d'absorption</i>	322°C	302°C	325°C	321°C	--
	<i>Température de fin de désorption</i>	338°C	330°C	335°C	335°C	--

IV.3 Comparaison avec d'autres catalyseurs

Afin d'estimer les effets catalytiques de GdMgNi₄(a) et GdMgNi₄(c), une comparaison avec d'autres catalyseurs paraît judicieuse. L'un des catalyseurs connus pour le magnésium est le vanadium [180]. Celui-ci forme un hydrure stable dans les conditions d'hydruration du magnésium (contrairement à GdMgNi₄ qui ne s'hydrure pas dans les conditions d'hydruration du magnésium). Nous avons donc, dans un premier temps, comparé nos résultats avec ceux obtenus pour des mélanges Mg + V. Puis, afin de s'affranchir d'une éventuelle décomposition de notre catalyseur lors du broyage du composite (peu probable dans la mesure où le catalyseur a été élaboré par broyage), nous avons étudié l'effet catalytique de chaque élément chimique constitutif de notre catalyseur (i.e. Gd, Mg et Ni).

IV.3.1 Catalyse par le vanadium

Un mélange $\text{MgH}_2 + \text{V}$ (0,3 % atomique) a été broyé 5 heures sous argon dans les mêmes conditions que précédemment. De l'hydrure de magnésium pur a aussi été broyé 5 heures sous argon de manière à comparer les cinétiques d'absorption. La figure IV.9 présente les propriétés cinétiques de MgH_2 , $\text{MgH}_2 + 0,3$ % atomique V, $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(a)$ et $\text{GdMgNi}_4(c)$, à 300°C et 10 bars pour l'absorption et 330°C et 0,02 bar pour la désorption.

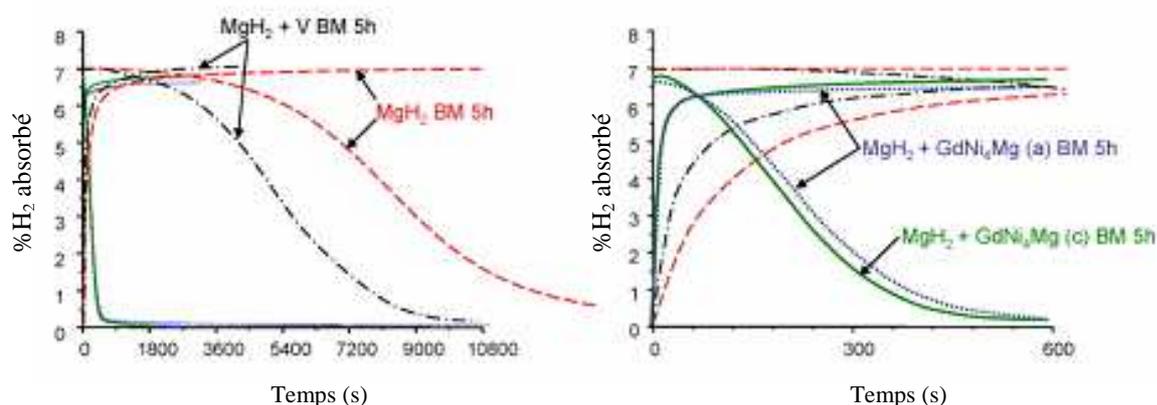


Fig. IV.9 : Comparaison entre les cinétiques de sorption de MgH_2 , $\text{MgH}_2 + \text{V}$, $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(a)$ et $\text{GdMgNi}_4(c)$ broyés 5 heures ; la partie droite correspond à un zoom des 10 premières minutes

La figure IV.9 montre qu'une absorption complète est atteinte pour l'hydrure de magnésium dopé avec $\text{GdMgNi}_4(a)$ ou $\text{GdMgNi}_4(c)$ en 1 minute alors qu'il faut plus de 10 minutes pour $\text{MgH}_2 + \text{V}$ et MgH_2 pur.

L'écart entre l'hydrure de magnésium dopé au vanadium ou à GdMgNi_4 est encore plus flagrant durant le processus de désorption. La désorption complète prend seulement 7 à 8 minutes pour les mélanges $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4$, alors qu'elle requiert 3 heures pour $\text{MgH}_2 + \text{V}$ et même 5 heures pour l'hydrure pur.

Par ailleurs, la figure IV.9 montre comme cela a été mentionné dans le paragraphe précédent que pour un temps de broyage optimal de 5 heures, la différence entre les effets catalytiques de GdMgNi_4 amorphe et cristallisé est faible, que ce soit pour l'absorption ou pour la désorption. Un léger écart peut seulement être remarqué durant le processus de désorption, pendant lequel le mélange avec $\text{GdMgNi}_4(c)$ présente une meilleure cinétique.

IV.3.2 Les éléments constituant le catalyseur : Gd, Mg et Ni

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'effet catalytique observé, des mélanges contenant les mêmes proportions élémentaires que l'alliage (i.e. $\text{MgH}_2 + 0,3 \text{ \% at. Mg}$ noté $\text{MgH}_2 + \text{Mg}$, $\text{MgH}_2 + 0,3 \text{ \% at. Gd}$, noté $\text{MgH}_2 + \text{Gd}$, et $\text{MgH}_2 + 1,2 \text{ \% at. Ni}$ noté $\text{MgH}_2 + 4\text{Ni}$) ont été broyés 5 heures dans les mêmes conditions. Les propriétés de sorption d'hydrogène sont présentées en figure IV.10.

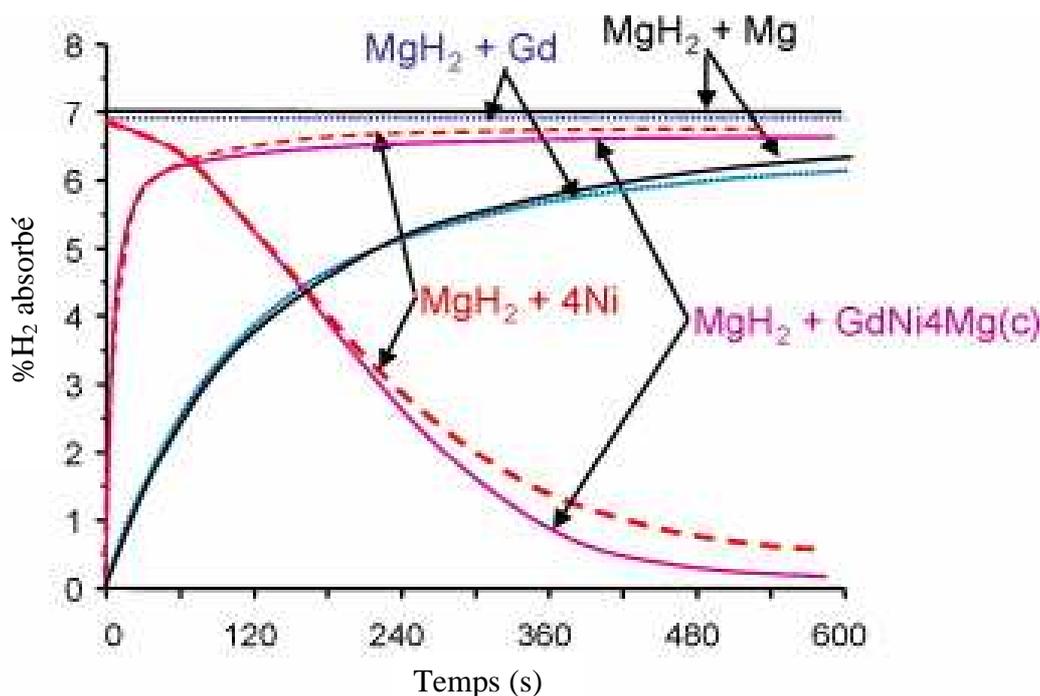


Fig. IV.10 : Comparaison entre les effets catalytiques de $\text{GdMgNi}_4(\text{c})$ et de ses constituants élémentaires (à $T = 300^\circ\text{C}$ et $P = 10 \text{ bars}$ pour l'absorption, et $T = 330^\circ\text{C}$ et $P = 0,02 \text{ bar}$ pour la désorption)

Les mélanges contenant du Gd ou du Mg se comportent de la même façon. L'absorption complète est atteinte après 20 minutes (bien que 6 % massique d'hydrogène soient absorbés en 10 minutes) mais la désorption est bien plus lente. Après la première heure, seulement 0,5 % en masse d'hydrogène ont été désorbés.

Le mélange dopé avec 1,2 % atomique de nickel a un comportement très similaire à celui contenant GdMgNi_4 . Pour l'absorption, la première minute est strictement identique pour les deux catalyseurs, et au-delà le mélange $\text{Mg} + 1,2 \text{ \% at. Ni}$ est légèrement plus

performant. Pour la désorption, si les 3 premières minutes sont comparables, au-delà, c'est le mélange dopé avec GdMgNi_4 qui présente la meilleure cinétique.

Etant donné que 1,2 % at. Ni et 0,3 % at. GdMgNi_4 ont les mêmes effets catalytiques sur les propriétés de sorption d'hydrogène par le magnésium, il est intéressant d'étudier leurs propriétés structurales. Les diffractogrammes RX des deux mélanges sont présentés en figure IV.11.

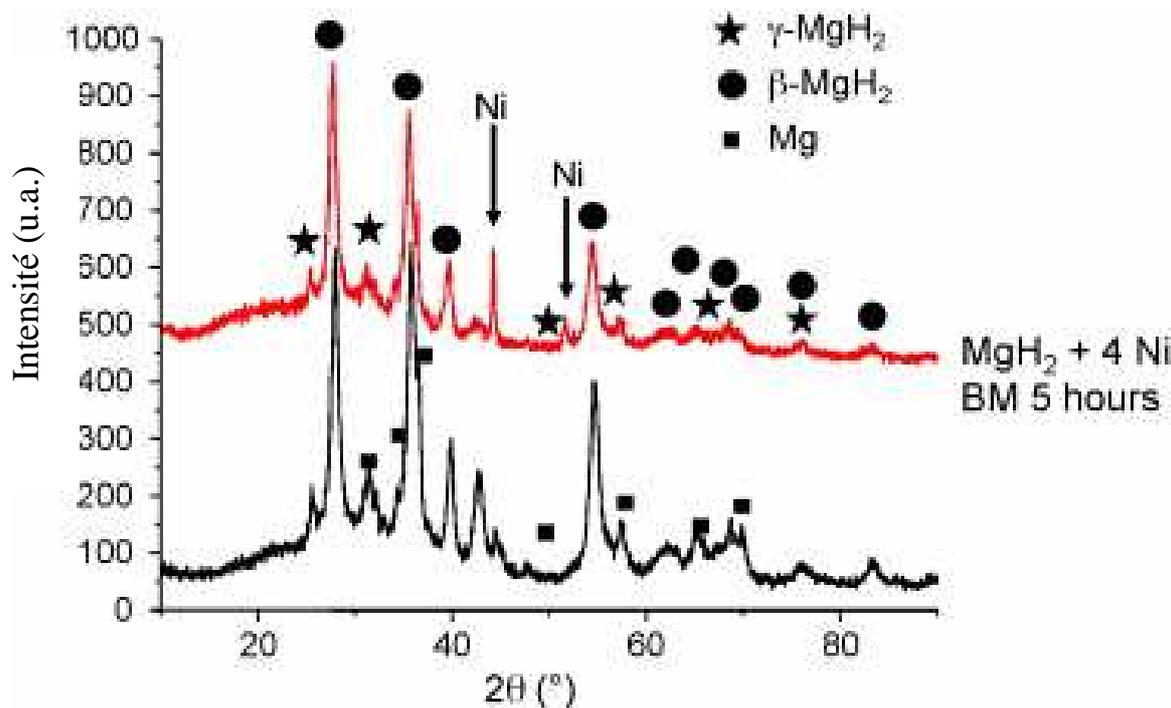


Fig. IV.11 : Diffractogramme RX du mélange $\text{MgH}_2 + 4 \text{Ni}$ broyé 5 heures ; à titre de comparaison, le diffractogramme de $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4$ broyé dans les mêmes conditions est également présenté

Il est clair d'après cette figure que dans le mélange $\text{MgH}_2 + 1,2 \text{ % at. Ni}$, le nickel reste bien cristallisé et ne forme pas de composé intermétallique avec le magnésium ou l'hydrure de magnésium. Dans le cas de $\text{MgH}_2 + 0,3 \text{ % at. GdMgNi}_4$, il n'y a aucun signal relatif à du nickel métallique.

Une explication possible des effets catalytiques similaires de 4 Ni et GdMgNi_4 serait la décomposition de ce dernier pendant le broyage ou durant l'hydruration selon la réaction suivante :



Le diffractogramme présenté en figure IV.11 ne montre pas de décomposition due au broyage sous argon. Afin de vérifier si une décomposition peut avoir lieu lors de cycles d'hydratation, un échantillon $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(c)$ a été soumis à 4 cycles d'absorption / désorption. La figure IV.12 montre le diffractogramme RX de cet échantillon dans son état déshydrogéné.

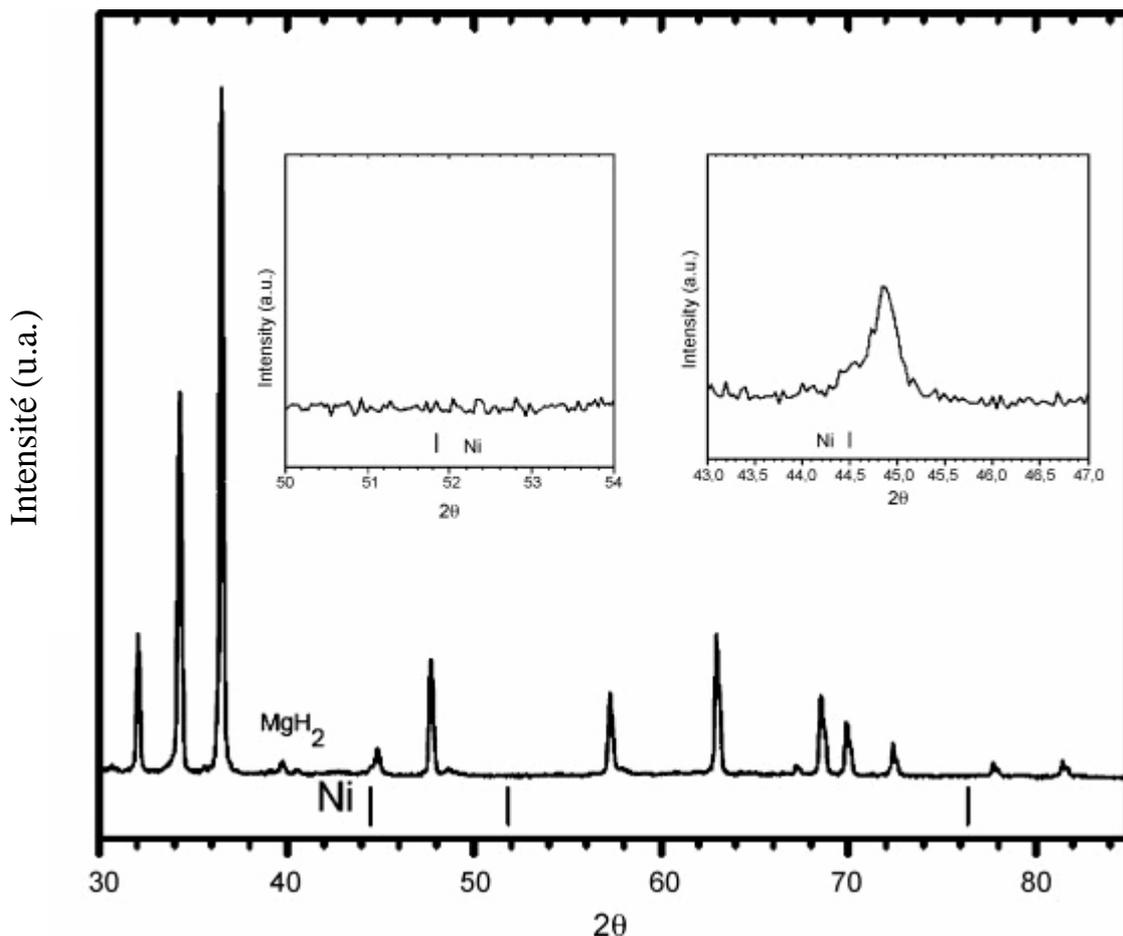


Fig. IV.12 : Diffractogramme RX du mélange $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4$ broyé 5 heures et soumis à 4 cycles de sorption, dans l'état déshydrogéné

Tous les pics correspondent à du magnésium pur excepté un pic faible en intensité relatif à MgH_2 ($2\theta = 40^\circ$). Un autre petit pic aux alentours de $2\theta = 45^\circ$ est proche de la raie (111) du nickel. Cependant, comme le montre le zoom, la réflexion du nickel ne correspond pas au pic de diffraction principal. De plus, le second zoom démontre que la réflexion (200) du nickel est totalement absente.

Le composite $\text{Mg} + \text{GdMgNi}_4$ a été caractérisé par microscopie électronique à balayage, ainsi que par microsonde de Castaing, de manière à infirmer ou confirmer une éventuelle décomposition du catalyseur. La microstructure du composite $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4$ est présentée en figure IV.13.

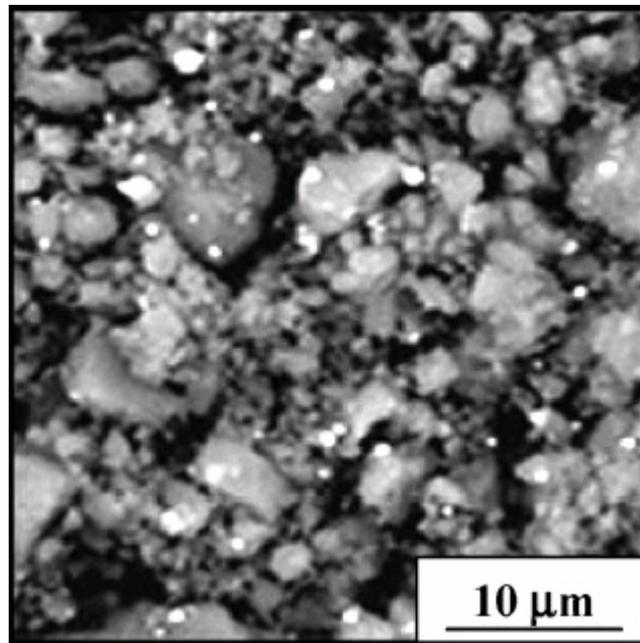


Fig. IV.13 : Observation par Microscopie Electronique à Balayage du mélange $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4(c)$ broyé 5 heures

La microstructure observée par les électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage ne révèle la présence que de deux phases : une correspondant à la matrice de magnésium et l'autre correspondant au catalyseur GdMgNi_4 . Ce dernier est bien dispersé après 5 heures de broyage et la taille des particules va de 0,1 à presque 5 µm. En revanche, la caractérisation par microsonde révèle une différence entre les mélanges contenant le catalyseur amorphe et cristallisé. En effet, après 1 heure de broyage, le catalyseur amorphe n'est pas aussi bien dispersé que le catalyseur cristallisé et de larges agglomérats peuvent même être observés (ce qui est en accord avec les moins bonnes propriétés d'hydruration commentées dans le paragraphe précédent).

Enfin, un composite contenant 50 % massique de catalyseur a été élaboré. Certes les propriétés de sorption sont faibles (50 % du composite n'absorbe pas d'hydrogène), mais cette expérience nous a permis de confirmer la non décomposition du catalyseur aussi bien lors de l'élaboration du composite que lors des cycles d'hydruration.

Les mesures de cinétique de sorption à différentes températures pour MgH_2 dopé avec 1,2 % at. Ni et 0,3 % at. GdMgNi_4 confirment les propriétés similaires pour les deux catalyseurs, aussi bien en absorption qu'en désorption. Le fait que les cinétiques des deux mélanges soient identiques doit encore être expliqué, mais cela pourrait être dû au fait que le facteur limitant soit le transfert de chaleur, l'absorption d'hydrogène étant fortement exothermique.

Toutefois, si les propriétés catalytiques sont identiques pour le nickel et le composé GdMgNi_4 , les mécanismes mis en jeu peuvent être différents.

IV.4 Conclusion

Il a été montré que le composé GdMgNi_4 était un excellent catalyseur pour l'absorption et la désorption d'hydrogène dans le magnésium. Le mélange $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4$ offre en effet d'excellents résultats en terme de cinétique d'absorption lorsqu'il est broyé 5 heures sous argon. La cristallinité du catalyseur n'a que peu de répercussions sur les cinétiques de sorption.

Le composé GdMgNi_4 n'absorbe pas l'hydrogène dans les conditions d'hydruration du magnésium. On peut donc supposer que le composé GdMgNi_4 agit, comme le nickel, sur la cinétique de dissociation du dihydrogène. L'avantage principal d'utiliser GdMgNi_4 à la place du nickel est que ce dernier aura tendance à réagir avec le magnésium pour former le composé binaire Mg_2Ni à la surface du magnésium. Cela entraînera une diminution de la quantité de catalyseur et donc l'effet catalytique diminuera avec le nombre de cycles de sorption.

La similitude entre les cinétiques de sorption des mélanges $\text{MgH}_2 + \text{GdMgNi}_4$ et $\text{MgH}_2 + \text{Ni}$ a laissé sous-entendre que le catalyseur pouvait avoir tendance à se décomposer (i.e. formation de Gd, Mg et 4 Ni). Néanmoins, une analyse cristallographique couplée à une étude par microscopie électronique a pu permettre d'affirmer que le catalyseur restait inchangé chimiquement et structuralement.

Enfin, l'intermétallique LaNi_5 a été le plus étudié en tant que catalyseur. Toutefois, ce dernier a tendance à se décomposer en LaH_3 après plusieurs cycles de sorption [171] alors que GdMgNi_4 reste stable. De plus, pour pouvoir égaler les performances cinétiques de seulement 5 % massique de GdMgNi_4 , 20 à 30 % en masse de LaNi_5 sont nécessaires [181, 182]. Ces proportions prennent toute leur importance (i) en terme de coût (les intermétalliques étant plus

onéreux que le magnésium) et (ii) en terme de performance (le catalyseur n'absorbe pas l'hydrogène).

Toutefois, le phénomène d'absorption d'hydrogène est très exothermique comme le montre les thermogrammes DSC. Ceci peut être un frein au développement de réservoirs pour systèmes embarqués et un système de refroidissement sera nécessaire pour toute application [183].

CHAPITRE V :
ETUDE EXPERIMENTALE ET
CALCULATOIRE DE PSEUDO PHASES
DE LAVES A BASE D'YTTRIUM ET DE
CERIUM

V.1 Introduction

Le but de ce chapitre est l'étude des pseudo phases de Laves CeMgNi_4 et YMgNi_4 de structure-type MgCu_4Sn (i.e. G.E. $F\bar{4}3m$) ainsi que leurs hydrures respectifs d'un point de vue calculatoire en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats théoriques seront systématiquement corrélés aux résultats expérimentaux.

Plusieurs outils numériques existent dans le cadre de l'approche calculatoire (figure V.1).

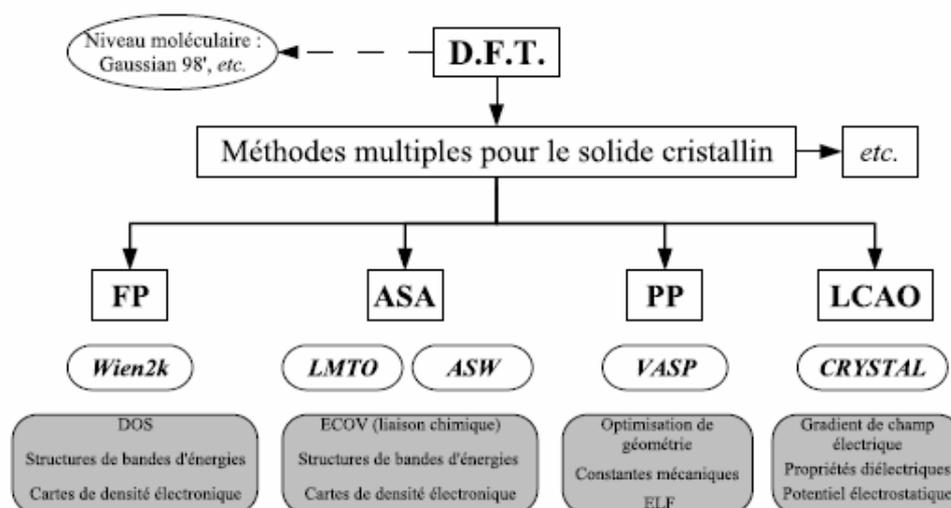


Fig. V.1 : Quelques outils numériques et contextes d'utilisation

Pour cette étude, j'ai utilisé deux méthodes de calcul à apports spécifiques, les deux méthodes ne prenant pas en compte la polarité des spins (mode dégénéré) :

- Les méthodes linéarisés permettent une levée de dépendance énergétique de la fonction d'onde : $\varphi(E, r) = C(E) \cdot \chi(r)$. Parmi ces méthodes, j'ai utilisé ASW (Augmented Sphere Wave) [105, 184] qui dérive de la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals [106]). Plus flexible que la méthode LMTO, elle est basée sur l'approximation ASA (Atomic Spherical Approximation). Ceci sous-entend que la somme des volumes atomiques doit être strictement égale au volume de la maille. Ainsi, seules les structures compactes (c.f.c, h.c., c.c.) pourront être décrites de manière précise. La fonctionnelle LDA (Local Density Approximation) est principalement à la base de cette méthode. Des calculs de structures de bandes d'énergie, de densités d'états, et de liaisons chimiques seront possibles au moyen de cette méthode. Les calculs sont *ab initio* et auto-cohérents. Ils

sont effectués pour des configurations d'atomes neutres pour des bases de valeurs limitées en n, p, d et f. Le critère de convergence est $\Delta E = 10^{-8}$ eV ;

- Le code *VASP* (Vienna Ab-initio Simulation Package) utilise des Pseudo-Potentiels suivant deux schémas particuliers : les US-PP (Ultra Soft Pseudo-Potentiels) [185] donnent une bonne description des systèmes à base d'éléments légers mais sont inappropriés aux terres rares. Nous faisons appel dans cette étude aux potentiels PAW (Projected Augmented Waves) [186] parcequ'ils permettent de rendre compte des état *f* des terres rares. Leur construction est basée sur les deux fonctionnelles de la DFT (i.e. LDA et GGA). Notons que des travaux préliminaires ont montré une meilleure précision dans les calculs concernant les phases de Laves avec la fonctionnelle GGA (Generalized Gradient Approximation) [187]. Cette dernière approximation rend l'énergie d'échange-corrélation fonction de la densité de spins et de l'amplitude de son gradient. Elle sera donc appropriée pour décrire plus précisément les structures à base de terre rare. L'optimisation de géométries ainsi que le tracé de localisations électroniques (ELF) sont parmi les intérêts majeurs de cette méthode.

Par ailleurs, le fait d'inclure le paramètre de Hubbard dans la fonctionnelle LDA (i.e. LDA + U [188]) permet une description plus précise des propriétés physico-chimiques des systèmes comprenant des électrons 4f (notamment en terme d'optique et de photoémission X). En effet, le calcul effectué sur des systèmes contenant des terres rares peut être limité par l'utilisation de la LDA, car celle-ci est basée sur un gaz d'électrons homogène. Pour mieux décrire certains systèmes, on introduit un paramètre répulsif U, celui-ci permettant de « booster » le gaz d'électrons homogène. En outre, la LSDA (Local Spin Density Approximation) permet d'obtenir les propriétés magnétiques d'une structure à base de terre rare en considérant la polarisation des électrons 4f, comme il a été montré pour TRFe₂ (TR = Nd, Gd, Yb, Lu) [189]. Enfin, la DFT associée à la LSDA a rendu possible le calcul du champ hyperfin, en prenant en compte les électrons de cœur en configuration spins up et down, comme dans le cas de ScFe₂ dont les résultats se sont révélés proches de ceux issus de la spectroscopie Mössbauer [190].

Il est à noter que dans la fonctionnelle LDA + U, le paramètre de Hubbard est répulsif, ce qui permet à cette méthode de mieux localiser un état *f* au sein de la bande de valence (BV). Par conséquent cette approche pourrait permettre une description correcte des intermétalliques à base de n'importe quelle terre rare (i.e. utile dans le cas du composé GdMgNi₄). Cependant les fonctionnelles LDA et GGA sont adaptés pour l'yttrium et le cérium et seront donc utilisées au cours de cette étude théorique.

V.2 Etude de l'intermétallique $YMgNi_4$

V.2.1 Etude expérimentale

V.2.1.1 Etude par diffraction des rayons X

Le composé $YMgNi_4$ [81, 82, 143, 163, 168] a pu être synthétisé par broyage réactif, avec des conditions expérimentales analogues à celles reportées pour $GdMgNi_4$ (Chapitre III). Les diffractogrammes correspondant au mélange « Y + Mg + 4 Ni » après différents temps de broyage sont présentés en figure V.2.

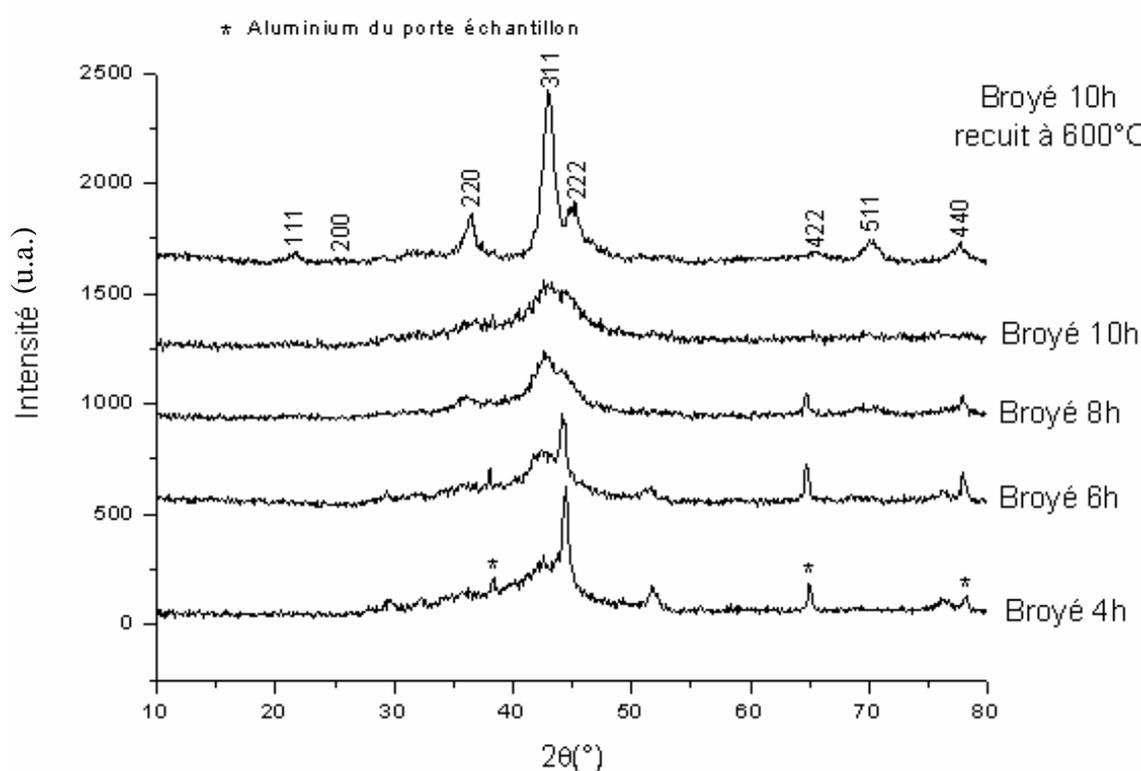


Fig. V.2 : Diffractogrammes RX du mélange « Y+Mg+4Ni » après différents temps de broyage

Les poudres d'yttrium, de magnésium et de nickel commencent à réagir après un temps de broyage compris entre 8 et 10 heures. La réaction peut en effet être considérée comme totale lorsque les pics de diffraction correspondant au nickel ($2\theta = 44^\circ, 52^\circ$ et 77°) ne sont plus décelables. Après un court traitement thermique, tous les pics sont indexables avec la structure-type $MgCu_4Sn$. Le paramètre de maille est de $6,98 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec la

littérature [168]. Néanmoins, les paramètres de maille reportés pour cet intermétallique varient de 6,92 Å à 7,18 Å (c.f. tableau V.4). Pour des raisons de simplicité dans les calculs, j'ai choisi d'utiliser $a = 7$ Å dans la suite de ce chapitre.

V.2.1.2 Taux d'échange

Le taux d'échange (entre les sites 4a et 4c ; i.e. entre Y et Mg) de $YMgNi_4$ élaboré par broyage énergétique a pu être mesuré par affinement Rietveld du diffractogramme RX. La valeur calculée est $\tau \approx 4$ %. Comme dans le cas de $GdMgNi_4$, l'ajout d'aluminium dans les sites du nickel est possible dans la solution solide $YMgNi_{4-x}Al_x$. Ceci entraîne une augmentation du paramètre de maille, et donc une diminution du taux d'échange qui devient nul. L'yttrium et le gadolinium ont des rayons métalliques proches. Cependant, le composé $GdMgNi_4$ synthétisé dans les mêmes conditions présente un taux d'échange d'environ 15 %. A titre d'exemple, le diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, de $YMgNi_3Al$ est présenté en figure V.3.

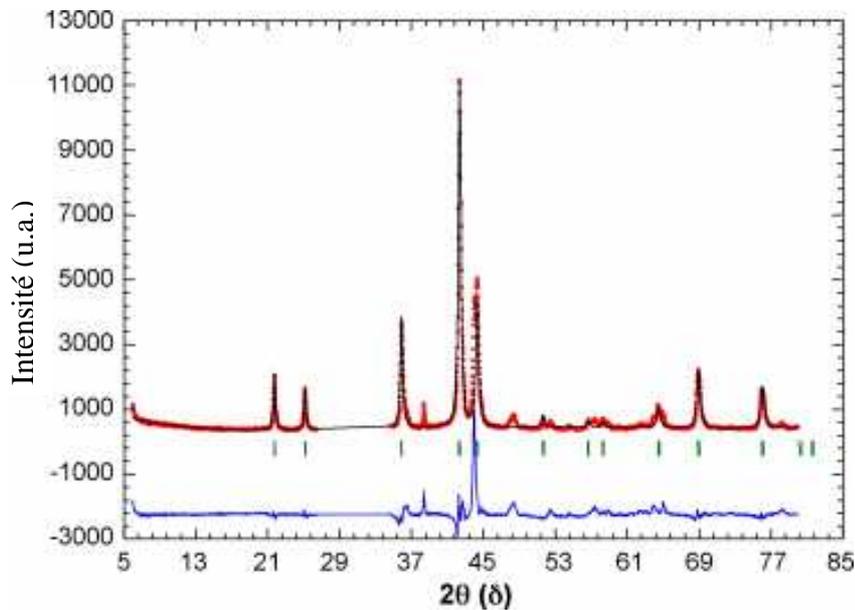


Fig. V.3 : Diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, de $YMgNi_3Al$ élaboré par broyage puis recuit ($\tau = 0$ %) [143]

V.2.2 Approche calculatoire

V.2.2.1 Densités d'états électroniques

Les densités d'états (DOS) ont été tracées pour $YMgNi_4$ avec comme données d'entrée les paramètres cristallographiques suivants :

Tableau V.1 : Données cristallographiques pour $YMgNi_4$ ($a = 7 \text{ \AA}$)

	<i>site</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Y	4a	0	0	0
Mg	4c	0,25	0,25	0,25
Ni	16e	0,623	0,623	0,623

Des calculs itératifs auto-cohérents sont lancés avec un réseau de $6*6*6$ points k avant d'augmenter la précision progressivement jusqu'à un réseau de $12*12*12$ points k dans la première zone de Brillouin d'un système cubique à faces centrées [191]. Le diagramme de densités d'états (DOS) obtenu à l'aide du code ASW est présenté en figure V.4.

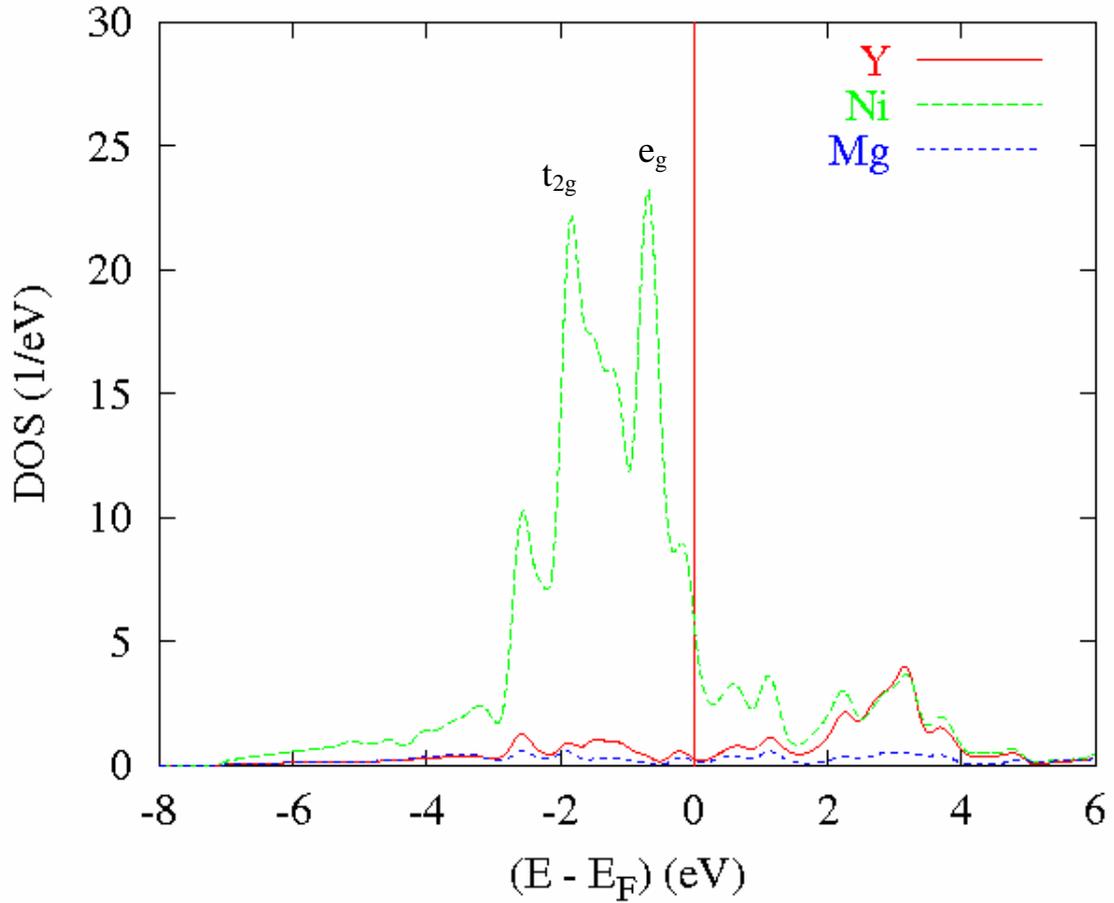


Fig. V.4 : Diagramme de densités d'états totales pour YMgNi₄

La principale structure électronique visible entre le niveau de Fermi et - 3 eV est due au nickel, élément prédominant dans la composition. Entre 0 et - 2 eV, deux pics sont remarquables. Ils sont la signature d'une levée de dégénérescence de l'orbitale 3d du nickel (e_g et t_{2g}). La densité électronique de l'yttrium est remarquable principalement au-delà du niveau de Fermi, alors que le magnésium présente des états s étalés sur toute la fenêtre d'énergie.

Le code VASP [109] a été utilisé afin de relaxer les positions atomiques dans la maille. En outre, le modèle de Birch [192] permet de déduire le module de compressibilité du matériau ainsi que les énergies à l'équilibre, suivant l'équation d'état tronquée au 3^{ème} ordre :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9}{8}V_0B \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16}B(B'-4)V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \quad (\text{V.1})$$

V.2.2.2 Relaxation de la géométrie

Les coordonnées des positions atomiques ont pu être affinées à l'aide du code VASP avec la fonctionnelle GGA. Les données cristallographiques relatives à l'intermétallique YMgNi_4 sont présentées au tableau V.2.

Tableau V.2 : Données cristallographiques pour YMgNi_4 ($a = 7 \text{ \AA}$), optimisées à l'aide du code VASP

	site	x	y	z
Y	4a	0	0	0
Mg	4c	0,25	0,25	0,25
Ni	16e	0,618	0,618	0,618

La position du nickel est légèrement modifiée. Pour les calculs à venir, la valeur de x pour la position atomique du nickel en (16e-x,x,x) sera conservée à $x = 0,618$, proche de la valeur expérimentale (i.e. $x = 0,623$).

V.2.2.3 Recherche des paramètres d'équilibre

L'équation d'état relative à YMgNi_4 a été obtenue (figure V.5), en lissant les points $E(V)$ avec le modèle de Birch au troisième ordre (voir équation V.1).

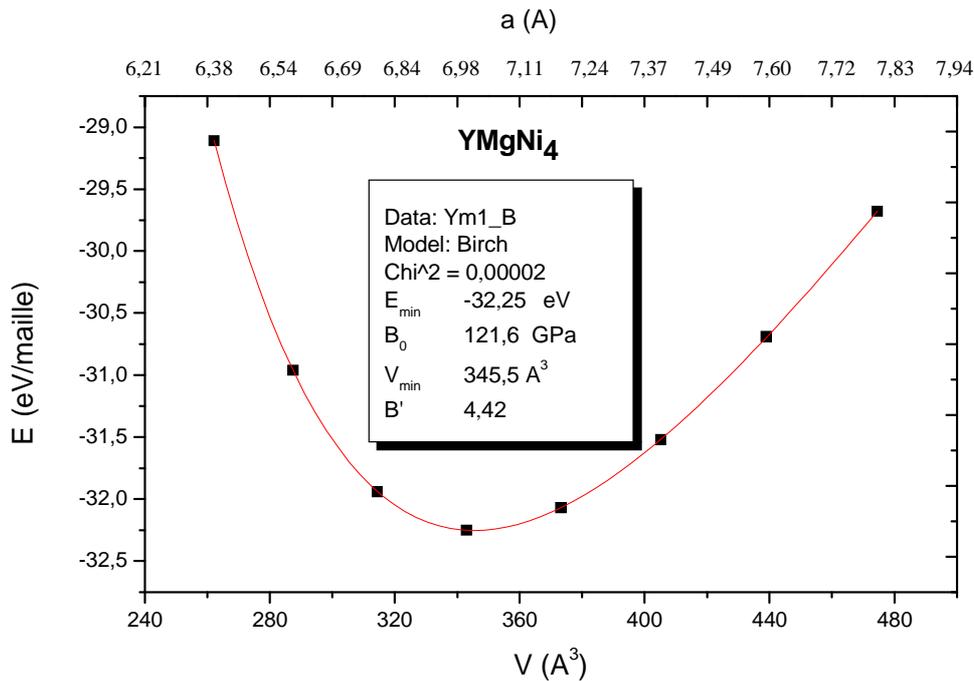


Fig. V.5 : Diagramme E(V) de YMgNi₄

Le facteur de confiance étant correct, les données peuvent être exploitées. Le lissage des points donne lieu aux caractéristiques suivantes :

- E_{min} = - 32,25 eV/maille
- B₀ (module de compressibilité) = 121,6 GPa
- V_{min} = 345,48 Å³

Il est à noter que la double échelle des abscisses correspond au volume ainsi qu'au paramètre de maille. L'échelle située en haut du diagramme est non linéaire puisqu'elle correspond à la racine cubique du volume de la maille. L'énergie minimale calculée à partir du lissage des points permettra de déduire l'enthalpie d'hydruration par comparaison avec l'énergie minimale de l'hydrure. Le module de compressibilité de l'intermétallique peut être déduit de l'équation de Birch.

Considérons que l'intermétallique subit une compression isostatique (i.e. pression isotrope, figure V.6). Si l'on désigne par V le volume du matériau, la variation de volume relative est proportionnelle à la variation de la pression P :

$$\Delta P = -K \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (\text{V.2})$$

où ΔP est la variation de la pression, K le module de compressibilité, ΔV la variation de volume et V_0 le volume initial.

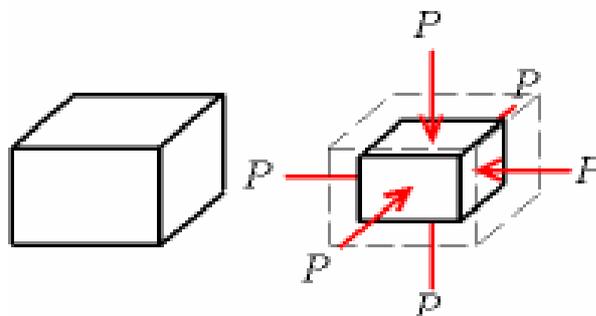


Fig. V.6 : Illustration d'une pression mécanique isostatique

D'après la figure V.5, le module de compressibilité de YMgNi_4 est de 121,6 GPa. A titre de comparaison quelques valeurs sont données au tableau V.3.

Tableau V.3 : Modules de compressibilité de quelques intermétalliques et de métaux

<i>Matériau</i>	<i>Module de compressibilité (GPa)</i>	<i>Référence</i>
LaNi_5	126	[193]
$\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}$	118	[194]
TbNi_2	103	[195]
ZrMn_2	150	[196]
Ni	162	[197]
Mg	36	[198]
Y	41	[199]

La valeur du module de compressibilité théorique de YMgNi_4 est proche de celle de LaNi_5 . Les trois dernières lignes du tableau V.3 mérite une attention particulière. Il s'agit en effet des éléments constituant l'intermétallique étudié. Si les valeurs de B_0 pour l'yttrium et le magnésium sont faibles par rapport aux intermétalliques, celle du nickel est au contraire supérieure. Des modèles ont été proposés pour calculer les modules de compressibilité d'alliages métalliques en fonction de ceux des métaux [200]. Par exemple, Grammatikakis et al. [201] ont mesuré le module de compressibilité d'alliages $\text{Cu}_{(1-x)}\text{MT}_x$ à l'aide de l'équation V.3 :

$$B = \frac{B_A \left[1 + x \left(\frac{V_A}{V_B} - 1 \right) \right]}{x \left(\frac{B_A V_B}{B_B V_A} - 1 \right)} \quad (\text{V.3})$$

où B est le module de compressibilité de l'alliage, B_A et B_B , ceux des éléments A et B, et V_A et V_B les volumes molaires de ces éléments. Giri [202] a établi une relation entre les valeurs B, B_A et B_B dans des alliages au moyen de la loi d'Henry :

$$B = \frac{[(1-x)a_A \cdot B_A + x \cdot a_B \cdot B_B]}{a} \quad (\text{V.4})$$

avec x fraction molaire dans l'alliage binaire, B_A et B_B les modules de compressibilités de A et B, et a le paramètre de maille de A (a_A), de B (a_B) et de l'alliage (a). Li et al. [203] ont extrapolé ces modèles aux intermétalliques ternaires en utilisant la force de cohésion ΔH déduite de la théorie de Miedema [204]. Cette approche rend les valeurs théoriques proches de celles mesurées expérimentalement, mais elle est défavorisée par une exploitation difficile.

En calculant une moyenne des modules de compressibilité doublement pondérée par les proportions atomiques en Y, Mg et Ni et par leurs masses molaires dans l'intermétallique étudié, on obtient :

$$B_{0,\text{exp.}}^{YMgNi_4} = \frac{M_Y \cdot B_Y + M_{Mg} \cdot B_{Mg} + 4 \cdot M_{Ni} \cdot B_{Ni}}{M_{YMgNi_4}} = 122,1 \text{ GPa} \approx 121,6 \text{ GPa} = B_{0,\text{théor.}}^{YMgNi_4} \quad (\text{V.5})$$

Ce résultat est seulement possible si les liaisons chimiques dans $YMgNi_4$, responsables des propriétés mécaniques du matériau, sont identiques à celles des éléments métalliques.

Le volume minimum de $YMgNi_4$ résulte d'une optimisation de la géométrie (figure V.5). Sa valeur est de $345,48 \text{ \AA}^3$ ce qui correspond à un paramètre de maille théorique de $7,017 \text{ \AA}$. L'approximation pour laquelle le paramètre de maille a été pris à 7 \AA pour faciliter les calculs est donc justifiée.

Afin de confirmer ce paramètre de maille, celui-ci a été mesuré au moyen d'une série de calculs ASW. Les énergies variationnelles de $YMgNi_4$ sont portées sur un graphe, en fonction du volume de la maille (figure V.6).

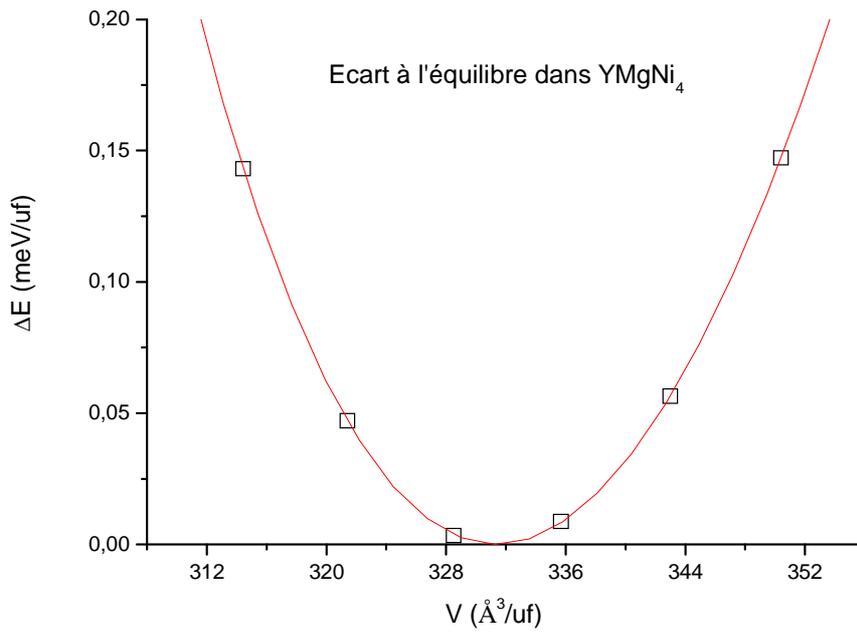


Fig. V.6 : Diagramme énergétique de YMgNi₄ par rapport à l'état d'équilibre (méthode ASW)

Les points sont lissés arbitrairement et la dérivé de la courbe obtenue permet de déduire le paramètre de maille : $a = 6,922$ Å. Ce paramètre de maille calculé semble être légèrement inférieur à ce que montre l'expérience. Ceci pourrait être expliqué par l'approximation LDA pour laquelle une compacité de 100 % est requise, ce qui n'est évidemment pas possible en pratique. En effet, cette approximation tend à contracter la maille en réduisant les interstices au maximum. Toutes les valeurs de paramètres de maille reportées dans la littérature pour YMgNi₄ sont récapitulées au tableau V.4 :

Tableau V.4 : Récapitulatif des paramètres de maille de $YMgNi_4$ obtenus par diverses méthodes

Paramètre de maille (Å)	Référence
6,98	Cette étude – méthode expérimentale
6,922	Cette étude - méthode ASW
7,017	Cette étude - méthode VASP
7,0149	[54]
6,92	[143]
7,01	[168]
7,853	[205]

En dehors d'une valeur élevée mesurée par Kadir et al. [205], les paramètres de mailles semblent concorder et se situent aux alentours de 7 Å.

Pour étudier l'hydrure du composé $YMgNi_4$, il est nécessaire de connaître sa composition en hydrogène. L'expérience montre que les pseudo phases de Laves $TRMgNi_4$ peuvent absorber entre 3 et 4 H/u.f. La formulation de l'hydrure étudié sera donc $YMgNi_4H_4$ pour plus de commodité dans les calculs.

V.3 Etude de l'hydrure $YMgNi_4H_4$

V.3.1 Etude expérimentale

La cinétique d'absorption de $YMgNi_4$, élaboré par broyage durant 12 heures suivi d'un recuit d'une heure à 600°C, est présentée en figure V.7.

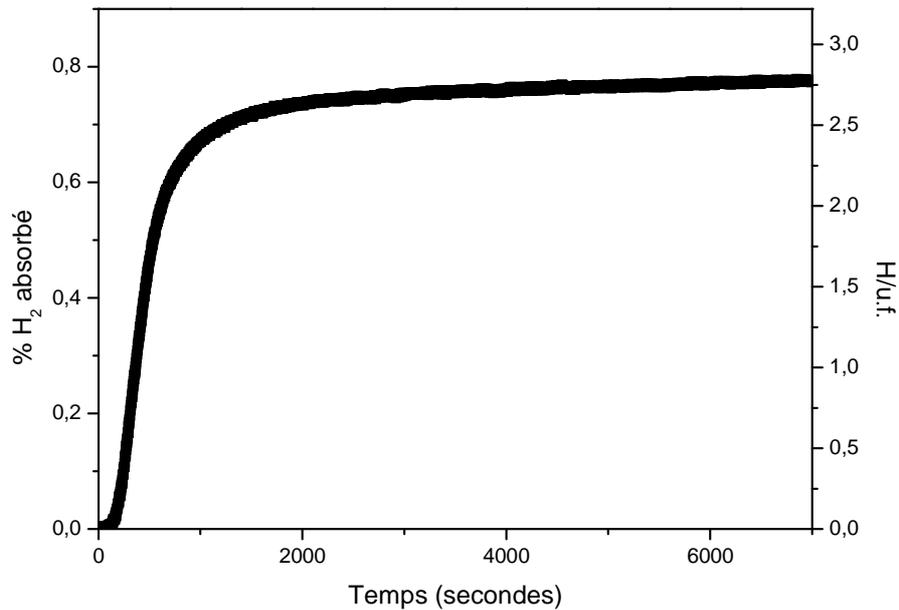


Fig. V.7 : Cinétique d'absorption de $YMgNi_4$, sous 10 bars H_2 à température ambiante

L'absorption complète est atteinte en une vingtaine de minutes. La capacité à saturation est alors de 0,8 % massique. La composition de l'hydrure est donc $YMgNi_4H_{2,78}$, ce qui est proche de celle mesurée pour $YMgNi_{3,5}Al_{0,5}$ par DRX *in situ* sous atmosphère d'hydrogène (i.e. 3,3H/u.f. [163]). Il semblerait d'après l'expérience que le composé $YMgNi_4$ absorbe environ 3 atomes d'hydrogène. Néanmoins, nous ferons l'approximation que 4 atomes sont absorbés de manière à faciliter les calculs.

V.3.2 Approche calculatoire

Avant d'étudier les propriétés de structure électronique relatives aux hydrures $TRMgNi_4H_4$ ($TR = Y, Ce$), il est important de connaître l'emplacement des atomes d'hydrogène au sein de la maille.

V.3.2.1 Localisation de l'hydrogène en sites interstitiels

D'après le premier chapitre, nous avons conclu que seuls les sites tétraédriques $[TR_2Ni_2]$, $[TRMgNi_2]$, $[TRNi_3]$ et $[Ni_4]$ étaient à même d'accueillir les atomes d'hydrogène

dans des hydrures de type $TRMgNi_4H_4$. En effet, ces quatre sites sont les seuls à satisfaire les critères de Westlake [60] et de Switendick [61]. Nous avons choisi d'étudier la localisation de l'hydrogène dans le composé $YMgNi_4H_4$, afin de s'affranchir des contraintes liées aux électrons 4f inhérents aux autres terres rares et pouvant perturber la série de calculs.

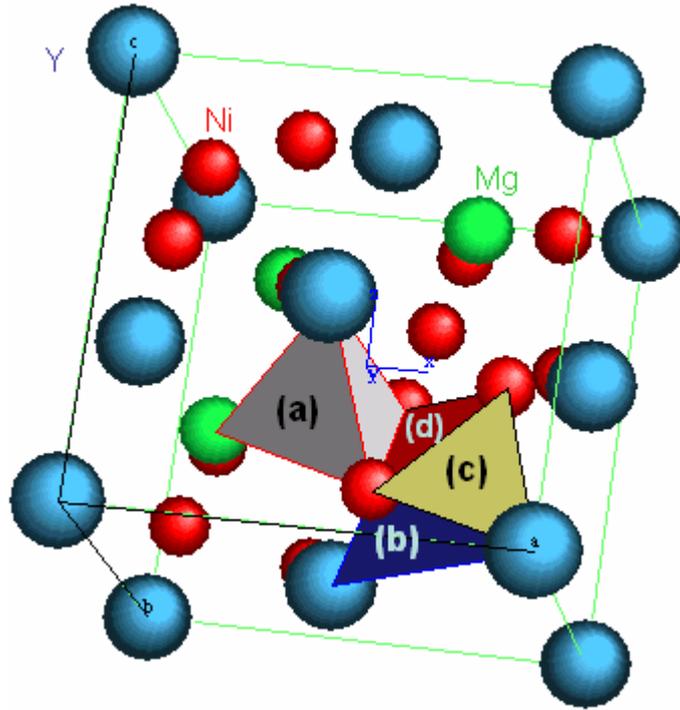


Fig. V.8 : Représentation des sites hôtes pour l'hydrogène, dans la maille $YMgNi_4$; les sites (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement $[YMgNi_2]$, $[Y_2Ni_2]$, $[YNi_3]$ et $[Ni_4]$

De manière à connaître précisément la localisation des atomes d'hydrogène dans la maille $YMgNi_4H_4$, 4 atomes d'hydrogène ont été placés tour à tour dans ces sites, et les énergies résultant de la formation de ces hydrures ont été calculées à l'aide du code VASP [109] selon la fonctionnelle GGA [108].

D'après le modèle de Gelatt [206], plus facilement exploitable que celui de Miedema [207, 208] dans notre cas, l'énergie de l'enthalpie d'hydruration théorique est donnée par :

$$\Delta H_{hydr.} = \frac{1}{n} \left[E(AB_2H_n) - E(AB_2) - \frac{n}{2} E(H_2) \right] \quad (V.6)$$

L'énergie de la molécule H_2 peut être aisément calculée par des méthodes simples comme Hartee-Fock, Interaction de Configurations, variations ou perturbations. Nous la

prendrons égale à 632 kJ/mol par la suite [209]. Après convergence de chaque calcul, l'énergie est comparée à celle du matériau non hydruré.

A priori, les atomes se placeraient tous en site $[Y_2Ni_2]$ ou $[YMgNi_2]$, tant l'yttrium et le magnésium ont une forte affinité avec l'hydrogène. Toutefois, il est maintenant admis que le métal de transition joue un rôle primordial dans l'absorption d'hydrogène. Les atomes H ne se situeraient pas au plus près des terres rares, malgré les enthalpies d'hydruration fortement négative (i.e. YH_3 : - 228 kJ.mol⁻¹ [210] et MgH_2 : - 75 kJ.mol⁻¹ [211]). La figure V.9 illustre l'affinité chimique entre l'hydrogène et une terre rare dans un composé AB_n au moyen de densités d'états électroniques schématisées [212].

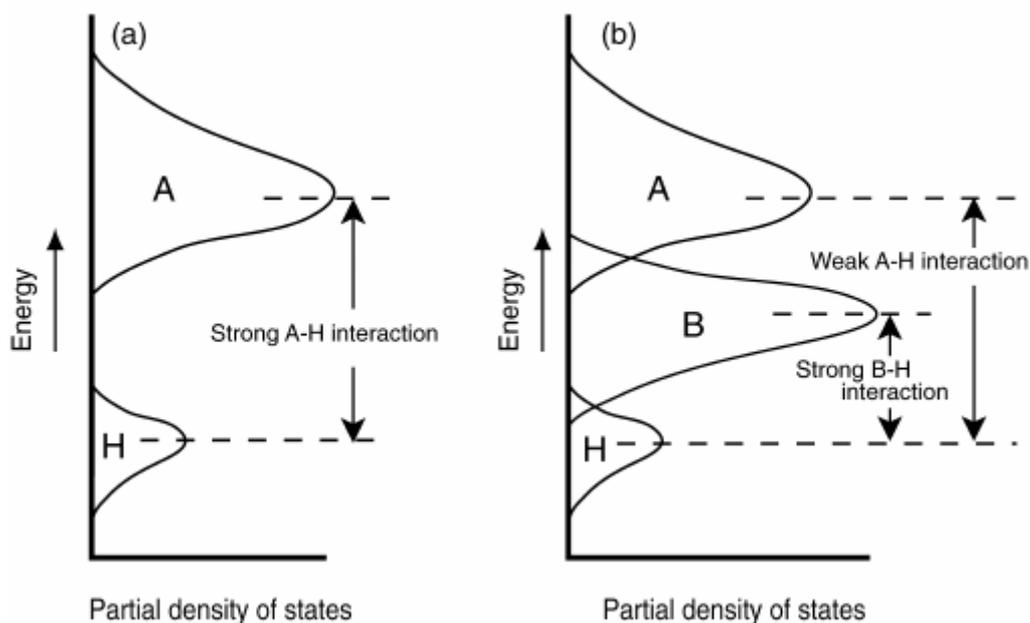


Fig. V.9 : Illustration schématique des densités d'états partielles pour (a) une terre rare hydrurée et (b) un alliage AB_n hydruré d'après Morinaga et al. [212]

Les hydrures de terre rare sont très stables et présentent donc des enthalpies d'hydruration fortement négatives [210, 213, 214]. Par conséquent, les liaisons TR-H au sein d'hydrures binaires TRH_x sont très intenses. En ajoutant un métal de transition dans la composition précédente, l'intensité de la liaison TR-H s'affaiblit considérablement au profit de la liaison MT-H [215, 216], comme il est montré schématiquement dans la figure V.9.

Morinaga et al. [212] a confirmé ce constat à l'aide de cartes d'isodensités électroniques dans $LaNi_5$. D'après la figure V.10, on remarque (i) que les atomes d'hydrogène

se situent au plus près des atomes de nickel et (ii) que le recouvrement orbitalaire est plus important pour Ni-H, préférentiellement à La-H.

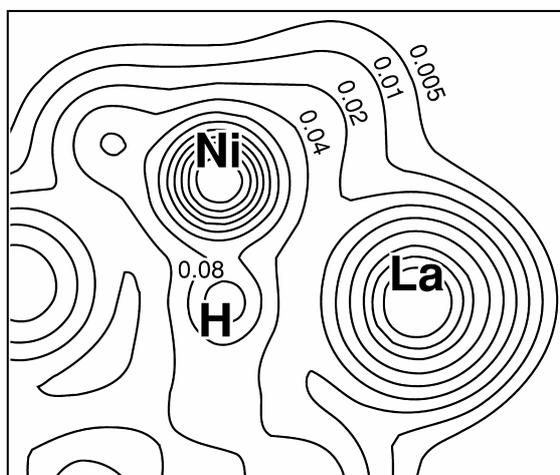


Fig. V.10 : Carte d'isodensités électroniques pour $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$; les nombres indiquent la quantité d'électrons par u.a.³ (1 u.a. = 0,0529 nm) [212]

L'hydrogène a ainsi tendance à se situer près du métal de transition plutôt que de la terre rare. L'exemple de $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ convient donc particulièrement bien pour décrire les liaisons TR-H et MT-H au sein d'un hydrure métallique.

Cependant, toutes les remarques précédentes ne s'appliquent pas à tous les intermétalliques. En effet, Yukawa et al. [216] ont montré l'importance des proportions relatives en TR et MT lors du processus d'hydruration. En effet si l'intermétallique contient une quantité en terre rare trop importante, celui-ci est décomposé sous hydrogène avec l'apparition de $\text{TRH}_{2-3} + \text{MT}$ (i.e. disproportionation [217]). Néanmoins, ce phénomène ne s'applique pas aux systèmes étudiés dans ce chapitre.

Suite à nos calculs, les enthalpies d'hydruration de YMgNi_4H_4 , avec H placé dans les 4 sites mentionnés plus haut, sont comparées à celle de l'intermétallique à l'aide de l'équation V.6 :

- $[\text{YMgNi}_2]$ (site 96h) : + 77,19 kJ / mol
- $[\text{Y}_2\text{Ni}_2]$ (site 24g) : - 11,34 kJ / mol
- $[\text{YNi}_3]$ (site 16e) : - **32,75 kJ / mol**
- $[\text{Ni}_4]$ (site 4d) : + 334,5 kJ / mol

Le site le plus à même d'accueillir l'hydrogène est donc *a priori* le tétraèdre [YNi₃]. D'après Hong et al. [218] et Shaltiel [219], la répartition des atomes d'hydrogène absorbés se fait entre les sites [TR₂MT₂] et [TRMT₃] dans la maille cubique AB₂, selon la terre rare et le métal de transition, mais aussi la température. Si le métal de transition fait parti de la première moitié des éléments 3d (V~Fe), les atomes d'hydrogène auront tendance à occuper les sites [TR₂MT₂]. En revanche, les éléments compris entre Co et Cu favorisent l'insertion d'hydrogène dans les sites [TRMT₃]. Ce phénomène est confirmé par Yukawa et al [220] au moyen de calculs DFT. Dans le cas présent et à 0 K, il semblerait que seuls les sites [YNi₃] puissent accueillir l'hydrogène en interstitiel, ce qui confirme les travaux précédents [218-220]. En effet, le nickel est le seul métal de transition dans le composé étudié et donc l'insertion en site [YNi₃] est cohérente. Par ailleurs la valeur calculée pour l'enthalpie d'hydruration est proche de celle mesurée par Aono et al. [168] et de celle mesurée pour Gd_{0,5}Y_{0,5}MgNi_{3,5}Al_{0,5} (paragraphe III.3.3.2). En l'absence d'études par diffraction neutronique sur ces phases, le site [YNi₃] sera conservé comme site hôte pour l'hydrogène dans la suite de nos calculs.

Par ailleurs, l'enthalpie d'hydruration calculée lorsque les 4 atomes d'hydrogène sont placés en site [Ni₄] est proche de l'enthalpie d'hydruration de NiH_{0,8} reportée dans la littérature (i.e. 378 kJ/mol) [221]. La valeur calculée est donc cohérente.

V.3.2.2 Nombre d'atomes d'hydrogène absorbés

Le site préférentiel défini, il fallait connaître le nombre d'atomes d'hydrogène pouvant se loger dans ces sites. La figure V.11 présente l'enthalpie d'hydruration en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène placés en site (16e).

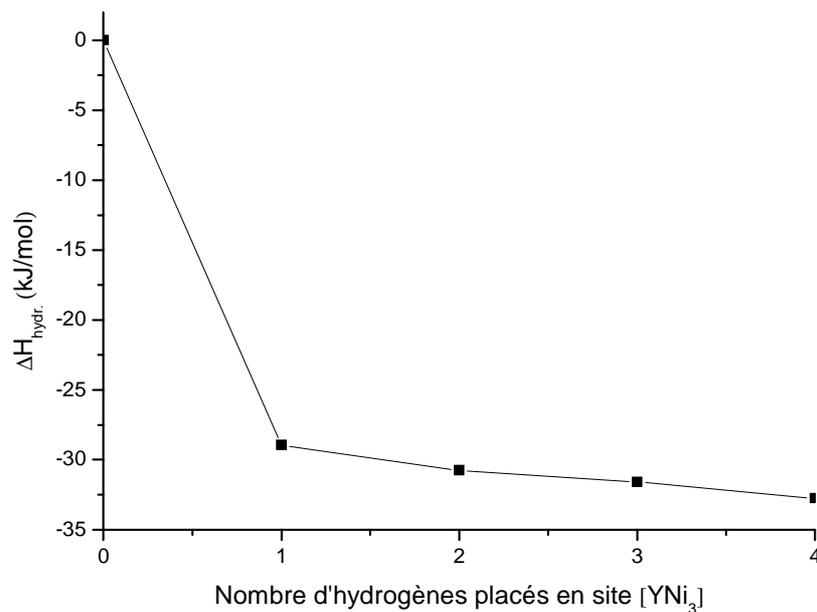


Fig. V.11 : Enthalpie d'hydruration de $YMgNi_4$ en fonction du nombre d'hydrogènes insérés en site [YNi₃]

L'hydrogène étant localisé en site (16e), le nombre maximum d'atomes introduits dans les tétraèdres [YNi₃] est de 4 afin de respecter la multiplicité du site. D'après la figure V.11, l'hydrure est stabilisé dès qu'un seul atome d'hydrogène est introduit. L'enthalpie d'hydruration diminue ensuite avec le nombre d'atomes d'hydrogène insérés en site [YNi₃]. L'hydrure le plus stable est trouvé pour une valeur de 4H/u.f. bien que l'enthalpie ne varie que peu au-delà de un atome d'hydrogène inséré. Quoiqu'il en soit, la composition TRMgNi₄H₄ sera conservée pour nos prochains calculs concernant les hydrures de pseudo phases de Laves.

Cependant, l'expérience montre que le composé YMgNi₄ absorbe environ 3H/u.f. Etant donné que les calculs ont été faits avec les atomes d'hydrogène positionés en site (16e), ceci sous-entend que les tétraèdres [YNi₃] ne sont pas entièrement remplis. Néanmoins, d'un point de vue énergétique, la valeur expérimentale lorsque 3 atomes d'hydrogène sont absorbés est cohérente, puisque l'enthalpie d'hydruration est pratiquement indépendante du nombre d'atomes insérés. De plus, la valeur de l'enthalpie mesurée lors de la formation de YMgNi_{3,5}Al_{0,5}H_{3,3} est de - 31,1 kJ/mol [143], ce qui est cohérent avec la figure V.11.

V.3.2.3 Optimisation de la géométrie de $YMgNi_4H_4$

Les coordonnées atomiques dans l'hydrure $YMgNi_4H_4$ ont été relaxées à l'aide du code VASP (tableau V.4). Le paramètre de maille est fixé à 7,37 Å (valeur résultant d'un $\Delta V/V \approx 15\%$ comme observé expérimentalement).

Tableau V.4 : Données cristallographiques pour $YMgNi_4H_4$, optimisées à l'aide du code VASP ($a = 7,37$ Å)

	site	x	y	z
Y	4a	0	0	0
Mg	4c	0,25	0,25	0,25
Ni	16e	0,618	0,618	0,618
H	16e	0,839	0,839	0,839

Après relaxation des coordonnées atomiques, il apparaît que les atomes d'hydrogène tendent à se rapprocher des atomes de nickel au sein des tétraèdres $[YNi_3]$ (figure V.12). Ceci confirme les travaux de Morinaga et al. [212] ainsi que ceux de Hong et al. [218].

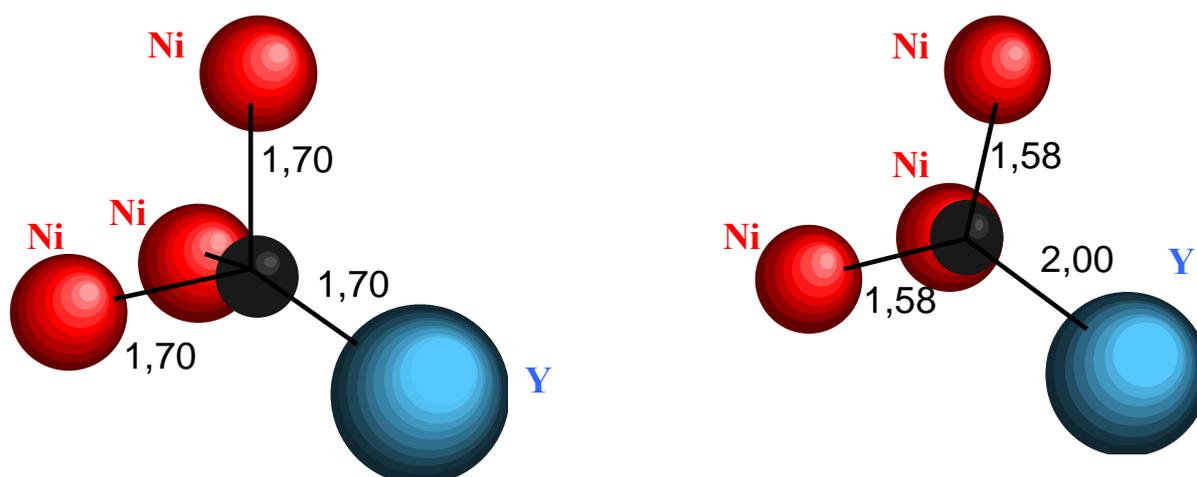


Fig. V.12 : Clusters $[YNi_3H]$ issus de la maille $YMgNi_4H_4$ avant relaxation (à gauche), et après relaxation (à droite) ; les distances inter-atomiques sont indiquées en Å

V.3.2.4 Localisation électronique (ELF)

Une description de la localisation électronique autour et entre les espèces chimiques considérées peut être obtenue par une analyse dans l'espace direct au moyen de la fonction *ELF* (Electron Localisation Function), proposée par Becke et al. [222], puis généralisée par Silvi et al. [223] en se basant sur l'approche topologique de Bader [224].

Cette fonction s'exprime de la manière suivante :

$$ELF(\vec{r}) = \frac{1}{1 + [D(\vec{r})/D_h(\vec{r})]^2} \quad (\text{V.7})$$

où $D(\vec{r})$ est la densité d'énergie cinétique électronique due à la répulsion de Pauli et $D_h(\vec{r})$ la densité d'énergie cinétique de Thomas-Fermi, c'est-à-dire celle donnée par une paire d'électrons de mêmes spins dans le gaz homogène d'électrons de même densité que le système réel au point défini par \vec{r} . A partir de cette définition, on remarque que les valeurs prises par cette fonction sont comprises entre 0 et 1 (fonction normalisée, sans dimension)

Une carte de localisation électronique a été obtenue en utilisant le programme VaspView1.04. Ce logiciel permet de modéliser les localisations électroniques en deux ou trois dimensions. Un plan contenant des atomes de (i) yttrium, (ii) nickel et (iii) hydrogène a ainsi été obtenu, au sein d'une maille élémentaire YMgNi_4H_4 – cubique (figure V.13).

L'atome d'hydrogène est dans un environnement modélisé en rouge sur cette figure. Il est en effet porteur d'une charge négative, d'où l'appellation hydrure. Au contraire, l'atome de nickel a un degré d'oxydation positif puisque il est dans un environnement bleu foncé. A ce titre, l'atome d'yttrium devrait aussi être entouré de bleu foncé (Y étant trivalent) mais la carte de densités électroniques laisse suggérer que l'yttrium est porteur d'une charge négative (modélisée en jaune). Ceci est dû à une approximation des potentiels utilisés (i.e. Projected Augmented Waves). Enfin la couleur verte est prédominante lorsqu'aucun atome n'est représenté. Ce constat est la marque d'un gaz d'électrons libres.

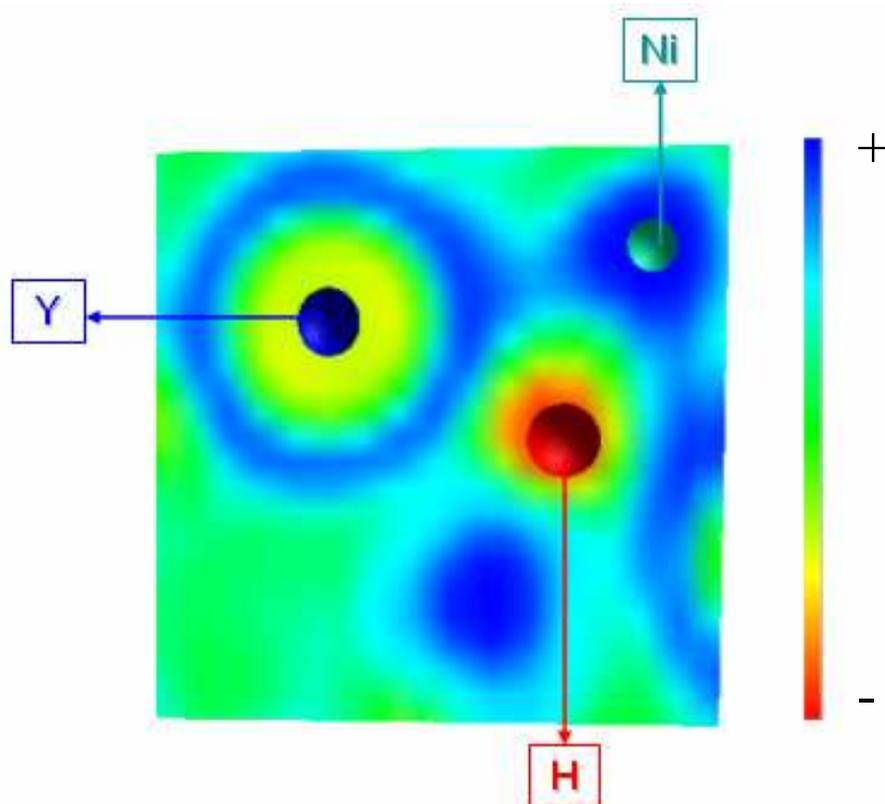


Fig. V.13 : Carte de localisation électronique pour $YMgNi_4H_4$ cubique ; les couleurs synonymes de charges positives ou négatives sont indiquées à droite de la figure

Il est possible de distinguer sur cette figure une délocalisation du cortège électronique de l'atome d'hydrogène vers l'atome de nickel. En effet, la modélisation de ses électrons est non sphérique, et il apparaît que cette délocalisation soit axée vers l'atome de nickel préférentiellement à l'atome d'yttrium. On a donc bien confirmation de l'affinité chimique entre Ni et H dans la maille $YMgNi_4H_4$, ce qui confirme les précédents calculs.

Toutefois, les résultats affichés jusqu'ici ont été possibles avec l'hypothèse que la maille $YMgNi_4H_4$ restait inchangée structurellement. Or Aono et al. [168] avaient remarqué une HIA¹ et n'avaient donc pas pu conclure sur la structure de l'hydrure $YMgNi_4H_4$. Consécutivement, Prigent et Gupta [54] ont étudié cet hydrure avec la méthode linéaire FP-LAPW en supposant deux cas :

¹ Hydrogen Induced Amorphization

- l'hydrure reste inchangé structuralement ;
- l'hydrure subit une distortion orthorhombique, comme observé pour $\text{LaMgNi}_4\text{H}_4$ et $\text{NdMgNi}_4\text{H}_4$ [59].

D'après leurs calculs, une distortion orthorhombique devrait avoir lieu pour YMgNi_4H_4 . Cependant, nos résultats expérimentaux sont en contradiction avec cette conclusion. Nous avons donc étudié les systèmes YMgNi_4H_4 -cubique et YMgNi_4H_4 -orthorhombique, à l'aide du code VASP.

V.3.2.5 Recherche des paramètres d'équilibre de YMgNi_4H_4 (cubique)

Les énergies relatives à l'hydrure YMgNi_4H_4 de structure cubique (i.e. G.E. $F\bar{4}3m$) ont été portées sur un graphe en fonction du volume de la maille (voir figure V.14). L'échelle des abscisses en haut du diagramme est non linéaire (racine cubique du volume).

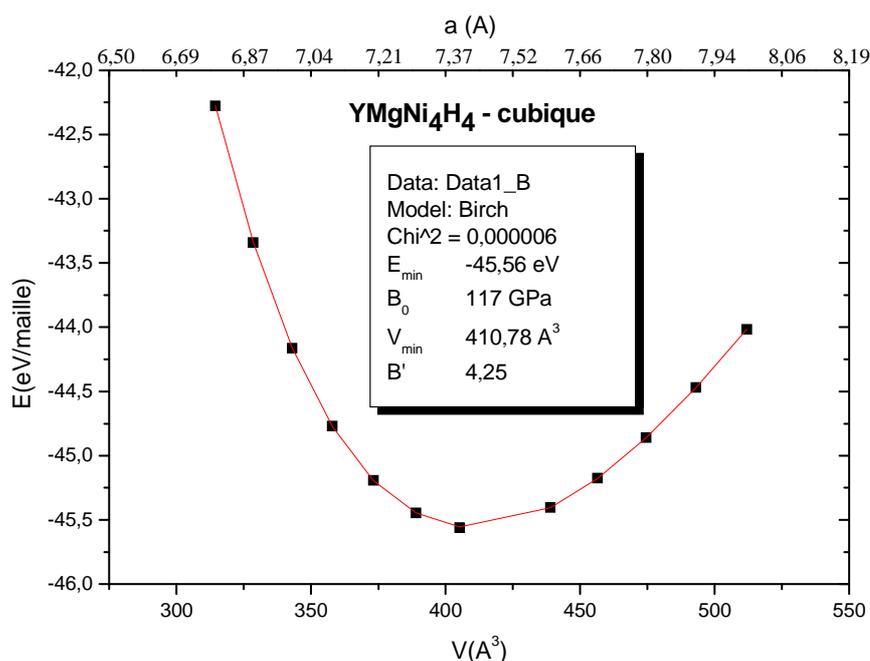


Fig. V.14 : Diagramme $E(V)$ de YMgNi_4H_4 (G.E. $F\bar{4}3m$)

Les points ont été lissés selon le modèle de Birch au troisième ordre. Les grandeurs déduites sont :

- $E_{\min} = - 45,56$ eV/maille
- $B_0 = 117$ GPa
- $V_{\min} = 410,78$ Å³

Le module de compressibilité diminue légèrement avec l'ajout d'hydrogène (117 GPa < 121,6 GPa). Ceci est cohérent avec les travaux de Pan et al. [225] qui ont montré que le module de compressibilité de Ni₃Al diminuait linéairement avec l'insertion d'hydrogène dans l'hydrure Ni₃AlH_x (0 ≤ x ≤ 1). L'énergie minimale déduite de la figure V.14 a permis de calculer l'enthalpie d'hydruration, par comparaison avec l'énergie minimale de YMgNi₄ (i.e. - 32,25 eV/maille), selon le modèle de Gelatt [206]. Cette énergie correspond à 4 unités formulaires d'après la multiplicité du réseau c.f.c.. L'énergie de YMgNi₄H₄ (cubique) est donc de - 11,39 eV/u.f..

Le volume minimum est de 410,78 Å³, ce qui correspond à un paramètre de maille de 7,43 Å. La dilatation de la maille avec l'insertion d'hydrogène a bien été prise en compte. D'ailleurs, le volume de la maille augmente linéairement avec le nombre d'hydrogènes insérés (figure V.15).

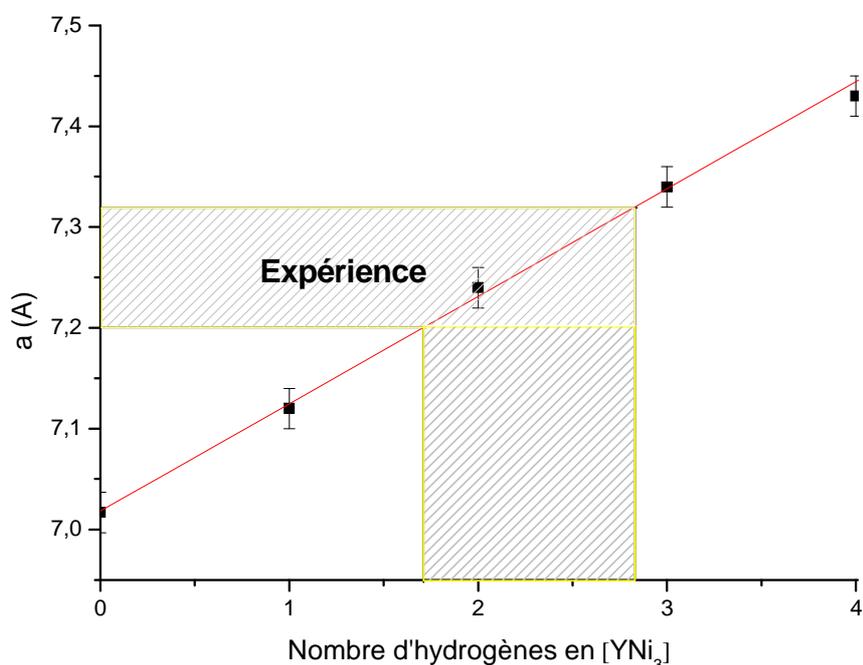


Fig. V.15 : Paramètres de maille de YMgNi₄H_x en fonction du nombre d'hydrogènes en site [YNi₃]

La partie hachurée sur la figure V.15 correspond à ce que montre l'expérience. En règle général, l'insertion d'un atome d'hydrogène s'accompagne d'une dilatation de la maille avec un $\Delta V/V$ compris entre 2 et 4 % par atome d'hydrogène absorbé. Ce constat est respecté pour la partie hachurée mais le $\Delta V/V$ correspondant à 4 atomes d'hydrogène est de 19 %, soit environ 5 %/H !

V.3.2.6 Recherche des paramètres d'équilibre de $YMgNi_4H_4$ (orthorhombique)

De la même manière qu'au paragraphe précédent, le diagramme d'état pour $YMgNi_4H_4$ a été tracé, à la différence près que l'hydrure a subit une distortion orthorhombique (figure V.16).

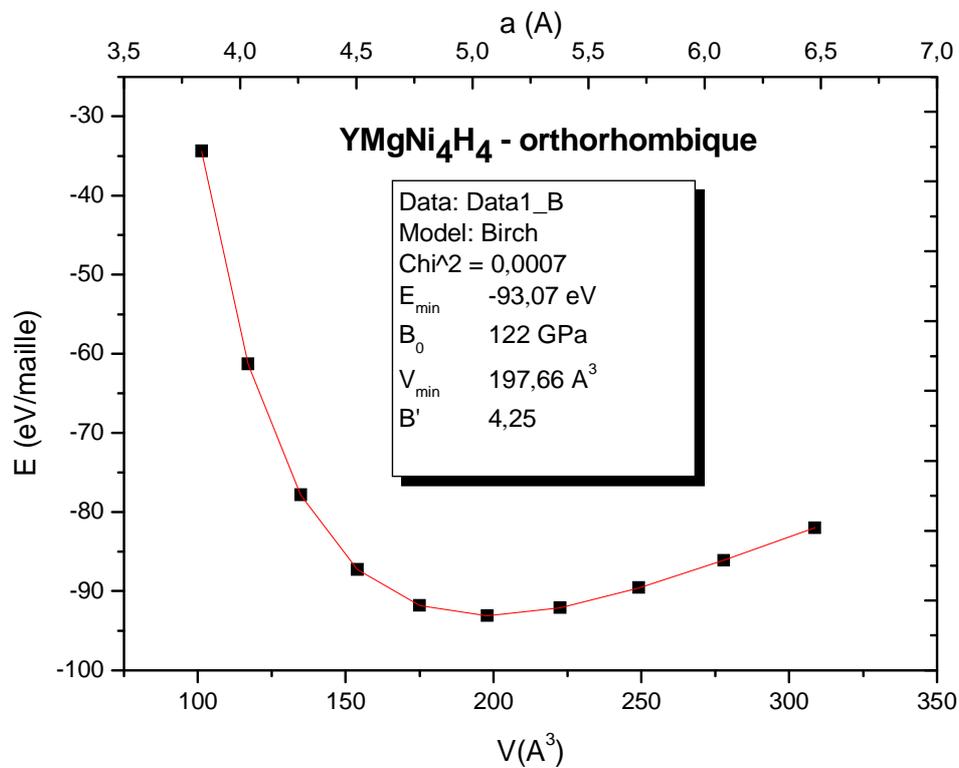


Fig. V.16 : Diagramme d'état de $YMgNi_4H_4$ (G.E. $Pmn2_1$)

Les données suivantes peuvent alors être exploitées :

- $E_{\min} = - 93,07$ eV/maille
- $B_0 = 122$ GPa
- $V_{\min} = 197,66$ Å³

La variation du volume de la maille étant isotrope, nous avons choisi de porter en abscisse le volume de la maille, et seulement le paramètre de maille a . Le module de compressibilité ne varie pratiquement pas entre l'intermétallique YMgNi₄ et l'hydrure YMgNi₄H₄ de configuration orthorhombique ($122 \approx 121,6$). Ceci est en désaccord avec les travaux de Pan et al. [225] et signifierait que l'insertion d'hydrogène dans la maille YMgNi₄ ne modifie pas les liaisons chimiques. Cette constatation laisse suggérer que la formation de l'hydrure en configuration cubique est plus favorable que la formation de YMgNi₄H₄ - orthorhombique. Cependant, l'énergie minimale calculée est - 93,07 eV/maille. Compte tenu de la multiplicité du réseau orthorhombique ($Z = 2$), l'énergie par unité formulaire est donc de - 46,54 eV/u.f.

Nous pouvons alors comparer les stabilisations respectives de l'hydrure YMgNi₄H₄ en configuration cubique et orthorhombique.

	YMgNi ₄ H ₄ -cubique	YMgNi ₄ H ₄ -orthorhombique
Energie minimale (eV/u.f.)	- 11,39	- 46,54

En théorie, la phase orthorhombique serait *a priori* la plus stable, ce qui confirme les travaux de Prigent et al. [54]. Néanmoins, l'expérience montre que le composé YMgNi₄ reste inchangé structurellement après hydruration. Seule une dilatation isotrope est remarquée au sein de la maille de structure-type MgCu₄Sn (G.E. $F\bar{4}3m$). Il y a donc incohérence entre la théorie et l'expérience.

Par ailleurs, il a été montré que le module de compressibilité de YMgNi₄H₄ – orthorhombique ne changeait pas après hydruration, contrairement à l'hydrure en configuration cubique. Or cette grandeur mécanique est intimement liée aux liaisons chimiques et il est admis que cette propriété doit diminuer avec l'ajout d'hydrogène. Il n'en est rien pour YMgNi₄H₄ – orthorhombique. Etant donné que l'insertion d'hydrogène modifie considérablement les liaisons chimiques, comme il a été montré en figure V.13 au moyen de localisations électroniques, il est possible de faire l'hypothèse que l'hydrure aura plus

tendance à cristalliser avec la structure-type de l'intermétallique (i.e. MgCu_4Sn), puisqu'il montre alors une baisse du module de compressibilité.

Par conséquent, l'hypothèse que l'hydrure cristallise dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ sera admise dans la suite de ce mémoire.

V.3.2.7 Densités d'états électroniques

Les densités d'états partielles (PDOS) ont été tracées pour l'hydrure YMgNi_4H_4 cubique, selon la méthode ASW (figure V.17).

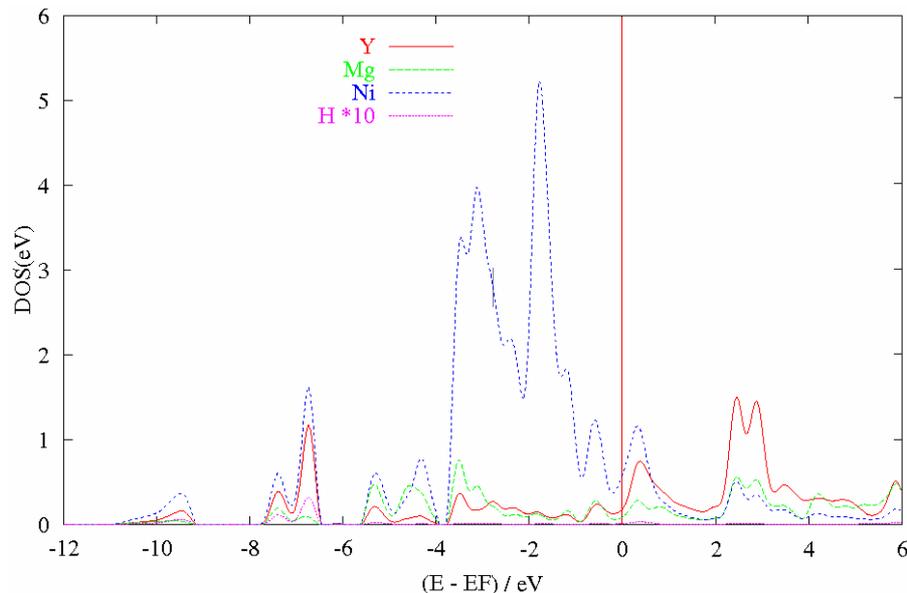


Fig. V.17 : PDOS dans YMgNi_4H_4

Le diagramme de densités d'états (DOS) relatif à l'hydrure YMgNi_4H_4 diffère peu de celui de l'intermétallique YMgNi_4 . On note toutefois la création de nouvelles structures électroniques en deçà de -4 eV. Ces DOS sont attribuables au mélange quantique des électrons 1s de l'hydrogène avec ceux (i) des orbitales 3d du nickel, (ii) des orbitales 3s du magnésium, et (iii) des orbitales 4d de l'yttrium. En d'autres termes ces DOS correspondent à la création de la liaison M-H [226]. D'ailleurs, en multipliant par un facteur 10 l'intensité de la densité d'états de l'hydrogène (pour plus de clarté), on remarque que les bandes relatives à

l'hydrogène se situent exactement aux énergies des orbitales des différents métaux et en particulier du nickel et de l'yttrium.

Par ailleurs, en comparant les DOS de l'intermétallique (figure V.3) et de son hydrure (figure V.11), il est possible de constater un déplacement de toute la structure électronique vers les faibles énergies. La comparaison entre ces DOS est illustrée en figure V.18.

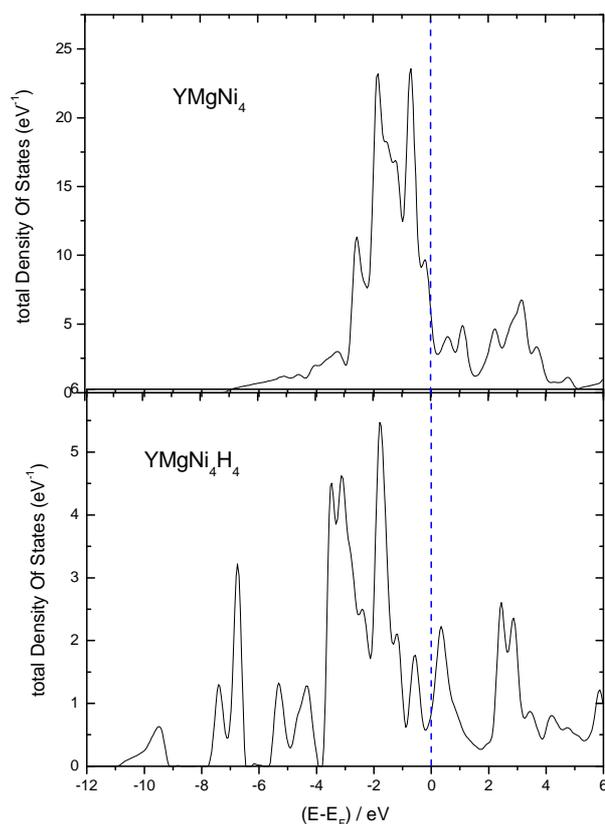


Fig. V.18 : Comparaison entre les DOS de $YMgNi_4$ et $YMgNi_4H_4$

Cette constatation est en cohérence avec le modèle théorique de Gelatt [227] qui tend à montrer l'apparition d'une bande d'hybridation et un décalage des DOS vers les faibles énergies dans les hydrures métalliques (figure V.19).

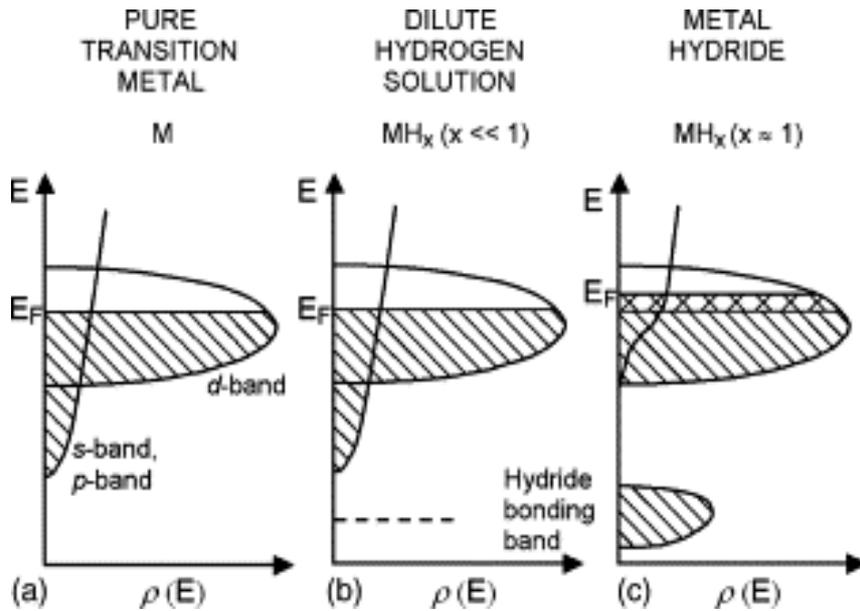


Fig. V.19 : DOS théoriques d'un hydrure métallique avant et après insertion d'hydrogène [227]

Par conséquent, il est possible de conclure sur l'absorption d'hydrogène par YMgNi_4 d'après nos calculs de structures de bandes et de DOS. Ceci est en outre confirmé par l'expérience [143, 163].

V.3.2.8 Liaison chimique

Des informations sur les interactions entre espèces chimiques au sein d'un système peuvent être obtenues dans le cadre des populations de recouvrement [228], impliquant ainsi la matrice de recouvrement :

$$c_{ni}^*(k)S_{ij}c_{nj}(k) = c_{ni}^*(k)\langle\chi_{ki}(r)|\chi_{kj}(r)\rangle c_{nj}(k) \quad (\text{V.8})$$

dans laquelle S_{ij} est un élément de la matrice de recouvrement des fonctions de base pour les électrons de valence χ et les $c_{nj}(k)$ sont les coefficients d'expansion pour la $n^{\text{ième}}$ bande. Les coefficients partiels de population de recouvrement orbitaire représentent la fonction COOP (Crystal Overlapping Orbital Population). L'interaction chimique est alors qualifiée de liante, antiliante ou non-liante selon le signe de la quantité $c_{ni}^*(k)S_{ij}c_{nj}(k)$ (respectivement positif, négatif ou nul). Cependant l'information obtenue reste qualitative bien qu'une description précise de l'interaction chimique soit en effet obtenue. Une alternative possible est la

population basée sur l'hamiltonien (Crystal Orbital Hamiltonian Population) [229], qui donne une contribution quantitative de l'interaction à l'énergie totale en introduisant l'élément de l'hamiltonien $H_{ij} = \langle \chi_{ki}(r) | \hat{H} | \chi_{ki}(r) \rangle$.

Néanmoins, les COHP ont été critiqués par le passé. En effet le potentiel électrostatique zéro serait arbitrairement le même pour tous les systèmes périodiques considérés, ce qui est faux en réalité. Une solution à ce problème est donnée par la fonction d'énergie de covalence E_{COV} proposée par Börnsen et al. [230] et développé par Bester et al. [231]. Elle se caractérise par l'utilisation simultanée des COOP et COHP, de manière telle que $ECO_{ij}(E)$ est proportionnelle à la quantité $COHP_{ij}(E) - COOP_{ij}(E)$, ce qui apporte les avantages des deux méthodes et permet d'éventuelles corrections. Il faut noter que la fonction ECOV est de signe contraire à la fonction COOP et donc prend une valeur négative pour caractériser une interaction liante (stabilisatrice pour le système, nulle pour une interaction non-liante et positive pour une interaction antiliante).

Les intensités de liaison dans $YMgNi_4H_4$ ont été tracées en utilisant la fonction ECOV (figure V.20).

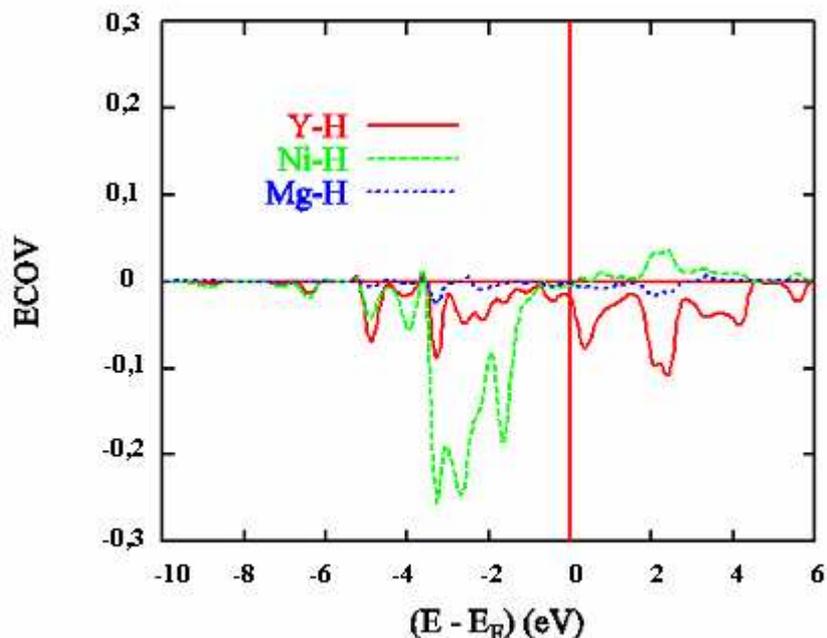


Fig. V.20 : Energies de liaison (ECOV) dans $YMgNi_4H_4$

L'énergie de la liaison Ni-H dans la bande de valence (représentée en vert dans la figure V.20) est très supérieure aux autres énergies de liaison. Cette énergie correspond à la

liaison entre un atome d'hydrogène et un seul atome de nickel. Etant donné que l'hydrogène est apparié à 3 atomes de Ni dans le tétraèdre [YNi₃], l'attraction Ni-H en est d'autant plus forte.

V.3.2.9 Conclusion

La pseudo phase de Laves YMgNi₄ de structure-type MgCu₄Sn (G.E. $F\bar{4}3m$), élaborée par broyage réactif suivi d'un recuit à 600°C peut absorber environ 3H/u.f.. L'hydrure YMgNi₄H₄ a alors été étudié du point de vue théorique.

D'après une série de calculs se basant sur la fonctionnelle GGA, et suivant le modèle de Birch, la structure de l'hydrure se doit d'être orthorhombique. Ceci confirme une étude précédente [54], mais est en totale contradiction avec l'expérience qui montre que la structure de l'hydrure reste inchangée, avec une dilatation isotrope de la maille. Ce constat est corroboré par la valeur du module de compressibilité qui doit diminuer avec l'insertion d'hydrogène, mais qui reste constant dans l'hydrure orthorhombique YMgNi₄H₄ alors qu'il diminue dans l'hydrure de configuration cubique.

Par la suite, l'hydrure a été considéré avec la structure-type de l'intermétallique (i.e. MgCu₄Sn). Il a été montré que l'hydrogène se plaçait préférentiellement dans les sites [YNi₃], et que l'hydrure le plus stable avait pour composition YMgNi₄H₄. L'étude de la liaison chimique et des localisations électroniques ont confirmé le constat du site hôte, en prouvant une distance Ni-H plus faible que les autres distances M-H.

V.4 Etude de l'intermétallique CeMgNi₄

V.4.1 Etude expérimentale

Le composé CeMgNi₄ a été étudié pour le stockage de l'hydrogène, cette composition ayant été formulée par Geibel et al. [232], puis par Kadir et al. [81] et Zhou et al. [233]. Comme pour les alliages précédents, le composé CeMgNi₄ a été élaboré par broyage durant 12 heures suivi d'un recuit à 600°C.

V.4.1.1 Sensibilité à l'air

Les composés à base de cérium sont hautement réactifs. La préparation de précurseurs CeNi requiert la plus grande attention tant les étincelles sont nombreuses lors de la préparation des blocs.

Le composé CeNi une fois fondu, est broyé sous atmosphère inerte et mélangé avec des poudres de Ni et Mg en proportions stoechiométriques. Après 12 heures de broyage, la poudre est compactée puis chauffée jusqu'à cristallisation (avec l'hypothèse que CeMgNi₄ amorphe cristallise à la même température que GdMgNi₄, soit 600°C). Après traitement thermique, la pastille est recueillie à l'air dans un mortier. Celle-ci devient brune, orange, rouge puis se pulvérise en une poudre noire. Cette dernière est analysée par diffraction des rayons X (figure V.21).

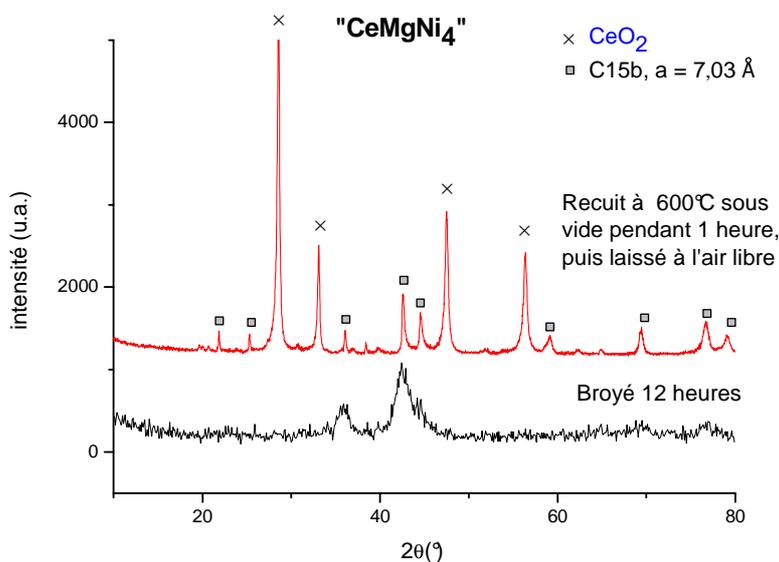


Fig. V.21 : Diffractogramme RX du mélange « CeNi + 3Ni + Mg » broyé 12h (en bas), et du même échantillon après recuit et exposition à l'air (en haut)

Aux vues des diffractogrammes, une phase C15b a bien cristallisé, mais reste négligeable en proportion face à l'oxyde post-combustion CeO₂. Une exposition à l'air est donc à éviter et toute manipulation concernant ce composé se fera en boîte sèche et cellule RX hygrosopique (figure V.22).

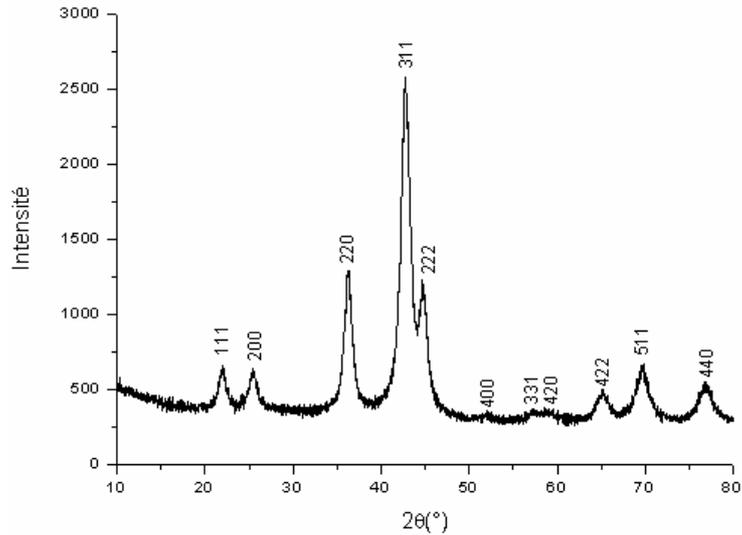


Fig. V.22 : Diffractogramme RX du mélange « CeNi + 3Ni + Mg » broyé 12 heures puis recuit 1 heure à 600°C

V.4.1.2 Taux d'échange

De même que pour GdMgNi₄, un taux d'échange a été remarqué d'après les intensités des pics de diffraction (h00) et (hk0). Le composé CeMgNi₄ obtenu par broyage puis recuit à 600°C a été analysé au moyen de la diffraction des rayons X et des neutrons (figure V.23). J'ai réalisé ces affinements en parallèle avec l'équipe du professeur Jacques Huot.

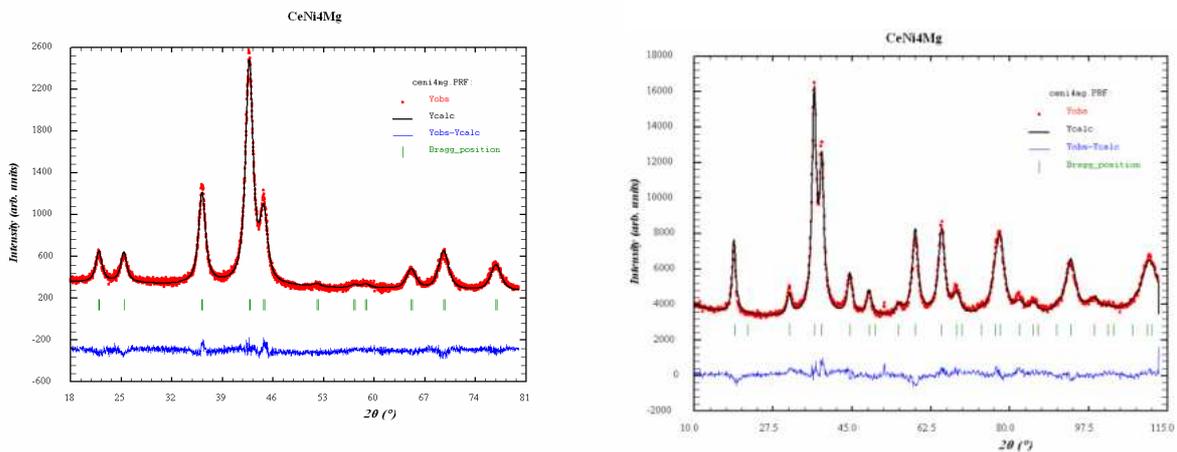


Fig. V.23 : Diffractogramme RX, affiné par la méthode Rietveld, de « CeNi + 3Ni + Mg » broyé 12h et recuit à 600°C (à gauche) et diffractogramme neutronique affiné du même composé (à droite)

La différence entre les diffractogrammes expérimentaux et théoriques est faible, ce qui permet une bonne interprétation des résultats. Par ailleurs la même méthode a été appliquée sur un échantillon obtenu par fusion (voir figure V.24).

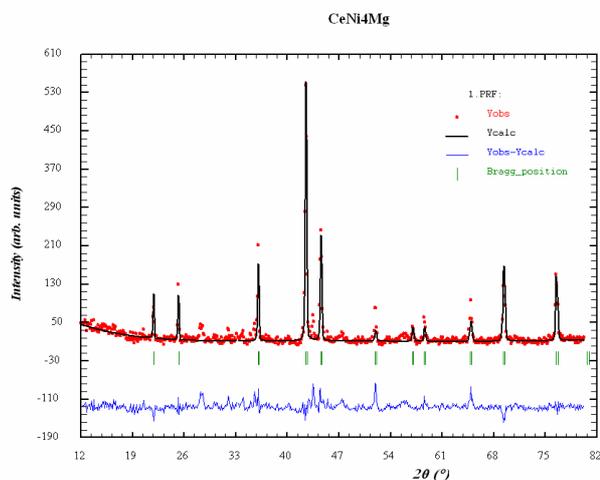


Fig. V.24: Diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, de « CeNi + 3Ni + Mg » obtenu par fusion

Toutes les données mesurées lors de ces affinements Rietveld sont récapitulées au tableau V.5.

Tableau V.5 : Récapitulatif des données cristallographiques obtenues par la méthode d'affinement de Rietveld

Method	Atome	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Occ. (%)
(Echantillon obtenu par fusion)							
DRX $a = 7,020(1)$ Å $R_p = 22,4\%$ $R_{wp} = 31,1\%$ $R_{bragg} = 16,7\%$	Ce	4a	0	0	0	0,0904(1)	95(4)
	Mg	4a	0	0	0	0,0904(1)	5(4)
	Mg	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1,3542(4)	95(4)
	Ce	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1,3542(4)	5(4)
	Ni	16e	0,62352(1)	0,62352(1)	0,62352(1)	1,476(9)	100
(Echantillon broyé puis recuit)							
DRX $a = 7,021(1)$ Å $R_p = 8,6\%$ $R_{wp} = 7,3\%$ $R_{bragg} = 4,60\%$	Ce	4a	0	0	0	1,0197(1)	83(2)
	Mg	4a	0	0	0	1,0197(1)	17(2)
	Mg	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	2,0275(2)	83(2)
	Ce	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	2,0275(2)	17(2)
	Ni	16e	0,62444(13)	0,62444(13)	0,62444(13)	2,607(6)	100
Neutron $a = 7.018(2)$ Å $R_p = 8,07\%$ $R_{wp} = 9,45\%$ $R_{bragg} = 3,87\%$	Ce	4a	0	0	0	0,499(6)	84(2)
	Mg	4a	0	0	0	0,499(6)	16(2)
	Mg	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,760(3)	84(2)
	Ce	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,760(3)	16(2)
	Ni	16e	0,629(3)	0,629(3)	0,629(3)	0,433(5)	100
DRX + Neutron $a = 7.017(1)$ Å $R_p = 2,62\%$ $R_{wp} = 3,33\%$ $R_{bragg} = 4,76\%$	Ce	4a	0	0	0	0,621(2)	84(2)
	Mg	4a	0	0	0	0,621(2)	16(2)
	Mg	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1,777(4)	84(2)
	Ce	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1,777(4)	16(2)
	Ni	16e	0,6221(10)	0,6221(10)	0,6221(10)	0,442(1)	100

Les facteurs de confiance sont tout à fait corrects malgré la faible résolution de la diffraction des neutrons (pas de $0,1^\circ$) par rapport à la diffraction des rayons X (pas de $0,02^\circ$). De même, les données relatives à l'échantillon obtenu par fusion sont peu fiables compte tenu de la faible résolution.

Néanmoins, le fait de coupler les deux méthodes de diffraction sur l'échantillon obtenu par broyage suivi d'un recuit entraîne des valeurs plus justes et précises (i.e. $R_p = 2,62\%$; $R_{wp} = 3,33\%$; $R_{Bragg} = 4,76\%$). Les valeurs de position atomique du nickel ainsi que celle du paramètre de maille sont cohérentes avec celles déjà étudiées.

Tout comme le composé $GdMgNi_4$, le taux d'échange varie entre 15 et 17 % pour ce qui est de l'échantillon broyé, et seulement 5 % pour l'échantillon obtenu par fusion ($\approx 0\%$ aux incertitudes près).

V.4.2 Approche calculatoire

V.4.2.1 Densités d'états électroniques

En utilisant les mêmes paramètres cristallins que ceux de $YMgNi_4$, des calculs itératifs auto-cohérents sont lancés avec un réseau de $6 \times 6 \times 6$ points k avant d'augmenter la précision progressivement jusqu'à un réseau de $8 \times 8 \times 8$ points k dans la première zone de Brillouin d'un système cubique à face centrée [191]. Le diagramme de densités d'états partiels (PDOS) est ainsi obtenu (voir figure V.25).

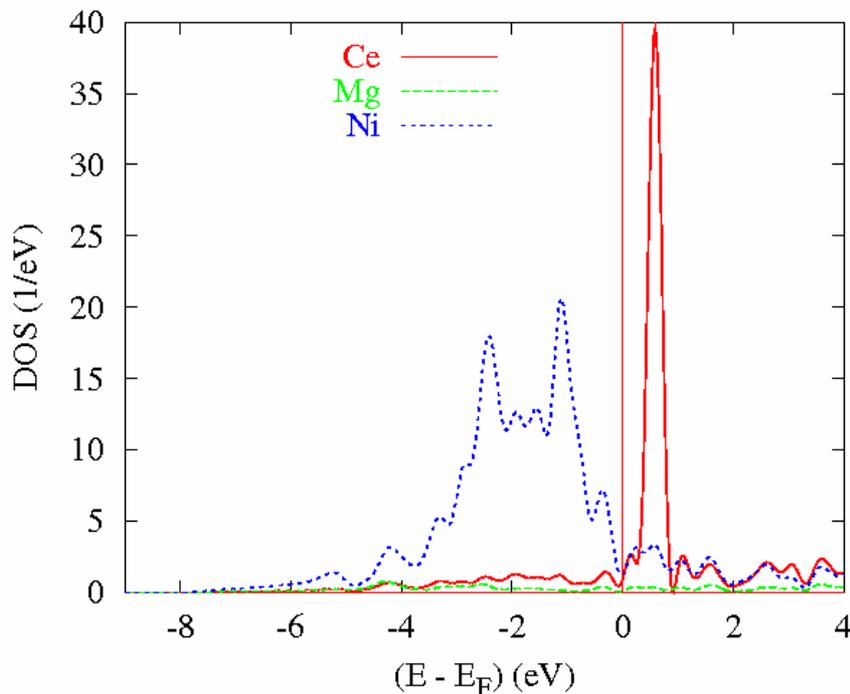


Fig. V.25: PDOS de $CeMgNi_4$

La bande étroite entre 0 et 1 eV correspond à l'orbitale 4f du cérium qui est centrée au-delà du niveau de Fermi en raison de sa faible occupation électronique. Au contraire, l'orbitale 3d du nickel est quasiment remplie et sa PDOS est donc centrée en deça du niveau de Fermi, dans la bande de valence (BV).

V.4.2.2 Taux d'échange

Le taux d'échange τ observé expérimentalement dans les pseudo phases de Laves GdMgNi₄ et CeMgNi₄ a été simulé dans le cas de CeMgNi₄. Une super-maille Ce₈Mg₈Ni₃₂ a été créée et son énergie à l'équilibre a été calculée. Par la suite, un atome de Gd a été échangé avec un atome de Mg pour former (Ce₇Mg)(Mg₇Ce)Ni₃₂, d'où un taux d'échange théorique de 12,5 % (ce qui est proche de la valeur expérimentale).

Les énergies peuvent alors être comparées (tableau V.6).

Tableau V.6 : Energies par unités formulaires de CeMgNi₄ ($\tau = 0$ et 12,5 %), calculées à l'aide du code VASP

	$\tau = 0 \%$	$\tau = 12,5 \%$
CeMgNi ₄	- 32,2188 eV/u.f.	- 32,1170 eV/u.f.

Il s'avère d'après ces résultats que le composé avec un taux d'échange nul est plus stable que celui présentant un taux d'échange de 12,5 %. En d'autres termes, les composés s'accompagnant de ce phénomène d'échange sont métastables. Il est probable qu'un recuit de longue durée sur les composés issus du broyage énergétique permettrait de supprimer ce phénomène d'échange.

V.5 Etude de l'hydrure CeMgNi₄H₄

V.5.1 Etude expérimentale

V.5.1.1 Hydruration

L'échantillon CeMgNi₄ a été soumis à une pression de 10 bars à température ambiante. Contrairement à son homologue GdMgNi₄, le composé n'absorbe pas dans ces conditions. La pression et la température ont ensuite été augmentées jusqu'à 250°C et 50 bars. Le composé CeMgNi₄ subit alors une disproportionation [217]. Le diffractogramme RX résultant est en figure V.26.

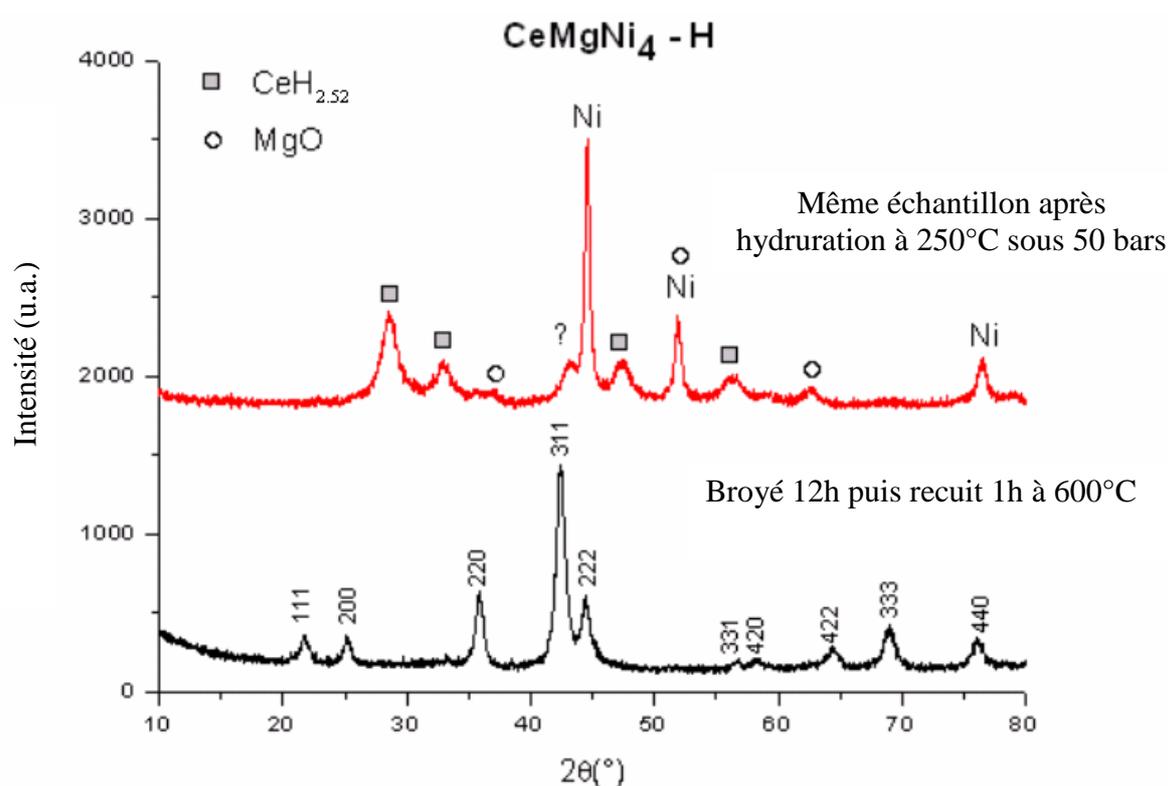


Fig. V.26 : Diffractogramme RX de « CeNi + 3Ni + Mg » obtenu par broyage (en bas), puis hydruré à 250°C sous 50 bars H₂ (en haut)

Le produit issu de la réaction avec l'hydrogène est un mélange polyphasé d'hydrure de cérium CeH_{2.52}, de nickel et d'oxyde de magnésium. Afin d'expliquer l'absence de réaction d'hydruration, nous nous proposons d'utiliser l'outil informatique.

V.5.2 Approche calculatoire

Dans un souci de mieux comprendre le comportement de CeMgNi_4 sous hydrogène, une approche calculatoire a été menée, en utilisant la méthode tous électrons ASW. Tout comme dans le cas de YMgNi_4 , deux structures ont été envisagées pour l'hydrure (i.e. cubique et orthorhombique). En effet, aucun renseignement sur la structure de l'hydrure $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ ne peut être déduit de la littérature. Ainsi, la même démarche a été envisagée en considérant les groupes d'espace $F\bar{4}3m$ et $Pmn2_1$ [54].

V.5.2.1 L'hydrure $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ de structure cubique

Après hydratation « théorique », c'est-à-dire après avoir entré les coordonnées de l'atome d'hydrogène en site $[\text{CeNi}_3]$ dans une maille cubique (C15b avec $\Delta V/V = 15\%$, comme dans le cas de YMgNi_4H_4), le calcul montre après convergence un diagramme de PDOS différent de celui de YMgNi_4H_4 (figure V.27).

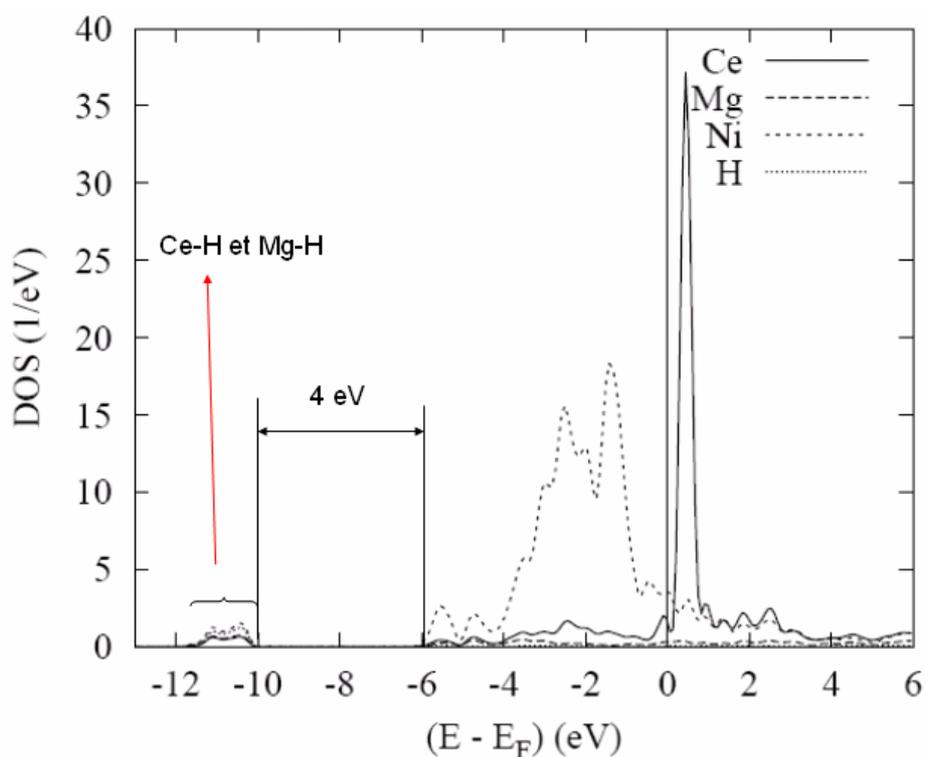


Fig. V.27 PDOS de $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ -cubique

Une nouvelle structure électronique apparaît entre -10 et -12 eV / niveau de Fermi. Celle-ci correspond à une hybridation des électrons 1s de l'hydrogène et des électrons de conduction du nickel (3d), du magnésium (4s) et du cérium (4f). En d'autres termes, cette bande d'hybridation correspond à la création de liaisons M-H.

Si cette liaison M-H est créée après insertion d'atomes d'hydrogène, la théorie voudrait que le composé s'hydrure avec maintien du groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Toutefois un très large gap énergétique est visible entre la structure électronique principale (celle du matériau avant insertion d'hydrogène) et la bande d'hybridation nouvellement formée. Par conséquent, l'hydrogène ne peut pénétrer le matériau puisque d'un point de vue énergétique, 4 eV sont nécessaires depuis la bande de valence du nickel jusqu'à la bande d'hybridation.

Pour apporter autant d'énergie et ainsi créer l'hydrure $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$, il faudrait augmenter les conditions en pression et température. Or dans ce cas, une disproportionation a lieu [217]. Par ailleurs, d'après Gelatt et al. [227], un déplacement des structures vers les faibles énergies par rapport au niveau de Fermi doit avoir lieu comme nous l'avons vu pour YMgNi_4H_4 . Il n'en est rien pour $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ (figure V.28).

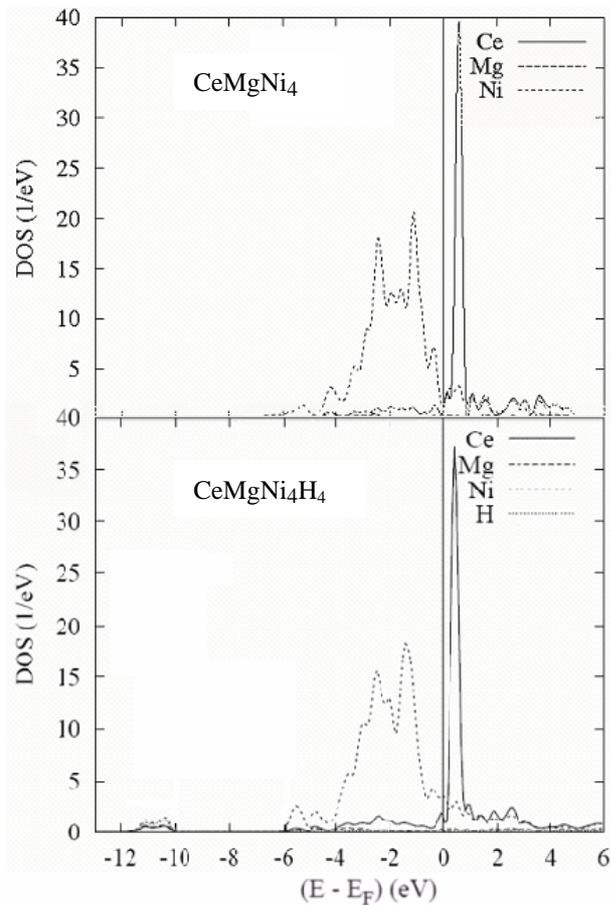


Fig. V.28 : Comparaison entre les PDOS de CeMgNi_4 et de $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ (cubique)

V.5.2.2 Liaison chimique

Afin de confirmer ce constat, les énergies de liaison ont été tracées en utilisant les COOP (i.e. Crystal Orbital Overlapping Populations). Contrairement aux E_{COV} , la liaison sera liante si le signe de COOP est positif puisqu'il s'agit d'une intégrale de recouvrement orbitalaire. Les liaisons M-H sont représentées en figure V.29.

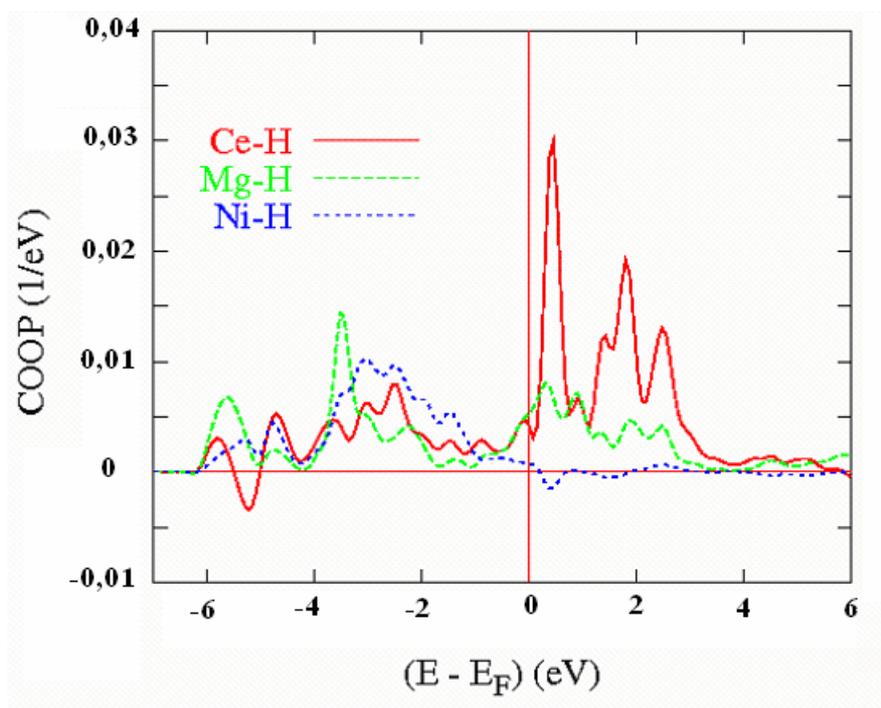


Fig. V.29 : Energies de liaisons (COOP) dans $CeMgNi_4H_4$ - cubique

A première vue, les liaisons Ni-H et Mg-H sont les plus intenses. Il y aurait donc *a priori* formation de liaisons M-H synonyme d'hydruration. Cependant les intensités dans la BV sont très faibles et on peut penser qu'il s'agit uniquement de « bruit de fond numérique » [234] avec un maximum de $0,01 \text{ eV}^{-1}$ pour Ni-H dans la BV. Ceci sera confirmé plus tard par l'étude de la liaison chimique (COOP) dans $CeMgNi_4H_4$ – orthorhombique qui montre des intensités plus importantes (i.e. $0,2 \text{ eV}^{-1}$, le nickel y étant lié à 3 atomes d'hydrogène). Ainsi, l'absence de liaison chimique significative confirme l'impossibilité de formation de l'hydrure $CeMgNi_4H_4$ en configuration cubique. De plus, d'après la figure V.29, la liaison la plus intense est celle de Mg-H. Or dans la maille $CeMgNi_4$ – cubique, la distance $d(\text{Mg-H})$ est de $3,04 \text{ \AA}$. Ceci confirme l'incohérence des calculs de liaisons chimiques reportés en figure V.29.

V.5.2.3 L'hydrure $CeMgNi_4H_4$ de structure orthorhombique

La même procédure qu'auparavant a été menée pour $CeMgNi_4H_4$ dans l'hypothèse où ce composé cristalliserait dans le groupe d'espace orthorhombique $Pmn2_1$ (comme observé dans $LaMgNi_4H_4$ et $NdMgNi_4H_4$ [59]). Les diagrammes de DOS sont présentés en figure V.30.

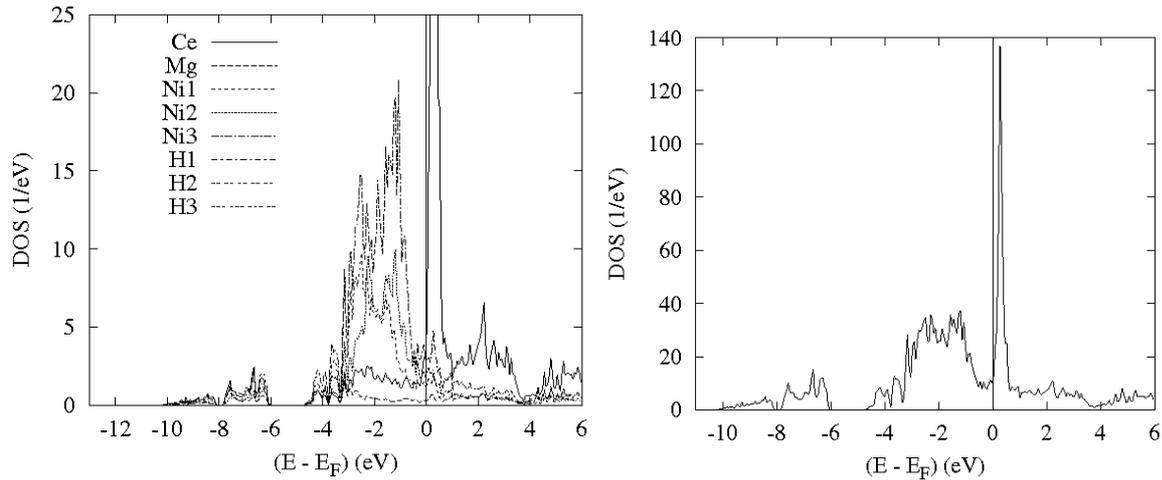


Fig. V.30 : PDOS de $CeMgNi_4H_4$ – orthorhombique (à gauche) ; le diagramme de densité d'état total a été tracé pour plus de clarté (à droite)

Dans le cas présent, plusieurs bandes d'hybridation sont remarquées. De plus, les nouvelles bandes créées sont proches de la structure électronique principale et le constat d'un déplacement vers les faibles énergies est plus visible. Il semble donc que l'hydrure $CeMgNi_4H_4$ cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pmn2_1$. Ceci est par ailleurs confirmé par les énergies variationnelles des deux systèmes (i.e. $E(\text{cubique}) = -30256 \text{ Ry} > E(\text{ortho}) = -30258 \text{ Ry}$, soit un ΔE d'environ 27 eV). Cette valeur de 27 eV est proche de la différence d'énergie entre les hydrures $YMgNi_4H_4$ en configuration cubique et orthorhombique (i.e. $\Delta E \approx -44 \text{ eV} - (-11 \text{ eV}) = 35 \text{ eV}$, voir paragraphe V.3.2.5). Toutefois, le composé $CeMgNi_4$ est décomposé sous hydrogène, rendant la comparaison théorie/expérience impossible.

V.5.2.4 Optimisation de la géométrie

Etant donné que la structure orthorhombique est théoriquement plus favorable en ce qui concerne l'hydrure $CeMgNi_4H_4$, les paramètres cristallins ont été optimisés à partir de

ceux de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_{3,6}$ pour lequel une distorsion orthorhombique est expérimentalement observée [59] (tableau V.6).

Les paramètres de maille calculés à l'aide du code VASP sont les suivants (G.E $Pmn2_1$) :

- $a = 4,9407 \text{ \AA}$
- $b = 5,3617 \text{ \AA}$
- $c = 7,1655 \text{ \AA}$

Tableau V.6 : Données cristallographiques de CeMgNi_4 - orthorhombique

Atome	Site	x	y	z
Ce	2a	0	0,3062	0,0026
Mg	2a	0	0,8236	0,2199
Ni1	2a	0	0,4489	0,6251
Ni2	2a	0	0,9870	0,6028
Ni3	4b	0,7455	0,2282	0,3769
H1	4b	0,7388	0,5044	0,7596
H2	2a	0	0,7161	0,5042
H3	2a	0	0,9559	0,8320

Les positions atomiques sont cohérentes puisqu'elles sont équivalentes à celles de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_{3,6}$ à environ 0,2 % près. On remarque toutefois que les paramètres de maille sont légèrement inférieurs à ceux de $\text{LaMgNi}_4\text{H}_{3,6}$. Le cérium possède en effet un rayon métallique plus petit que celui du lanthane (1,83 Å et 1,87 Å respectivement). Cette diminution anisotrope du volume de la maille s'explique donc par un phénomène stérique (i.e. contraction lanthanidique).

V.5.2.5 Liaison chimique

Les intensités des liaisons chimiques dans $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ en configuration orthorhombique ont été tracées en utilisant les COOP (figure V.31).

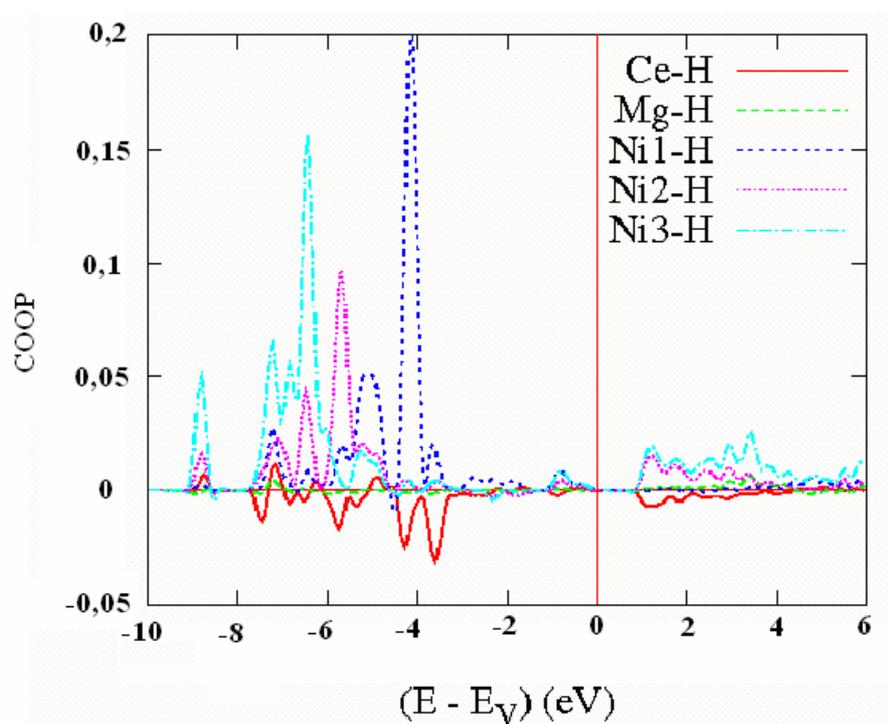


Fig. V.31 : Energies de liaisons (COOP) dans $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ - orthorhombique

Il apparaît d'après la figure V.31 que le cérium ne contribue pas à la liaison M-H puisque la courbe correspondant à Ce-H est faiblement négative. Au contraire, les liaisons Ni-H sont prédominantes dans la BV comme c'était le cas pour YMgNi_4H_4 . En particulier, l'atome Ni1 associé à l'hydrogène présente une courbe supérieure aux autres en intensité. En effet, l'insertion d'hydrogène dans le composé LaMgNi_4 s'accompagne d'une distortion orthorhombique avec formation de clusters $[\text{Ni}_4\text{H}_4]$ comme remarqué en figure V.32 [59]. Il est possible de distinguer sur cette figure que l'atome Ni1 est apparié à trois atomes d'hydrogène (ou de deutérium pour être précis). Les autres atomes de nickel ne sont liés qu'à deux atomes d'hydrogène. Etant donné que le composé $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ simulé en configuration orthorhombique présente pratiquement les mêmes positions atomiques que $\text{LaMgNi}_4\text{D}_{3,6}$, ceci explique la plus grande intensité de liaison chimique pour Ni1-H. De plus la distance Ni1-H

est relativement faible par rapport aux autres distances M-H dans $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ (i.e. $d = 1,60 \text{ \AA}$). Par ailleurs, cette valeur est inférieure à celle dans $\text{NiH}_{0,8}$ qui est de $1,85 \text{ \AA}$ [235], mais est comparable à celle dans YMgNi_4H_4 après optimisation de la géométrie (i.e. $d = 1,58 \text{ \AA}$).

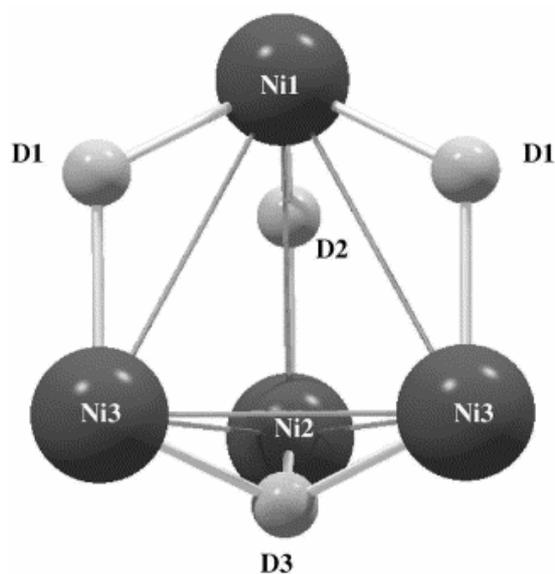


Fig. V.32 : Cluster $[\text{Ni}_4\text{D}_4]$ dans $\text{LaMgNi}_4\text{D}_{3,6}$ [59]

V.5.2.6 Localisation électronique (ELF)

De même que pour YMgNiH_4 en configuration cubique, une carte de localisation électronique a été tracée pour $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ – orthorhombique (figure V.33).

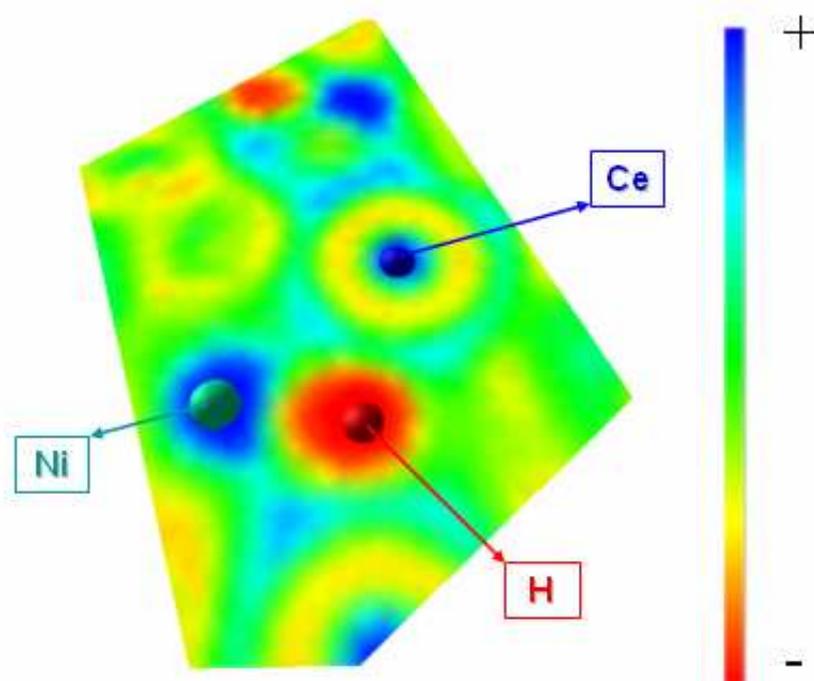


Fig. V.33 : Carte de localisation électronique ELF pour $CeMgNi_4H_4$ orthorhombique ; les couleurs synonymes de charges positives ou négatives sont indiquées à droite de la figure

La délocalisation du cortège électronique de l'hydrogène vers le nickel est encore plus flagrante que dans le cas de $YMgNi_4H_4$ (paragraphe V.3.2.4). Les électrons de l'hydrogène tendent même à modifier l'environnement électronique du nickel dont la répartition n'est plus sphérique. La forte affinité du nickel pour l'hydrogène est donc confirmée dans la maille orthorhombique $CeMgNi_4H_4$.

V.5.2.7 Conclusion

L'intermétallique $CeMgNi_4$ (très réactif à l'air) cristallise avec la structure-type $MgCu_4Sn$. Une série d'affinements Rietveld sur les diffractogrammes de ce composé élaboré par broyage ou fusion a permis de mettre en évidence le même taux d'échange que pour le composé $GdMgNi_4$. L'apport de la diffraction neutronique a rendu plus précise la détermination de ce taux d'échange, surtout lorsque les techniques de diffraction des rayons X et des neutrons sont couplées.

Ce phénomène d'échange a été simulé à l'aide du code VASP via une super-maille donnant un taux d'échange théorique de 12,5 %, valeur proche de celle mesurée pour ce composé issu du broyage énergétique. Il s'est avéré d'un point de vue énergétique que les composés montrant des taux d'échanges non nuls étaient métastables.

L'intermétallique CeMgNi_4 a été hydruré sous 10 bars à température ambiante. L'absence de réaction nous a incité à augmenter les conditions d'hydruration en température et en pression (i.e. 50 bars à 250°C). Il s'en suit une disproportionation avec l'apparition d'hydrure de cérium et de nickel métallique. En l'absence de renseignements sur la structure de $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$, des calculs ASW ont été menés et ceux-ci ont démontré, d'après les PDOS et le modèle de Gelatt, que l'hydrure devrait cristalliser dans la structure orthorhombique $Pmn2_1$. L'étude de la liaison chimique et des localisations électroniques ont prouvé que l'hydrogène avait plus d'affinité avec le nickel qu'avec le cérium, comme montré dans $\text{LaMgNi}_4\text{D}_{3,6}$ [59]. Néanmoins, la décomposition sous hydrogène empêche toute conclusion quant à la structure expérimentale de l'hydrure.

S'agissant du degré d'oxydation du cérium dans l'intermétallique par rapport à l'hydrure, une indication indirecte est apportée par l'amplitude au niveau de Fermi dans les calculs non magnétiques (spins dégénérés). En effet, pour des calculs avec la même convergence, la densité d'états pour 4f(Ce) est de 11 Ry^{-1} au niveau de Fermi, mais est doublée dans l'hydrure. Ceci laisse suggérer un changement de valence du cérium (i.e. passage de la valence intermédiaire à un état 3^+ dans l'hydrure). Ce résultat est à confirmer expérimentalement par mesure magnétique ou de chaleur spécifique.

CONCLUSION GENERALE

Lors de cette étude, de nouveaux composés à base de magnésium ont pu être synthétisés au moyen de la mécanosynthèse. Cette méthode est tout à fait adaptée pour l'élaboration de matériaux à base d'éléments dont la température de fusion est faible, ou dont la tension de vapeur saturante est élevée, ce qui est le cas du magnésium. Ce dernier présente des capacités de stockage d'hydrogène importantes, d'un point de vue massique et volumique. Cependant, il est défavorisé par une cinétique de sorption très lente et une température d'utilisation élevée. Son incorporation au sein de phases de Laves AB_2 a été possible par broyage réactif ou par fusion en tube scellé sous argon. Les composés résultant sont appelés « pseudo phases de Laves », cristallisant avec la structure-type $MgCu_4Sn$ (i.e. G.E. $F\bar{4}3m$), qui dérive directement des phases de Laves (e.g. remplacement d'un atome A en site tétraédrique par un atome de magnésium). Ces matériaux ont la composition suivante : $TRMgNi_4$.

Nous avons étudié expérimentalement le composé $GdMgNi_4$. Nous avons comparé les différentes propriétés physico-chimiques de $GdMgNi_4$ (i) issu du broyage énergétique (et donc nano-cristallisé), et (ii) issu de la fusion (parfaitement cristallisé). Il s'est avéré que l'échantillon élaboré par fusion présente les meilleures performances en terme de stockage d'hydrogène, par voie solide/gaz et électrochimique. Les atomes d'hydrogène pénètrent le réseau métallique en site interstitiel. Or, si celui-ci est mal ou pas défini comme dans le cas du matériau issu du broyage énergétique, l'hydrogène ne pourra être incorporé au sein du réseau hôte. Il s'accumulera en surface et dans les quelques sites disponibles. La cristallinité a été étudiée au moyen de la diffraction des rayons X et de la diffraction électronique. De même, la différence d'ordre à longue distance a été confirmée par mesure d'aimantation sur les deux échantillons. Le composé $GdMgNi_4$ absorbe $2H/u.f.$, valeur mesurée par voie volumétrique et électrochimique.

Un phénomène d'échange cristallographique au sein de la maille a été constaté au moyen d'affinements de diffractogrammes RX et neutroniques sur les composés $GdMgNi_4$ et $CeMgNi_4$. La terre rare tend à occuper le site cristallographique occupé par le magnésium (i.e. site 4c) et inversement. Ce taux d'échange est de l'ordre de 15 % pour les échantillons issus du broyage mais est quasi nul pour les échantillons issus de la fusion. Ce taux d'échange diminue avec l'augmentation du paramètre de maille, ce qui laisse suggérer qu'il s'agit d'un phénomène stérique. Cependant, des études précédentes ont montré que le composé $YMgNi_4$ élaboré dans les mêmes conditions présentait un taux d'échange quasi nul. L'yttrium ne possédant pas d'électrons 4f, une contribution électronique même indirecte (i.e. liée à une contraction lanthanidique) doit également être prise en compte dans ce phénomène de désordre cristallographique.

Afin de moduler les propriétés de sorption d'hydrogène, il est possible de substituer de l'aluminium au nickel. En effet, l'aluminium ayant un rayon métallique plus important que le nickel, la substitution va conduire à une augmentation du paramètre de maille et ainsi une baisse de la pression d'équilibre. Nous avons déterminé une limite de solubilité qui se situe à $x = 1,2$ pour $\text{GdMgNi}_{4-x}\text{Al}_x$. De même, il a été possible de jouer sur le ratio Gd:Mg au sein de la solution solide $\text{Gd}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Ni}_4$ avec $0 \leq y < 1,6$. Pour ces deux solutions solides, le paramètre de maille suit une loi de Végard. Il a été montré lors d'études précédentes que le composé YMgNi_4 présentait de meilleures capacités et des conditions de sorption plus favorables que celles de GdMgNi_4 . Par conséquent, la solution solide $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MgNi}_{3,5}\text{Al}_{0,5}$ a été étudiée. Le gadolinium et l'yttrium ont le même rayon métallique. En revanche, l'aluminium est plus volumineux que le nickel et cette substitution partielle a pour conséquence d'augmenter le paramètre de maille et donc de diminuer la pression d'équilibre. Ce composé absorbe ainsi presque 1 % en masse et sa pression d'équilibre à 20°C est de 1 bar, le rendant potentiellement utilisable pour une application pratique.

Les relations entre la structure cristalline et les propriétés de sorption ont aussi été établies. Il en est de même pour les propriétés magnétiques. Le remplacement du Gd par le Mg ne modifie pas le comportement magnétique du composé (i.e. GdNi_2 et GdMgNi_4 sont ferromagnétiques avec approximativement la même température d'ordre).

Afin d'améliorer les cinétiques de sorption d'hydrogène du magnésium, nous avons élaboré des composites Mg – GdMgNi_4 , ce dernier jouant le rôle de catalyseur pour la dissociation de l'hydrogène. Ces mélanges ont été obtenus par co-broyage sous argon. La cristallinité ne semble avoir un effet prépondérant sur les cinétiques de sorption, contrairement au temps de broyage. Les meilleures performances sont obtenues pour le composite Mg – GdMgNi_4 broyé 10 heures. Le catalyseur n'absorbant pas d'hydrogène dans les conditions de sorption du magnésium, celui-ci favorise la dissociation de H_2 , comme les métaux de transition V et Ni. A titre de comparaison notre mélange présente de meilleures performances que le système Mg + V, mais est similaire au mélange Mg + Ni. Toutefois, l'intérêt de l'intermétallique comme catalyseur par rapport au nickel métallique réside dans le fait qu'il ne réagira pas avec le magnésium et que par conséquent, le composite présentera une meilleure cyclabilité.

Afin de mieux comprendre le comportement des pseudo phases de Laves, nous avons utilisé une approche calculatoire au sein de la DFT. La prise en compte des électrons étant complexe, nous avons étudié les composés YMgNi_4 et CeMgNi_4 . Ces deux systèmes sont

intéressants dans la mesure où le premier absorbe réversiblement l'hydrogène et ne présente pas d'échange cristallographique (i.e. sites 4a/4c, TR/Mg) et que le second ne réagit pas avec l'hydrogène mais qu'il présente un échange TR/Mg. Il a été prouvé que l'hydrure YMgNi_4H_4 devrait *a priori* cristalliser dans le groupe d'espace $Pmn2_1$. Néanmoins, ce constat en cohérence avec une étude précédente, est en désaccord avec l'expérience et ses propriétés mécaniques. En considérant l'hydrure comme étant cubique (i.e. même structure que l'intermétallique mais avec une dilatation isotrope), la simulation des diverses positions cristallographiques possibles pour l'hydrogène nous a permis de montrer que celui-ci est situé dans les tétraèdres $[\text{TRNi}_3]$. Nous avons prouvé par des calculs de densités d'états et de liaisons chimiques que l'hydrure $\text{CeMgNi}_4\text{H}_4$ devrait cristalliser dans le groupe d'espace orthorhombique $Pmn2_1$ préférentiellement au groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$. Cependant, dans la mesure où l'intermétallique se décompose sous hydrogène, la comparaison théorie/expérience n'a pas été possible..

Nous avons également débuté une étude plus exploratoire sur des composés ternaires riches en terre rare : TR_4MgNi (TR = Y, Gd). Une étude de diffraction sur monocristal réalisée en Allemagne par S. Tuncel (équipe du professeur R. Pöttgen), confirmée par une étude sur poudre nous a permis d'établir la structure de ces composés. La maille est constituée d'un empilement de prismes trigonaux $[\text{TR}_6]$ liés entre eux par des octaèdres. Les atomes de Mg forment des tétraèdres avec des distances Mg-Mg proches de celles du Mg métallique. Les composés absorbent irréversiblement de grandes quantités d'hydrogène (de 9,7 à 11,3H/u.f. soit près de 2H/M). L'absorption d'hydrogène entraîne une dilatation importante de la maille ($\Delta V/V \approx 20\%$), ce qui se traduit par une diminution du couplage magnétique entre les terres rares. Ainsi, l'intermétallique s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 92\text{ K}$, alors que l'hydrure ne présente aucun ordre magnétique jusqu'à 1,8 K.

Les perspectives offertes par ce travail sont nombreuses. Pour les pseudo phases de Laves, des substitutions de scandium à la terre rare sont à envisager. Il serait ainsi possible de conserver les bonnes propriétés thermodynamiques ($P \approx 1\text{ atm}$ à $T_{\text{amb.}}$) et d'améliorer les capacités massiques du composé. La possibilité de substituer de l'aluminium au nickel offre une souplesse d'utilisation importante (i.e. ajustement de la pression d'équilibre). Notre étude exploratoire sur le système ternaire TR – Mg – Ni nous a permis de mettre en évidence de nouveaux composés dont les propriétés (i) de sorption et (ii) magnétiques devront être étudiées. Enfin, concernant les calculs théoriques au sein de la DFT, la fonctionnelle LDA + U (U étant un paramètre répulsif) pourra permettre d'étendre l'étude à l'ensemble des composés à base de terre rare, comme par exemple pour GdMgNi_4 .

Du fait de notre faible participation à l'étude des composés TR_4MgNi et de leurs hydrures par rapport à l'équipe du professeur PÖTTGEN à Münster en Allemagne, nous avons choisi de porter les résultats relatifs à ces phases en annexes (voir ci-après).

De même figure en annexes un chapitre dédié aux propriétés thermoélectriques du composé $LaMg_2NiH_7$. Cette partie n'entre pas dans le corps du texte parceque (i) elle ne concerne pas directement le stockage de l'hydrogène, et (ii) les résultats obtenus sont très inférieurs aux attentes. Cela pourrait néanmoins ouvrir la voie à des études ultérieures.

ANNEXES

A.1 Alliages riches en terre rare

En 2005, De Negri et al. mettent en évidence l'existence d'une phase $\text{La}_{67}\text{Mg}_{16,5}\text{Ni}_{16,5}$ (i.e. La_4MgNi) dans le diagramme ternaire La – Ni – Mg [236]. Par ailleurs, les intermétalliques TR_4RhIn [237] et TR_4IrIn [238] ont été étudiés, de même que les composés à base de magnésium TR_4MgMT avec $\text{MT} = \text{Co}$ [239], Ru [240], Rh [241]). L'objet de ce chapitre est l'étude des composés TR_4MgNi avec $\text{TR} = \text{Gd}$ et Y , ainsi que leurs hydrures respectifs.

A.2 Les intermétalliques Gd_4MgNi et Y_4MgNi

A.2.1 Synthèse

Deux voies distinctes ont été utilisées pour élaborer les composés Gd_4MgNi et Y_4MgNi : la fusion et la mécanosynthèse. Pour ce qui est de la première méthode, les métaux sous formes de blocs massifs ont été pesés pour obtenir une stoechiométrie $4\text{TR}:\text{Mg}:\text{Ni}$, puis placés dans un creuset de tantale, scellé sous argon. Ce dernier est alors placé dans un four à induction, chauffé à environ 1000°C pendant 2 minutes, puis à 650°C pendant 2 heures [242]. L'échantillon est ensuite trempé à l'air. Les composés TR_4MgNi peuvent être séparés facilement des tubes de tantale. Il n'y a aucune réaction avec le tube. De petits monocristaux sont disponibles directement à partir de cette procédure de synthèse. Le composé sous forme de morceaux compacts ou en poudre est stable à l'air. Les poudres sont gris foncé et les monocristaux présentent un éclat métallique.

En ce qui concerne le broyage réactif, les poudres élémentaires de Gd, Y, Mg et Ni sont placés en quantité stoechiométrique dans une jarre en acier sous argon avec 8 billes d'acier (diamètre 10 mm). La vitesse de rotation du plateau est de 250 tours/min et le temps de broyage est de 10 heures. Les poudres sont ensuite pastillées manuellement avant d'être chauffées à 650°C sous argon pendant 1 heure afin d'améliorer la cristallinité.

A.2.2 Analyse structurale des composés obtenus par fusion

Les composés Gd_4MgNi et Y_4MgNi obtenus par fusion ont été analysés par diffraction des rayons X (figures A.1 et A.2 respectivement).

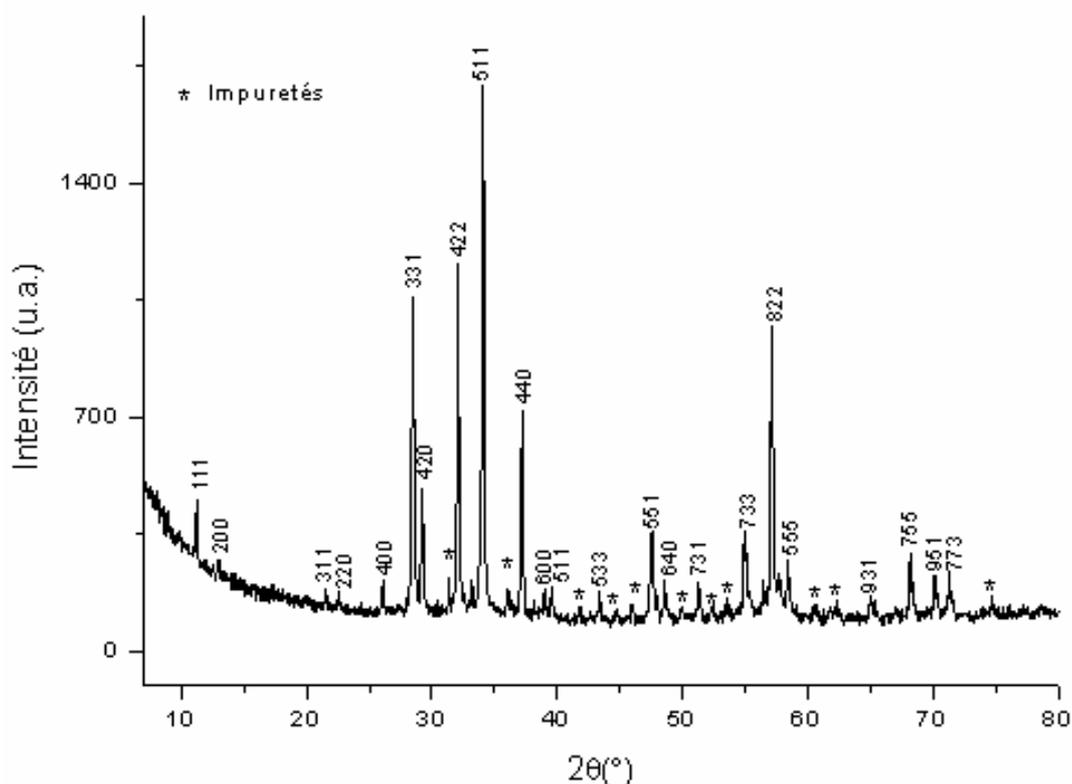


Fig. A.1 : Diffractogramme RX du composé Gd_4MgNi

La quasi-totalité des pics de diffraction sont indexables dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Le paramètre de maille calculé est de $13,761(2)$ Å. Il reste toutefois quelques pics non indexés avec la structure-type Gd_4RhIn . De même, le composé à base d'yttrium présente un comportement similaire (i.e. même groupe d'espace), avec un paramètre de maille légèrement plus faible ($a = 13,676(1)$ Å). Le diffractogramme correspondant est présenté en figure A.2.

La diminution du paramètre de maille lors du remplacement du gadolinium par l'yttrium peut paraître surprenante dans la mesure où ces deux éléments ont les mêmes rayons métalliques. Toutefois, il a été montré que dans le composé $TR_{1-x}Ni_2$ [243], le passage de l'yttrium aux terres rares telles que Sm, Gd, Tb (avec électrons 4f) s'accompagnait d'une

augmentation du volume de la maille. Ceci est expliqué par la modification de la liaison chimique. Comme nous l'avons noté pour le phénomène d'échange dans les pseudo phases de Laves, le paramètre stérique n'est pas le seul à être pris en compte.

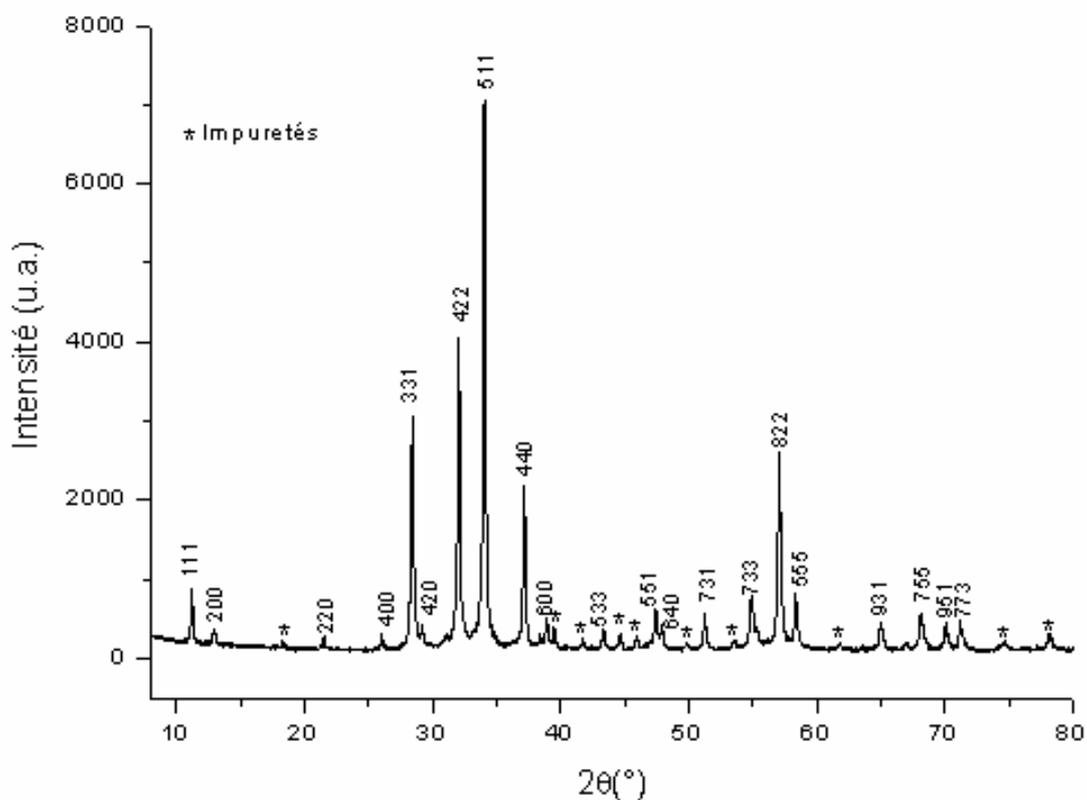


Fig. A.2 : Diffractogramme RX du composé Y_4MgNi

A.2.3 Analyse par DRX sur Gd_4MgNi et Y_4MgNi obtenus par broyage

Les composés TR_4MgNi avec $TR = Y$ et Gd ont pu être synthétisés par broyage réactif. Les diffractogrammes correspondants sont présentés en figure A.3. Comme le montre cette figure, après 10 heures de broyage, le mélange des poudres est très mal cristallisé. Toutefois, les principaux pics caractéristiques de la phase TR_4MgNi sont visibles pour les deux composés Y_4MgNi et Gd_4MgNi (même si c'est plus évident pour Y_4MgNi).

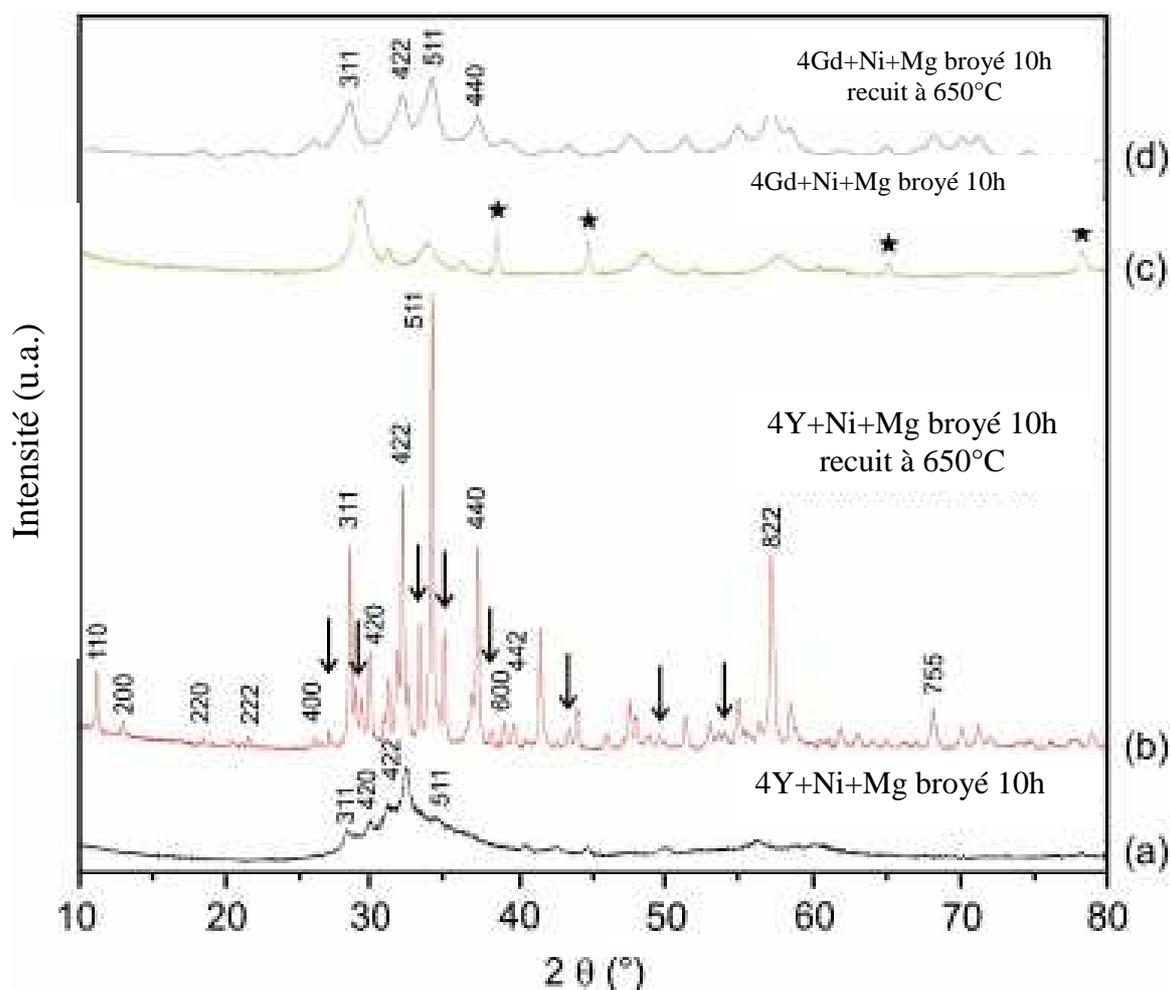


Fig. A.3 : Diffractogramme RX des mélanges de (a) 4Y+Mg+Ni broyé 10 h, (b) 4Y+Mg+Ni broyé 10h puis recuit 1h, (c) 4Gd+Mg+Ni broyé 10h, et (d) 4Gd+Mg+Ni broyé 10h puis recuit 1h. Les flèches correspondent à une phase inconnue tandis que les étoiles sont pour l'aluminium du porte-échantillon

Dans le cas de TRMgNi_4 (Chapitre III), un traitement thermique à 600°C pendant une heure sous atmosphère d'argon avait été suffisant pour obtenir un produit bien cristallisé. Dans le cas de TR_4MgNi , après un recuit à 650°C , la cristallinité reste assez faible en particulier dans le cas de Gd_4MgNi . Néanmoins, les paramètres de maille déterminés (i.e. $13,75(2)$ Å pour Gd_4MgNi et $13,68(2)$ Å pour Y_4MgNi) sont en parfait accord avec ceux déterminés pour les échantillons "fondus". 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. Cette étude n'a pas été conduite car il apparaît clairement sur la figure A.3 que certains pics ne peuvent pas être indexés. Ces impuretés sont probablement inhérentes au

processus de broyage énergétique. Nous pouvons donc conclure que le broyage mécanique est une méthode adéquate pour la synthèse des composés TR₄MgNi, 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 obtenus par fusion.

Notons enfin que les deux composés (i.e. Gd₄MgNi et Y₄MgNi) obtenus par fusion ont été analysés par microscopie électronique en mode EDX avec comme témoins les trifluorures YF₃ et GdF₃, du nickel métallique et l'oxyde MgO. Aucune impureté n'a été mise en évidence et les compositions mesurées se sont révélées proches des compositions nominales.

A.2.4 Affinement de la structure

Afin de résoudre totalement la structure de la phase TR₄MgNi, une étude de diffraction sur monocristal a été menée dans l'équipe du professeur R. Pöttgen à l'université de Munster en Allemagne [244].

Des cristaux de TR₄MgNi, sous forme irrégulière, ont été sélectionnés directement à partir des échantillons obtenus par fusion. Un monocristal de l'échantillon à base de gadolinium hydrogéné a aussi été étudié. Ces cristaux ont été collés sur de petites fibres de quartz à l'aide de cire d'abeilles et les clichés de Laüe (caméra Buerger) ont permis de vérifier la qualité des monocristaux. Les données d'intensité ont été collectées par un diffractomètre Stoe IPDS II (rayonnement Mo K α monochromatique).

Les données recueillies pour tous les cristaux ont mis en évidence une maille cubique à faces centrées sans extinction systématique, ce qui est en cohérence avec les travaux précédents sur la famille de composés TR₄MgMT (avec MT = Co, Ru, Rh). Le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ a été confirmé par l'affinement des structures. Les paramètres atomiques de La₄MgCo [239] ont été pris comme valeurs de départ, puis la structure a été affinée avec des paramètres de déplacement anisotropes pour tous les atomes en utilisant le programme SHELXL-97 [245]. Puisque la plupart des composés TR₄MgMT ont révélé des sites à occupations mixtes, les paramètres d'occupation des sites cristallographiques ont été affinés. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un échange TR₁/Mg sur le site (24g) et Mg/Ni sur le site (16e) du magnésium. La prise en compte de ces taux d'échange induit une modification de la formulation chimique qui reste en bon accord avec (i) la caractérisation physico-chimique précédente et (ii) la composition nominale. Toutes les données cristallographiques

recueillies par S. Tuncel sur monocristal [244] sont reportées dans les tableaux A.1, A.2 et A.3.

Tableau A.1 : Coordonnées atomiques et déplacements isotropes (pm^2) du composé $Gd_{3,94}Mg_{0,98}Ni_{1,08}$ (composition nominale : Gd_4MgNi) ; $U_{eq.}$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur U_{ij} diagonalisé [244]

$Gd_{3,94}Mg_{0,98}Ni_{1,08}$					
Atome	Site	x	y	z	$U_{eq.}$
95,9(9)% Gd1 / 4,1(9)% Mg2	24g	0,56519(7)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	134(4)
Gd2	24f	0,18818(7)	0	0	126(3)
Gd3	16e	0,34627(5)	x	x	116(3)
Ni1	16e	0,14178(14)	x	x	156(7)
92(3)% Mg1 / 8(3)% Ni2	16e	0,5797(3)	x	x	164(27)

Tableau A.2 : Coordonnées atomiques et déplacements isotropes (pm^2) de l'hydrure Gd_4NiMgH_{11} ; $U_{eq.}$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur U_{ij} diagonalisé [244]

Gd_4NiMgH_{11}					
Atome	Site	x	y	z	$U_{eq.}$
Gd1	24g	0,4348(3)	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	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)

D'après ces données, les distances interatomiques peuvent être calculées en considérant les plus proches voisins de chaque atome (tableau A.3).

Tableau A.3 : Distances interatomiques (pm) calculées d'après les positions atomiques et les paramètres de maille de $Gd_{3,94}Mg_{0,98}Ni_{1,08}$ et Gd_4MgNiH_{11} [244]

	$Gd_{3,94}Mg_{0,98}Ni_{1,08}$	Gd_4MgNiH_{11}
<i>Gd1 :</i>		
2 Mg	331,2(6)	352(2)
2 Ni	353,3(1)	378,0(4)
2 Gd3	353,8(1)	378,3(4)
4 Gd1	358,7(1)	383,7(7)
4 Gd2	364,6(1)	388,2(2)
<i>Gd2 :</i>		
2 Ni	282,5(2)	302,2(10)
2 Mg	354,2(2)	370,9(7)
4 Gd1	364,6(1)	388,2(2)
4 Gd2	365,3(1)	402,7(7)
2 Gd3	368,9(1)	388,3(3)
<i>Gd3 :</i>		
3 Ni	281,6(2)	305,6(10)
3 Mg	351,1(2)	372,3(8)
3 Gd1	353,8(1)	378,3(4)
3 Gd2	368,9(1)	388,3(3)
3 Gd3	373,7(2)	407,2(9)
<i>Ni :</i>		
3 Gd3	281,6(2)	305,6(10)
3 Gd2	282,5(2)	302,2(10)
3 Gd1	353,3(1)	378,0(4)
<i>Mg :</i>		
3 Mg	309(1)	336(5)
3 Gd1	331,2(6)	352(2)
3 Gd3	351,1(2)	372,3(8)
3 Gd2	354,2(2)	370,8(7)

Il est à noter que la détermination des positions atomiques, et donc des distances interatomiques, pour l'échantillon hydruré est plus délicate que pour l'intermétallique. Les déplacements isotropes sont par ailleurs plus élevés dans l'hydrure. En effet, il est toujours difficile d'isoler des monocristaux d'hydrures de bonne qualité, puisque l'insertion d'hydrogène conduit à une diminution de la cristallinité (comme nous allons le voir). De plus, et comme dans le cas des composés TR₄MgMT, les cristaux étaient maclés donnant lieu à deux jeux de spots de diffraction. Seuls les réflexions ne se recouvrant pas ont été prises en compte pour l'affinement de la structure [246]. Consécutivement, les positions affinées des métaux dans Gd₄MgNiH₁₁ ne peuvent qu'être considérées comme une moyenne. Ainsi, en l'absence de données précises issues de diffraction neutronique et malgré la faible qualité du cristal, plus d'informations sur le plan structural ne peuvent être déduites. Il apparaît toutefois que dans le composé hydruré, il n'y a aucun échange TR/Mg ou Mg/Ni comme c'était le cas pour l'intermétallique. De plus la structure cristalline est conservée et les positions atomiques restent identiques.

Les motifs structuraux qui assurent la rigidité de la structure sont des prismes trigonaux de terres rares renfermant un atome de nickel en leur centre. Dans ces prismes, les distances TR-Ni sont relativement courtes. En ce qui concerne la structure de Gd₄MgNi, les distances Gd₂-Ni et Gd₃-Ni sont de 2,82 et 2,83 Å (c.f. tableau A.3), valeurs proches de la somme des rayons covalents qui est de 2,76 Å [247]. Ceci signifie que la liaison entre la terre rare et le nickel est forte. Les prismes trigonaux [Gd₆] sont joints par leurs arrêtes. Ce réseau rigide présente de grands vides qui sont remplis de tétraèdres de magnésium et d'atomes de gadolinium (Gd1). Une représentation tridimensionnelle de TR₄MgNi est montrée en figure A.4.

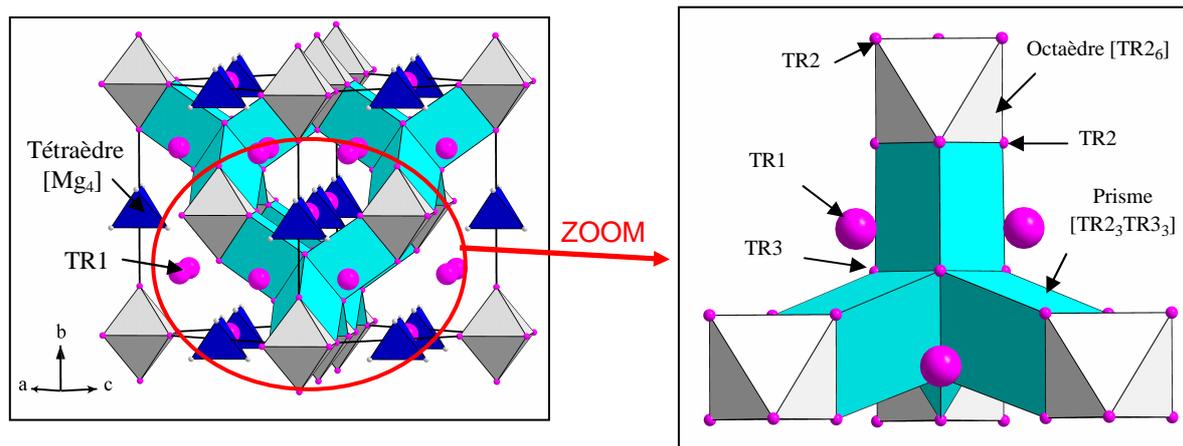


Fig. A.4 : Représentation tridimensionnelle de la structure TR_4MgNi (à gauche) ; les tétraèdres $[Mg_4]$ sont représentés en bleu foncé, les prismes trigonaux $[NiTR_6]$ en bleu clair, les atomes $TR1$ en rose et les octaèdres $[TR_6]$ en gris ; un zoom centré sur la jonction de quatre prismes trigonaux est présenté à droite

L'hydruure Gd_4MgNiH_{11} présente un paramètre de maille plus grand que celui de l'intermétallique (i.e. $a = 14,71(1) \text{ \AA}$ et $a = 13,761(2) \text{ \AA}$ pour l'hydruure et l'intermétallique respectivement). Une expansion isotrope est observée après l'hydruration. D'après les données tirées des expériences de diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, il est seulement possible d'émettre des hypothèses sur les positions atomiques de l'hydrogène. Les sites occupés par l'hydrogène pourraient être les octaèdres vides représentés en figure A.4, mais aussi les tétraèdres laissés libres à la jonction de trois prismes trigonaux. Des expériences de deutération sont en cours sur des échantillons de Y_4MgNi et Tb_4MgNi pour étudier la structure par diffraction des neutrons.

La figure A.5 propose une comparaison de deux motifs structuraux caractéristiques des composés Gd_4MgNi et Gd_4MgNiH_{11} .

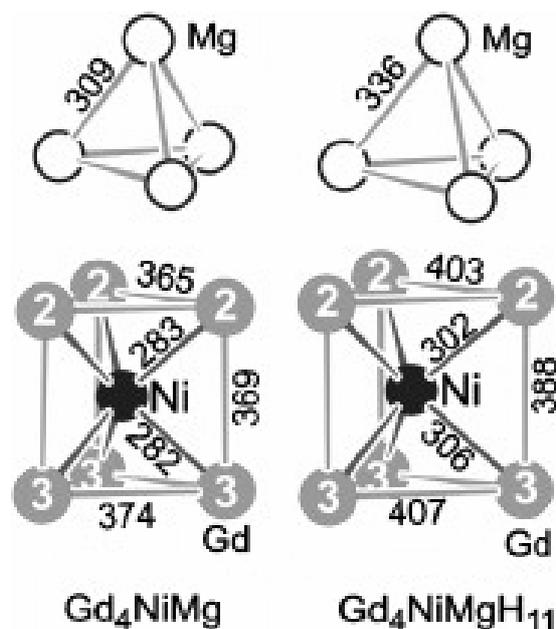


Fig. A.5 : Motifs $[Mg_4]$ et $[NiGd_6]$ tirés des structures de Gd_4MgNi et Gd_4MgNiH_{11} ; les distances interatomiques sont indiquées en pm

Les distances Mg-Mg dans l'intermétallique (i.e. $d = 3,09 \text{ \AA}$) sont plus faibles que celles du magnésium métallique (i.e. $d = 3,209 \text{ \AA}$ [248]). Ceci laisse sous entendre qu'un phénomène d'encombrement stérique pourrait empêcher l'hydrogène de pénétrer ces tétraèdres. Cette hypothèse est confirmée par les distances Mg-Mg dans l'hydrure Gd_4MgNiH_{11} (i.e. $d = 3,36 \text{ \AA}$) qui sont différentes de celles dans $\beta\text{-MgH}_2$ (i.e. $d = 3,02 \text{ \AA}$ [249]) et dans $\gamma\text{-MgH}_2$ ($d = 2,50 \text{ \AA}$ [250]). L'hydrogène ne se loge donc pas dans ces tétraèdres dont l'augmentation des distances Mg-Mg est simplement due à l'expansion isotrope de la maille.

Néanmoins, il est possible d'affirmer que l'insertion d'hydrogène induit un élargissement des sites $[Mg_4]$ et $[NiGd_6]$. De même que pour d'autres hydrures à base de métaux de transition, et comme démontré au chapitre V, les atomes de nickel ont une certaine affinité avec l'hydrogène au sein de sites cristallographiques $[TR_xNi_yH_z]$. Les motifs $[NiGd_6]$ illustrés en figure A.5 diffèrent surtout par les distances Gd2-Gd2 et Gd3-Gd3 modifiées par l'insertion d'hydrogène. Il serait donc probable que les atomes d'hydrogène viennent se loger en site $[NiGd_2_3]$ et $[NiGd_3_3]$. La phase hydrurée Gd_4MgNiH_{11} pourrait ainsi conduire à la formation de clusters $[NiH_x]$, comme récemment observé dans les structures de $LaMg_2NiH_7$ [251] et $La_2MgNi_2H_8$ [252]. Des expériences de diffraction des neutrons sur des échantillons deutérés amèneront plus de précisions sur le comportement structural de ces hydrures.

A.2.5 Comportement sous hydrogène

Les deux échantillons Gd_4MgNi et Y_4MgNi ont été soumis à une pression d'hydrogène de 10 bars, depuis la température ambiante jusqu'à une température de 393 K. Les figures A.6 et A.7 illustrent les cinétiques d'absorption pour Y_4MgNi et Gd_4MgNi respectivement.

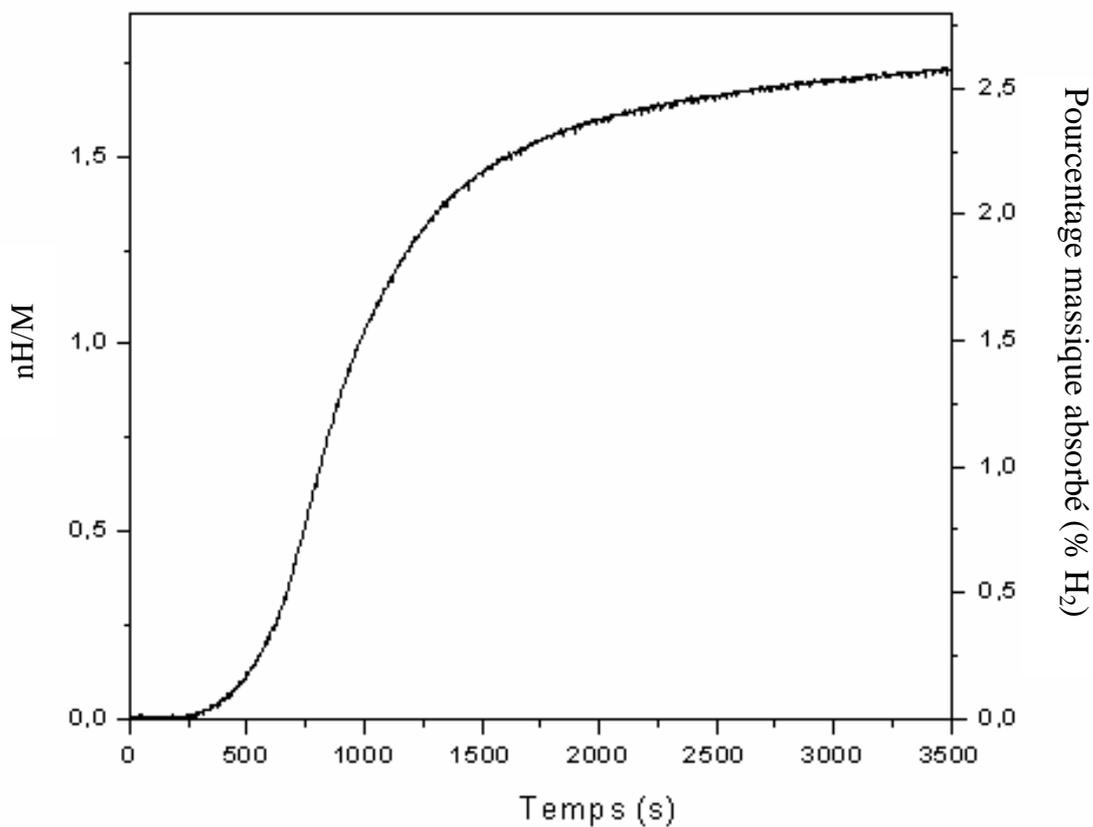


Fig. A.6 : Cinétique d'absorption de Y_4MgNi à 293 K sous 10 bars H_2

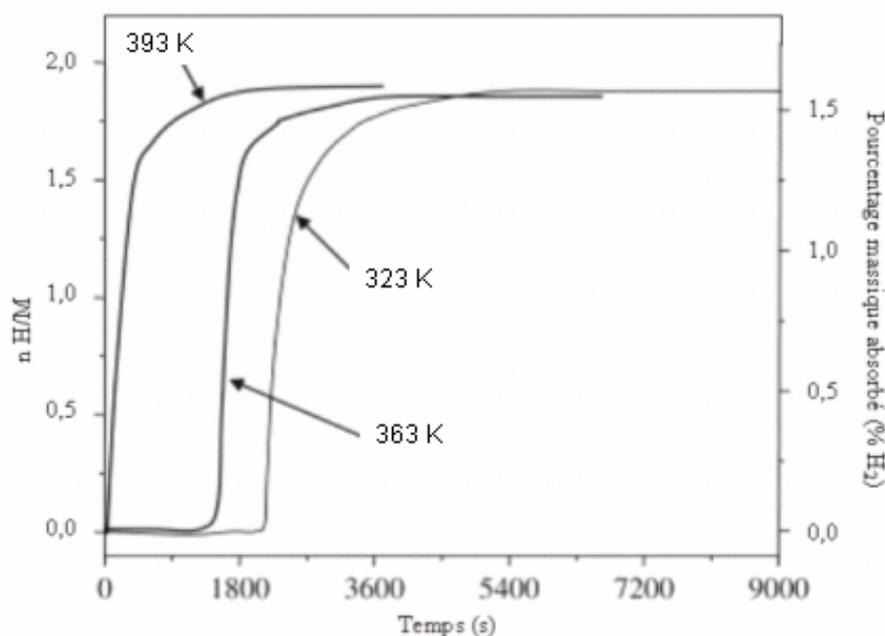


Fig. A.7 : Cinétiques d'absorption de Gd_4MgNi sous 10 bars H_2 à diverses températures

Un temps d'activation est nécessaire avant chaque absorption, celui-ci étant influencé par la température. Il est important de noter qu'un nouvel échantillon a été utilisé pour chaque nouvelle cinétique d'absorption, dans la mesure où aucune désorption n'est constatée. Les vitesses d'absorption augmentent avec la température. La quantité d'hydrogène absorbée maximale est d'environ 1,6 % en masse pour Gd_4MgNi , et de 2,6 % en masse pour Y_4MgNi , ce qui correspond aux compositions $Y_4MgNiH_{10,2}$ et $Gd_4MgNiH_{11,3}$. Ces valeurs supérieures à 10 H par unité formulaire (u.f.) correspondent presque à $2H/M$ (M = nombre d'atomes par u.f.). Ceci peut être considéré comme très élevé en comparaison avec d'autres intermétalliques bien connus (approximativement 1,2H/M pour les AB_5 et 1,33H/M pour les AB_2 [253]), mais cela reste proche des valeurs généralement observées pour les métaux tels que Mg, Ti ou TR.

Notons que les temps d'activation et les cinétiques sont fortement dépendants de l'état chimique de nos échantillons. Un stockage à l'air (les composés étant stables) a probablement conduit à la formation d'une couche d'oxyde de surface responsable du temps d'activation.

Aucune désorption n'a pu être observée sous vide jusqu'à 200°C. Ces hydrures sont donc irréversibles et ne présentent pas d'intérêt pour une éventuelle application. La figure A.8 présente les diffractogrammes RX obtenus après absorption à différentes températures pour le composé Gd_4MgNi .

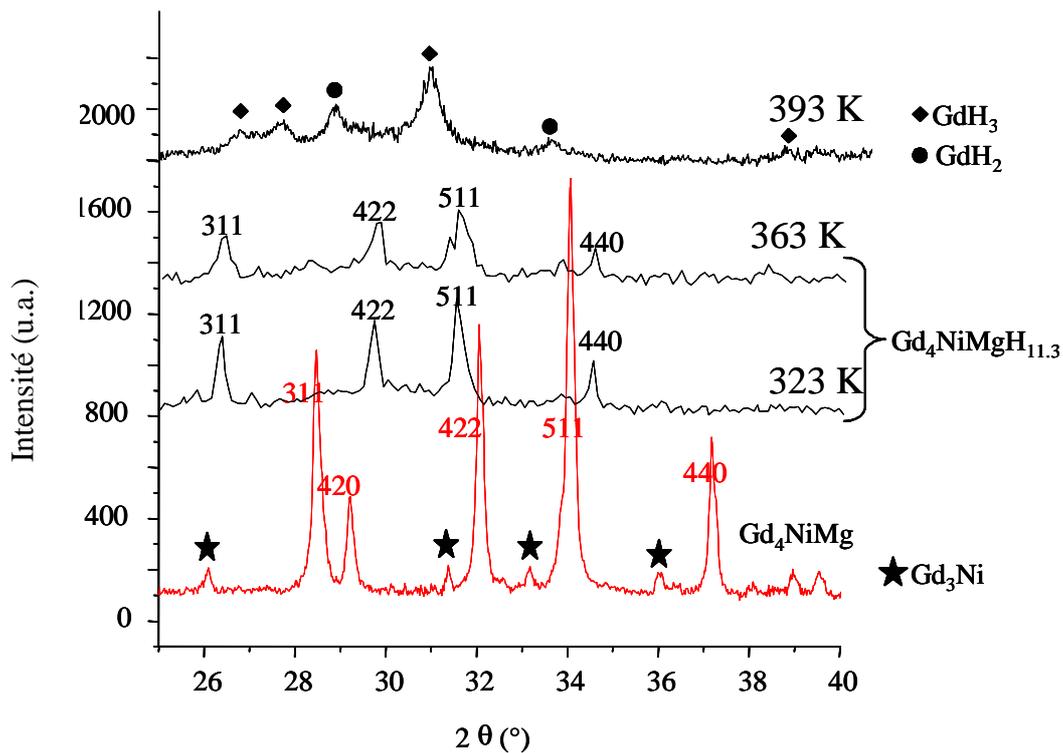


Fig. A.8 : Diffractogrammes RX de Gd_4MgNi , avant et après hydruration sous 10 bars H_2 à diverses températures

Après absorption d'hydrogène, il apparaît que la cristallinité décroît drastiquement. La taille estimée des cristallites (par la méthode de Warren Averbach [254]) diminue de 40 nm dans l'intermétallique initial à 10 nm pour l'hydruure obtenu à 363 K, et 25 nm pour celui obtenu à 323 K. Ceci explique les difficultés des mesures sur le monocristal et les fortes incertitudes que nous avons mis en évidence sur les positions atomiques. La faible cristallinité semble indiquer que, comme déjà remarqué dans les phases de Laves cubiques AB_2 , le système subit un début d'amorphisation induite par l'hydrogène (HIA [166, 167]). A plus haute température (i.e. 393 K), l'intermétallique se décompose et la formation de GdH_2/GdH_3 faiblement cristallisés est observée. Il est donc probable qu'à des températures supérieures à 363 K, la formation de TRH_2/TRH_3 soit thermodynamiquement favorisée par rapport à la formation de l'hydruure quaternaire. Un phénomène identique est observé pour le composé Y_4MgNi .

Néanmoins, il n'est pas possible à ce stade de savoir si c'est la disproportionation ou l'amorphisation qui a lieu en premier. Sous vide à 300°C, la désorption est observée mais à partir de MgH_2 seulement, ce qui est synonyme de désorption non réversible.

Au contraire, aucun ordre magnétique ne peut être détecté au-delà de 1,8 K par mesure de susceptibilité magnétique menée sur l'hydrure Gd_4MgNiH_{11} . Il apparaît sur la figure A.9 que sa susceptibilité χ_m augmente de manière monotone avec la diminution de la température, sans indication d'ordre magnétique. En d'autres termes, l'hydruration de Gd_4MgNi détruit l'ordre antiferromagnétique. L'insertion d'hydrogène induit une augmentation significative des distances interatomiques Gd-Gd (voir tableau A.3) et donc affaiblit les interactions magnétiques Gd-Gd. Dans ces composés, les interactions magnétiques se font de manière indirecte via la bande de conduction (modèle RKKY). Ainsi, si les distances Gd-Gd augmentent, les interactions vont diminuer et la température d'ordre va décroître. Dans de nombreux cas, l'insertion d'hydrogène conduit à un affaiblissement de l'ordre magnétique. Par exemple, la température de Curie diminue de 118 à 69 K après hydruration pour le composé $Gd_3Ni_6Al_2$ [258].

Ici, l'absorption d'hydrogène est importante, et on peut supposer que la diminution de la température d'ordre est si importante qu'elle conduit à la disparition de l'ordre antiferromagnétique.

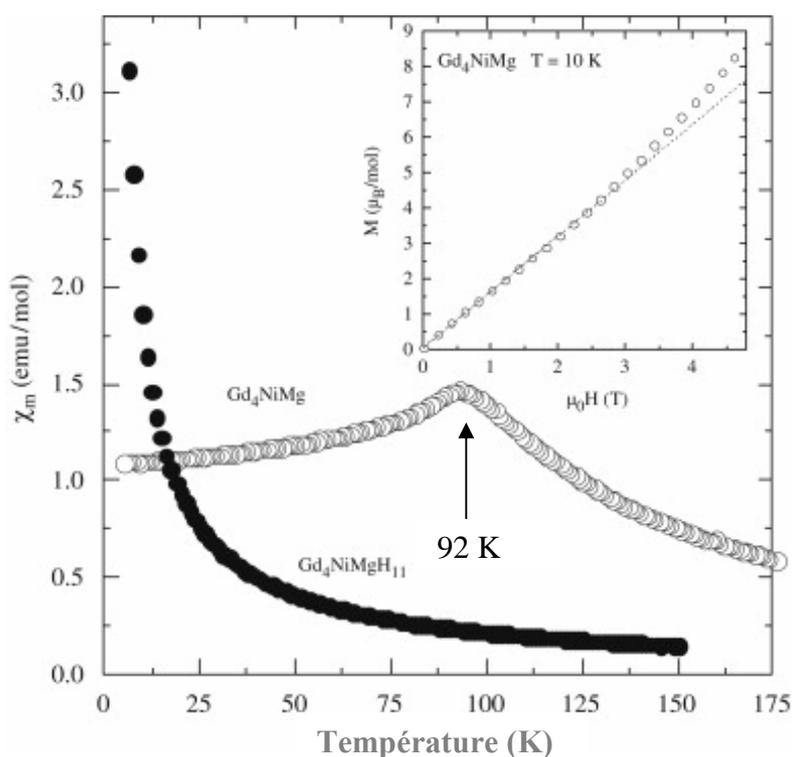


Fig. A.9 : Susceptibilité magnétique de Gd_4MgNi et son hydrure en fonction de la température, mesurée sous un champs de 0,1 T. L'insert présente l'aimantation de Gd_4MgNi en fonction du champ appliqué à 10 K

Au-delà de 175 K, la susceptibilité magnétique réciproque χ_m^{-1} de Gd_4MgNi , mesurée sous un champ appliqué de 3 T suit une loi de Curie-Weiss (figure A.10). La valeur expérimentale du moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff.}} = 8,24\mu_B / \text{Gd}$ est plus élevée que celle calculée pour l'ion libre Gd^{3+} ($7,94\mu_B / \text{Gd}$). Cette valeur de moment effectif suggère : (i) que les atomes de nickel pourraient porter un moment magnétique dans ce composé ternaire comme c'est le cas pour GdNi_2 [147] ou (ii) que les électrons de conduction contribuent aux propriétés magnétiques comme observé dans le gadolinium métallique [259]. La température de Curie paramagnétique θ_p de Gd_4MgNi se révèle être positive et égale à 97 K. L'existence d'un maximum sur la courbe $\chi_m=f(T)$ (figure A.9) à $T_N = 92$ K et la valeur de $\theta_p = 97$ K (figure A.10) sont plutôt inhabituelles pour un comportement antiferromagnétique classique.

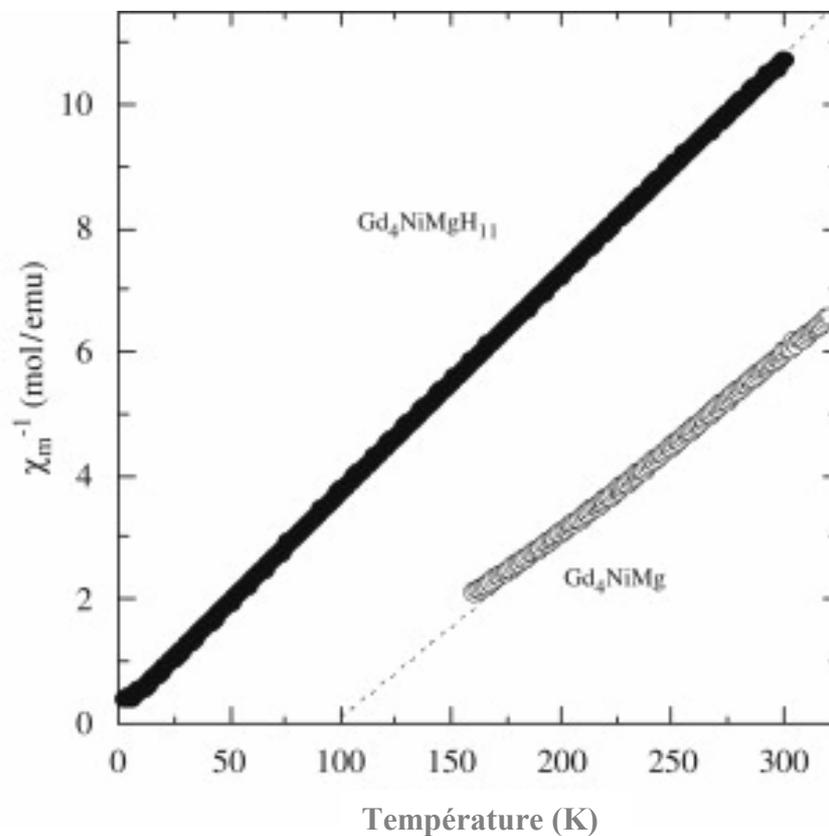


Fig. A.10 : Inverse de la susceptibilité magnétique sous un champ de 3 T en fonction de la température, pour Gd_4MgNi et son hydrure

La figure A.10 montre que dans Gd₄MgNi, des interactions d'échanges positives et négatives existent, probablement dues à la présence de trois différentes positions atomiques pour le gadolinium dans la structure cristalline de ce composé. En effet, nous avons vu au paragraphe I.5.5.1 que l'intégrale de couplage J_{RKKY} suivait une loi décroissante et oscillante en fonction des positions atomiques des éléments magnétiquement actifs. Ainsi, le gadolinium occupant trois sites distincts, il est probable que trois formes de couplages existent, suivant le signe de J_{RKKY}. Un comportement similaire avait été reporté pour le composé antiferromagnétique Gd₃Ni ($T_N = 100$ K) qui présente aussi une température de Curie paramagnétique positive à $\theta_p = 87$ K [260]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que Gd₄MgNi montre en dessous de $T_N = 92$ K une transition métamagnétique. Par exemple, à 10 K, son aimantation augmente linéairement à de faibles champs et plus rapidement entre 2,5 et 3 T (insert en figure A.9).

Enfin, au-delà de 6 K, la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ correspondante à l'hydrure suit une loi de Curie-Weiss (figure A.10) avec pour moment effectif $\mu_{eff.} = 7,55\mu_B / Gd$ et une faible température de Curie paramagnétique négative $\theta_p = -7$ K. La valeur de $7,55\mu_B / Gd$ est légèrement inférieure au moment effectif théorique de l'ion libre Gd³⁺. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de canting [261] ou par de faibles interactions antiferromagnétiques, comme semble l'indiquer la valeur négative de θ_p .

A.3 Conclusion

Les composés riches en terre rare Gd₄MgNi et Y₄MgNi cristallisent avec la structure-type Gd₄RhIn. Des prismes trigonaux de terres rares y sont accolés via des arrêtes communes pour construire un réseau tridimensionnel qui assure la rigidité de la structure. Le grand nombre de sites vides au sein de la structure permet une absorption d'hydrogène à température ambiante et sous une pression modérée. Les composés Gd₄MgNi et Y₄MgNi absorbent approximativement 10 à 11H par unité formulaire sans altérer la structure, si ce n'est une large expansion isotrope ($\Delta V/V \approx 22$ % et 20 % réciproquement). Il est important de noter qu'à des températures supérieures à 363 K, le composé se décompose en TRH₂/TRH₃, Mg et Ni. Aucune désorption n'est remarquée sauf à 573 K sous vide où MgH₂ cède ses atomes d'hydrogène. L'irréversibilité dans des conditions favorables est donc le principal défaut de ce composé en terme de stockage d'hydrogène. Une analyse par diffraction neutronique est envisagée afin de résoudre la structure de l'hydrure plus précisément.

Par ailleurs, l'insertion d'hydrogène dans la structure modifie considérablement les propriétés magnétiques du composé Gd_4MgNi . En effet, l'intermétallique montre un comportement antiferromagnétique sous 92 K tandis que l'hydrure est paramagnétique. Ceci peut être corrélé aux distances Gd-Gd qui sont modifiées par l'insertion d'hydrogène. Le couplage des terres rares, même indirect, est détruit par l'augmentation des distances Gd-Gd. Enfin une transition métamagnétique est observée à de faibles températures, ce qui explique le constat inhabituel d'une température de curie paramagnétique positive pour un matériau antiferromagnétique.

B.1 La phase LaMg_2Ni

B.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

Le composé LaMg_2Ni a été synthétisé par fusion, cette formulation ayant été proposée par De Negri et al. [236] dans le diagramme ternaire La-Ni-Mg. Le diffractogramme correspondant à cette phase obtenue par fusion puis recuit est présentée en figure B.1.

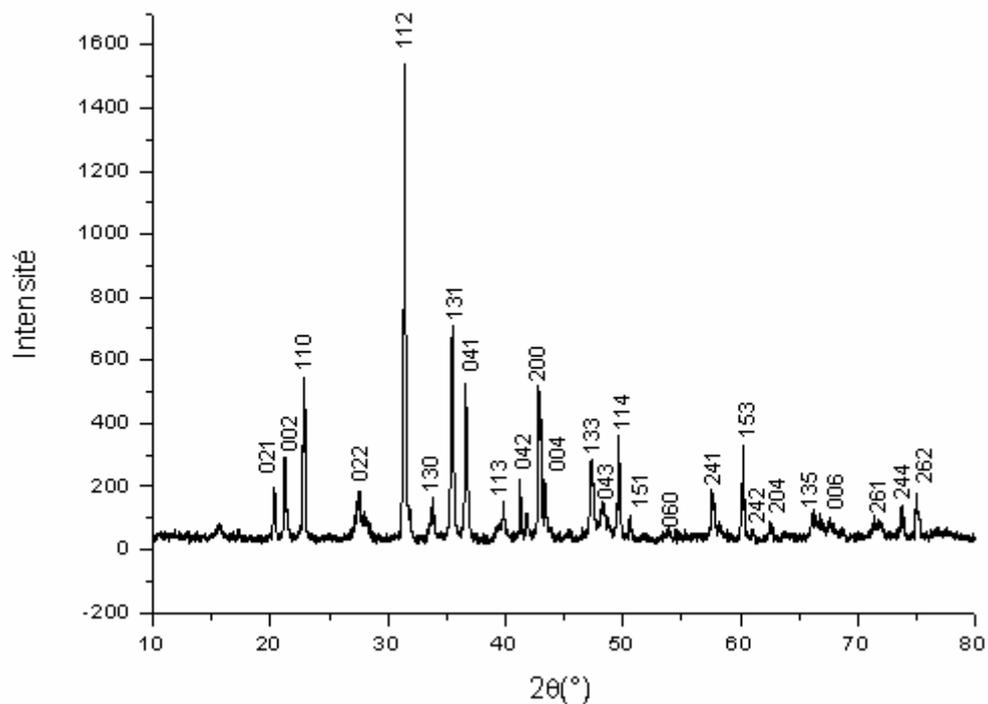


Fig. B.1 : Diffractogramme RX de LaMg_2Ni

La quasi-totalité des pics sont indexables dans le groupe d'espace $Cmcm$ avec des paramètres de mailles proches de ceux reportés dans la littérature [251]. Le composé LaMg_2Ni a été hydruré à $T = 100^\circ\text{C}$ sous 10 bars H_2 . La réaction a été suivie par voie volumétrique et la composition $\text{LaMg}_2\text{NiH}_{6,8(1)}$ a pu être mesurée.

B.1.2 L'hydrure $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ et ses propriétés thermoélectriques

B.1.2.1 Propriétés électroniques

L'hydrure $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ a été étudié à de maintes reprises pour le stockage de l'hydrogène [251, 262-264]. Cet hydrure présente un comportement semi-conducteur avec un gap d'environ 1 eV [265] (figure B.2). En effet, d'après Renaudin et al. [251], le lanthane et le magnésium sont donneurs d'électrons dans la formule $2\text{La}^{3+}.4\text{Mg}^{2+}.2[\text{NiH}_4]^{4-}.6\text{H}^-$ (i.e. 2 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$). Le complexe $[\text{NiH}_4]^{4-}$ est stabilisé par la règle des 18 électrons, tout comme dans l'hydrure Mg_2NiH_4 , qui présente aussi un gap énergétique dans son diagramme de densités d'états [266, 267]. Les composés $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ [251], $\text{La}_2\text{MgNi}_2\text{H}_8$ [252], Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , ... forment une classe d'hydrures à mi-chemin entre les hydrures métalliques et les hydrures chimiques (i.e. hydrures métalliques complexes [268]).

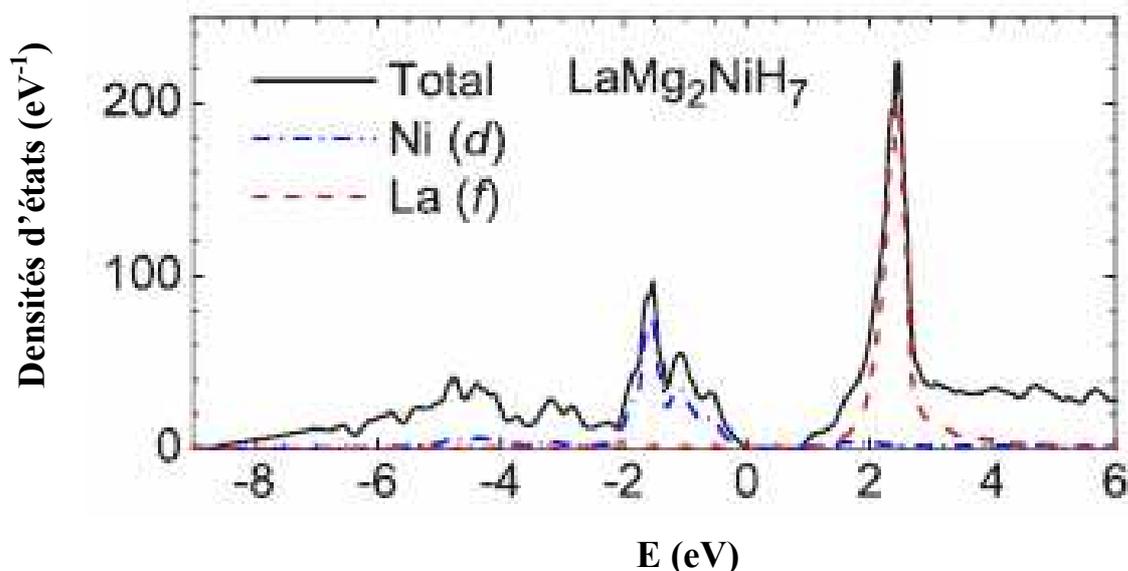


Fig. B.2 : Diagramme de densités d'états pour $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ [265]

Un bon matériau thermoélectrique doit présenter plusieurs caractéristiques. Il doit en effet avoir (i) un comportement de type semi-conducteur (SC) à faible gap, (ii) un gap indirect, (iii) un caractère ionique marqué et (iv) un atome volumineux pour éviter les vibrations du réseau (phonons). Toutes ces conditions sont requises pour l'hydrure $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$. Ce dernier présente en effet un faible gap énergétique (figure B.2), un caractère ionique comme il a été montré par Renaudin et al. [251] avec la formation de clusters $[\text{NiH}_4]^{4-}$

et de cations La^{3+} et Mg^{2+} , et un atome volumineux (lanthane). Nous avons donc étudié les propriétés thermoélectriques de cet hydrure.

B.1.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

L'hydrure $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ a été obtenu par réaction solide/gaz, sous 10 bars H_2 à $T = 100^\circ\text{C}$. Le composé a alors été analysé par DRX, puis sa structure a été affinée par la méthode de Rietveld (figure B.3).

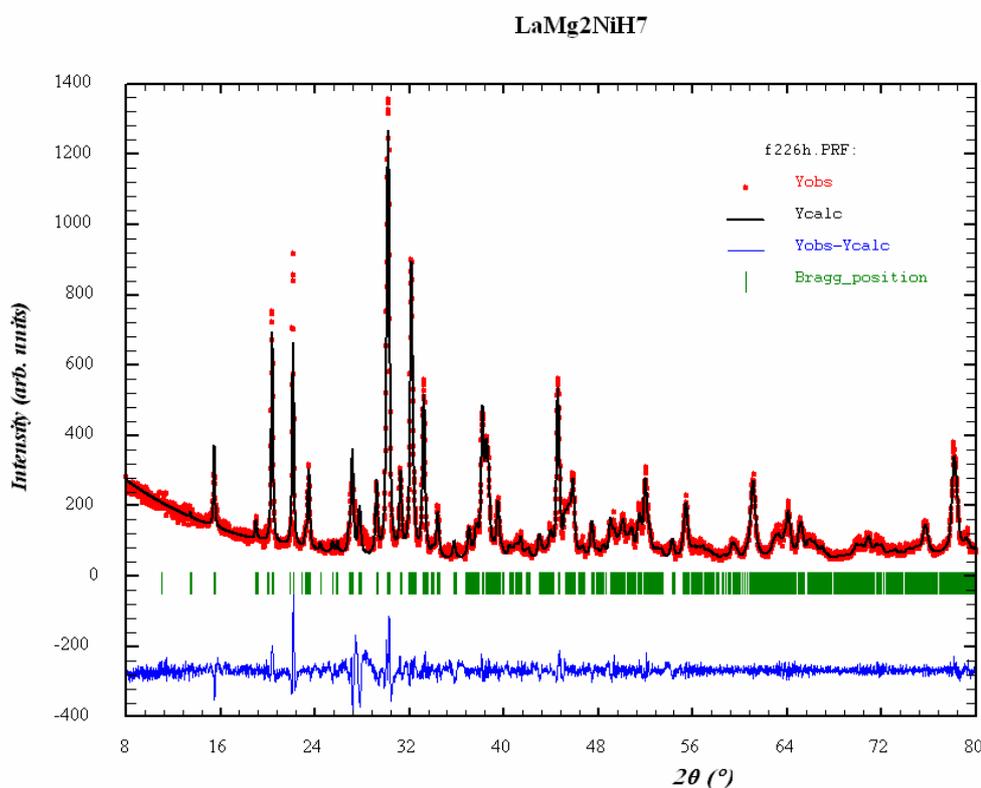


Fig. B.3 : Diffractogramme RX, affiné par la méthode de Rietveld, de $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$

L'hydrure cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Les facteurs de confiance issus de l'affinement sont corrects ($R_p = 8,50\%$, $R_{wp} = 12,1\%$, $\text{Chi}^2 = 1,88$), ce qui permet une bonne interprétation des paramètres affinés. Les paramètres de maille sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 14,001(1) \text{ \AA} \\ b &= 4,7102(3) \text{ \AA} \\ c &= 16,049(1) \text{ \AA} \\ \beta &= 125,205(5)^\circ \end{aligned}$$

Ces données sont proches des paramètres de maille reportés dans la littérature pour cet hydrure métallique complexe [251].

B.1.2.3 Résistivité électrique

La résistivité électrique de l'hydrure a été analysée depuis la température ambiante, jusqu'à 4 K (figure B.4).

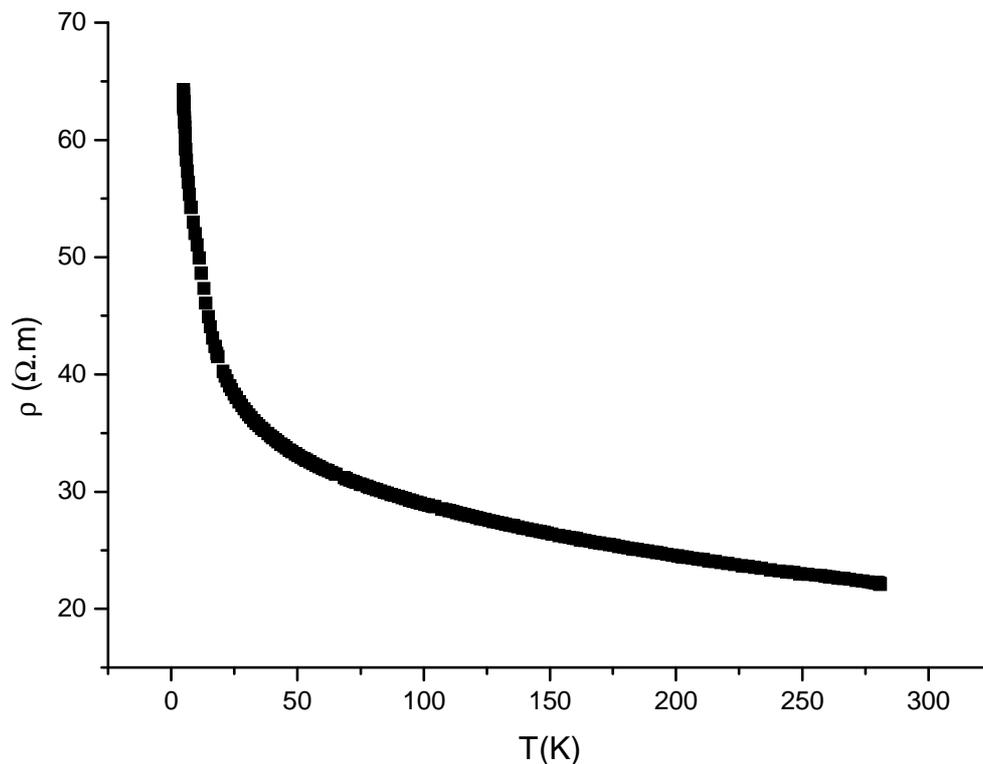


Fig. B.4 : Résistivité de $LaMg_2NiH_7$ en fonction de la température

Le profil de la courbe obtenue est typique d'un semi-conducteur (SC). En effet, un matériau conducteur électronique présenterait une résistivité décroissante linéairement avec la diminution de la température, jusqu'à atteindre 0 $\Omega \cdot m$ à 0 K. Au contraire un matériau isolant aurait une résistivité supérieure à 10^{15} $\Omega \cdot m$ quelque soit la température (tableau B.1).

Tableau B.1 : Résistivité de quelques matériaux à température ambiante

	Material	ρ (Ωm)	
Conducting materials	Silver	1.6×10^{-8}	
	Copper	1.7×10^{-8}	
	Aluminium	2.7×10^{-8}	
	Sodium	5.0×10^{-8}	
	Tungsten	5.7×10^{-8}	
Heating elements	Iron	9.7×10^{-8}	
	Platinum	10.5×10^{-8}	
	Tantalum	13.5×10^{-8}	
	Manganin (87Cu13Mn)	38×10^{-8}	
	Constantan (57Cu43Ni)	49×10^{-8}	
	Nichrome (80Ni20Cr)	112×10^{-8}	
	SiC, commercial	$1-2 \times 10^{-6}$	
	Graphite, commercial	$c. 1 \times 10^{-5}$	
	Semi-conductors	InAs, very pure	3×10^{-3}
		Tellurium, very pure	4×10^{-3}
Germanium, diode grade		1×10^{-3}	
Germanium, very pure		5×10^{-1}	
Silicon, transistor grade		1×10^{-1}	
Silicon, very pure		1×10^{-3}	
Anthracene		3	
Insulators	Selenium, amorphous	$c. 1 \times 10^{10}$	
	Silica	$c. 1 \times 10^{13}$	
	Alumina	$c. 1 \times 10^{14}$	
	Sulphur	$c. 1 \times 10^{15}$	
	PTFE	$c. 1 \times 10^{16}$	

B.1.2.4 Principe du pouvoir thermoélectrique

Les effets thermoélectriques sont observés chaque fois qu'il y a simultanément dans un conducteur, écoulement de chaleur et de charges électriques. Le pouvoir thermoélectrique, ou coefficient Seebeck, est la propriété physique à la base de la conversion thermoélectrique [269].

Considérons un barreau qui est à une extrémité et refroidi à l'autre (figure B.5). Les électrons sont distribués selon la statistique de Fermi-Dirac, où la densité de probabilité $f(e)$ d'occupation d'un état d'énergie E est donnée par l'équation B.1 :

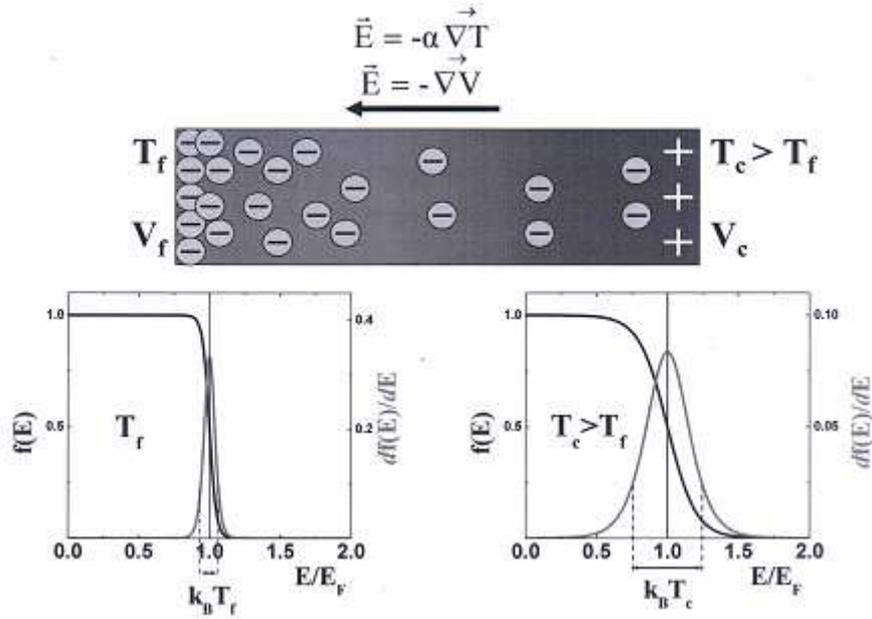


Fig. B.5 : Résistivité de $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ en fonction de la température

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B \cdot T}\right)} \quad (\text{B.1})$$

où E_F est l'énergie de Fermi (ou potentiel chimique de l'électron), k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue du système.

Les électrons dans la région chaude T_c sont plus énergétiques que ceux de la région froide T_f . Il s'établit alors une diffusion des électrons de la partie chaude vers la partie froide. La différence d'étalement des fonctions $f(E)$ en T_c et T_f et la possibilité de peuplement de niveaux de plus haute énergie à T_c sont à l'origine de cette diffusion des électrons. L'accumulation de charges négatives à l'extrémité froide polarise le matériau et le potentiel de la partie chaude V_c est supérieur à celui de la partie froide V_f . Cette situation perdure jusqu'à ce qu'il y ait établissement d'un champ électrique \vec{E} qui s'oppose à davantage de diffusion d'électrons vers la partie chaude et qui tend à faire dériver les électrons les moins énergétiques de la partie froide vers la partie chaude : il s'établit un état stationnaire qui se traduit par l'apparition de la tension de Seebeck $V_c - V_f$. Le coefficient Seebeck noté α , peut être défini comme le rapport suivant :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_c - V_f}{T_c - T_f} \quad (\text{B.2})$$

Par convention, le signe de α représente le signe du potentiel de la partie froide par rapport à la partie chaude [270]. Il est donc négatif dans le cas de conducteurs de type n et positif dans le cas de type p. Dans la limite $T \rightarrow \infty$, le coefficient Seebeck est proportionnel à l'entropie S du système et au nombre de porteurs de charges N [271] :

$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \quad (\text{B.3})$$

Une application commune se basant sur ce principe est la mesure de température au moyen d'une jonction entre deux métaux (i.e. thermocouple [272]). Une autre application plus récente est relative à certains matériaux SC commutateurs (transition d'un SC de type p à un SC de type n [273]).

B.1.2.5 Coefficient Seebeck

La mesure du coefficient Seebeck a été menée en appliquant un gradient de chaleur au sein de l'échantillon et en mesurant la tension ainsi générée [274].

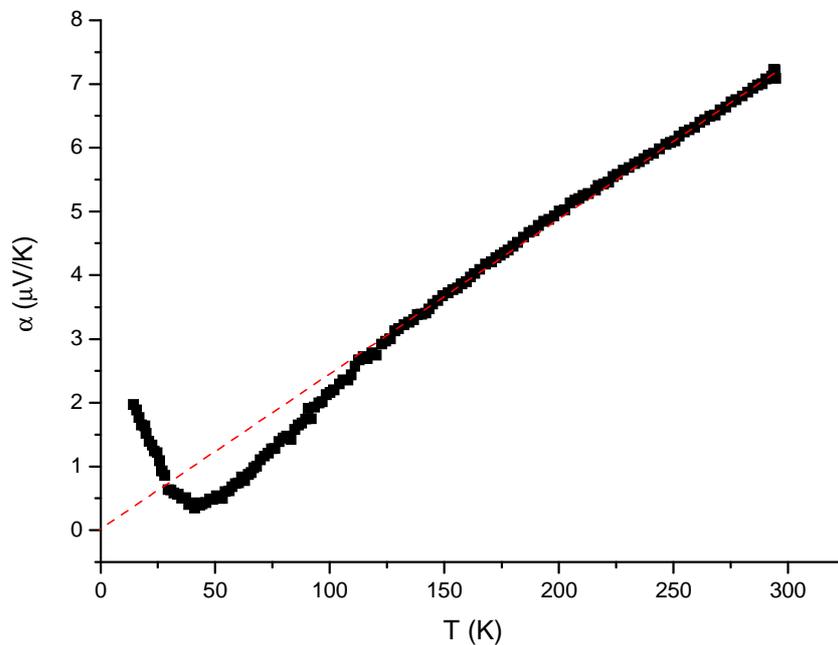


Fig. B.6 : Coefficient Seebeck de $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ en fonction de la température

La courbe expérimentale obtenue est plutôt atypique pour un SC de bande. Ceux-ci montrent en général un coefficient Seebeck diminuant de manière exponentielle avec l'augmentation de la température.

Le fait que $|\alpha|$ augmente linéairement au-delà de 150 K est la signature d'un comportement purement métallique. D'ailleurs la ligne pointillée en rouge sur la figure [B.6](#) correspond au modèle d'un gaz d'électrons libres (i.e. $|\alpha|$ diminue linéairement jusqu'à 0 V/K à 0 K). Il y a donc incohérence entre la mesure de résistivité et la mesure du pouvoir thermoelectrique. Deux hypothèses pourraient expliquer ce paradoxe [\[275\]](#) :

- La concentration en porteurs de charges est élevée, mais le libre parcours moyen est faible en raison d'interactions électron-électron et électron-phonon. L'hydrure $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ serait alors considéré comme un « mauvais métal » [\[276\]](#) ;
- La conduction électrique se ferait dans les joints de grains, le coefficient Seebeck y étant moins sensible que la résistivité.

Cette dernière hypothèse semble la plus cohérente. En effet, l'hydrure $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ a été pastillé à froid et n'a pas été recuit pour fritter les poudres. Lors de cette dernière étape, l'hydrure aurait été chauffé sous vide et cela aurait pu entraîner sa déshydrogénation. Ainsi, les mesures de pouvoir thermoélectrique et de résistivité ont été effectuées sur une pastille compactée à froid.

Enfin, il est à noter que sur la figure [B.6](#) un phénomène atypique a lieu dans la gamme de température 4 ~ 150 K avec α présentant un minimum. Ceci s'explique par un phénomène physique (i.e. phonon drag [\[277, 278\]](#)). Ce processus consiste en une augmentation de la masse effective des électrons de conduction due à une interaction entre les électrons et le réseau cristallin dans lequel ils se déplacent. Ceux-ci font en effet vibrer le réseau lors de leur passage, ce qui conduit à une baisse de la mobilité et donc une diminution de la conductivité. Ce phénomène a généralement lieu aux basses températures [\[279\]](#).

B.2 La phase GdMg_2Ni

Le composé GdMg_2Ni a aussi été élaboré par fusion dans le but d'étudier ses propriétés d'absorption d'hydrogène, mais aussi pour étudier le pouvoir thermoélectrique de

l'hydrure correspondant. Cependant, il s'est révélé que ce composé cristallisait sous forme de micro-aiguilles. De ce fait, il est impossible d'isoler cette phase et la formation de Gd_2MgNi_2 [280] empêche son analyse (figure B.7).

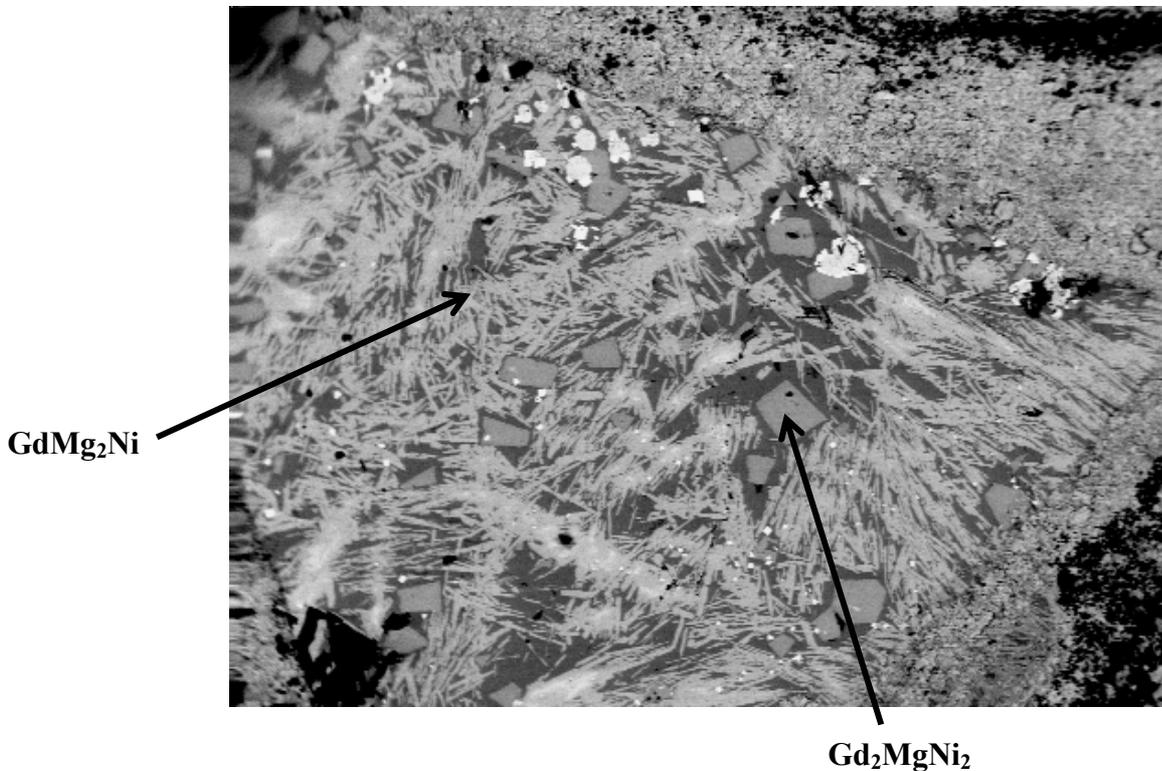


Fig. B.7 : Cartographie microsonde de « Gd+2Mg+Ni » obtenu par fusion

Une analyse surmonocristal a de même été impossible étant donné la morphologie de $GdMg_2Ni$. Les seuls cristaux recueillis ont montré un mode P dans un réseau quadratique (i.e. données cristallographiques de Gd_2MgNi_2 [280]).

B.3 Conclusion

L'intermétallique ternaire $LaMg_2Ni$ a été synthétisé par fusion suivie d'un recuit. Ses paramètres cristallins sont en bon accord avec des études précédentes. Cet échantillon a été hydruré de manière à analyser le pouvoir thermoélectrique de l'hydrure complexe. Cependant, si la mesure de résistivité sur l'hydrure a confirmé un comportement type SC de bande, le coefficient Seebeck montre un comportement purement métallique. Une explication à cette

incohérence serait due à la mise en forme du matériau avec la conduction s'opérant dans les joints de grains. Nous devons donc dans l'avenir tenter d'analyser cet hydrure sous forme de monocristal.

REFERENCES

-
- [1] M. Felderho, C. Weidenthaler, R. Von Helmoltb, U. Eberle, *Chemical Physics*, 9 (2007) 2643-2653
- [2] V. Paul-Boncour, *Journal of Advanced Science*, 19[1-2] (2007) 16-21
- [3] A. Züttel, *European School in Material Science*, 21-26 mai 2007, Ljubljana, Slovénie
- [4] Department Of Energy, *Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan*, 3.3 (2007) 1-22
- [5] P. Gagnol, *Journal of Power Sources*, 64[1-2] (1997) 203-208
- [6] W. Feng, S. Wang, W. Ni, C. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29[4] (2004) 355-367
- [7] J.P. Singer, A. Mayergoyz, C. Portet, E. Schneider, Y. Gogotsi, J.E. Fischer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116[1-3] (2008) 469-472
- [8] C. Guan, K. Wang, C. Yang, X.S. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 118[1-3] (2009) 503-507
- [9] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedal, C.H. Kinag, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, 386 (1997) 377-379
- [10] C. Park, P.E. Anderson, A. Chambers, C.D. Tan, R. Hidalgo, N.M. Rodriguez, *The Journal of Chemistry B*, 103[48] (1999) 10572-10581
- [11] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science*, 285 (1999) 91-93
- [12] J. Lin, *Science*, 287 (2000) 1927
- [13] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, *IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon*, C1 (2001) 91-95
- [14] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier, *Chemical Physics Letters*, 387 (2004) 193-197
- [15] H. Li, M. Eddouadi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 402 (1999) 276-279
- [16] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwing, H.K. Chae, M. Eddaoudi, *Nature*, 423 (2003) 705-714
- [17] J.L. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemistry Society*, 126 (2004) 5666-5667
- [18] B. Chen, M. Eddouadi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 291 (2001) 1021-1023
- [19] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemistry Society*, 122 (2000) 1391-1397
- [20] J. Kim, B. Chen, T.M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D.B. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemistry Society*, 123 (2001) 8239-8247
- [21] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, L. Rosi, *ChrystEngComm*, 4(68) (2002) 401-404
- [22] X. Zhao, S. Villar-Rodil, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, *Journal of Physics Chemistry B*, 110 (2006) 9947-9955
- [23] J. Klassen, *School of Physics and Astronomy*, Université du Minnesota (2004)
- [24] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. Kobayashi, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 920-923
- [25] D. Kim, T.B. Lee, S.-H. Choi, S.B. Choi, J. Yoon, J. Kim, *Catalysis Today*, 120[3-4] (2007) 317-323
- [26] T. Düren, L. Sarkisov, O.M. Yaghi, R.Q. Snurr, *Langmuir*, 20 (2004) 2683-2689
- [27] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 295 (2002) 469-472
- [28] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, O.M. Yaghi, *Science*, 300 (2003) 1127-1130
-

-
- [29] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chemical Communication*, (2003) 2976-2977
- [30] G. Férey, A.K. Cheetham, *Science*, 283 (1999) 1125-1126
- [31] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, *Angewandte Chemie*, 45[48] (2006) 8227-8231
- [32] F. Dafert, R. Miklauz, *Monatshefte für Chemie*, 31 (1910) 981-996
- [33] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K.L. Tan, *Nature*, 420 (2002) 302-305
- [34] T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng, H. Fujii, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 7887-7892
- [35] Y. Nakamori, S. Orimo, *Journal of Alloys and Compounds*, 370 (2004) 271-275
- [36] E.H. Majzoub, K.J. Gross, *Journal of Alloys and Compounds*, 356 (2003) 363-367
- [37] F.E. Pinkerton, G.P. Meiser, M.S. Meyer, M.P. Balogh, M. Kundrat, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6-8
- [38] F.E. Pinkerton, S.M. Meyer, G.P. Meisner, M.P. Balogh, J.J. Vajo, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 12881-12885
- [39] J.F. Herbst, L.G. Hector, *Physical review B*, 72[12] (2005) 125120.1-125120.8
- [40] P. Gislou, G. Monteleone, P.P. Prosin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34[2] (2009) 929-937
- [41] H.G. Schimmel, J. Huot, L.C. Chapon, F.D. Tichelaar, F.M. Mulder, *Journal of the American Chemistry Society*, 127[41] (2005) 14348-14354
- [42] T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, K. Takemura, *Journal of the Physical Society of Japan*, 75 (2006) 0746031-0746036
- [43] H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuhara, H. Katsumoto, T. Sumi, Y. Sakata, *Journal of Alloys and Compounds*, 386 (2005) 211-216
- [44] J.-G. Roquefere, J.-L. Bobet, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62 (2007) 907-914
- [45] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Journal of Alloys and Compounds*, 364 (2004) 242-246
- [46] L.Z. Ouyang, F.X. Quin, M. Zhu, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 1075-1078
- [47] M. Tsuda, W.A. Diño, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Aikawa, *Thin Solid Films*, 509 (2006) 157-159
- [48] K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, *Materials Research Bulletin*, 41[6] (2006) 1118-1126
- [49] F. Cansell, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7 (2003) 331-340
- [50] J.-L. Bobet, C. Aymonier, D. Mesguich, F. Cansell, K. Asano, E. Akiba, *Journal of Alloys and Compounds*, 429 (2007) 250-254
- [51] J.-L. Bobet, J.-M. Heintz, J.-F. Silvain, *Proceeding Austceram & 3rd International Conference on Advanced Materials and Processing*, (2004) 214-217
- [52] G.G. Libowitz, "The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides", Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965)
- [53] B.-Y. Tang, X.-B. Xiao, X.-Q. Zeng, W.-J. Ding, W. Li, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 147-150
- [54] J. Prigent, M. Gupta, *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 (2007) 90-95
- [55] T. Graham, *Philosophy Transaction of the Royal Society*, 156 (1866) 399
- [56] Sandia National Laboratory, *Hydride Information Center*, page web consultée le 01/08/2008 (<http://hydpark.ca.sandia.gov/DBFrame.html>)
- [57] M. Kandavel, S. Ramaprabhu, M. Jung, H. Wipf, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406 (2005) 265-268
-

-
- [58] D.J. Aaserud, F.W. Lampe, *Journal of Physical Chemistry A*, 101[22] (1997) 4114-4116
- [59] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, *Journal of Alloys and Compounds*, 348 (2003) 129-137
- [60] D.G. Westlake, *Journal of the Less-Common Metals*, 90 (1983) 251-273
- [61] A.C. Switendick, *Solid State Communications*, 8[18] (1970) 1463-1467
- [62] V. Paul-Boncour, S.M. Filipek, M. Dorogova, F. Bourée, G. André, I. Marchuk, A. Percheron-Guégan, R.S. Liu, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 356-362
- [63] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, B.C. Hauback, H.W. Brinks, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 65-68
- [64] L. Schlapbach, *Hydrogen intermetallic compounds I*, vol. 63, Springer, Berlin (2006)
- [65] K.H.J. Buschow, M.H. Van Mall, *Journal of the Less-Common Metals*, 29 (1972) 203-210
- [66] J.R. Lacher, *Proceedings of the Royal Society*, A161 (1937) 525-545
- [67] E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 179 (1993) 85
- [68] N.A. Scholtus, W.K. Hall, *Journal of Chemical Physics*, 39 (1963) 868-870
- [69] C.E. Lundin, F.E. Lynch, *Proceedings of International Symposium on Hydrides for Energy Storage*, Geilo (Norvège), Ed. Andresen & Maleand (1977)
- [70] M.V. Lototsky, V.A. Yartys, V.S. Marinin, N.M. Lototsky, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 27-31
- [71] J.H. Van't Hoff, *Science*, 14[343] (1901) 126-129
- [72] C.E. Holley, R.N.R. Mulford, F.H. Ellinger, W.C. Koehler, W.H. Zachariasen, *Journal of Physical Chemistry*, 59 (1955) 1226-1228
- [73] M. Tkacz, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33[8] (2001) 891-897
- [74] J.-M. Joubert, R. Cerny, M. Latroche, E.Leroy, L. Guénée, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, *Journal of Solid State Chemistry*, 177[4-5] (2004) 1219-1229
- [75] K.H.J. Buschow, A.S Van der Goot, J. Birkhan, *Journal of the Less-Common Metals*, 19 (1969) 433-436
- [76] M. Latroche, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65[2-3] (2004) 517-522
- [77] J.B. Friauf, *Physical Review*, 29 (1927) 34-40
- [78] F. Laves, F.H. Witte, *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*, 14[33] (1935) 645-649
- [79] J.B. Friauf, *Intermetallic Compound Crystal Structure*, 49 (1927) 3107-3114
- [80] K. Osamura, Y. Murakami, *Journal of the Less-Common Metals*, 60 (1978) 311-313
- [81] K. Kadir, D. Noréus, L. Yamashita, *Journal of Alloys and Compounds*, 345 (2002) 140-143
- [82] Z.M. Wang, C. Ni, H. Zhou, Q. Yao, *Materials Characterization*, Volume 59[4] (2008) 422-426
- [83] L. Guénée, K. Yvon, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 114-119
- [84] W.B. Pearson, *Acta Crystallographica Section B*, 24 (1968) 7-9
- [85] C. Nianyi, L. Chonghe, Y. Shuwen, W. Xueye, *Journal of Alloys and Compounds*, 234[1] (1996) 125-129
- [86] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Applied Physics A*, 72 (2001) 225-238
- [87] E. Raelboom, F. Cuevas, B. Knosp, A. Percheron-Guégan, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 520-526
- [88] T. Ozaki, H.-B. Yang, T. Iwaki, S. Tanase, T. Sakai, H. Fukunaga, N. Matsumoto, Y. Katayama, T. Tanaka, T. Kishimoto, M. Kuzuhara, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412 (2006) 294-300
-

-
- [89] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, *Journal of Alloys and Compounds*, 257 (1997) 115-121
- [90] S. Tingzhi, Q. Zhang, N. Liu, *Journal of Rare Earths*, 26[4] (2008) 598-603
- [91] S. De Negri, M. Giovannini, A. Saccone, *Journal of Alloys and Compounds*, 427 (2007) 134-141
- [92] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto, M. Kanda, *Journal of Alloys and Compounds*, 311[2] (2000) L5-L7
- [93] R.V. Denys, V.A. Yartys, Masashi Sato, A.B. Riabov, R.G. Delaplane, *Journal of Solid State Chemistry*, 180[9] (2007) 2566-2576
- [94] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, M. Sato, R.G. Delaplane, *Journal of Solid State Chemistry*, 181[4] (2008) 812-821
- [95] Y. Zhu, D. Wang, M. Ma, X. Hu, X. Jin, G.Z. Chen, *Chemical Communication*, 2515 (2007) 2515-2517
- [96] V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Journal of Solid State Chemistry*, 79 (2006) 3216-3220
- [97] S. Tuncel, R.-D. Hoffmann, B. Heying, B. Chevalier, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632 (2006) 2017-2020
- [98] M. Pasturel, « *Modification par hydratation des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)* », thèse n° 2849, présentée à l'université Bordeaux 1 (2004)
- [99] T. Balcerzak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276 (2004) 1035-1036
- [100] T. Cornut, B. Coqblin, *Physical Review B*, 5[11] (1972) 4541-4561
- [101] B. Chevalier, A. Wattiaux, J.-L. Bobet, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) 1743-1755
- [102] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Physical Review*, 96 (1954) 99-102
- [103] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, New-York : Mc Graw – Hill, volume 2 (1965)
- [104] W. Kohn, N. Rostocker, *Physical Review*, 94 (1954) A1111-A1120
- [105] A.R. Williams, J. Kübler, C.D. Gelatt, *Physical Review B*, 19 (1979) 6094-6118
- [106] O.K. Andersen, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060-3083
- [107] E.P. Wigner, P. Seitz, *Solid State Physics*, Ed. Seitz and TurnBull, Volume 1 (1955)
- [108] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 77[18] (1996) 3865-3868
- [109] VASP : Vienna Ab-initio Simulation Package, développé par l'institut de Physique Théorique, de l'Université de Technologie de Vienne
G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B*, 49 (1994) 14251-14269
- [110] A.J. Bard, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Ed. Dekker, Volume 1 (1974)
- [111] J.-M. Joubert, « *Etude thermodynamique et structurale du système ternaire Zr-Ni-Cr et de ses équilibres avec l'hydrogène : application électrochimique* », thèse présentée à Orsay, Université Paris XI (1995)
- [112] W. Grochala, P. Edwards, *Chemical Review*, 104 (2004) 1283-1315
- [113] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, *Progress in Natural Science*, 19[3] (2009) 291-312
- [114] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nature Materials*, 7[8] (2008) 665-671
- [115] A. Sarkar, R. Banerjee, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30[8] (2005) 867-877
-

-
- [116] A. Remhof, R.J. Wijngaarden, R. Griessen, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 300-304
- [117] S. Enache, T. Leeuwerink, A.F.T. Hoekstra, A. Remhof, N.J. Koeman, B. Dam, R. Griessen, *Journal of Alloys and Compounds*, 397[1-2] (2005) 9-16
- [118] M. Slaman, B. Dam, M. Pasturel, D.M. Borsa, H. Schreuders, J.H. Rector, R. Griessen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123[1] (2007) 538-545
- [119] J.-L. Bobet, P. Lesportes, J.-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Aasano, K. Sakaki, E. Akiba, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32[13] (2007) 2422-2428
- [120] A. Calka, D. Wexler, *Nature*, 419 (2002) 147-151
- [121] J.-L. Bobet, S. Pechev; B. Chevalier, B. Darriet, *Journal of Material Chemistry*, 9[1] (1999) 315-318
- [122] H. Aoyagi, K. Aoki, T. Masumoto, *Journal of Alloys and Compounds*, 231[1-2] (1995) 804-809
- [123] H. Fujii, S. Munehiro, K. Fujii, S. Orimo, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332 (2002) 747-751
- [124] Y. Chen, Z.L. Li, J.S. Williams, *Journal of Materials Science Letters*, 14[8] (1995) 542-544
- [125] J.-L. Martin, A. George, "Traité des matériaux 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II", Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1998)
- [126] H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969) 65-71
- [127] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting*, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990)
- [128] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *GSAS (General Structure Analysis System) Program*, Los Alamos National Laboratory, Report No. LA-UR-86-748 (1987)
- [129] F. Izumi, *Nippon Kessho Gakkai Shi*, 27[1] (1985) 23-31
- [130] B.D. Josephson, *Physics Letters*, 1 (1962) 251-253
- [131] G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Neste, R. Schulz, *Journal of Alloys and Compounds*, 267[1-2] (1998) 302-306
- [132] S.K. Malik, W.E. Wallace, *Solid State Communication*, 24 (1977) 283-285
- [133] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, 3^{ème} Ed., Dunod, Paris, (1964) p. 462
- [134] G. Cagliotti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nuclear Instruments and Methods*, 3 (1958) 223-228
- [135] D.N. Batchelder, R.O. Simmons, *Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 2324-2329
- [136] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *Journal of Applied Crystallography*, 20[2] (1987) 79-83
- [137] K Kadir, D. Noreus, I. Yamashita, *Journal of Alloys and Compounds*, 345[1] (2002) 140-143
- [138] J.-G. Roquefere, B. Chevalier, R. Pöttgen, N. Terashita, K. Asano, E Akiba, J.-L. Bobet, *Intermetallics*, 16[2] (2008) 179-187
- [139] Communication privée avec François Weill, ICMCB
- [140] Communication privée avec Sonia Gomez, ICMCB
- [141] N. Hanada, S. Orimo, H. Fujii, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 429-432
- [142] Tables Internationales pour la Cristallographie, volume A (1996) 686-688
- [143] C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi, J.-L. Bobet, *Journal of Alloys and Compounds*, 461[1-2] (2008) 228-234
-

-
- [144] M. Nakhl, B. Chevalier, M. Zakhour, M. Ouaini, J.-L. Bobet, *Lebanese Science Journal*, 6[2] (2005) 121-128
- [145] F. Mirambet, « *Propriétés structurales et physiques de nouveaux stannures ternaires à base d'uranium et d'élément de transition (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt)* », thèse présentée à l'Université Bordeaux 1 (1993)
- [146] M. Nakhl, « *Le broyage énergétique appliqué à : l'obtention de mélanges composites à base de magnésium utilisables pour le stockage de l'hydrogène, la modification des propriétés magnétiques d'intermétalliques à base de gadolinium* », thèse présentée à l'Université Bordeaux 1 (2000)
- [147] K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa, Y. Adachi, K. Sato, *Physica B*, 367 (2005) 81-85
- [148] K. Yano, Y. Tanaka, I. Matsumoto, I. Umehara, K. Sato, H. Adachi, H. Kawata, *Journal of Physics Condensed Matter*, 18 (2006) 6891-6895
- [149] J.F. Herbst, J.J. Croat, *Journal of Applied Physics*, 53[6] (1982) 4303-4308
- [150] K. Uhlířová, J. Prokleška, J.P. Vejpravová, V. Sechovský, K. Maezawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310[2] (2007) 1753-1754
- [151] R. Mallik, P.L. Paulose, E.V. Sampathkumaran, S. Patili, V. Nagarajan, *Physical Review B*, 55 (1997) 8369-8373
- [152] P.L. Paulose, S. Patil, R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, V. Nagarajan, *Physica B: Condensed Matter*, 223-224 (1996) 382-384
- [153] K. Yano, Y. Akiyama, K. Tokumitsu, E. Kita, H. Ino, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 214 (2000) 217-224
- [154] X. Yang, thèse présentée à l'Université de Tohoku (1989)
- [155] M. Mizumaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, A. Koizumi, N. Sakai, T. Muro, *Physical Review B*, 67 (2003) 132404.1-132404.4
- [156] J.H. Herbst, J.J. Croat, *Journal of Applied Physics*, 53[6] (1982) 4304
- [157] R. Hasegawa, B.E. Argyle, L.J. Tao, *AIP Conference Proceedings*, 24 (1975) 110-112
- [158] K. Yano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 208 (2000) 207-216
- [159] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley Inc., New York, (Chapitre 9)
- [160] Y. Wang, X. Wang, X. Gao, P. Shen, *Materials Chemistry and Physics*, 110[2-3] (2008) 234-238
- [161] X. Yang, Y. Lei, C. Wang, G. Zhu, W. Zhang, Q. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 26[1-2] (1998) 264-268
- [162] M. Pasturel, J.-L. Bobet, B. Chevalier, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 764-767
- [163] C. Stan, E. Andronescu, K. Asano, K. Sakaki, J.-L. Bobet, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33[8] (2008) 2053-2058
- [164] S. Semboshi, N. Masahashi, T.J. Konno, M. Sakurai, S. Hanada, *Journal of Alloys and Compounds*, 379[1-2] (2004) 290-297
- [165] S. Semboshi, N. Masahashi, S. Hanada, *Journal of Alloys and Compounds*, 352[1-2] (2003) 210-217
- [166] K. Aoki, T. Masumoto, *Journal of Alloys and Compounds*, 194 (1993) 251-261
- [167] M. Dilixiati, K. Kanda, K. Ishikawa, K. Aoki, *Journal of Alloys and Compounds*, 337[1-2] (2002) 128-135
- [168] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, *Journal of Alloys and Compounds*, 309 (2000) L1-L4
- [169] M.Y. Song, S.N. Kwon, D.R. Mumm, S.-H. Hong, *Current Applied Physics*, 9[1] (2009) S118-S120
-

-
- [170] V.V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, X. Darok, G. Nazri, J.-M. Tarascon, *Journal of Power Sources*, 159[1] (2006) 107-110
- [171] J.G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Journal of Alloys and Compounds*, 297 (2000) 261-265
- [172] K. Dutta, P. Mandal, K. Ramakrishna, O.N. Srinivastava, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19[3] (1994) 253-257
- [173] M. Zhu, W.H. Zhu, Y. Gao, X.Z. Che, J.H. Ahn, *Materials Science and Engineering*, A386 (2000) 130-134
- [174] H.F. Zhang, B.Z. Ding, Z.Q. Hu, *Journal of Alloys and Compounds*, 313 (2000) 209-213
- [175] J.-L. Bobet, J. Huot, J.-G. Roquefere, S. Baduel, *Journal of Alloys and Compounds*, 469[1-2] (2009) 137-141
- [176] R.A. Varin, S. Li, A. Calka, *Journal of Alloys and Compounds*, 376 (2004) 222-231
- [177] D. Fatay, A. Révész, T. Spassov, *Journal of Alloys and Compounds*, 399 (2005) 237-241
- [178] Y. Luo, P. Wang, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, *Journal of Alloys and Compounds*, 453 (2008) 138-142
- [179] S. Deledda, A. Borissova, C. Poinsignon, W.J. Botta, M. Dornheim, T. Klassen, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406 (2005) 409-412
- [180] A. Léon, E.J. Knystautas, J. Huot, S. Lo Russo, C.H. Koch, R. Schultz, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 530-535
- [181] M.Y. Song, J.Y. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8[5] (1983) 363-367
- [182] D. Sun, H. Enoki, M. Bououdina, E. Akiba, *Journal of Alloys and Compounds*, 282[1-2] (1999) 252-257
- [183] P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, Ph. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina, *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 (2007) 52-57
- [184] V. Eyert, *International Journal of Quantum Chemistry*, 77 (2000) 1007-1031
- [185] D. Vanderbilt, *Physical Review B*, 41 (1990) 7892-7895
- [186] P.E. Blöchl, *Physical Review B*, 50 (1994) 17953-17979
- [187] X. Tao, Y. Ouyang, H. Liu, F. Zeng, Y. Feng, Y. Du, Z. Jin, *Computational Materials Science*, 44[2] (2008) 392-399
- [188] B.N. Harmon, V.P. Antropov, A.I. Liechtenstein, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56[11] (1995) 1521-1524
- [189] B. Johansson, L. Nordstrom, O. Eriksson, M.S.S. Brooks, *Physica Scripta*, T39 (1991) 100-109
- [190] A.F. Al Alam, S.F. Matar, N. Ouaini, M. Nakhil, *Progress in Solid State Chemistry*, 36[3] (2008) 192-212
- [191] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B*, 13[12] (1976) 5188-5192
- [192] F. Birch, *Journal of Geophysical Research*, 83 (1978) 1257-1268
- [193] K. Kanaka, S. Okazaki, T. Ichitsubo, T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, M. Koiwa, *Intermetallics*, 8[5-6] (2000) 613-618
- [194] G. Bozzolo, H.O. Mosca, M.F. del Grosso, *Intermetallics*, 16[5] (2008) 668-675
- [195] A. Lindbaum, E. Gratz, S. Heathman, *Physical Review B*, 65 (2002) 134114.1-134114.64
- [196] M. Rotter, A. Grytsiv, X.-Q. Chen, P. Rogl, R. Podloucky, W. Wolf, V. Witusiewicz, A. Saccone, H. Noel, M. Doerr, A. Lindbaum, H. Michor, E. Bauer, S. Heathman, W. Kockelmann, J. Taylor, *Physical Review B*, 74[22] (2006) 224109.1-224109.10
-

-
- [197] S.-J. Zhao, K. Albe, H. Hahn, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 473–476
- [198] Y. Wu, W. Hu, *Research Letters in Physics*, (2008) 476812.1-4
- [199] <http://www.webelements.com/yttrium/physics.html>, page web consultée le 3 mars 2009
- [200] C. Li, P. Wu, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 4642-4648
- [201] J. Grammatikakis, V. Katsika, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2 (1990) 3903-3908
- [202] A.K. Giri, *Material Letters*, 17[6] (1993) 353-356
- [203] C. Li, Y. Li Chin, P. Wu, *Intermetallics*, 12 (2004) 103-109
- [204] A.R. Miedema, *Physica B*, 182 (1992) 1-17
- [205] K. Kadir, D. Noréus, I. Yamashita, *Journal of Alloys and Compounds*, 345 (2002) 140-143
- [206] C.D. Gelatt, H. Ehrenreich, J.A. Weiss, *Physical Review B*, 17[4] (1978) 1940-1957
- [207] A.R. Miedema, K.H.J. Buschow, H.H. Van Mal, *Journal of the Less Common Metals*, 649 (1976) 463-472
- [208] A.R. Miedema, F.R. de Boer, R. Boom, *Calphad*, 1[4] (1977) 341-359
- [209] P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2nd Ed. Oxford University Press (1983)
- [210] F. Di Quarto, M.C. Romano, S. Piazza, C. Sunseri, *Electrochimica Acta*, 44[23] (1999) 4051-4059
- [211] M. Groll, A. Isselhorst, M. Wierse, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19[6] (1994) 507-515
- [212] M. Morinaga, H. Yukawa, K. Nakatsuka, M. Takagi, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332 (2002) 20-24
- [213] D. Khatamian, F.D. Manchester, *Journal of Phase Equilibria*, 11 (2008) 90-99
- [214] F.D. Manchester, J.M. Pitre, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 18[1] (1997) 63-77
- [215] K. Nakatsuka, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295 (1999) 296-299
- [216] H. Yukawa, K. Nakatsuka, M. Morinaga, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62[1-2] (2000) 75-80
- [217] I.I. Bulyk, Y.B. Basaraba, Y.O. Dovhyj, *Intermetallics*, 14[7] (2006) 735-741
- [218] S. Hong, C.L. Fu, *Physical Review B*, 66 (2002) 94109.1-94109.6
- [219] D. Shaltiel, *Journal of the Less-Common Metals*, 73[2] (1980) 329-338
- [220] H. Yukawa, M. Moriga, Y. Takahashi, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254 (1997) 322-325
- [221] D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Edition, CRC Press LLC (1997)
- [222] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *Journal of Chemical Physics*, 92 (1990) 5397-5403
- [223] A. Savin, B. Silvi, *Nature*, 371 (1994) 683-686
- [224] B.F.W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, Ed. Oxford University Press (1990)
- [225] Y. Pan, W. Zhang, N. Chen, *Chinese Physics Letters*, 13[9] (1996) 693-695
- [226] V. Paul-Boncour, S.F. Matar, *Physical Review B*, 70[2] (2004) 184435.1-184435.8
- [227] C.D. Gelatt, Ed. L.H. Bennett, *Theory of Alloy Phase Formation*, Metallurgical Society, AIME, Warrendale, PA (1980) 451-469
- [228] R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition*, 26 (1987) 846-878
- [229] R. Dronskowski, P.E. Blöchl, *Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 8617-8624
- [230] N. Börnsen, G. Bester, B. Meyer, M. Fähnle, *Journal of Alloys and Compounds*, 308 (2000) 1-14
-

-
- [231] G. Bester, M. Fähnle, *Journal of Physics Condensed Matter*, 13 (2001) 11541-11551
- [232] C. Geibel, U. Klinger, M. Weiden, B. Buschinger, F. Steglich, *Physica B: Condensed Matter*, 237-238 (1997) 202-204
- [233] H. Zhou, Y. Wang, Q. Yao, *Journal of Alloys and Compounds*, 407[1-2] (2006) 129-131
- [234] Communication privée avec Samir F. Matar, ICMCB
- [235] E.O. Wollan, J.W. Cable, W.C. Koehler, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (1963) 1141-1143
- [236] S. De Negri, M. Giovannini, A. Saccone, *Journal of Alloys and Compounds*, 397[1-2] (2005) 126-134
- [237] R. Zaremba, U.Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Monatshefte für Chemie*, 138[6] (2007) 523-528
- [238] R. Zaremba, U.Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Monatshefte für Chemie*, 139[5] (2008) 481-487
- [239] S. Tuncel, R.-D. Hoffmann, B. Chevalier, S.F. Matar, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 633[1] (2006) 151-156
- [240] S. Tuncel, U.Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62[5] (2007) 642-646
- [241] S. Tuncel, B. Chevalier, S.F. Matar, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 633[11-12] (2007) 2019-2024
- [242] D. Kußmann, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624 (1998) 1727-1735
- [243] E. Gratz, A. Kottar, A. Lindbaum, M. Mantler, M. Latroche, V. Paul-Boncour, M. Acet, Cl. Barner, W.B. Holzappel, V. Pacheco, K. Yvon, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8[43] (1996) 8351-8361
- [244] S. Tuncel, J.-G. Roquefere, C. Stan, J.-L. Bobet, B. Chevalier, E. Gaudin, R.-D. Hoffmann, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 229-235
- [245] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany (1997)
- [246] Communication privée avec Etienne Gaudin, ICMCB
- [247] J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, Oxford (1999)
- [248] H.G Schimmel, J. Huot, L.C. Chapon, F.D. Tichelaar, F.M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society*, 127[41] (2005) 14348-14354
- [249] T. Noritake, S. Towata, M. Aoki, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 84-86
- [250] M. Bortz, B. Bertheville, G. Bötger, K. Yvon, *Journal of Alloys and Compounds*, 287 (1999) L4-L6
- [251] G. Renaudin, L. Guénée, K. Yvon, *Journal of Alloys and Compounds*, 350 (2003) 145-150
- [252] J.-N. Chotard, Y. Filinchuk, B. Revaz, K. Yvon, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 7770-7773
- [253] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, 414 (2001) 353-358
- [254] J. Ghosh, S.K. Chattopadhyay, A.K. Meikap, S.K. Chatterjee, *Journal of Alloys and Compounds*, 453[1-2] (2008) 131-137
- [255] I.R. Harris, M. Kubis, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (2008) 5111-5114
-

-
- [256] R. Lemaire, D. Paccard, *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, 90 (1967) 311-315
- [257] E. Talik, E. Ślebarsk, *Journal of Alloys and Compounds*, 215[1-2] (1994) 213-216
- [258] S. Pechev, B. Chevalier, M. Khrussanova, M. Terzieva, J.-L. Bobet, B. Darriet, P. Peshev, *Journal of Alloys and Compounds*, 259 (1997) 24-28
- [259] M. Colarieti-Tosti, S. I. Simak, R. Ahuja, L. Nordström, O. Eriksson, D. Aberg, S. Edvardsson, M.S.S. Brooks, *Physical Review Letters*, 91[15] (2003) 157201.1-157201.4
- [260] N.V. Tristan, S.A. Nikitin, T. Palewski, K. Skokov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 251 (2002) 148-154
- [261] S.J. Stewart, R.C. Mercader, R.E. Vandenberghe, *Journal of Applied Physics*, 97[5] (2005) 054304.1-054304.6
- [262] M. Di Chio, A. Ziggiotti, M. Baricco, *Intermetallics*, 16[1] (2008) 102-106
- [263] M. Di Chio, L. Schiffini, S. Enzo, G. Cocco, M. Baricco, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 (2007) 734-737
- [264] M. Di Chio, L. Schiffini, S. Enzo, G. Cocco, M. Baricco, *Renewable Energy*, 33[2] (2008) 237-240
- [265] K. Yvon, G. Renaudin, C.M. Wei, M.Y. Chou, *Physical Review Letters*, 94[6] (2005) 066403.1-066403.4
- [266] J. Zhang, D.W. Zhou, L.P. He, P. Peng, J.S. Liu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70[1] (2009) 32-39
- [267] P.V. Jasen, E.A. González, G. Brizuela, O.A. Nagel, G.A. González, A. Juan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32[18] (2007) 4943-4948
- [268] K. Yvon, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2008) 1-9
- [269] M. Blangero, « *Cobaltites lamellaires d'alcalins : cristallographie et thermoélectricité* », thèse présentée à l'Université Bordeaux 1 (2008)
- [270] S.O. Kasap, *Thermoelectric effect in metals: thermocouples*, An e-booklet (1996)
- [271] P.M. Chaikin, *Organic Superconductivity*, Plenum Press, New-York (1990)
- [272] H. Odahara, S. Hiki, O. Yamashita, S. Sugihara, *Journal of Materials Science*, 42[15] (2007) 6004-6010
- [273] T. Nilges, S. Lange, M. Bawohl, J.M. Deckwart, M. Janssen, H.-D. Wiemhöfer, R. Decourt, B. Chevalier, J. Vannahme, H. Eckert, R. Wehrich, *Nature Materials*, 8[2] (2009) 101-108
- [274] P. Dordor, E. Marquestaut, G. Villeneuve, *Revue de Physique Appliquée*, 15[11] (1980) 1607-1612
- [275] Communication privée avec Jean-Pierre Doumerc, ICMCB
- [276] T.V. Ramakrishnan, *Current Science*, 95[9] (2008) 1284-1309
- [277] M. Konyk, B. Kuzhel, Y. Stadnyk, Y. Gorelenko, Y. Mudrykd, A. Waskiv, *Journal of Alloys and Compounds*, 459 (2008) 18-21
- [278] M. Bailyn, *Physical Review*, 120[2] (1960) 381-404
- [279] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., John Wiley and Sons, Inc. (1996)
- [280] K. Łatka, R. Kmiec, A.W. Pacyna, R. Mishra, R. Pöttgen, *Solid State Sciences*, 3 (2001) 545-558
-

RESUME

L'utilisation des combustibles fossiles (énergies non renouvelables) est responsable de l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Parmi les solutions de remplacement envisagées, l'hydrogène apparaît comme le vecteur énergétique le plus séduisant. Son stockage dans des intermétalliques permet d'obtenir des capacités massiques et volumiques (e.g. 140 g/L) supérieures à celles obtenues en voie liquide ou sous pression (respectivement 71 et 40 g/L). Nous avons élaboré des composés à base de Mg et de terres rares (e.g. Y, Ce et Gd) dérivant des phases de Laves cubiques AB_2 . Leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées (hydruration, électrochimie, magnétisme, ...). Les conditions de sorption (P et T) se sont révélées particulièrement favorables (i.e. absorption à température ambiante et pression atmosphérique). Par ailleurs, afin d'améliorer la cinétique de sorption du magnésium métallique, les composés précédemment élaborés ont été utilisés comme catalyseurs. Ainsi, $GdMgNi_4$ a été co-broyé avec du magnésium et les vitesses d'absorption et de désorption du composite sont supérieures à celles obtenues pour les composites Mg+Ni ou Mg+V qui sont des références. Une approche théorique (DFT) a permis de modéliser la structure électronique des composés ternaires (i.e. $TRMgNi_4$) et ainsi de prédire ou de confirmer les résultats expérimentaux.

Mots clés : Intermétalliques, Magnésium, Stockage de l'hydrogène, DFT

ABSTRACT

The use of fossil fuels (non-renewable energy) is responsible for increasing the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. Among the considered alternatives, hydrogen is seen as the most attractive energy vector. The storage in intermetallics makes it possible to obtain mass and volume capacities (e.g. 140 g/L) higher than those obtained by liquid form or under pressure (respectively 71 and 40 g/L). We have synthesised Mg and Rare Earth based compounds ($RE = Y, Ce$ and Gd), derived from the cubic Laves phases AB_2 . Their physical and chemical properties have been studied (hydrogenation, electrochemistry, magnetism, ...). The conditions of sorption (P and T) are particularly favorable (i.e. absorption at room temperature and atmospheric pressure). Besides, to improve the sorption kinetics of metallic magnesium, the compounds developed previously were used as catalysts. Thus, $GdMgNi_4$ was milled with magnesium and the speeds of absorption and desorption of the mixture are found higher than those obtained for the composites Mg+Ni or Mg+V, which are reference systems. A theoretical approach (DFT) was used to model the electronic structure of the ternary compounds (i.e. $REMgNi_4$) and thus to predict or confirm the experimental results.

Keywords: Intermetallics, Magnesium, Hydrogen storage, DFT