HAL
open science

Elaboration et caractérisation de composés hydrurables types AB3 (A : terre rares, B : métal 3d) pour le stockage et la conversion d'hydrogène

Safa Chebab

To cite this version:

Safa Chebab. Elaboration et caractérisation de composés hydrurables types AB3 (A : terre rares, B : métal 3d) pour le stockage et la conversion d'hydrogène. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1054 . tel-01680851v2

HAL Id: tel-01680851

https://theses.hal.science/tel-01680851v2

Submitted on 11 Jan 2018

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.

Thèse de doctorat en cotutelle

Spécialité: chimie

Présentée par

CHEBAB SAFA

Sujet de la thèse:

Elaboration par mécanosynthèse et caractérisation physico-chimique du composé hydrurable $LaCaMgNi_9$ type AB_3: application en tant qu'électrode négative dans les accumulateurs "Ni-MH"

soutenue le 7 février 2017 devant le jury composé de :

M. ZINA SAID	Professeur, FST	Présidente du jury
R. BEN HASSEN	Professeur, ISSBAT	Rapporteur
J- L. BOBET	Professeur de l'Université de Bordeaux I	Rapporteur
M. ABDELLAOUI	Professeur , INRAP	Directeur de thèse
M. LATROCHE	Directeur de recherche, ICMPE	Directeur de thèse
V. Paul Boncour	Directeur de recherche, ICMPE	Examinatrice

Remerciements

Au terme de cette thèse en cotutelle entre l'université Tunis El Manar (FST) et l'Université Paris Est Créteil Val de Marne, je ne manquerai de remercier toutes les personnes et institutions ayant contribué à la réalisation de ce travail. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire des Matériaux Utiles (LMU) de l'Institut National de recherche et d'analyses physico-chimiques et du Laboratoire de Chimie Métallurgie des Terres Rares (CMTR) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE- CNRS). Mes premiers remerciements s'adressent conjointement à Messieurs les professeurs Mohieddine Abdellaoui et Michel Latroche, directeurs des deux laboratoires, pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour m'avoir honoré d'être mes directeurs de thèse:

- Pr. Mohieddine Abdellaoui, mon mentor depuis 2007, pour sa disponibilité, sa rigueur, ses conseils avisés, ses soutiens scientifiques et humains et la formation solide qu'il m'a fait bénéficier au cours de ces longues années de thèse. J'espère que ce travail est à la hauteur de ses espérances.
- Mr. Michel Latroche, pour ses conseils, ses remarques constructives et les discussions fructueuses que nous avons eues tout au long de mes séjours au CMTR.
- Mme Valérie Paul Boncour, ma co-directrice de thèse, pour tout son aide scientifique, son soutien moral et son amabilité.

Je voudrais remercier vivement Prof. Mongia Said Zina, pour avoir bien accepté de présider ce jury.

Je remercie également Mr. Jean Louis Bobet, professeur à l'université de Bordeaux et Mr. Rached Ben Hassan, professeur à l'Institut Supérieur des Sciences biologiques Appliquées de Tunis, qui ont accepté de rapporter sur cette thèse. Je les remercie aussi pour le temps qu'ils y ont consacré.

Cette thèse a été supportée par un projet de coopération CMCU10G1208, je n'oublierai pas de remercier cordialement les responsables de la coopération universitaire franco-tunisienne pour avoir financé les séjours scientifiques effectués à l'ICMPE durant ma thèse.

Je souhaite remercier les membres des deux laboratoires CMTR et LMU qui ont rendu agréable et sympathique l'ambiance quotidienne et avec qui j'ai partagé les bons moments et les moins bons. Je remercie les ingénieurs responsables des techniques d'élaboration et d'analyseet tout particulièrement : Valérie Lalanne et Benjamin Villeroy pour leurs aide et

conseils lors des différentes élaborations, Salwa Ben Aïssa et Mouna Elghali pour les analyses DRX et Eric Leroy pour les analyses par MET.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à mes amis qui m'ont soutenu et m'ont réconfortée dans les moments les moins agréables. Enfin, ce travail n'aurait certainement pas été possible sans le soutien constant de ma famille. Qu'elle trouve ici le témoignage de toute mon affection.

Sommaire

Page

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 7

I. L'hydrogène 8
I. 1. Production 8
I. 2. Transport et distribution 8
I. 3. Stockage 9

II. Les hydrures métalliques 9
II. 1. Définition 9
II. 2. La réaction d'hydrogénation d'un métal : Réaction solide-gaz 10
II. 2. 1. Propriétés thermodynamiques de la réaction 10
II. 2. 2. Exploitation des courbes Pression-Composition-Température (P-C-T) 13
II. 2. 3. Comportement réel 14
II. 3. Les propriétés structurales des hydrures métalliques 15
II. 3. 1. Phénomène de décrépitation du matériau d'électrode en réaction solide-gaz ou électrochimique 16
II. 3. 2. Activation des composés intermétalliques 16

III. Les accumulateurs Ni-MH 17
III. 1. Principe de fonctionnement : Mécanisme d'insertion de l'hydrogène par voie électrochimique 17
III. 1. 1. L'électrode positive : Electrode de nickel 18
III. 1. 2. L'électrode négative 18
III. 2. Détermination de la capacité d'absorption de l'hydrogène 19
III. 3. Avantages des accumulateurs Ni-MH 21

IV. Les composés intermétalliques formant des hydrures métalliques réversibles 21
IV. 1. Les composés type AB_5 23
IV. 1. 1. Structure cristallographique du composé $LaNi_5$ 24
IV. 1. 2. Propriétés d'hydrogénation du composé $LaNi_5$ 25
IV. 1. 3. Structure de l'hydrure du composé $LaNi_5$ 25
IV. 1. 4. Effets de la substitution du nickel dans le composé $LaNi_5$ 26
IV. 2. Les composés de type AB_2 27
IV. 2. 1. Propriétés structurales 28
a. La structure type $MgZn_2$ ou structure C14 28
b. La structure type $MgCu_2$ ou structure C15 28
c. La structure type $MgNi_2$ ou structure C36 29
IV. 2. 2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB_2 30
IV. 2. 3. Structures des hydrures des composés de type AB_2 31
IV. 3. Les composés type AB_3 32

IV. 3. 1. Structure cristallographique des composés de type AB_3 32
IV. 3. 2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB_3 34
IV. 3. 3. Effets de la substitution du lanthane et du nickel dans les composés type AB_3 36
IV. 3. 4. Structure des hydrures des composés de type AB_3 37
IV. 4. Critères de sélection des alliages pouvant être utilisés comme matériau pour électrode négative dans l'accumulateur Ni-MH 39

V. Objectifs de l'étude 39

• **Références bibliographiques du chapitre I** 41

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES 46

I. Introduction 47

II. Procédés d'élaboration des composés intermétalliques 47
II. 1. Elaboration par four à induction ultra haute fréquence (UHF) 47
II. 2. La métallurgie des poudres 48
II. 3. Elaboration par mécanosynthèse 50
II. 3. 1. Généralités 50
II. 3. 2. Principe 50
II. 3. 3. Appareillage 52
II. 3. 4. Le modèle cinématique du broyeur planétaire 53
II. 4. Le broyage sous atmosphère réactive 54

III. Techniques de caractérisation physico-chimiques des composés élaborés 55
III. 1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) 55
III. 1. 1. Principe de la méthode et appareillage 55
III. 1. 2. Analyse des diffractogrammes 58
a. Qualité de l'affinement 58
III. 2. Analyse par microsonde électronique de Castaing 60
III. 2. 1. Principe de la méthode et appareillage 61
III. 2. 2. Traitement des résultats 63
III. 3. Microscopie électronique 63
III. 3. 1. Microscopie électronique en transmission (MET) 64
III. 3. 1. 1. Principe 64
III. 3. 1. 2. appareillage 65
III. 3. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 66
III. 4. Calorimétrie différentielle à balayage 68

IV. Caractérisation des hydrures formés à partir des alliages étudiés par la méthode 'solide–gaz' et par méthodes électrochimiques 69
IV. 1. Caractérisation des hydrures métalliques par méthodes électrochimiques 69
IV. 1. 1. Dispositif expérimental 70
IV. 1. 2. Préparation des électrodes négatives 71
IV. 1. 3. Cyclage galvanostatique 72
a. Principe général 72
b. Cas où l'électrode de travail est une électrode à hydrure 72
c. Conditions de mesure 72
d. Exploitation des chronopotentiogrammes 73

IV. 1. 4. Voltammétrie cyclique 74
IV. 1. 5. Chronoampérométrie 77

IV. 2. Caractérisation par voie solide-gaz 78
IV. 2. 1. Dispositif expérimental 79
IV. 2. 2. Principe de la mesure des isothermes 79

V. Conclusion 80

- **Références bibliographiques du chapitre II** 82

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS 84

I. Introduction 85

II. Mécanosynthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ à partir à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni 86
II. 1. Caractérisation structurale 87
II. 2. Traitement thermique 97
II. 2. 1. Analyse par DSC 97
II. 2. 2. Caractérisation par DRX après DSC 98
II. 2. 3. Etude de l'effet du recuit sur la microstructure 98
II. 2. 3. 1. Recuit à 500 °C et à 950°C 99
II. 3. Caractérisation par microscopie électronique en Transmission 101
II. 4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage 102
II.5 . Caractérisation par voie électrochimique des alliages par mécanosynthèse à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni 104
II. 5. 1. Détermination des propriétés d'absorption de l'hydrogène 104
II. 5. 2. Détermination par voltamétrie cyclique des paramètres cinétiques régissant la réaction d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène 109
a. Détermination des voltamogrammes 109
b. Détermination des paramètres cinétiques 111
II. 5. 3. Détermination de la profondeur d'imprégnation du matériau par l'électrolyte par chronoampérométrie 116
II. 6. Caractérisation par voie solide-gaz 118

III. Elaboration des composés binaires 119

III. 1. Synthèse du composé binaire $LaNi_5$ par le four UHF 120
III. 2. Synthèse du composé binaire $MgNi_2$ par métallurgie des poudres 121
III. 3. Synthèse du composé binaire $CaNi_2$ 123

IV. Mécanosynthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ à partir du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni dans les proportions 1:2 127
IV. 1. Caractérisation structurale 129
IV. 2. Traitement thermique 135
IV. 3. Caractérisation par voie électrochimique des alliages obtenus 137
IV. 3. 1. Détermination de la capacité d'absorption de l'hydrogène 137
IV. 3. 2. Détermination des paramètres cinétiques 141
a. Détermination des voltammogrammes 141

b. Détermination des paramètres cinétiques régissant la réaction d'insertion 142
et de désinsertion de l'hydrogène par voltamétrie cyclique
c. Détermination par chronoampérométrie de la profondeur d'imprégnation 146
du matériau par l'électrolyte
V. Mécanosynthèse à partir du mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de la phase hydrure $CaNiH_3$.....148
V. 1. Caractérisation structurale ..... .149
V. 2. Traitement thermique 153
V. 3. Caractérisation par voie électrochimique 154
a. Cyclage galvanostatique 155
b. Détermination des paramètres cinétiques.....156
c. Détermination de la profondeur d'imprégnation du matériau par..... 160
l'électrolyte par chronoampérométrie
VI. Conclusion 161
• **Références bibliographiques du chapitre III**..... 164
CONCLUSION GENERALE 167

Introduction générale

L'énergie est depuis l'éternité le souci le plus préoccupant de l'humanité à travers le monde. Sa production, sa maîtrise et sa préservation est un défi permanent. Consommer de l'énergie est un besoin qui ne cesse d'augmenter de jours en jours. Cet énergie est issue de sources dites primaires qui sont généralement épuisables telles que les énergies fossiles(le charbon, le pétrole, le gaz naturel, etc...). Le problème n'est pas seulement l'épuisement de ces réserves mais il concerne plutôt l'attention portée, au niveau des politiques énergétiques, aux impacts environnementaux tels que l'émission de gaz à effet de serre. Dès lors et dans la perspective d'un développement durable avec une réduction des émissions nettes de gaz à effet de serre, l'hydrogène semble paré de toutes les vertus car sa combustion ne produit que de l'eau. L'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. En effet, l'hydrogène est inépuisable et il est présent partout sous forme d'eau. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à sa production en masse et à son stockage seront résolues. Pour ce dernier problème, les hydrures métalliques sont les mieux adaptés. Dès lors, de nombreuses études sur cette thématique de l'hydrogène sont aujourd'hui réalisées dans les laboratoires de recherches à travers le monde.

Dans les années 1970, la découverte de l'absorption de l'hydrogène par $LaNi_5$**[1]** et FeTi **[2]** a ouvert de nouvelles possibilités pour le stockage de l'hydrogène. Ainsi, les composés intermétalliques sont actuellement au centre d'une recherche intense. Les hydrures métalliques sont également largement étudiés pour leurs propriétés électrochimiques. Ils sont notamment utilisés dans les batteries nickel-métal hydrure (MH), en remplacement du cadmium (nocif et polluant) des batteries Ni-Cd. Un accumulateur Ni-MH est constitué d'une électrode positive (hydroxyde de nickel), d'une électrode négative (alliage hydrurable) et d'un électrolyte (KOH). Les alliages utilisés sont généralement de type AB_5, $AB_{2...}$.Les composés type AB_5 furent la première génération d'alliages utilisés commercialement pour cette application. Ces composés forment théoriquement des hydrures de formule AB_5H_6 ; ceux-ci ont une capacité maximale par voie solide-gaz de 6 H/formule équivalent à 370 mAh/g pour le $LaNi_5$. La capacité mesurée par voie électrochimique est aux alentours de 330 mAh/g. Les alliages type AB_2 ont été aussi étudiés pour l'application dans les accumulateurs Ni-MH. Ces composés forment des hydrures de formule AB_2H_{3-4}. Ils présentent une capacité maximale par voie solide-gaz pouvant atteindre l'équivalent de 500 mAh/g pour le $ZrMn_2$.Durant les dernières décennies un grand intérêt a été porté pour la recherche de matériaux plus innovants et performants pour les applications en tant qu'électrode négative dans les accumulateurs Ni-

MH. Kadir et al. [**3**] ont reporté que la structure des composés type AB_3 est associée à celles des composés AB_2 et AB_5comme suit:

$$AB_5 + 2AB_2 \rightarrow 3AB_3$$

Dans le cas où l'atome A de l'unité AB_5 diffère de celui de l'unité AB_2, on parle alors d'un composé ternaire A-A'-B se formant selon le schéma suivant:

$$AB_5 + 2A'B_2 \rightarrow AA'_2\,B_9$$

De même, si on part de deux unités AB_2 différentes et où les atomes A de chacune d'elle est distinct de celui de l'unité AB_5, nous avons dans ce cas un composé quaternaire A-A'-A"-B se formant selon l'équation de réaction suivante:

$$AB_5 + A'B_2 + A''B_2 \rightarrow AA'A''B_9$$

Une telle préparation permet de profiter des unités AB_5 et AB_2 afin d'avoir un composé AB_3 avec des propriétés plus intéressantes pour l'absorption de l'hydrogène.

Dans notre travail nous avons utilisé le procédé de mécanosynthèse comme technique de synthèse des différents alliages. En effet, ce procédé n'a jamais été employé auparavant pour la synthèse de ce type de matériau. Il s'agit d'un procédé mécanique qui permet l'obtention de poudres du matériau souhaité dont la principale caractéristique, comparée aux autres procédés classiques, est l'aspect nanostructural. De même, il permet la synthèse de composés à partir d'éléments non miscibles ou dont les températures de fusion ou tension de vapeur sont très différentes.

Cette thèse s'inscrit alors dans cette perspective. L'objectif de notre travail étant l'élaboration par mécanosynthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ type AB_3 à l'état nanocristallin et ce selon trois voies de synthèse différentes envisagées pour l'obtention de ce composé et qui sont:

- la mécanosynthèse à partir d'un mélange de poudres des éléments purs dans les rapports atomiques 1:1:1:9.
- la mécanosynthèse à partir d'un mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et des élements purs selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5+MgNi_2+Ca+2Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

- la mécanosynthèse à partir de mélange des composés binaires $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5 + MgNi_2 + CaNiH_3 + Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

Notre étude vise alors l'optimisation des conditions de mécanosynthèse permettant l'obtention du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ et de comprendre le mécanisme réactionnel aboutissant à sa formation à l'état nanocristallin.

Dès lors, le présent travail intitulé "élaboration par mécanosynthèse et caractérisation physico-chimique du composé hydrurable $LaCaMgNi_9$ type AB_3 : application en tant qu'électrode négative dans les accumulateurs "Ni-MH" est composé de trois chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique où nous présenterons l'importance de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Ensuite nous traiterons la production de l'hydrogène, son utilisation, son stockage surtout sous formes d'hydrures métalliques. Nous présenterons aussi l'accumulateur Ni-MH ses principales caractéristiques, son principe de fonctionnement ainsi que ses avantages par rapport aux autres types d'accumulateurs. Nous exposerons, ensuite, les différents types d'alliages formant des hydrures métalliques réversibles aussi bien que leurs propriétés thermodynamiques, structurales et d'absorption de l'hydrogène ainsi que les critères de sélection des alliages pouvant être utilisés comme matériau pour électrode négative dans l'accumulateur Ni-MH.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous présenterons les méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation physico-chimiques utilisées tout au long de ce travail. Nous présenterons, dès lors, un aperçu sur l'élaboration de composés intermétalliques par fusion à induction, par métallurgie des poudres et par mécanosynthèse. Puis, nous passerons en revue les différentes techniques de caractérisation structurale et de la composition chimique des alliages synthétisés telles que la diffraction des rayons X (DRX), associée à l'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld, et la microsonde électronique de Castaing . Un dernier volet de ce chapitre est consacré à la présentation des techniques de caractérisation des propriétés d'absorption de l'hydrogène des alliages élaborés, à savoir la méthode solide-gaz et les méthodes électrochimiques : la chronopotentiométrie, la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Le troisième et dernier chapitre de cette thèse est une synthèse des différents résultats obtenus relatifs à l'élaboration, la caractérisation structurale et la détermination des propriétés d'absorption de l'hydrogène des alliages synthétisés. Ce chapitre comprendra une discussion des résultats à travers une étude comparative des alliages obtenus selon les différentes voies de synthèse entre eux et par rapport à la littérature. La finalité de ce travail étant non seulement l'obtention de la teneur la plus élevée du composé souhaitée et par ailleurs la

capacité la plus grande mais aussi la compréhension du mécanisme réactionnel, des propriétés cristallographiques et électrochimiques des divers alliages obtenus.

Références bibliographiques

[1] JHN. Van Vucht, FA. Kuijpers, HCAM Bruning, Philips research report, vol 25(2), pp. 133-140,1970.

[2] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Inorganic chemistry", vol 13(1), pp. 218-222,1974.

[3] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, Journal of Alloys and Compounds, vol. 257, pp. 115-121, 1997.

CHAPITRE I
Etude bibliographique

I. L'hydrogène

L'accroissement de la population mondiale et par suite de la demande énergétique, la nécessité de limiter les émissions de gaz à effet de serre (CO_2) et l'épuisement des réserves carbonées fossiles (pétrole gaz, charbon), nous imposent de développer massivement la part des énergies renouvelables **[1]**.

Il s'agit donc de mettre en œuvre de nouvelles technologies pour convertir ces énergies renouvelables en vecteurs énergétiques, avec en premier lieu l'électricité, mais aussi l'hydrogène, combustible efficace et propre.

L'hydrogène est une solution énergétique à haut potentiel qui possède de nombreux avantages que ce soit par son faible impact sur l'environnement ou sa capacité d'être stocké **[2]**. En effet, propre et abondant, l'hydrogène devrait permettre de satisfaire les principaux besoins en énergie de l'homme. Cependant, l'avènement de l'hydrogène en tant que source secondaire d'énergie, ainsi que la mise en place d'une « économie hydrogène » sont toutefois conditionnés par des solutions viables pour sa production et son stockage.

I. 1. Production

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'univers. On le trouve dans la composition du soleil, des étoiles, des planètes gazeuses. En revanche, il est rare à l'état gazeux sur terre et dans l'atmosphère terrestre. L'hydrogène est surtout associé à d'autres éléments comme par exemple du carbone pour former le méthane (CH_4) ou d'autres hydrocarbures. Sur notre planète, on le trouve en abondance dans l'eau, dont la molécule H_2O est un assemblage de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Pour obtenir de l'hydrogène pur, il convient donc de le séparer des éléments chimiques auxquels il est lié. Le procédé le plus courant de production de dihydrogène H_2 est le reformage du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée ou vaporeformage **[3]**. D'autres procédés sont également à l'étude: la biomasse, l'électrolyse de l'eau, la décomposition thermochimique (nucléaire), la photoélectrolyse, etc…

I. 2. Transport et distribution

Une fois produit, l'hydrogène doit être transporté et distribué jusqu'à son lieu d'utilisation. Le transport de l'hydrogène dépend de son conditionnement. L'utilisation industrielle de l'hydrogène dans le secteur chimique à grande échelle a débuté par la construction d'un pipeline d'hydrogène dans la Ruhr en 1938 **[4]**. Ce mode de distribution

s'avère le plus économique pour des transports de grandes quantités d'hydrogène sur des distances moyennes. Il sera probablement amené à connaître une forte croissance dans les années qui viennent. Toutefois, les investissements nécessaires sont très importants et constituent un obstacle à un développement massif.

I. 3. Stockage

Le stockage de l'hydrogène est un des défis clés dans le développement de l'économie hydrogène. En effet, l'hydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé, de liquide cryogénique ou bien sous forme solide résultant de sa combinaison chimique ou physique avec un matériau tel que les hydrures métalliques, les hydrures complexes et le carbone **[3]**. Chacune de ces options possède des attributs intéressants pour le stockage de l'hydrogène **[4]**. Les deux premiers modes de stockage sont limités d'une part, par les bas points d'ébullition (-252.87°C) et densité (0.08988 g/L, 1 atm) de l'hydrogène. A l'état liquide ce dernier nécessite l'addition d'une unité de réfrigération pour maintenir l'état cryogénique d'où un poids et une consommation d'énergie additionnelle. De plus le stockage d'hydrogène sous forme liquide ou gazeuse pose d'importants problèmes liés à la sécurité lors du transport. Le stockage solide présente de gros avantages en termes de capacité volumique et de sécurité et c'est pour ces raisons que nous nous sommes intéressés au stockage solide sous forme d'hydrures métalliques.

II. Les hydrures métalliques

II. 1. Définition

Plusieurs métaux et alliages sont capables de réagir spontanément avec l'hydrogène. Le produit obtenu, que se soit des composés définis ou des solutions solides, sont désignés comme étant des hydrures **[1]**. Ces derniers peuvent être classés en trois groupes selon la nature de la liaison métal-hydrogène qui peut être ionique, covalente ou métallique. Cette nature dépendra de la position de l'élément hôte métal sur le tableau périodique **[5]**.

Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène s'intègre non pas dans la molécule à formules rigoureusement définies, mais dans les sites interstitiels d'un réseau métallique. En effet, l'hydrogène pénètre le réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'intermétallique. Cette interaction permet la formation de liaison métallique entre le métal et l'hydrogène **[6]**.

II. 2. Réaction d'hydrogénation d'un métal : réaction solide-gaz

Thomas Graham fut le premier à découvrir, en 1866, la réactivité de l'hydrogène avec un métal : le Palladium Pd **[7]**. Sa découverte a été consolidée par les travaux de Troost et al. **[8]**, en 1874, qui ont démontré que l'hydrogène réagit avec le Palladium pour former un composé défini Pd_2H.

Un hydrure métallique se forme par réaction directe du métal avec l'hydrogène gazeux selon l'équation suivante :+

$$M + {}^{x}\!/_{2}\, H_2 \rightarrow MH_x$$

Cette réaction est spontanée, exothermique et réversible **[9]**. Les composés métalliques réagissant avec l'hydrogène en réaction solide-gaz le font selon un mécanisme comprenant les étapes suivantes :

1-adsorption du dihydrogène gazeux à la surface

2-la dissociation de la molécule H_2

3-absorption des atomes d'hydrogène en surface du composé métallique puis leur diffusion au cœur du matériau. Au cours de cette étape l'hydrure métallique se forme.

Toutes ces étapes sont représentées sur la figure I .1.

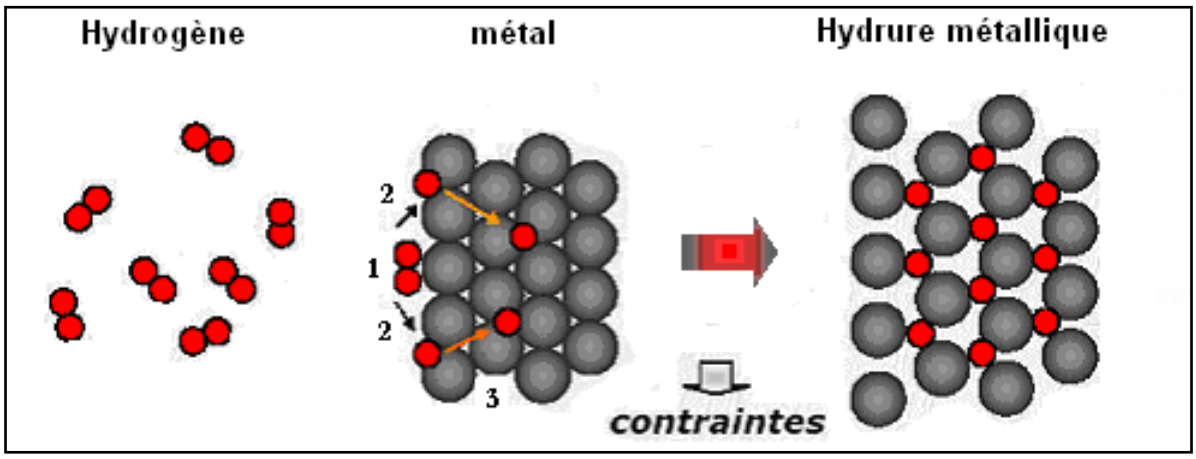


Figure I. 1: Processus de formation des hydrures à l'état solide

II. 2. 1. Propriétés thermodynamiques de la réaction d'absorption de l'hydrogène

Le processus d'hydruration d'un composé intermétallique de type AB_n donne lieu à la formation d'une phase hydrure par combinaison directe du composé intermétallique avec

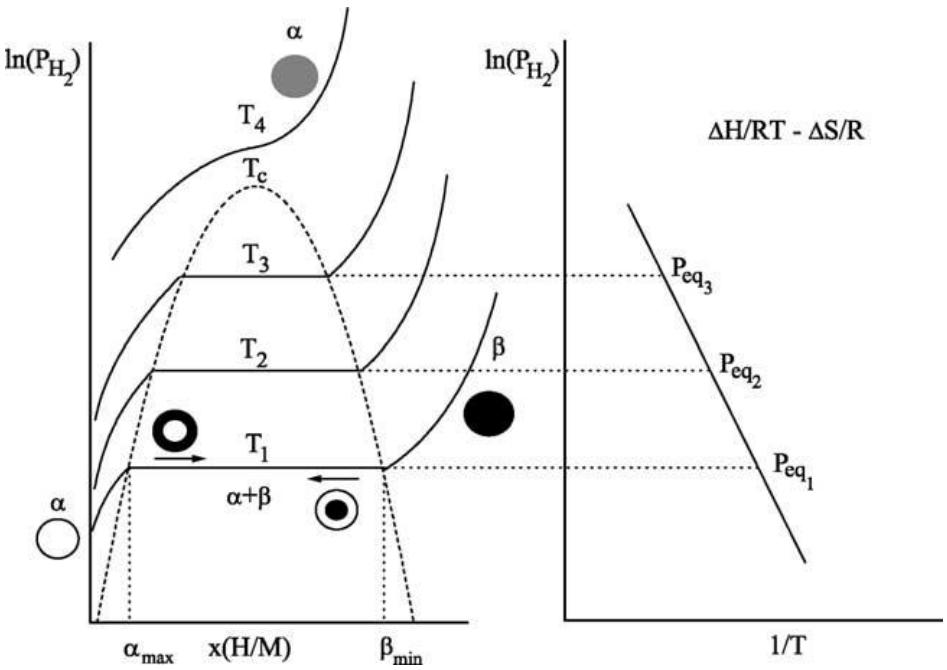
l'hydrogène. La formation de l'hydrure est un processus exothermique dont la réaction globale est la suivante :

$$AB_n + \frac{x}{2} H_2 \rightarrow AB_n H_x + \Delta Q$$

ΔQ représente la chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

Dans la formule AB_nH_y, x est couramment appelée capacité d'absorption en réaction solide-gaz exprimée en atomes d'hydrogène par unité formulaire. Elle est également exprimée en nombre d'atomes d'hydrogène par atome métallique (H/M).

La technique expérimentale la plus utilisée pour étudier les propriétés thermodynamiques d'un hydrure métallique est la mesure de la variation de la pression d'équilibre de l'hydrogène en fonction de la teneur en hydrogène à une température donnée: on parle de courbe Pression-Composition-Température (PCT) ou isotherme représentée dans le cas idéal sur la figure I. 2.a.



(a) **(b)**

Figure I. 2: (a) Courbes P-C-T à différentes températures pour un même matériau dans le cas idéal. (b) variation de ln[P(H_2)] en fonction de 1/T en relation avec la loi de Van't Hoff [1].

Pour des températures $<T_c$, trois domaines sont observés sur la courbe et représentent les 3 étapes principales de la réaction d'hydruration.

-x<α_{max} : Une branche montante où la pression d'hydrogène dépend fortement de la concentration. Dans cette région, l'hydrogène se dissout tout d'abord dans le matériau pour former une solution solide (phase α) selon l'équation suivante :

$$AB_nH_x + \frac{dx}{2}H_2 \Leftrightarrow AB_nH_{x-dx}$$

Ce domaine est monophasé ne comprenant qu'une seule phase solide ayant la même composition que l'alliage de départ.

La variance d'un système s'écrit d'une manière générale, selon la règle des phases de Gibbs, comme suit :

$$v = c - r + p - \varphi$$

c : le nombre d'espèces chimiques en présence,

r : le nombre de relations indépendantes entre les espèces,

p : le nombre de facteurs physiques influençant l'équilibre (la température et la pression),

φ : le nombre de phases.

Au cours de cette étape, le composé métallique absorbe très peu d'hydrogène, il y a deux constituants en présence : le métal et l'hydrogène (c=2), la pression et la température influencent l'équilibre (p=2) et deux phases coexistent : solution solide α et l'hydrogène gazeux (φ=2). La variance est donc égale à : v = 2 – 0 + 2 – 2 = 2 et le système est dans ce cas divariant.

Parmi les paramètres intensifs influençant le système (pression de H_2, température, concentration en hydrogène dans le métal), seuls deux peuvent être choisis librement sans changer la nature du système, le troisième étant alors imposé. A température fixée par exemple, la concentration en hydrogène dans le métal varie en fonction de la variation de la pression.

- α_{max}<x<β_{min} : 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 l' hydrure métallique 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, c=3) ainsi que trois phases (deux solides et un gaz, φ=3) sont présentes et une relation lie les espèces chimiques (α + H_2 ↔ β, r=1). Par conséquent, la variance vaut : v = 3 – 1 + 2 – 3 = 1. Ainsi, la teneur en

hydrogène augmente et la pression reste constante, jusqu'à la disparition totale de la phase α et ce selon la réaction :

$$AB_nH_x(\alpha_{max}) + \frac{x - x'}{2}H_2 \Leftrightarrow MH_{x'}(\beta_{min})$$

- ***x*** **>β_{min} :** 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. Il s'agit donc d'une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure. Dans ce cas la variance est à nouveau égale à 2.

Comme on peut le constater sur la figure I. 2, les limites d'existence du domaine biphasé dépendent de la température : plus la température augmente, plus le plateau est étroit et plus sa pression est élevée. La température critique, notée T_c, marque la limite en température du domaine biphasé. A $T>T_c$, l'absorption se fait en continu sans transition de phase et sans passer par un équilibre (plateau de pression).

II. 2. 2. Exploitation des isothermes Pression-Composition-température (PCT)

L'étude des courbes PCT fait apparaître une corrélation entre la pression d'équilibre (plateau) et la température d'hydruration. Cette relation est régie par la loi de Van't Hoff **[8]**. En effet, la variation d'enthalpie libre de la réaction l'hydruration est donnée par:

$$\Delta G = \Delta G^o + RTLog\left(\frac{1}{P_{H_2}}\right).$$

À l'équilibre, ΔG = 0 d'où: $LogP_{H2} = \Delta G°/RT$.

Si ΔH° et ΔS° sont considérés constantes (indépendantes de la température) dans le domaine de température étudié, cette relation sera donnée par:

$$LogP_{H2} = \frac{\Delta H^o}{RT} - \frac{\Delta S^o}{R}$$

Cette relation montre que la courbe Log (P_{H2}) = f ($\frac{1}{T}$) est une droite de pente $\frac{\Delta H^o}{R}$ et de valeur à l'origine $\frac{\Delta S^o}{R}$.

Le traçage de cette courbe permet ainsi de déterminer ΔH° et ΔS° de formation de l'hydrure (figure I. 2. b) et de choisir un hydrure suivant le domaine de fonctionnement désiré (P et T). L'expérimentation montre qu'en absorption la pression du plateau augmente quand la

température augmente. Ainsi, la pente ΔH° est négative ce qui montre bien que la réaction d'absorption est exothermique.

II. 2. 3. Comportement réel

En pratique, les courbes PCT obtenues expérimentalement diffèrent des courbes théoriques. En effet, le plateau d'équilibre correspondant à la formation et à la décomposition de l'hydrure n'est pas parfaitement horizontal. On observe de même, un phénomène d'hystérésis qui se traduit par la différence de pression d'équilibre des courbes d'absorption et de désorption. Ce comportement réel est représenté sur la figure I. 3.

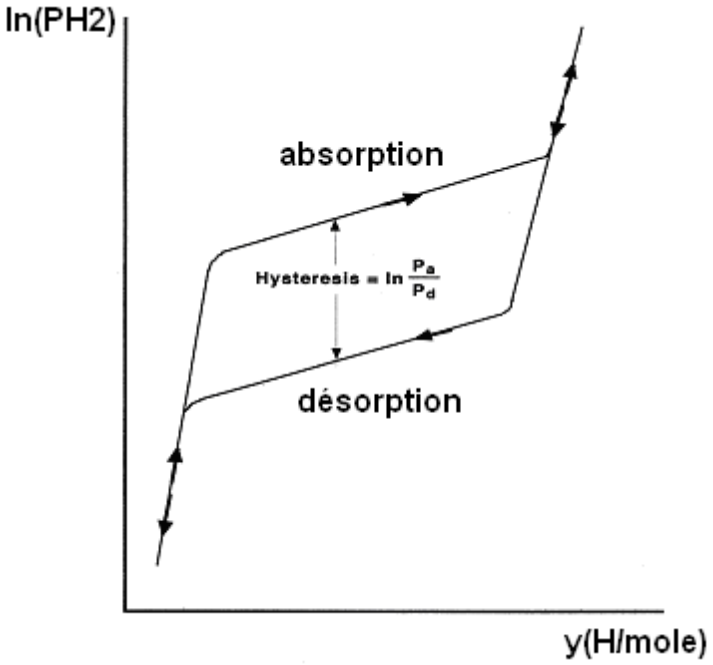


Figure I. 3: Courbe PCT réelle [10].

L'inclinaison du plateau est en général expliquée par un gradient de concentration dans le composé (inhomogénéité de composition du composé intermétallique) **[11-13]**. L'hystérésis est expliquée par les contraintes générées lors de l'insertion et la désinsertion de l'hydrogène. La pression d'équilibre de désorption (P_d) est inférieure à la pression d'équilibre d'absorption (P_a). Cela est généralement attribué à l'excès d'énergie nécessaire pour accommoder les contraintes associées à l'expansion de volume lors de la formation de l'hydrure **[14-15]**. L'hystérésis peut être exprimée par la différence d'énergie libre ΔG :

$$\Delta G^{\circ}_{abs} - \Delta G^{\circ}_{des} = \Delta G_{H_2}(\text{Hyst}) = RTLn(\frac{P_a}{P_d})$$

II. 3. Les propriétés structurales des hydrures métalliques

Dans les hydrures métalliques, les atomes d'hydrogène occupent principalement les sites tétraédriques (T) et octaédriques (O) de la maille du composé métallique. La figure I. 4 représente les sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans des empilements compact (hexagonal et cubique centré) et des composés de structure cubique à face centrée.

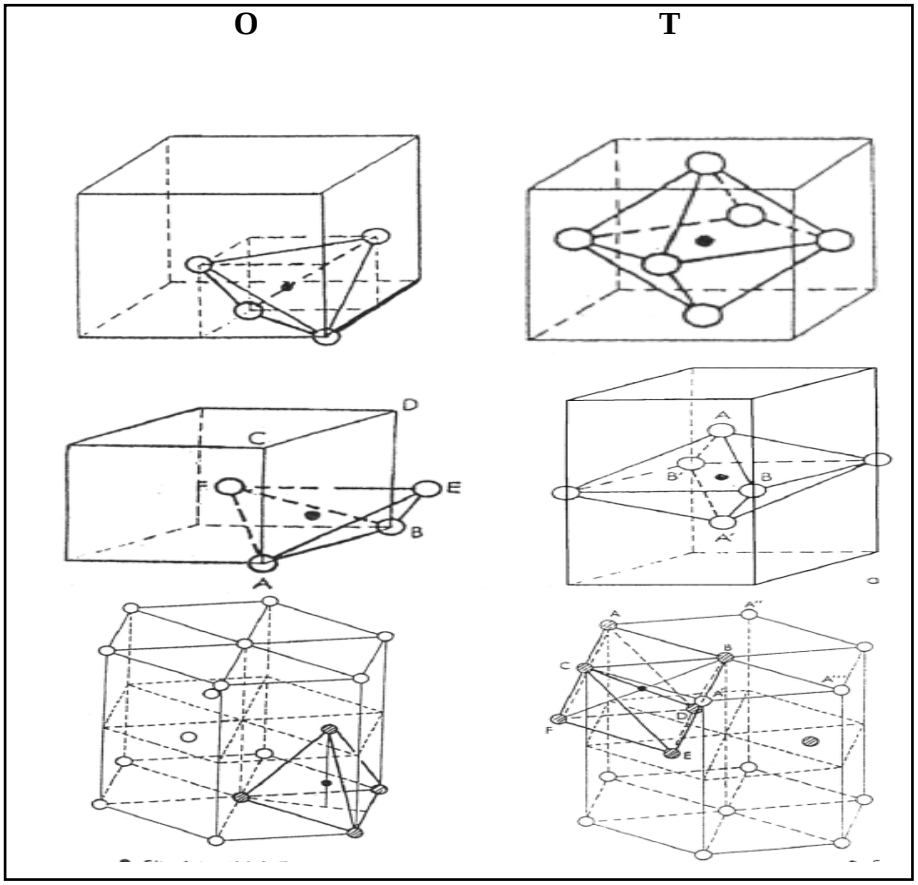


Figure I. 4 : Sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans les mailles cubique à faces centrées (CFC)et hexagonale Compact (HC) [22].

La capacité d'absorption maximale d'un matériau est liée au nombre, à la répartition et la taille des sites interstitiels dans la maille. Ces derniers doivent être suffisamment larges et posséder une bonne affinité électronique avec les atomes d'hydrogène **[16]**. En fait, le remplissage de tous les sites disponibles n'est jamais observé. Deux paramètres limitent la capacité maximale d'hydrogène. Le premier est d'ordre électronique proposé par Swidentick ; le transfert de charge entre l'atome d'hydrogène et le métal de transition crée des charges électriques sur les atomes d'hydrogène provoquant ainsi des interactions répulsives **[17]**. Ceci impose une distance inter-atomique minimale d'environ 2.1 Å entre atomes d'hydrogène

voisins. Le second paramètre est basé sur des considérations géométriques proposées par Westlake **[18, 19]**. En effet, dans les métaux, l'hydrogène occupe les sites interstitiels dont le rayon est compris entre 0,33 et 0,43 Å. Tenant compte de ces deux critères, seulement 20% des sites disponibles sont occupés par l'hydrogène.

L'absorption de l'hydrogène induit généralement une augmentation du volume de la maille du composé métallique. Cette augmentation est étroitement liée à la capacité et s'étend entre 2 et 3 $Å^3$ par atome d'hydrogène **[18]**. L'expansion de volume $\frac{\Delta V}{V}$ observée entre les deux phases α et β peut varier entre 8 et 30 %.

Dans ces composés, l'hydrogène se dissout dans la structure métallique sous forme atomique et non pas sous forme ionique ou moléculaire. Dans la plupart des cas, la structure cristalline du métal hôte est préservée et l'absorption de l'hydrogène induit une expansion isotrope du volume. Cependant, certains composés (par exemple $CeNi_3$) montrent un comportement hautement anisotrope. Dans d'autres cas, un changement structural a lieu comme par exemple pour les composés de structure b.c.c qui se transforme en hydrures de structure f.c.c **[20-21]**.

II. 3. 1. Phénomène de décrépitation du matériau d'électrode en réaction solide-gaz ou électrochimique

L'expansion-contraction de la maille de l'hydrure métallique durant les cycles de charge-décharge induit sa fracturation en de petites particules ; ce phénomène est appelé "décrépitation" **[23]**.

En effet, l'insertion de l'hydrogène dans le réseau cristallin entraîne une augmentation du volume de la maille (ΔV/V) de 15 à 30 % selon l'hydrure. Cette dilatation accommodée de manière élastique par le matériau, et dans la majorité des cas, cette forte expansion provoque la pulvérisation du composé massif jusqu'à une granulométrie de l'ordre du micromètre après quelques cycles d'absorption/désorption **[24,25]**. Dans le cas du $LaNi_5$, la décrépitation mène à l'activation de l'alliage en brisant la couche d'oxyde à la surface et l'augmentation de la surface active de l'électrode mais elle entraine aussi la diminution progressive de la capacité maximale de stockage en augmentant le taux de corrosion.

La décrépitation peut être étudiée par microscopie électronique, grâce à une analyse de la taille des particules.

II. 3. 2. Activation et cinétique

Tous les composés intermétalliques formant des hydrures métalliques nécessitent une étape d'activation pour que l'alliage puisse absorber-désorber aisément l'hydrogène. Durant ce

processus l'alliage est pulvérisé en de petites particules ce qui améliore considérablement la cinétique de la réaction d'absorption de l'hydrogène **[26]**. En effet, la formation d'un hydrure métallique se fait en 3 étapes. La première est appelée période d'incubation durant laquelle la pression reste constante sans que l'on note une absorption d'hydrogène. Ce phénomène est généralement attribué à l'effet de passivation relié à l'existence d'une couche d'oxyde à la surface des grains. Ensuite, l'absorption se produit et la vitesse de la réaction peut être suivie par la mesure de la variation de la pression en fonction du temps. Finalement, un équilibre est atteint et la pression reste constante pour une température donnée **[1]**.

Un des avantages du processus d'activation est l'amélioration de la vitesse de la réaction avec le cyclage due à l'augmentation de la surface active mais, ce phénomène génère également de nouvelles surfaces qui seront exposées à la potasse. Par conséquent, le taux d'alliage corrodé augmente et la durée de vie des accumulateurs diminue **[25].**

III. Les accumulateurs Ni-MH

Comme il a été mentionné, les hydrures métalliques sont utilisés comme électrodes négatives dans les batteries Ni-MH. Ces batteries, disponibles dans le commerce, sont en concurrence avec les batteries Li-ion. Moins puissantes que les batteries Li-ion, elles jouissent d'une longue durée de vie et d'un plus faible impact environnemental. Les accumulateurs nickel métal hydrure ou Ni-MH ont **é**té commercialisés vers 1990 et présentent une énergie volumique supérieure d'au moins 30% par rapport aux accumulateurs Ni/Cd (Cadmium-Nickel). Ils sont aujourd'hui eux-mêmes dépassés en termes d'énergie massique par les accumulateurs Li-ion (Lithium-ion) et Lithium-Polymère **[27]**.

III. 1. Principe de fonctionnement

L'accumulateur nickel-hydrure métallique utilise une électrode positive à oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel plus simplement appelée électrode de nickel. On peut écrire la réaction redox liée à ce couple de la façon suivante (figure I. 5).

Cette figure résume les réactions qui ont lieu lors de la charge et de la décharge. En effet, durant la charge, les espèces divalentes Ni^{II} sont oxydées en espèces trivalentes Ni^{III}, l'eau est décomposée en ions hydrogène et en ions hydroxyde. L'hydrogène est par la suite réduit puis absorbé par le composé intermétallique. Les réactions inverses se produisent lors de la décharge.

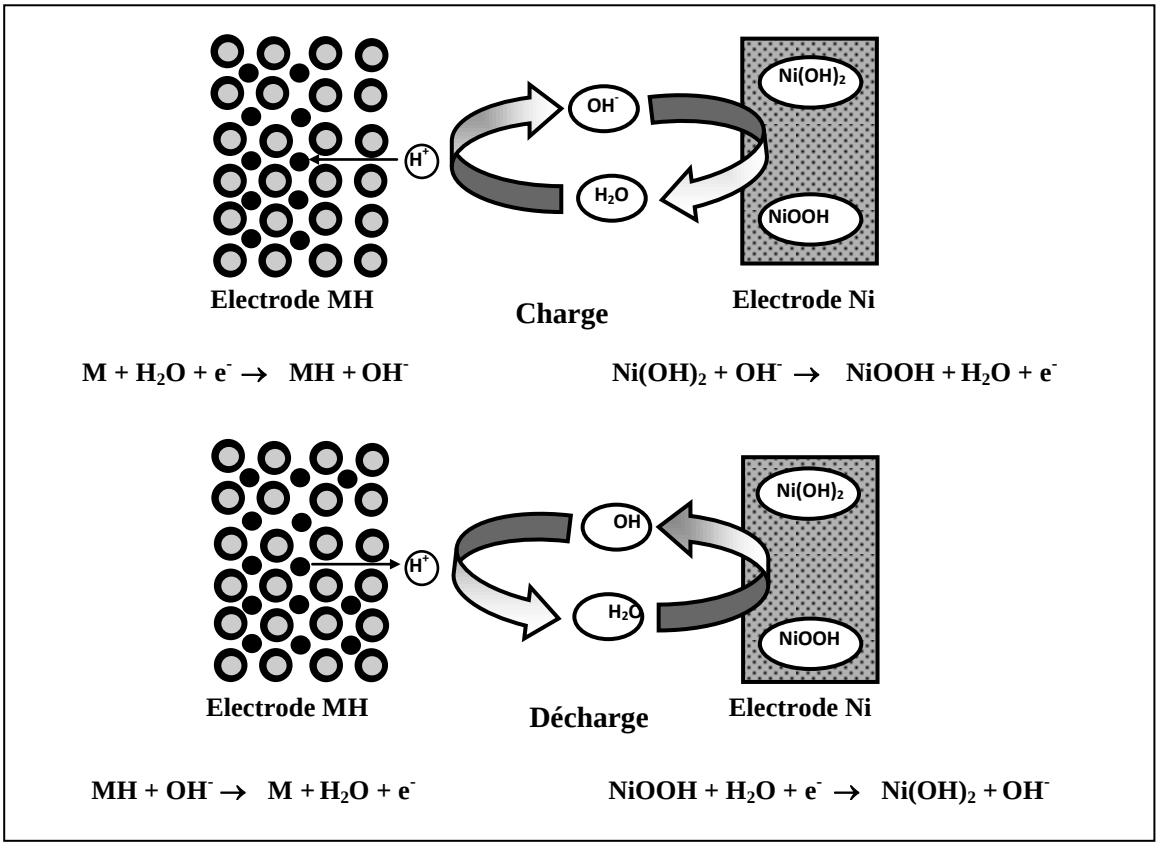


Figure I. 5 : Schéma de fonctionnement de l'accumulateur Ni-MH avec les réactions se produisant à chaque électrode lors de la charge et de la décharge [28].

III. 1. 1. L'électrode positive : Electrode de nickel

Cette électrode est constituée par le couple oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel ($NiOOH/Ni(OH)_2$) dont le potentiel standard vaut $E^{\circ} = 0.49$ V.

La réaction redox liée à ce couple est décrite par l'équation :

$$NiOOH + H_2O + e^- \Leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

En fait, cette écriture simplifie énormément la réalité qui fait intervenir de nombreux oxydes de nickel.

L'électrode positive ($Ni(OH)_2$) fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, comme pour toute électrode utilisée dans un accumulateur, il est toujours possible d'améliorer les performances en jouant sur deux niveaux : le matériau et sa mise en œuvre dans l'électrode **[29]**.

III. 1. 2. L'électrode négative

Cette électrode est formée d'un composé intermétallique hydrurable 'M'. La charge et la décharge de l'électrode se font par insertion et désinsertion de l'hydrogène. L'électrode

négative est donc constituée par le couple redox M/MH_x, dont le potentiel est directement relié à la pression à laquelle s'effectue la réaction dans un processus solide-gaz. Par exemple, si la pression d'équilibre est de 1 bar, le potentiel d'équilibre est le même que celui de l'électrode à hydrogène en milieu basique soit E° = -0.828 V **[30]**.

La réaction qui se produit, à cette électrode, est la suivante :

$$M + x\,H_2O + xe^- \Leftrightarrow MH_x + x\,OH^-$$

Ainsi, pour résumer, les réactions de charge et de décharge correspondant à la mise en jeu de x atomes d'hydrogène dans une solution solide ou dans la formation d'une phase hydrure de composition MH_x sont **[29]** :

- <u>Pendant la charge</u> :

À l'électrode positive : $x\,Ni(OH)_2 + x\,OH^- \rightarrow x\,NiOOH + x\,H_2O + x\,e^-$

À l'électrode négative : $M + x\,H_2O + x\,e^- \rightarrow MH_x + x\,OH^-$

⇒ Soit un bilan : $M + x\,Ni(OH)_2 \rightarrow MH_x + x\,NiOOH$

- <u>Pendant la décharge</u> :

À l'électrode positive : $x\,NiOOH + x\,H_2O + x\,e^- \rightarrow x\,Ni(OH)_2 + x\,OH^-$

À l'électrode négative : $MH_x + x\,OH^- \rightarrow M + x\,H_2O + x\,e^-$

⇒ Soit un bilan : $MH_x + x\,NiOOH \rightarrow M + x\,Ni(OH)_2$

Globalement, on a pour les technologies Ni/MH la réaction qui se produit est la suivante :

$$NiOOH + MH \Leftrightarrow Ni(OH)_2 + M$$

Pour cette réaction, la différence de potentiel entre les deux électrodes est la suivante :

$$E = E^\circ\,(NiOOH/Ni(OH)_2) - E^\circ\,(M/MH_x) = 0.49 - (-0.828) = 1.318V>0$$

Donc, on a une oxydation au niveau de l'électrode négative et une réduction au niveau de l'électrode positive. En effet, la charge se fait en imposant un courant négatif alors que la décharge se fait spontanément avec un courant positif.

III. 2. Détermination de la capacité d'absorption de l'hydrogène

La capacité d'absorption de l'hydrogène d'un intermétallique peut être déterminée par voie solide-gaz ou par voie électrochimique. La première caractéristique d'un accumulateur est sa capacité énergétique indiquée par le constructeur en mAh, bien que cette grandeur s'exprime dans le S.I (Système International) en coulombs qui sont des ampères secondes.

La capacité électrochimique C est liée à la capacité mesurée en réaction solide-gaz par :

$$C\,(mAh/g) = \frac{x\,F}{3{,}6M}$$

Avec :

- **F** : la constante de Faraday = 96500 Coulombs,
- **M** : la masse molaire du composé intermétallique en g/mol,
- **x** : le nombre de moles d'hydrogène absorbé par mole de matériau.

En effet, la capacité théorique d'absorption d'hydrogène, exprimée en H/mol, et déterminée par voie solide-gaz est donnée par :

$$x(H/mol) = \frac{\text{nombre de mole d'atome d'H}}{\text{nombre de mole de matériau}} = \frac{\text{nombre de moles d'é échangés}}{\frac{m}{M}}$$

- **m** : la masse du matériau en g

Or, le $\text{nombre de mole d'e}^{-}\text{ reçus par l'électrode négative} = \frac{q(t)}{F} = \frac{i.t}{F}$.

Pour un régime intensio-statique, le courant i est constant, donc : $x(H/mol) = \frac{i.t.M}{F.m}$.

Ainsi, q (exprimée en Coulombs = A.s) = $i.t = \frac{x.F.m}{M}$.

Pour exprimer la valeur de q (ou C) en milliampère heure, il faut multiplier par 1000 et diviser par 3600, soit : $C[mAh] = i\,.\,t = \frac{xFm}{M} \times \frac{1000}{3600}$.

Et pour avoir l'expression de C en [mAh/g], il faut diviser par la masse (m) de l'alliage. Ainsi, la capacité de décharge électrochimique, exprimée en mAh/g, sera donnée par :

$$C\,(mAh/g) = \frac{x\,F}{3{,}6M}$$

En réalité, la capacité d'absorption de l'hydrogène est l'un des critères primordiaux pour la sélection des alliages pouvant être des candidats prometteurs pour le stockage électrochimique de l'hydrogène en plus d'autres critères qui seront détaillés plus loin (paragraphe IV.4). En se basant sur ces critères, différentes classes de matériaux ont été envisagées pour servir de matériau d'électrode négative pour les batteries Ni-MH. En effet, depuis 1972, des recherches ont été réalisées sur différents types d'alliages hydrurables pour l'application dans le domaine des accumulateurs. Plusieurs axes de recherches prometteurs sont actuellement développés sur cette thématique pour améliorer davantage les performances de ces électrodes.

III. 3. Avantages des accumulateurs Ni-MH

Pour répondre à la demande croissante en terme d'autonomie, de réduction de volume et d'allègement, les accumulateurs au plomb et les accumulateurs nickel/cadmium n'étaient plus adaptés. Les accumulateurs nickel/hydrure métallique (Ni-MH) et les accumulateurs au lithium ont donc été développés afin de répondre aux besoins du marché. Grâce à leurs bonnes performances énergétiques et leur coût inférieur à celui des accumulateurs au lithium, les accumulateurs Ni-MH occupent d'ores et déjà une position importante dans les nouvelles applications portables.

D'un point de vue industriel, le remplacement de l'accumulateur Ni-Cd par le Ni-hydrure est aisément réalisable puisque la technologie de l'électrode négative à hydrure est proche de celle du cadmium ; l'accumulateur utilise le même électrolyte, la même électrode positive et les tensions de charge et de décharge sont très proches de celles du Ni-Cd (1.2 à 1.3 volts).

L'accumulateur Ni-MH offre plusieurs avantages :

- Les métaux utilisés sont des métaux de transition ou des terres rares, leur toxicité n'est pas nulle mais n'a cependant aucune mesure commune avec celle du cadmium,
- Même si les coûts d'approvisionnement restent importants, il ne semble pas y avoir crainte de pénurie,
- Une capacité volumique plus importante (175-330 Wh/L contre 90-150Wh/L pour le cadmium),
- Le plateau de décharge est en général beaucoup moins plat que celui de l'accumulateur au cadmium et permet un meilleur contrôle de l'état de charge,
- Une aptitude à la charge plus rapide,
- Une durée de vie démontrée **[30]**.

IV. Les composés intermétalliques formant des hydrures métalliques réversibles

Dans cette partie, les grandes classes de composés formant des hydrures métalliques sont présentes. Les composés intermétalliques binaires de formule AB_n sont des phases qui cristallisent dans des structures définies et dont l'existence est limitée par la thermodynamique des diagrammes de phase **[1]**. En fonction de la stœchiométrie relative de A par rapport à B et de la nature des éléments A et B, différentes classes de composés intermétalliques absorbant réversiblement et sécuritairement l'hydrogène peuvent être distinguées: les composés de type AB_5, AB_2, AB, AB_3,etc...

Notons que les éléments de type A sont majoritairement des terres rares et des métaux de transitions dits de début de période (figure I. 5) possédant une forte affinité avec l'hydrogène. Ceux-ci forment alors un hydrure thermodynamiquement stable à pression atmosphérique et température ambiante, leur décomposition n'est possible qu'à haute température. Les éléments de type B sont des métaux de transition de fin de période, ils possèdent une faible affinité avec l'hydrogène, l'hydrure formé dans ce cas-là est thermodynamiquement instable et ne peut se former qu'à haute pression **[31]**.

En effet, le classement de ces éléments est fait à partir des enthalpies de formation de l'hydrure (ΔH_f) à partir de l'élément : si $\Delta H_f<0$, l'hydrure est stable (éléments de type A) et si $\Delta H_f> 0$, l'hydrure est instable (éléments de type B).

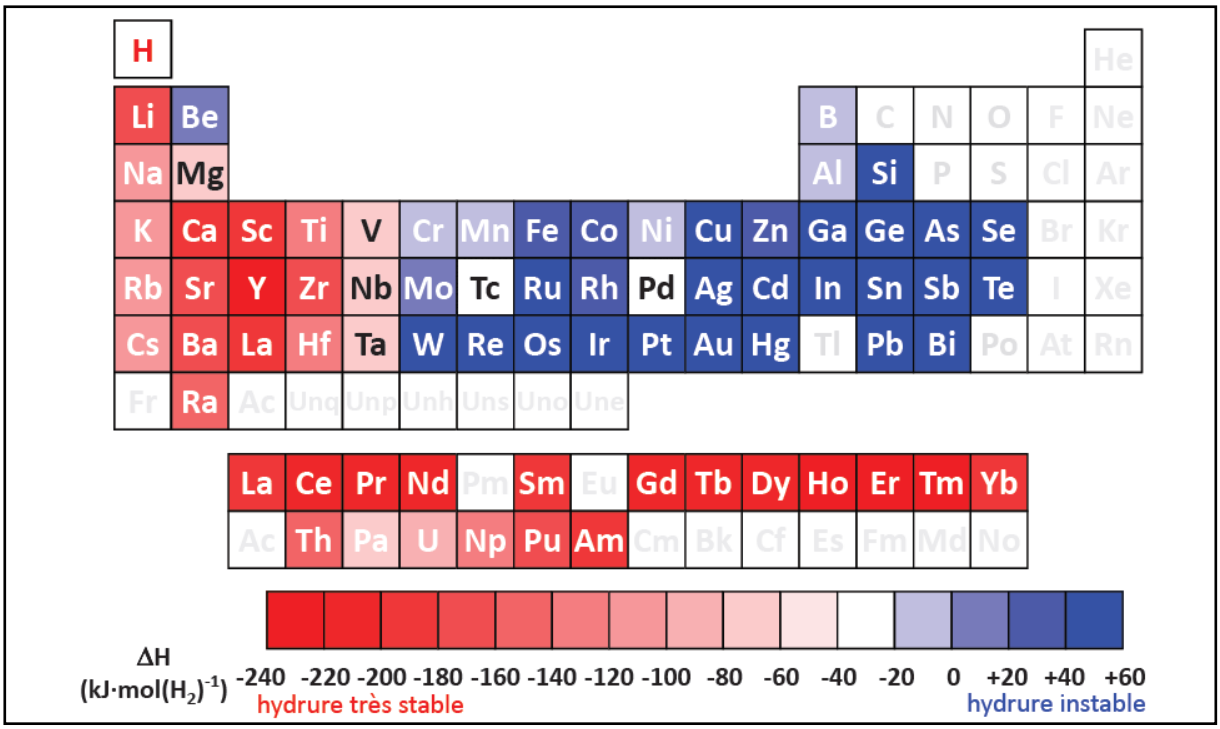


Figure I. 6: Classification des éléments chimiques du tableau périodique selon leur affinité avec l'hydrogène : les éléments formant des hydrures métalliques stables sont représentés dans les carreaux en rouge et les éléments formant des hydrures métalliques instables sont représentés dans les carreaux en bleu [32].

Ainsi, la combinaison des deux types d'éléments A et B permet la formation d'hydrures de stabilité intermédiaire qui peuvent dans le cas de compositions bien choisies, absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions proches de la température ambiante et la pression atmosphérique **[3]**. Seuls trois types de composés intermétalliques seront décrits dans

ce travail : les composés type AB_2 ou phases de Laves, les composés type AB_5 et les composés type AB_3.

Nous proposons dans cette section de passer en revue les propriétés cristallographiques, thermodynamiques, et d'hydrogénation de ces principaux types de composés métalliques absorbant l'hydrogène.

IV. 1. Les composés type AB_5

L'utilisation des composés de type AB_5 comme matériaux d'électrode a été très tôt envisagée **[32]**. Ces composés présentent un excellent comportement en milieu électrochimiques et des capacités très proche de ce que laissent prévoir les caractéristiques solide-gaz. Les propriétés remarquables d'absorption d'hydrogène ont été observées dans les laboratoires Philips Eindhoven vers 1969 **[9]** et puis étudiées en détail dans les années suivantes **[33-36]**. Les premiers brevets sur l'utilisation des composés substitués $LaNi_{5-x}M_x$ pour des applications électrochimiques (comme matériau d'électrode) datent des années 70 **[37]**. L'une des particularités de cette famille est qu'il est facilement possible de substituer différents éléments sur les sites A et B **[31]**.

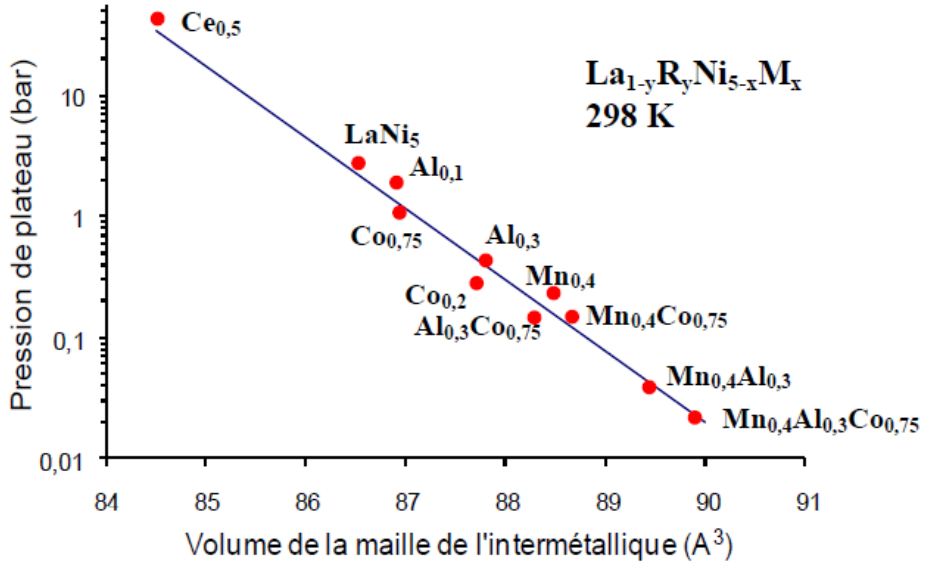


Figure I. 7: Dépendance linéaire de la pression d'équilibre en fonction du volume de maille d'intermétallique AB_5[38]. Le Lanthane est substitué avec le Cérium et le Nickel avec les autres éléments (Al, Mn, Co).

En effet, A peu être un élément de famille des lanthanides; de l'Yttrium, du Calcium ou plus classiquement du mishmétal (Mm = Mishmetal = mélange bon marché de terres rares obtenues à partir d'un minerai et contenant généralement La, Ce, Nd et Pr). B est souvent du

nickel. Il peut être remplacé par d'autres éléments de transition, de l'Aluminium ou du Silicium. Comme le montre la figure I. 7, cette particularité permet de moduler la pression d'équilibre de l'hydrure en jouant sur la composition et donc sur les paramètres de maille.
Les électrodes AB_5 commercialisées utilisent le mishmétal comme substituant au lanthane et des éléments tels que Co, Mn, Al comme substituant au nickel. La composition utilisée industriellement $MmNi_{5-x}(Al, Co, Mn)_x$ conduit à des performances intéressantes tant du point de vue de la capacité (320 mAh/g) que de la tenue au cyclage (400 cycles sans diminution de la capacité).

IV. 1. 1. Structure cristallographique du composé $LaNi_5$

Le composé $LaNi_5$ est un composé typique de la famille des AB_5. Sa structure cristallographique fut déterminée par Nowotny. En 1959, Wernick et Geller ont confirmé cette structure avec toutefois des paramètres de maille assez différents. $LaNi_5$ cristallise dans une structure hexagonale type $CaCu_5$ avec un groupe d'espace P6/mmm **[39]**. Comme le montre la figure I.8, la structure cristalline des composés AB_5 est formée d'un empilement alterné de deux types de plan A-B-A-B....: Le plan de type « A » (z = 0) est formé d'hexagones d'atomes de nickel (notés Ni_1) entourant le lanthane, l'autre plan B (z = ½) ne contient que des hexagones de nickel (notés Ni_2). Il existe deux types de site cristallographique pour le nickel : les Ni_1 qui occupent les sites 2c du plan z =0 et les Ni_2 qui occupent les sites 3g du plan z=1/2 (figure I. 8). Ainsi, chaque maille contient deux atomes de lanthane partagés entre deux mailles soit donc 2 * 1/2 = 1 atome de lanthane par maille; 12 atomes de nickel contribuant à 6 mailles et 3 atomes de nickel dans le plan z = 1/2, soit donc 5 atomes par maille. Les positions des atomes sont données dans le tableau I. 1.

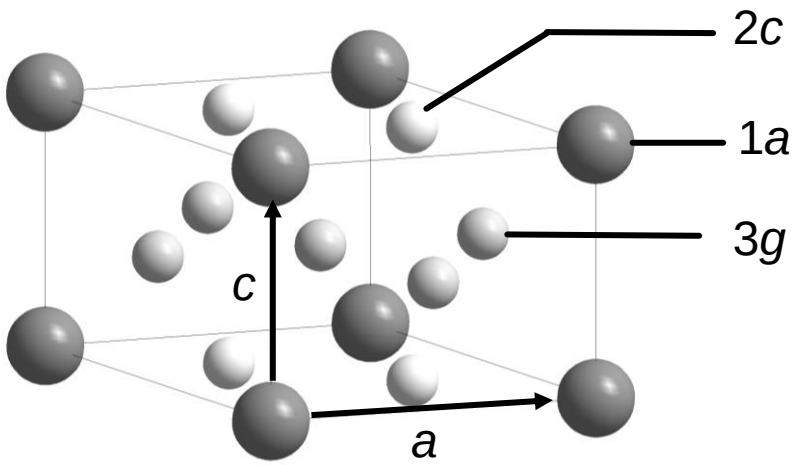


Figure I. 8: Structure cristallographique du composé $LaNi_5$.

Tableau I. 1: Données cristallographiques de la structure du composé $LaNi_5$.

Structure du $LaNi_5$					
- Système cristallin : hexagonal **- Groupe d'espace :** *P6/mmm* **- Paramètres de maille :** a = 5.023 Å, c =3.983 Å					
Atome	**Site ou position de Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**Taux d'occupation du site**
La	1a	0	0	0	1
Ni (1)	2c	1/3 2/3	2/3 1/3	0 0	1
Ni (2)	3g	½ 0 ½	0 ½ ½	½ ½ ½	1

IV. 1. 2. Propriétés d'hydrogénation du composé $LaNi_5$

Les composés de types AB_5 sont des meilleurs candidats pour les applications liées à l'absorption d'hydrogène puisqu'ils ont une très bonne réactivité envers l'hydrogène, ils absorbent plus d'un atome d'hydrogène par atome métallique (entre 1 et 1.5% massique d'hydrogène) dans des conditions proches de l'ambiante **[40]**. Cependant la capacité de décharge de l'électrode de $LaNi_5$ baisse considérablement durant les cycles de charge-décharge (50% de perte de capacité à partir de 100 cycles). Cette perte est attribuée à une pulvérisation rapide durant le cyclage due à l'énorme tension à l'intérieur du matériau. Les substitutions soit sur le site du nickel ou le site du lanthane impliquent à la fois une réduction de la capacité de stockage de l'hydrogène et un changement de la pression d'équilibre.

IV. 1. 3. Structure de l'hydrure du composé $LaNi_5$ (composé de type AB_5)

L'étude de la structure de l'hydrure du composé $LaNi_5$ par diffraction des neutrons a montré que ce dernier conserve la symétrie hexagonale du $LaNi_5$ avec un groupe d'espace P6/mmm Cette structure est vérifiée aussi bien pour les hydrures du $LaNi_5$ que pour celles des composés substitués $LaNi_{5-x}M_x$(M=Fe, Co, Al…) **[9]**. Toutefois, la formation de l'hydrure induit une augmentation du volume de la maille pouvant atteindre les 25% **[41]**. En effet, l'hydruration induit une augmentation d'environ 8% des paramètres a et c d'où l'accroissement du volume de la maille **[42]**. Le nombre de sites disponibles dépasse le nombre d'atome d'hydrogène absorbé. En effet, l'hydrogène s'insère dans le réseau métallique et occupe les sites tétraédriques et octaédriques qui ont une bonne affinité électronique et où certaines conditions géométriques sont respectées.

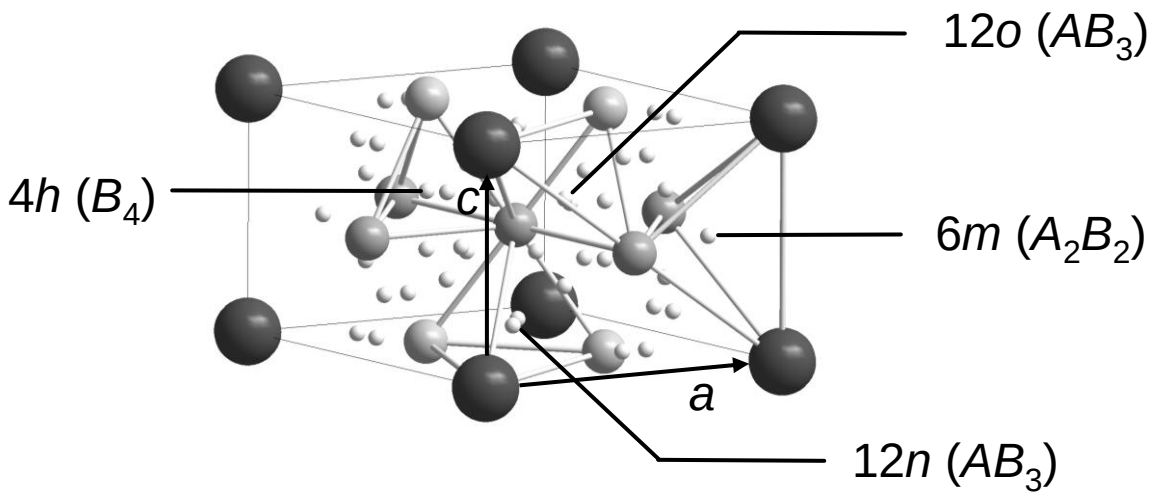


Figure I. 9: Représentation schématique du site octaédrique A_2B_4 et de trois sites tétraédriques AB_3, A_2B_2 et B_4 pouvant accueillir l'hydrogène dans le composé $LaNi_5$ [43].

Dans le modèle proposé par Lartigue et al. **[44]** et comme l'indique la figure I. 9, cinq types de sites interstitiels ont été définis pour l'hydrogène : 4 sites tétraédriques de coordination : A_2B_2 (6m), 2 AB_3 (12n et 12o) et B_4 (4h) et un site octaédrique A_2B_4 (3f) **[1, 41, 45]** dont les positions sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Les différentes positions possibles pour l'atome d'hydrogène dans la structure du composé $LaNi_5$ [44].

Sites (ou notation de Wyckoff)	Positions
3f	(1/2,0,0) (0,1/2,0) (1/2,1/2,0)
4h	± (1/3,1/3,z) ± (2/3,1/3,z)
6m	± (x,2x,1/2) ± (2x,x,1/2) ± (x,x,1/2)
12o	± (x,2x,z) ± (-2x,x,z) ± (x,x,z) ± (x,2x,z) ± (-2x,x,z) ± (x,x,z)
12n	± (x,0,z) ± (0,x,z) ± (x,x,z) ± (x,0,z) ± (0,x,z) ± (x,x,z)

IV. 1. 4. Effets de la substitution du nickel dans le composé $LaNi_5$

Le composé $LaNi_5$ offre la possibilité de faire une substitution totale ou partielle du La et du Ni par d'autres métaux. Le nickel peut être substitué par des éléments de transition tels que Co **[41]**, Al **[42]**, Mn **[45]** et le Fe **[43]**. Le La est substitué par le mishmétal **[47]**. La distribution des substituants dépend de leurs tailles ; les atomes les plus volumineux occupent

les sites 3g où il y a plus d'espace pour les accueillir. De même, le taux de substitution dépend de la nature de l'élément **[46]**.

Les alliages $LaNi_{5-x}M_x$ résultant de la substitution partielle du nickel possèdent la même structure hexagonale type $CaCu_5$ que le composé $LaNi_5$ et appartiennent au même groupe d'espace avec des pressions d'équilibre comprise entre 0.1 et 1 atm **[48]**. Le composé poly-substitué $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ conserve la structure hexagonale du $LaNi_5$ et possède une pression d'équilibre égale à 0.01 bar.

La substitution partielle du nickel modifie de façon remarquable les propriétés d'absorption du composé $LaNi_5$, en particulier les pressions d'équilibre, la largeur de l'hystérésis et la capacité maximale d'absorption.

La substitution du Ni par les métaux de transition comme Co et Cu est possible jusqu'à la substitution totale. Les atomes de Cobalt préfèrent les sites 3g. Pour d'autres éléments tels que Si et Al, la substitution est partielle. La substitution génère une variation considérable du volume de la maille variant selon la nature et le taux de substitution **[47]**.
Ratnakumar et al. **[49]** ont étudié les effets de différentes substitutions du nickel dans le composé $LaNi_5$. Les résultats montrent que la durée de vie est améliorée par la substitution du Ni de l'alliage dans l'ordre Mn<Ni<Cu<Cr<Al<Co. La substitution du Ni par le Co améliore considérablement la durée de vie de l'électrode du composé intermétallique. La décrépitation de l'alliage suite à l'expansion du volume de maille au cours des cycles d'absorption-désorption disparait grâce à la substitution du Ni par le Co **[50]**. On signale de même le rôle inhibiteur de corrosion du cobalt.

L'aluminium s'avère présent dans toutes les électrodes de type AB_5. Sakai et al. **[51]** ont montré que l'incorporation de l'aluminium dans l'alliage $La(Ni, Co, Al)_5$ réduit le taux de corrosion de l'électrode. Ceci est attribué à la formation d'une couche protectrice d'oxyde à la surface de l'électrode.

IV. 2. Les composés intermétalliques de type AB_2: phases de Laves

Mis en évidence par Laves et ses collaborateurs **[52, 53]** certains composés intermétalliques de stœchiométrie n=2 cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques. Trois structures sont possibles; structure cubique de type $MgCu_2$ de groupe d'espace *Fd-3m* (notée C15), structure hexagonale de type $MgNi_2$ (C36) et structure hexagonale de type $MgZn_2$ (C14). Ces deux dernières structures appartiennent au groupe d'espace $P6_3/mmc$ **[54, 55].**

Les critères régissant leur formation sont plus basés sur des considérations géométriques qu'électroniques. Elles correspondent en effet à des empilements compacts pour un rapport des rayons atomiques R_A/R_B=1.225 **[56]**.

IV. 2. 1. Propriétés structurales

a. La structure type $MgZn_2$ ou structure C14

La structure cristalline type $MgZn_2$ est hexagonale avec 4 motifs AB_2 par maille. Elle est représentée sur la figure I. 10 et ses caractéristiques cristallographiques sont données dans le tableau I. 3. Les atomes de Zn constituent les sommets de tétraèdres joints alternativement par la base et par un sommet. Cet arrangement compact d'atomes de zinc comporte des interstices et c'est dans ces interstices que se localisent les atomes de magnésium dans la structure $MgZn_2$.

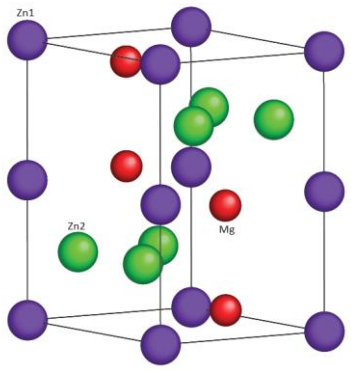


Figure I. 10: La structure de $MgZn_2$.

Tableau I. 3 : Données cristallographiques pour la structure de type $MgZn_2$

Structure type $MgZn_2$ ou C14					
- Système cristallin : Hexagonal **- Groupe d'espace :** *$P6_3/mmc$*					
Atome	**Site ou position de Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**Taux d'occupation du site**
Mg	4f	1/3	2/3	z = 1/6	1
Zn (1)	2a	0	0	0	1
Zn (2)	6h	x = -1/6	2x	1/4	1

b. La structure type $MgCu_2$ ou structure C15

La structure cristalline type $MgCu_2$ est cubique à faces centrées avec 8 motifs AB_2 par maille et sa représentation est illustrée dans la figure I. 11. Les atomes de Cu forment des

tétraèdres liés par les sommets et disposés sous formes de chaines fermées dont l'intérieur est occupé par les atomes de Mg (de rayon plus important). Les positions atomiques dans la maille sont données dans le tableau I. 4.

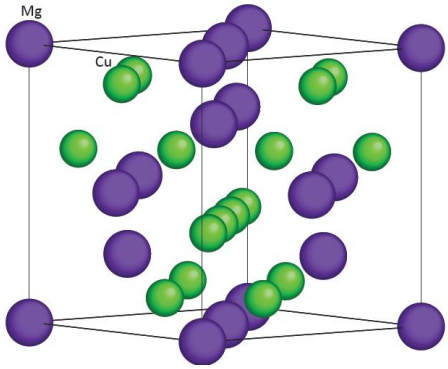


Figure I. 11: La structure de $MgCu_2$.

Tableau I. 4 : Données cristallographiques pour la structure de type $MgCu_2$.

Structure type $MgCu_2$ ou C15					
- Système cristallin : cubique **- Groupe d'espace :** *Fd-3m*					
Atome	**Site ou position de Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**Taux d'occupation du site**
Mg	8a	1/8	1/8	1/8	1
Cu	16d	1/2	1/2	1/2	1

c. La structure type $MgNi_2$ ou structure C36

La structure cristalline type $MgNi_2$ notée aussi C36 est hexagonale avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$. Cette structure est une combinaison de deux structures hexagonales représentées sur la figure I. 12. Dans le réseau, la maille est doublée selon c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaines des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaines ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres. Le tableau I. 5 donne les coordonnées atomiques et leur taux d'occupation pour les composés de structure C36.

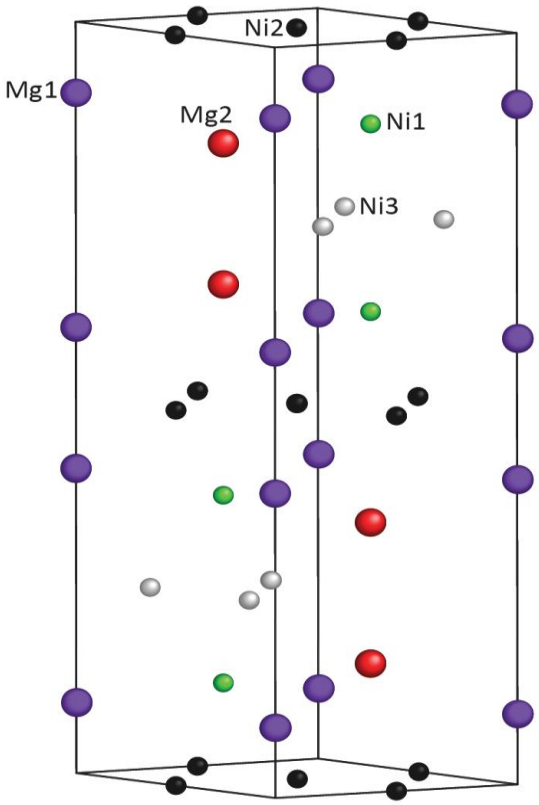


Figure I. 12: La structure de $MgNi_2$.

Tableau I. 5 : Données cristallographiques pour la structure de type $MgNi_2$.

Structure type $MgNi_2$ ou C36					
- Système cristallin : hexagonal **- Groupe d'espace :** *$P6_3/mmc$*					
Atome	**Site ou position de Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**Taux d'occupation du site**
Mg_I	4e	0	0	0.094	1
Mg_{II}	4f	1/3	2/3	0.844	1
Ni_I	4f	1/3	2/3	0.125	1
Ni_{II}	6g	1/2	0	0	1
Ni_{III}	6h	0.164	0.329	1/4	1

IV. 2. 2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB_2

La recherche des performances accrues en termes de capacité de stockage a naturellement conduit à l'étude de matériaux mettant en jeu des éléments plus légers que le lanthane ou les terres rares. La famille de matériaux de type AB_2, principalement basée sur les composés de type phases de Laves à base de zirconium (ZrV_2, $ZrMn_2$, $ZrCr_2$), répond à ces objectifs puisqu'ils présentent en réaction solide-gaz des capacités de 25 % plus élevées que

celles des composés dérivés de $LaNi_5$ (> 400 mAh/g). Cependant, leur stabilité ne permet pas d'envisager leur charge et décharge par voie électrochimique. A partir des modèles prédictifs établis sur des considérations thermodynamiques et géométriques pour les composés de type AB_5 (relation entre pression d'équilibre de l'hydrure et volume de maille du composé intermétallique), il a été possible, là encore, d'adapter les propriétés d'hydrogénation de ces composés pour une utilisation comme électrode négative. Malgré les performances prometteuses en réaction solide-gaz, ces composés de type $ZrCr_{2-x}M_x$, où M = V, Mn, Ni par exemple, donnent de médiocres résultats en milieu électrochimique, liés à des problèmes de passivation de la surface par l'électrolyte **[57]**. Les composés de type AB_2 peuvent avoir des capacités massiques plus importantes (entre 1.5 à 2.4% massique) que les composés de type AB_5 en raison de leur masse molaire plus faible **[58]**. Les recherches récentes s'orientent vers l'élaboration de matériaux composites à l'échelle microscopique associant des propriétés complémentaires de différentes phases telles que grande capacité d'absorption, résistance à la corrosion, action catalytique...

IV. 2. 2. Structure des hydrures des composés type AB_2

L'étude de la structure des hydrures métalliques des composés type AB_2 montre que la structure du composé intermétallique est préservée après hydrogénation **[59,60]**. L'hydrogène occupe les sites interstitiels tétraédriques qui peuvent avoir trois environnements A_2B_2, AB_3 ou B_4 dont le nombre est le même quelque soit la structure adoptée (C15 ou C14).

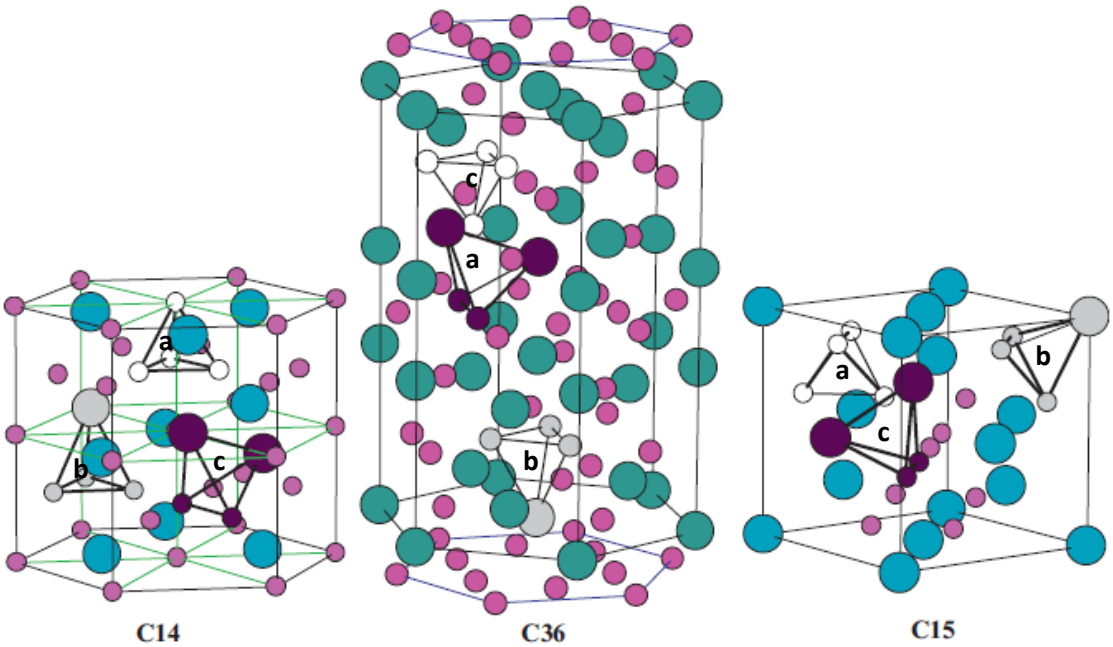


Figure I. 13: Schémas des mailles cristallines pour la structure C14 , C36 et C15. Les sites interstitiels qu'occupe l'hydrogène sont les suivants : (a) B_4, (b) AB_3 et (c) A_2B_2 [61].

Les sites A_2B_2 sont les plus occupés par l'hydrogène car ils sont les plus grands volume et présentent une affinité plus importante pour l'hydrogène grâce à leurs coordination élevée en éléments de type A **[37]**.

IV. 3. Les composés intermétalliques type AB_3

Outre les familles des composés AB_5 et AB_2 citées ci-dessus un grand intérêt a été manifesté pour la recherche de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés en terme de capacité, de durée de vie et de cinétique afin d'atteindre les objectifs sans cesse en augmentation pour un bon fonctionnement des systèmes embarqués. Les recherches sur les composés de type AB_5 ont atteint un état d'accomplissement en dépit de quelques améliorations toujours requises en termes de cinétique et de cycle de vie. Alors que , malgré leur faible masse molaire et leur grande capacité d'absorption, les alliages de type AB et de type AB_2 souffrent de la passivation, d'une activation lente et de la corrosion en milieu électrochimique **[62]**.

Les recherches récentes se sont orientées vers de nouvelles familles de composés intermétalliques telles que AB_3, A_2B_7, A_6B_{23}, A_2B_{17}, A_3B, A_5B_{19} et autres…

Parmi celle ci les composés type AB_3 et A_2B_7 ont été les plus étudiées et présentent des intérêts au niveau des propriétés d'absorption-désorption de l'hydrogène **[31]**.

Dans ce qui suit, nous passerons en revue les différentes propriétés structurales et thermodynamiques des composés type AB_3.

IV. 3. 1. Structure cristallographique des composés type AB_3

Les composés type AB_3 cristallisent généralement soit dans une structure rhomboédrique type $PuNi_3$ (groupe d'espace *R-3m*), soit hexagonale type $CeNi_3$ (groupe d'espace $P6_3/mmc$) qui diffèrent entre elles dans la nature de l'arrangement des atomes des unités AB_2 et AB_5.

Les composés binaires AB_3 avec B= Fe, Co et Ni existent pour A=Y et la plupart des terres rares (excepté Eu et Pm).

La structure type $PuNi_3$ est trigonale mais communément décrite par une cellule hexagonale telle que la montre la figure I. 14. Le réseau cristallin est décrit comme un empilement alternatif de blocs hexagonaux type AB_5 et de blocs type AB_2 le long de l'axe commun c.

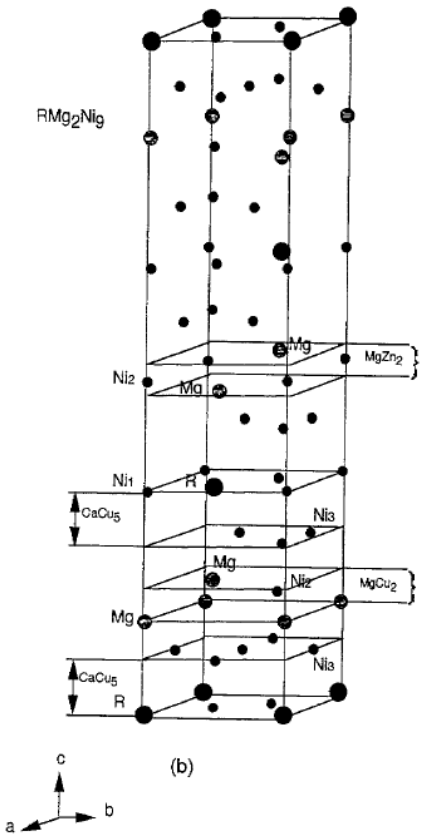


Figure I. 14: L'empilement des différentes couches AB_5 et $A'B_2$ dans la structure AMg_2Ni_9 (Structure type $PuNi_3$) [63].

A partir de ce point de vue, la structure peut être décrite comme une intercroissance entre les unités AB_5 et AB_2 selon le schéma réactionnel suivant :

$$AB_5 + 2AB_2 \rightarrow 3AB_3$$

Lorsque l'atome A de l'unité AB_5 est différent de celui de l'unité AB_2 on aura la formation d'un système ternaire et l'équation sera :

$$AB_5 + 2A'B_2 \rightarrow AA'_2B_9$$

De même, on aura la formation d'un système quaternaire $AA'_2B'_4B_5$ selon l'équation ci-dessous, dans le cas où les atomes A et B de l'unité AB_5 sont tous les deux différents de ceux de l'unité AB_2 :

$$AB_5 + 2A'B'_2 \rightarrow AA'_2B'_4B_5$$

Kadir et al. **[63]** ont synthétisé avec succès une série de composés ternaire à base de Mg de formulation générale RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd et Y) à partir d'un mélange des binaires $MgNi_2$ et RNi_5. Ces composés cristallisent dans la structure rhomboédrique type $PuNi_3$. Dans ce type de structure deux sites sont disponibles pour accueillir les éléments de

terre rares: 3a et 6c **[64]**. Tous les atomes dans le site 3a appartiennent à l'unité AB_5 alors que les atomes occupant la position 6c sont localisés dans le bloc AB_2 **[65, 66]**.

Tableau I. 6 : Données cristallographiques du composé $LaMg_2Ni_9$ adoptant la structure type $PuNi_3$ [63].

Structure hexagonale type $PuNi_3$					
- Système cristallin : hexagonal **- Groupe d'espace :** *R-3m* **- Paramètres de maille :** a = 4.9235Å , c =23.866 Å					
Atome	**Site ou position de Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**Taux d'occupation du site**
La	3a	0	0	0	1
Mg	6c	0	0	0.146	1
Ni_I	3b	0	0	0.5	1
Ni_{II}	6c	0	0	1/3	1
Ni_{III}	18h	0.5015	0.4985	0.0857	1

La répartition des éléments de terre rares entre ces deux sites fut étudiée pour différentes compositions et seulement quelques éléments ont été testés : Ca, Mg et Y. Le résultat tiré de ces études est que l'élément le plus léger et ayant le rayon atomique le plus petit occupe préférentiellement le site *6c*. Ceci est en effet le cas des composés YMg_2Ni_9, LaY_2Ni_9 et $LaMg_2Ni_9$ où le magnésium occupe préférentiellement la position *6c*. Cependant, ceci n'est pas valable pour les composés contenant du Ca pour lesquelles ce dernier est distribué entre les deux sites **[65]**.

La formation d'un composé AA'_2B_9 est étroitement liées à la stabilité des composés AB_5 et $A'B_2$. Comme les composés AB_5 sont de bon candidat pour le stockage d'hydrogène, les unités $A'B_2$ doivent présenter des capacités d'absorption élevées même s'ils souffrent du problème de la passivation ou de l'activation lente. Associés aux composés type $LaNi_5$ dans la structure type $PuNi_3$, ces inconvénients peuvent être surmontés et pourraient mener aux matériaux potentiels pour le stockage de l'hydrogène **[62]**.

IV. 3. 2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB_3

La structure cristallographique des composés AB_3 est présentée comme une intercroissance d'empilement d'unités type AB_5 et AB_2. Par conséquent, ces composés peuvent avoir plus d'affinité pour l'hydrogène que les composés AB_5 vue que les alliages AB_2 possèdent des capacités plus élevées que les AB_5.

En effet, d'après les travaux de Chen et al **[67]**, on s'attend que les composés AB_3 absorbent de l'ordre de 4.7 H/u.f. Supposant qu'il n'y a aucune interaction H-H à longue distance, Dunlap et al.**[68]** ont prédit ce qui suit :

$$n(AB_3)=1/3\ n(AB_5) + 2/3\ n(AB_2)$$

où n(Am) sont les capacités d'absorption des phases hydrures pour chacune des unités respectives de formule AB_3, AB_2 et AB_5. Autrement dit, si nous considérons que pour la plupart des composés AB_5 et AB_2, les capacités maximales sont approximativement 6 H/u.f et 4 H/u.f respectivement, l'absorption maximale résultante pour le composé AB_3 sera alors 4.7 H/u.f. Ce maximum peut être égal à 14 H/u.f pour les systèmes ternaires AA'_2B_9 en se basant sur la relation citée ci-dessus.

A partir des études théoriques, certains auteurs **[69, 70]** ont proposé des capacités maximales de stockage d'hydrogène entre 5.6 et 6 H/u.f (c.à.d. environ 1.5 H/M). D'ailleurs, les composés binaires type AB_3 montrent des comportements différents au contact de l'hydrogène dépendant de la nature des éléments le constituant. Le composé $LaNi_3$ réagit spontanément avec l'hydrogène pour former l'hydrure amorphe $LaNi_3H_5$ **[71]**. D'autres composés présentent des capacités d'absorption variées qui s'étendent de 1.8 H/u.f (0.52 % pds) pour le dihydrure de $HoNi_3$ **[72]** jusqu'à 4H/mol (1.5 % pds) pour YNi_3 **[73]**. Des capacités de stockage d'hydrogène plus élevées (environ 6 H/u.f) ont été rapportées par Lushkinov et al **[74]**. Pour le système RNi_3, les deux composés YNi_3 et $CeNi_3$ ont été étudiés par Van Essen et Buschow **[74]**. Une capacité maximale de 3 H/u.f à 50°C a été rapportée pour le $CeNi_3$ avec une pression d'équilibre de 0.09 atm tandis, qu'à la même température, le composé YNi_3 présente une capacité plus faible de 1.2 H/u.f mais avec un plateau de pression de 0.25 atm.

Concernant les composés ternaires AA'_2B_9, leurs capacités d'absorption de l'hydrogène peuvent être estimées à partir des capacités spécifiques des unités AB_5 et $A'B_2$ qui les constituent**.** Latroche et al. **[75]** ont étudié le composé LaY_2Ni_9. Ce dernier absorbe 12.3 H/u.f sous 1 bar avec une pression de plateau de 0.06 bar à 25°C ce qui correspond à 380 mAh/g par mesure électrochimique.

Les travaux de Kadir et al. **[63, 76]** sur les composés RMg_2Ni_9 indiquent que ces derniers possèdent différents comportement lors de l'hydruration dépendant de leurs compositions. Le composé $LaMg_2Ni_9$ absorbe seulement 0.33 wt% (0.2 H/M) avec un plateau de pression de 2 atm à 303 K ce qui correspond à une capacité électrochimique de 68,4 mAh/g avec préservation de la structure type $PuNi_3$ **[73]**. La substitution partielle du La et du Mg par du Ca augmente la capacité de stockage de l'hydrogène à cause d'une augmentation des

paramètres de la maille cristalline. Ainsi, le composé $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ absorbe environ 1.87 wt % en hydrogène à température ambiante avec une augmentation de 20% du volume de la maille cristalline **[77]**.

Les composés R-Mg-Ni constituent une nouvelle génération de matériaux d'électrode négative pour les accumulateurs Ni-MH. Afin d'améliorer leurs propriétés électrochimiques, divers études ont été réalisées. Les performances de ces matériaux dépendent fortement de leurs compositions et microstructure. Ainsi, la substitution éventuelle du Ni par des métaux de transition ou des terres rares a été employée pour améliorer d'avantages les propriétés d'absorption de ces alliages.

IV. 3. 3. Effet de la substitution des terres rares et du Ni dans les composés de type AB_3

Comme les composés intermétalliques représentent la matière active de l'électrode négative d'un accumulateur Ni-MH, il est nécessaire d'optimiser leur composition afin de satisfaire les demandes en matière de capacité de décharge, de bonne activité électrochimique et résistance à la corrosion. Beaucoup de travaux ont été réalisés à ce sujet.

B. Liao et al. ont étudié l'effet de la substitution sur le site du La et /ou du Mg **[78]** aussi bien que du Ni **[79-80]**.

F. Zhang et al. **[82]** ont étudié l'effet de substitution partielle du La par des terres rares (Ce, Pr et Nd) en étudiant le système $(La, Ce, Nd, Pr)_2MgNi_9$. Cette substitution a un effet considérable sur la structure de l'alliage. En effet la substitution par le mishmetal diminue les paramètres de maille de la structure type $PuNi_3$ ce qui engendre une augmentation de la valeur de la pression d'équilibre. Dans ce cas, les alliages présentent des capacités de décharge comprise entre 342.97 et 380.68 mAh/g selon le type et la teneur de l'élément de substitution.

D'après Chen et al. **[67]**, il est aussi possible de substituer la terre rare des composés de type AB_3 par du Mg, Ca et Ti.

D'une manière générale, pour les matériaux de stockage de l'hydrogène, l'élément B est généralement un élément ayant une faible affinité avec l'hydrogène (métaux de transition du groupe 5-10) qui détermine l'activité catalytique et sa stabilité chimique **[83]** de l'hydrure. L'optimisation de la substitution de l'élément B peut améliorer la capacité de décharge, l'activation et la stabilité au cyclage des composés intermétalliques. Par conséquent, elle est considérée comme le moyen le plus efficace pour améliorer les performances électrochimiques des électrodes des accumulateurs Ni-MH.

La substitution du Ni par le Co, Cu et Mn dans le composé quaternaire $La_2Mg(Ni_{0.95}M_{0.05})$ montre une légère réduction de la capacité de décharge et une modeste amélioration de la stabilité au cyclage **[78]**.

IV. 3. 4. Structure de l'hydrure du composé type AB_3

La détermination des différents sites disponibles pour le stockage de l'hydrogène dans les structures type $PuNi_3$ a été réalisée par Bursneshva et al. **[81]** et Yarty's et al. **[82]**. 13 sites sont disponibles pour accueillir l'hydrogène dont 12 tétraédriques (T) et un seul octaédrique (O). Selon la nature de l'élément métallique avoisinant, les sites peuvent être décrits en utilisant les 4 environnements suivants : $3T\text{-}M_4$, $5T\text{-}RM_3$, $4T\text{-}R_2M_2$, et un seul $o\text{-}R_2M_4$. Les différentes positions de Whyckoff sont citées dans le tableau I. 7.

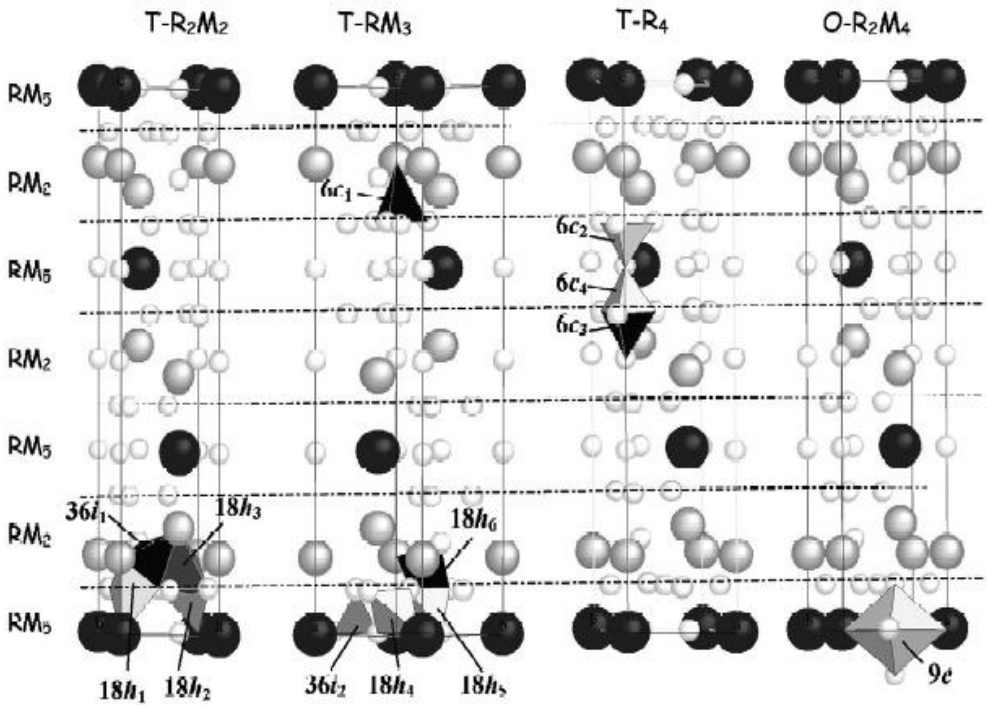


Figure I. 15: La structure rombohédrique type- $PuNi_3$ (groupe d'espace R-3m) décrite selon la structure hexagonale montrant l'empilement des unités RM_5 et RM_2 le long de l'axe c. Les atomes R se trouvant sur des sites *3a* et *6c* sont colorées en noir et gris clair, respectivement; les atomes de nickel sont présentés sous forme de petites sphères blanches. Les quatre types de sites interstitiels pouvant accueillir l'hydrogène sont représentés par trois tétraèdres (R_2M_2, RM_3 et R_4) et un octaèdre (R_2M_4) au sein de la structure métallique et sont étiquetés nommés conformément au tableau I. 7 [86].

Cinq sites sont localisés dans les unités AB_2 et les six autres se trouvent dans les unités AB_5.

Le cas particulier des sites 18h_1 et 18h_2 doivent être décrit séparément puisqu'ils sont localisés à la limite entre les deux différents types de blocs. Pour déterminer si un de ces sites appartient à un bloc ou un autre on peut comparer la position z du proton avec celle de l'atome de nickel occupant le site 18*h* de la maille métallique. Si z du proton est inférieure à celle du Ni alors les sites appartiennent au bloc RM_5. Les sites 18h_1 et 18h_2 sont très semblables au site 6m décrits pour l'hydrure $LaNi_5H_6$.

La structure cristallographique des hydrures montre quelques caractéristiques communes. En effet, dans les blocs RM_2 les deux sites 36i_1 et 18h_3 sont préférentiellement occupés par l'hydrogène et correspondent aux sites tétraédriques R_2M_2 habituellement occupés par l'hydrogène dans les composés type AB_2.

Concernant les blocs RM_5, les sites occupés par l'hydrogène sont les sites 18h_1 ou 18h_2 et 36i_2 qui peuvent être liés aux sites *6m* (R_2M_2) et *12n* (RM_3) respectivement dans la structure type $CaCu_5$ (groupe d'espace *P6/mmm*). Ainsi, l'intercroissance entre ces deux types d'unités ne modifie pas de manière significative la nature des sites occupés par l'hydrogène.

Les différentes positions de Wyckoff possibles pour l'hydrogène, dans ce type de structure, sont rapportées dans le tableau I. 7.

Tableau I.7 : Les sites cristallographiques disponibles pour les atomes d'hydrogène dans la structure type $PuNi_3$ (groupe d'espace *R-3m*) et leur position équivalente dans les structures type $CaCu_5$ (groupe d'espace *P6/mmm*) et type $MgZn_2$ (groupe d'espace *P6$_3$/mmc*) [65].

Structure du bloc	Position de Wyckoff	Site	Equivalence dans les systèmes RM_2/RM_5	
Unités AB_2	$6c_1$	T-RM_3	Type $MgZn_2$	4f
	$6c_3$	T-M_4		4e
	$18h_3$	T-R_2M_2		$12k_1$
	$18h_6$	T-RM_3		$12k_2$
	$36i_1$	T-R_2M_2		24l
Unités AB_5 ou AB_2	$18h_1$	T-R_2M_2	Type $CaCu_5$ ou $MgZn_2$	6m ou $6h_1$
	$18h_2$	T-R_2M_2		6m ou $6h_2$
Unités AB_5	$6c_2$	T-M_4	Type $CaCu_5$	4h
	$6c_4$	T-M_4		4h
	$9e_1$	O-R_2M_4		3f
	$18h_4$	T-RM_3		12o
	$18h_5$	T-RM_3		12o
	$36i_2$	T-RM_3		12n

IV. 4. Critères de sélection des alliages pouvant être utilisés comme matériau pour électrode négative dans l'accumulateur Ni-MH

Les composés intermétalliques qui peuvent être utilisés dans les accumulateurs Ni-MH doivent alors présenter les caractéristiques suivantes:

- Une cinétique d'absorption et de désorption rapide, pour une charge et une décharge rapide de l'accumulateur,
- Capacités massiques (rapport entre la masse d'hydrogène stockée et la masse de l'alliage métallique employée exprimée en g de H_2/Kg matériau) ou volumiques (g de H_2/dm^3 matériau) importantes,
- Capacités électrochimiques élevées de l'ordre de 300 mAh/g ou plus, à pression atmosphérique,
- Une pression d'équilibre de formation de l'hydrure entre 0,1 et 1 bar à température ambiante. En effet, un hydrure ayant une pression de plateau inférieure à 0.1 bar aurait une capacité de décharge très faible, puisque l'hydrure serait alors très stable. En revanche, si la pression du plateau est trop élevée, l'hydrure sera difficilement formé (instable) et la capacité sera limitée lors de la charge **[30]**,
- Une bonne tenue au cyclage électrochimique (maintien de la densité d'énergie sur un grand nombre de cycles (charge-décharge)), assurée par une bonne stabilité physico-chimique
  vis-à-vis de l'électrolyte alcalin,
- Activation rapide de l'alliage (une dizaine de cycles),
- Faible coût.

Les performances des accumulateurs nickel-hydrure métallique dépendent, en général, des caractéristiques du composé intermétallique. Une optimisation de la structure et de la composition des éléments qui constituent ce composé est alors nécessaire.

V. Objectifs de l'étude

La recherche de nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène et l'examen de nouvelles techniques de synthèse ou de nouvelles substitutions pour améliorer les performances de matériaux existants est toujours d'actualité.

La synthèse de matériaux toujours plus performants pour être utilisés dans le domaine de stockage de l'hydrogène doit prendre en compte, d'une part, le cout des différents constituants

et leurs impacts environnementaux et, d'autres parts, la technique de synthèse. En effet, le choix de la technique d'élaboration est un facteur déterminant sur les propriétés d'hydruration. Cette influence est mise en évidence par différentes techniques d'analyses.

Notre travail s'inscrit dans ce cadre. En fait, le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ étudié par J. Chen et al. présente de très bonnes propriétés d'absorption de l'hydrogène (1,1 H/M) ainsi qu'une facilité d'activation. De même, sa capacité d'absorption n'a pas changée après 15 cycles de charge/décharge. Dans leurs travaux, ce composé a été élaboré par les méthodes traditionnelles de frittage de poudre ou par cofusion des éléments pures ou de précurseurs binaires. Ces techniques ne permettent pas d'avoir un composé $LaCaMgNi_9$ pur. De même, l'état microcristallin obtenu n'est pas favorable à la cinétique d'absorption

Dans le cadre de ce travail et pour contourner ces deux limitations , le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ a été synthétisé par mécanosynthèse selon les trois schémas réactionnels suivants :

1) $La + Ca + Mg + 9Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$ (1)

2) $LaNi_5 + MgNi_2 + CaNi_2 \rightarrow LaCaMgNi_9$ (2)

3) $LaNi_5 + MgNi_2 + CaNiH_3 + Ni \rightarrow LaCaMgNi_9H$ (3)

Il s'agit d'un procédé de synthèse qui permet de réaliser des réactions chimiques à l'état solide, sous l'effet de la succession de chocs mécaniques sur des particules à l'intérieur d'un contenaire (jarre).

Cette technique permet de s'affranchir des difficultés rencontrées habituellement lors de la synthèse de composés formés à partir d'éléments présentant des pressions de vapeur et des températures de fusion très différentes. L'une des particularités la plus attractive de la mécanosynthèse est la microstructure des alliages obtenus. En fait, les poudres obtenues sont à l'état nanocristallin ce qui favorise la réaction d'hydruration et améliore les propriétés d'absorption de l'hydrogène.

Notre étude sera entamée par l'optimisation des conditions de mécanosynthèse pour l'élaboration de la phase souhaitée. suivront, ensuite, les caractérisations structurales et morphologiques des alliages afin de tester leurs performances en tant que matériaux pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH par divers techniques de caractérisation électrochimiques et solide-gaz.

Références bibliographiques

[1] M. Latroche, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 65, pp. 517-522, 2004.

[2] Y. Nakamura, H. Nakamura, Journal of Alloys and Compounds, vol 231, p.898, 1995.

[3] Miroslava Smitkova, Frantisek Janicek, Juri Riccardi, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 7844-7851, 2011.

[4] B. Dogan, ASME Conference PVP2006- ICPVT-11, Vancouver, Canada, July 23-27, 2006, Conference Proceeding CD, Track: Materials and Fabrication, Session: Materials for Hydrogen Service, Paper No. 93868, pp. 1-8

[5] G.G.Libowitz**,** Journal of Physics and Chemistry of Solids**,** vol 55, pp.1461-1470, 1994.

[6] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, Journal of power sources, vol 154, pp.456-460, 2006.

[7] T. Graham, Philosophical Transaction of the Royal Society, vol. 156, pp. 399-439, 1866.

[8] A.S.Darling, Platinum Metals Review, vol 2, pp. 16-22, 1958.

[9] A. Percheron Guégan, J. M. Tarascon, Traité des matériaux 19 «Matériaux émergents», Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.

[10] RM. Van Essen, KHJ. Buschow, Material Research Bulletin, vol 15, pp.1149-1155, 1980.

[11] G.Sandrock, Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp.887-888, 1999.

[12] G. Sandrock, S. Suda, L. Schlapbach, Topics in Applied physics, vol. 67, Springer-Verlag, p. 198, p. 204,1992.

[13] W. K. Hu, D. M. Kim, S. W. Jeon, J. Y. Lee, Journal of Alloys and compounds, vol. 270, pp. 255-264, 1998.

[14] R. Balasubramaniam, Journal of Alloys and Compounds, vol 253-254, pp. 203-206, 1997.

[15] B. Flanagan, Journal of the Less common Metals, vol. 83, pp. 127-141, 1982.

[16] C.E.Lundin, F.E.Lynch, Journal of the Less Common Metals, vol 56, pp. 19-37, 1977.

[17] B.K. Rao, P. Jena, Physical Review B, vol. 31, pp. 6726-6730, 1985.

[18] D.G. Westlake, H. Shaked, P.R. Mason, B.R. McCart, M.H. Mueller, T. Matsumoto, M. Amano, Journal of the Less Common Metals, vol. 88, pp. 17-23, 1982.

[19] D.G. Westlake, Journal of the Less Common Metals, vol. 90, pp. 251-273, 1983.

[20] Y.Nakamura, E. Akiba, Journal of Alloys and Compounds, vol 311, pp. 317-321, 2000.

[21] Y.Nakamura, K. oikawa, T. Kamiyama, e. Akiba, Journal of alloys and Compounds, vol 316, pp. 284-289, 2001.

[22] A.K. Sinha, Progress in Materials Science, vol. 15, pp. 79-185, 1972.

[23] A. Etiemble, H. Idrissi, L.Roué, Journal of Power Sources, vol 196, pp. 5168-5173, 2011.

[24] J.-J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fischer, Solid State Communications, vol. 31, pp. 47–50, 1979.

[25] D. Fruchart, J. Soubeyroux, R. Hempelmann, Journal of the Less Common Metals, vol. 99, pp. 307–319, 1984.

[26] J.J. Reilly, G.D.Adzic, J.R.Johnson, Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp. 569-582, 1999.

[27] T. Sakai, I. Uhera**,** Journal of Alloys and compounds, vol. 293-295, pp. 762-769, 1999.

[28] F. Feng, M. Geng**,** International Journal of Hydrogen energy**,** vol. 26, pp. 725- 734, 2001.

[29] K. Kadir, N. Kuriyama, T. sakai, I. Uehara, L. Eriksson, Journal of Alloys and Compounds, vol. 284, pp. 145-154, 1999.

[30] «Traité des matériaux - Matériaux émergents», Publié sous la direction de Chriatian Janot et Bernhard Iischner, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2001) ; Chapitre 9, p. 209-214, 218.

[31] G.Sandrock, Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp.887-888, 1999.

[32] F. Maurel, B. Knosp, M.B. Ricoult, Journal of Electrochemical Society, vol. 147, pp. 78-86, 2000.

[33] JHN Van Vucht, FA Kuijpers, H Bruning, Philips Research Reports, vol 25, pp. 133-40, 1970.

[34] F. A. Kuijipers, B. O. Loopstra, Journal de physique, Colloques, vol 32, pp. C1 657-658, 1970.

[35] K.H.J. Buschow, H.H. Van Mal, Journal of the Less Common Metals, vol 29, pp. 203-210, 1979.

[36] H.H.Ewe, E.W. Justi, K. Stepha, Energy conversion, vol 13, pp.103-113, 1973.

[37] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Applied Physics A, vol. 72, pp. 225-238.

[38] M. Latroche, Percheron-guégan. A, Annales de chimie sciences des matériaux, vol 30(5),PP. 471-482, 2005.

[39] J. H. Wernick, S. Geller, Acta Crystallographica, vol. 12, pp. 662-665, 1959.

[40] M. Gupta, Journal of the Less-Common Metals, vol. 130, pp. 219-227, 1987.

[41] M. Latroche, J. Rodríguez-Carvajal, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron, Journal of Alloys and Compounds, vol. 218, pp. 64-72, 1995.

[42] M. Mizuno, K. Sakaki, H. Araki, Y. Shirai, Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp. 186-190, 2003.

[43] D.G. Westlake, Journal of the Less-Common Metals, vol. 91, pp. 275-292, 1983.

[44] C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, F. Tasset, Journal of the Less Common Metals, Vol. 75, pp. 23-29, 1980.

[45] A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J.C. Achard, P. Germi, F. Tasset, "Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of $LaNi_5$, $LaNi_{5-x}Al_x$ and $LaNi_{5-x}Mn_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides)", **Journal of the Less-Common Metals**, vol. 74, pp.1-12, 1980.

[46] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron, Journal of Alloys and compounds, vol. 265, pp. 209-214, 1998.

[47] M. H. Mendelsohn, D. M. Gruen and A. E. Dwight, Journal of the Less-Common Metals, vol. 63, pp. 193–207, 1979.

[48] J. Lamloumi, A. Percheron-Guégan, J. C. Achard, G. Jehanno, D. Givord, Journal de Physique IV, vol. 45, p.1643-1652, 1984.

[49] B. V. Ratnakumar, C. Witham, Jr. Bowman, A. Hightower, B. Fultz, Journal of Electrochemical Society, vol. 143, pp. 2578, 1996.

[50] A. Zuttel, D. Chartouni, K. Gross, Journal of alloys and Compounds**,** vol. 254-254, pp. 626-628, 1997.

[51] T.Sakai, C. Iwakura, Journal of the Less-Common Metals, vol. 161, pp. 193–202, 1990.

[52] F. Laves, H. Witte, Metal wirtshaft, vol. 15, pp. 840-842, 1936.

[53] F. Laves, (ASM, Cleveland), vol. 124, 1956.

[54] J.B. Friauf, Journal of American Chemical Society, vol. 49, pp. 3107-3114, 1927.

[55] J.B. Friauf, Physical review, vol. 29, pp. 34-40, 1927.

[56] R. G. king, O. J. Kleppa, Acta Metallurgica, vol. 12, pp. 87-98, 1964.

[57] J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet, Journal of Alloys and Compounds, vol. 240, pp. 219–228, 1996.

[58] O. Bernauer, J. Topler, D. Noreus, International Journal of Hydrogen energy**,** vol. 14 (3), pp. 187-200, 1989.

[59] D. Fruchart, A. Rouault, Journal of the Less-Common Metals**,** vol. 73, p. 363, 1980.

[60] D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, Journal of the Less-Common Metals, vol. 99, p. 307, 1984.

[**61]** J. Bodega, J.F. Ferna´ndez n, F. Leardini, J.R. Ares, C. Sanchez, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 72, pp. 1334-1342, 2011.

[62] R. Baddour-Hadjean, L. Meyer, J.P. Pereira-Ramos, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Electrochimica Acta, vol. 46, pp. 2385–2393, 2001.

[63] K. Kadir, N. Kuriyama, T. sakai, I. Uehara, Journal of Alloys and Compounds, vol. 257, pp. 115-121, 1997.

[64] T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, H. Ishikawa, C. Iwakura, Journal of the Less-Common Metals, vol. 161, pp. 193-202, 1990.

[65] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp. 461-468, 2003.

[66] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, M. Latroche, A. percheron-Guégan, Journal of Alloys and Compounds, 330-332 (2002) 782-786.

[67] J. Chen, H. T. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyam, T. Sakai, I. Uehara, M. Haruta, Journal of Alloys and Compounds, vol. 302, pp. 304-313, 2000.

[68] B. D. Dunlup, P. J. Viccaro, G. K. Shenoy, Journal of the Less-Common Metals, vol. 74, pp. 75-79, 1980**.**

[69] T. Takeshita, W. E. Wallace, Journal of the Less-Common Metals, vol. 22(4), P. 2283, 1974.

[70] V. Yarty's, Koord Khim**,** vol. 18(4), P. 401, 1992.

[71] H. Oesterreicher, J. clinton, H. F. Bittner, Materials Research Bulletin, vol. 11, pp. 1241-1248, 1976.

[72] K. H. J. Buschow, R. M. Van Essen, Solid State Communications, vol. 32, pp. 1241-1242, 1979, 1241.

[73] S.A. Lushnikov, S.N. Klaym Kin, V.N. Verbetsky, Journal of Alloys and Compounds, vol. 330-332, pp. 574-578, 2002.

[74] R. M. Van Essen, KHJ. Buschow, Journal of the Less-Common Metals, vol. 70, p. 189, 1980.

[75] M. Latroche, R. Baddour-Hadjean, A. Percheron-Guégan, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 173, pp. 236-243, 2003.

[76] K. Kadir, N. Kuriyama, T. sakai, I. Uehara, Journal of Alloys and Compounds, vol. 287, pp. 264-270, 1999.

[77] K. Kadir, N. Kuriyama, T. sakai, I. Uehara, Journal of Alloys and Compounds**,** vol. 302, pp. 112-117, 2000.

[78] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lu, H.G. Pan, Q.D. Wang, Journal of Alloys and Compounds, vol. 376, pp. 186–195, 2004.

[79] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chena, G.L. Lub, H.G. Pana, Q.D. Wanga, Electrochimica Acta, vol. 50, pp. 1057–1063, 2004.

[80] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lu, H.G. Pan, Q.D. Wang, Journal of Alloys and Compounds, vol. 404–406, pp. 665–668, 2005.

[81] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Luc, H.G. Pan, Q.D. Wang, Journal of Alloys and Compounds, vol. 415, pp. 239–243, 2006.

[82] F. Zhang, Y. Luo, A. Deng, Z. Tang, L. Kang, J. Chen, Electrochemica Acta**,** vol. 52, pp. 24-31, 2006.

[83] J. Kleperis, G. Wojcik, Journal of Solid State Electrochemistry , vol. 5, PP. 229-249, 2001.

[84] V. V. Burnasheva, V. A. Yarty's, Kristallografiya, vol. 27(4), p. 409, 1982.

[85] V. A. Yarty's , V. V. Burnasheva, International Journal of Hydrogen energy, vol. 7 (2), p. 957, 1982.

[86] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron, Journal of Alloys and compounds, vol. 265, pp. 209-214, 1998.

CHAPITRE II :
Méthodes expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre nous passerons en revue les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Un premier volet sera consacré aux différentes méthodes d'élaboration employées pour la synthèse aussi bien des précurseurs binaires que du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$. Ainsi les techniques de mécanosynthèse, de fusion par four à induction HF et de métallurgie des poudres seront détaillées. Un deuxième volet sera dédié aux techniques utilisées pour caractériser la structure, la composition, la morphologie et la microstructure des différents alliages intermétalliques. Ainsi, nos détaillerons la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la microanalyse par microsonde de Castaing, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par microscopie électronique à transmission (MET). La troisième et dernière partie sera consacrée aux méthodes de caractérisation des hydrures formés à partir des alliages par voie solide-gaz et par voie électrochimique.

II. Procédés d'élaboration des composés intermétalliques

II. 1. Elaboration par four à induction ultra haute fréquence (UHF)

Le four U.H.F comme l'indique son nom est un four à induction ultra hautes fréquences (de l'ordre de 10 à 100 kHz) (figure II.1a). Celui-ci est constitué d'une bobine externe (figure II.1b) qui enveloppe un creuset non inductif en secteurs en cuivre.

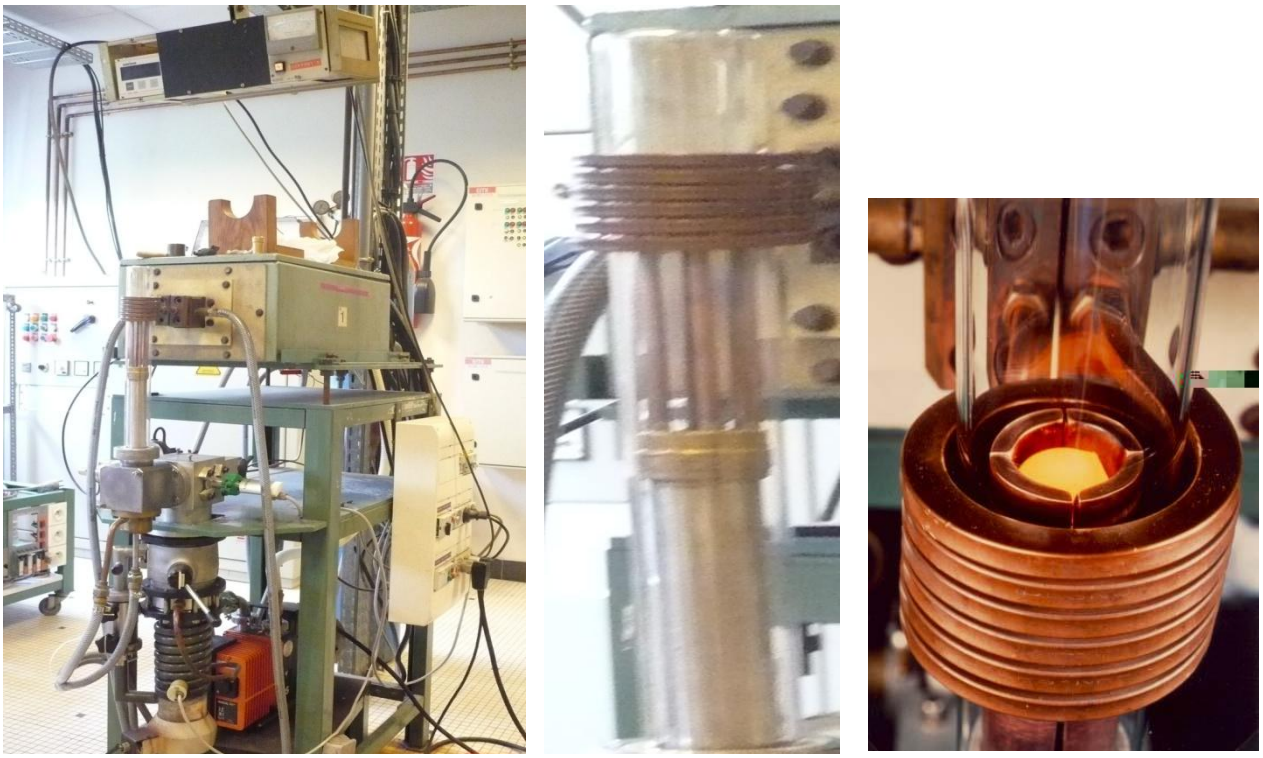
L'échantillon métallique, placé à l'intérieur du creuset entouré de la bobine est soumis au champ magnétique créé par celle-ci. La variation du champ magnétique crée un courant induit dans l'échantillon appelé aussi courant de Foucault. Ce dernier provoque le réchauffement du métal par effet Joule. La température de l'échantillon augmentera alors jusqu'à sa fusion.

L'échantillon est, dans un premier temps, placé sous vide secondaire (10^{-5}-10^{-6} bar) crée à l'aide d'un groupe de pompage formé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Les métaux possédant la température de fusion la plus élevée sont placés au dessus des autres afin d'englober ces derniers lors de la fusion et de faciliter la réaction. L'ensemble est chauffé progressivement de manière à désorber les molécules de gaz adsorbées à la surface de l'échantillon en un premier temps puis à faire fondre le mélange solide en un second lieu. La puissance est augmentée à l'aide d'un potentiomètre. Une fois que l'échantillon est totalement fondu, la puissance de chauffe est maintenue pendant une minute puis ramenée à zéro. Lorsque l'échantillon est refroidi, l'ensemble tube creuset est remis à pression ambiante puis démonté afin de retourner l'échantillon. Au moins quatre fusions supplémentaires sont effectuées, pour assurer une bonne homogénéité chimique. À

l'issue de ces fusions, l'échantillon est coupé en deux pour vérifier l'absence de métal infondu.

Dans le cas où les éléments de départ présentent une différence de tension de vapeur une pression d'argon est introduite afin de limiter les pertes de matière par évaporation.

Cette technique est employée pour la synthèse du composé précurseur $LaNi_5$. Cependant, du fait de l'oxydation rapide du lanthane, ce dernier est limé et pesé en boite à gant sous atmosphère contrôlée (< 0.3 ppm O_2, < 3 ppm H_2O) avant d'être introduit dans le creuset.



a) b) c)

Figure II.1 : Photos du four à induction UHF présentant a) une vue générale du four, b) la bobine externe entourant le tube en silice qui enveloppe le creuset non inductif et c) le creuset et la solénoïde montrant la fusion d'un alliage.

II. 2. La métallurgie des poudres

Cette technique a été utilisée pour l'élaboration du précurseur binaire $MgNi_2$. La métallurgie des poudres est intéressante dans notre cas car elle n'implique pas la fusion complète du mélange de poudres mises en œuvre. On comprime le mélange de poudres sous atmosphère d'argon par l'application d'une pression de quatre tonnes à l'aide d'une presse uniaxiale. La pastille obtenue est de 8 mm de diamètre et de quelques millimètres de hauteur selon la

quantité et le type de poudre à l'état initial. La compression réduit la porosité initiale de la poudre. La pastille obtenue est ensuite frittée. Le frittage se fait dans un four résistif à une température inférieure à la température de fusion du mélange. Le composé est fritté sous vide ou sous argon afin de le protéger de l'oxydation comme dans un traitement thermique de recuit classique. Le frittage est assuré par une réaction solide-solide. Ce processus engendre une soudure entre les particules, une recristallisation du composé et une réduction de la porosité résiduelle.

La technique employée pour les composés à base de magnésium diffère par l'étape du frittage. En effet, ce processus est effectué dans un creuset en acier. La pastille obtenue précédemment est enrobée dans une feuille de tantale puis placée dans le creuset qui est scellé par soudure à l'arc sous atmosphère d'argon. Le creuset vide a préalablement été dégazé pendant 24h à 900°C sous vide dynamique secondaire afin d'éliminer tout résidu pouvant contaminer l'échantillon. Le caractère très oxydable du magnésium pose problème dès lors que la poudre est mise au contact de l'air. Avec le creuset scellé toutes les étapes de la synthèse faisant intervenir le magnésium sont effectuées sous atmosphère d'argon. L'autre intérêt du creuset scellé réside dans le confinement de l'échantillon dans le creuset durant le frittage ce qui limite la perte de magnésium par sublimation.

Une fois la réaction effectuée, le creuset est comme dans le cas du traitement thermique classique trempé à l'eau froide. Son ouverture se fait sous atmosphère d'argon dans une boite à gants. Les dimensions du creuset en acier inoxydable utilisé sont : 1,5 mm d'épaisseur, 12 mm de diamètre et 30 mm de hauteur (figure II. 2).

a) **b)**

Figure II. 2: a) Creuset en acier inoxydable utilisée pour la préparation du $MgNi_2$ par frittage, b) Four tubulaire à résistance.

II. 3. L'élaboration par mécanosynthèse

II. 3. 1. Généralités

La Mécanosynthèse (ou encore "Mechanical Alloying") est née aux Etats-Unis vers les années 1970. Cette technique a été développée, à l'origine, par Benjamin et ses collaborateurs au sein de la Compagnie Internationale de Nickel et ce, dans le but de contourner les limitations des méthodes d'élaboration conventionnelles **[1]**. Ce procédé permet, en fait, d'effectuer des réactions chimiques à l'état solide par cobroyage de mélanges de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie.

Ce mode d'élaboration s'avère extrêmement intéressant puisqu'il permet d'élaborer des matériaux que d'autres procédés ne permettent pas de synthétiser ; il permet notamment d'obtenir des phases métastables telles que les solutions solides sursaturées en comparaison avec les phases thermodynamiquement stables **[2]**. Par ailleurs, des alliages amorphes peuvent être élaborés **[3,4]**. De même, des alliages intermétalliques peuvent être synthétisés **[5,6]**. Enfin, la mécanosynthèse permet également d'obtenir des alliages nanocristallins et des alliages dont les éléments de départ ont des températures de fusion ou des tensions de vapeur très différentes.

II. 3. 2. Principe

La mécanosynthèse permet l'élaboration de matériaux sous forme de poudres monophasées ou polyphasées, sous l'effet de la succession de chocs mécaniques sur des particules à l'intérieur d'un container (ou conteneur) sous forme de bol cylindrique.

Le mélange initial composé de poudres est sollicité mécaniquement et soumis à une succession de collage (soudage) décollage (décohésion) des particules. Cette succession purement mécanique a pour rôle d'homogénéiser physiquement les constituants initiaux.

Quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse :

- ✓ des poudres élémentaires ou pré-alliées constituant le produit à élaborer,
- ✓ des billes ou des barreaux suivant le type de broyeur utilisé,
- ✓ un mouvement permettant des chocs successifs : chocs aléatoires ou mouvement de collage-décollage,
- ✓ un container dans lequel se fait la mécanosynthèse.

Dans ce processus métallurgique, les particules de poudre sont sujettes à des déformations mécaniques sévères causées par les collisions avec les billes de broyage. De ce fait, les particules de poudre sont cycliquement déformées, soudées à froid puis fracturées.

D'après les travaux d'Abdellaoui et al. **[7,8]**, il a été montré qu'aux premiers stades de la mécanosynthèse, on assiste à la fracture des grains au niveau des joints de grains et à leur séparation. Ceci induit une augmentation de l'énergie de surface qui contribue défavorablement à la stabilité du mélange.

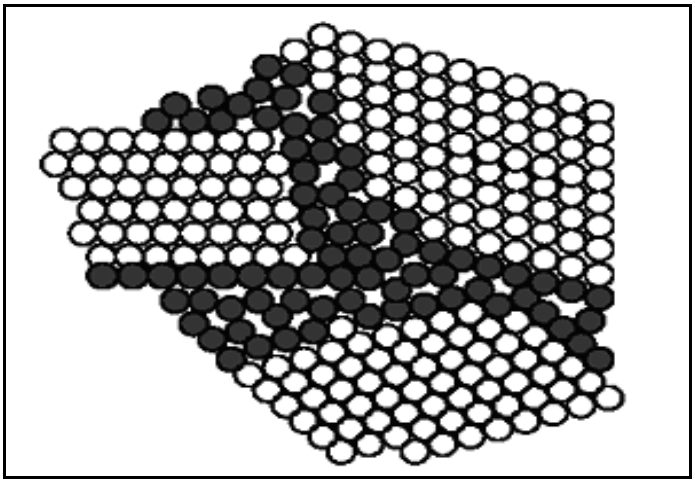


Figure II.3 : Représentation schématique en 3D d'un matériau nanostructuré, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et/ou chimique différent.

En prolongeant la durée de la mécanosynthèse, on assiste à la rupture des liaisons entre les atomes du même grain et donc à la perte de la symétrie cristalline au fur et à mesure que le broyage avance. Ce phénomène se traduit par la disparition des pics cristallins dans les diffractogrammes de RX des matériaux initiaux en augmentant la durée de synthèse. Le nombre d'atome en surface devient plus important que le nombre d'atome en volume et l'énergie de surface globale augmente tandis que l'énergie de volume, favorable pour la stabilité, diminue. Ainsi, l'énergie libre globale du mélange de poudres broyées augmente. Ceci force le produit de synthèse à minimiser son énergie en se transformant :

- ✓ en une solution solide, si la teneur de l'un des éléments de départ est faible devant l'autre et si la durée ainsi que la puissance de choc sont limitées,
- ✓ en un composé défini stable à basse température, si la composition du mélange de départ correspond à un composé défini et si la puissance est limitée,
- ✓ en phase haute température, si la composition du mélange correspondant est proche de celle d'un composé défini stable à haute température et si la puissance de choc est importante,
- ✓ en une phase amorphe, quand la puissance de choc et la durée de synthèse sont importantes et que la composition ne correspond pas à un composé défini.

II. 3. 3. Appareillage

Dans ce travail, nous avons utilisé un broyeur planétaire. Ce type de broyeur utilise deux jarres cylindriques qui sont fixées sur des satellites tournant sur eux-mêmes. Ces satellites sont montés sur un plateau qui tourne en sens inverse. Les conditions de broyage sont ainsi décrites par deux vitesses : la vitesse de rotation des satellites notée ‘ω’ et la vitesse de rotation du plateau notée ‘Ω’.

Les broyeurs planétaires sont les broyeurs ayant connu, au cours de ces dernières années, les développements les plus importants. Deux types de broyeurs planétaires sont commercialisés jusqu’à ce jour à savoir les broyeurs planétaires "Pulvérisette Fritsch P5" et les broyeurs planétaires "Pulvérisette Fritsch P7" qui diffèrent par les valeurs des diamètres de leur plateau. Pour notre étude, nous utiliserons le broyeur planétaire P7 présenté sur la figure II.4.

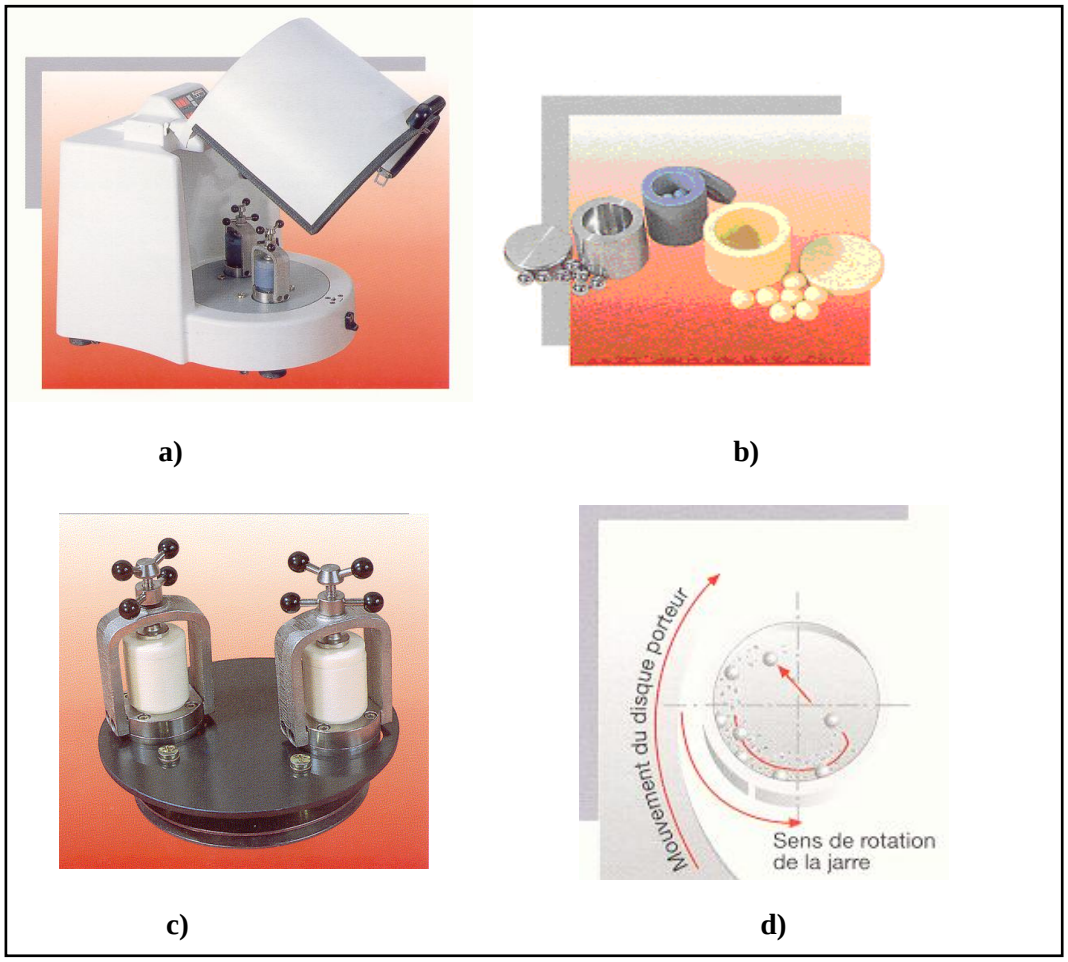


Figure II.4: a) Vue générale du broyeur P7, b) Les jarres et les billes de broyage, c) Les deux jarres fixées sur les satellites eux-mêmes fixés sur le plateau, d) Le mouvement des billes et des jarres au cours de la mécanosynthèse.

Outre les paramètres liés au type du broyeur utilisé, les facteurs à prendre en compte lors d'une mécanosynthèse sont les suivants :

- le rapport masse de poudre/masse des billes,
- le nombre de billes utilisées, leur diamètre et leur masse,
- l'atmosphère dans laquelle le broyage est effectué,
- la durée de synthèse.

II. 3. 4. Le modèle cinématique du broyeur planétaire

La trajectoire d'une bille peut se résumer en quatre étapes : le roulement sur la paroi de la jarre, le décollage de la bille de la paroi, le parcours dans la jarre et l'impact sur la paroi de la jarre, tout en tenant compte des approximations suivantes :

- L'énergie cinétique de choc est totalement transférée à la poudre,
- Les billes roulent le long de la paroi des jarres, sans glissement,
- Les billes ne s'entrechoquent pas.

L'application du principe fondamental de la dynamique permet de calculer les coordonnées et la vitesse de la bille lors du décollage. Ces deux paramètres sont ensuite utilisés afin de calculer la trajectoire de la bille entre le point de décollage et le point d'impact. La vitesse de collision de la bille lors de l'impact permet de calculer l'énergie cinétique de choc. Le temps entre deux impacts permet de calculer la fréquence de choc. La fréquence de choc calculée correspond à la fréquence de choc par bille. La fréquence totale de choc est le produit de la fréquence de choc par le nombre de billes contenues dans la jarre **[8]**. Les paramètres intervenant dans ces calculs sont :

- ✓ le rayon du plateau "$\mathbf{R_p}$",
- ✓ le rayon de la jarre "$\mathbf{r_j}$",
- ✓ le rayon de la bille "$\mathbf{r_b}$" et sa densité,
- ✓ la vitesse angulaire de la jarre $\boldsymbol{\omega}$,
- ✓ la vitesse angulaire du plateau $\boldsymbol{\Omega}$.

La figure II.5 montre l'évolution de la puissance de choc en fonction de la vitesse de rotation du plateau pour ce type de broyeur.

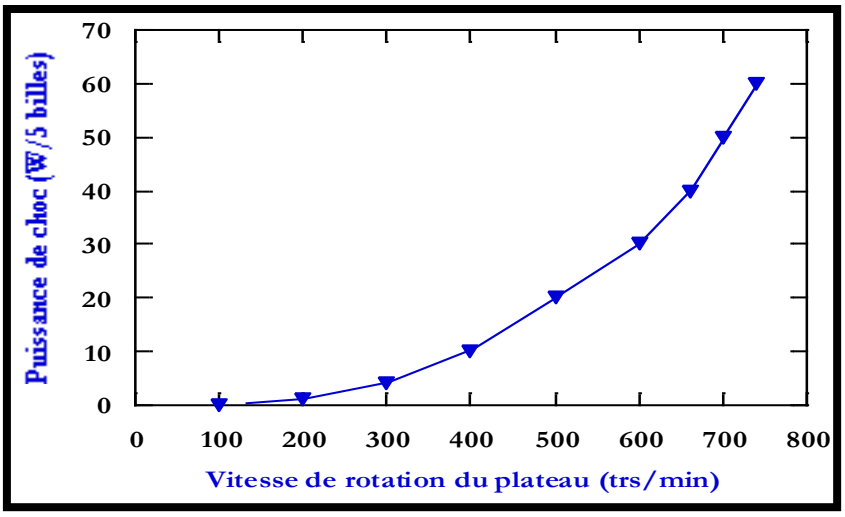


Figure II. 5 : Evolution de la puissance de chocs pour différentes vitesses de rotation du plateau pour le broyeur P7 [9].

En effet, l'utilisation d'un programme développé par Abdellaoui **[8]** nous a permis, dans ce travail, de calculer les énergies de chocs, les fréquences de chocs ainsi que les puissances injectées de choc pour les diverses valeurs de vitesses angulaires utilisées dans le cas du broyeur planétaire "Pulvérisette P7".

Le produit final ainsi obtenu par le procédé de mécanosynthèse se présente sous forme de poudres ou nanoparticules métastables avec des petites tailles de particules, dont la caractéristique essentielle par rapport aux autres procédés est l'aspect nanostructural (petites tailles de cristallites variant typiquement de 5 à 20 nm).

II. 4. Le 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.

$$A(sol.) + B(gaz) \Rightarrow AB(sol.)$$

En effet, lors de la mécanosynthèse, la récation se fait par diffusion atomique à longue distance entre les atomes de deux grans voisins. En revanche, sous atmosphère réactive (H_2 **[10]**, NH_3 **[11]**), les grains sont en contact permanent avec le gaz, ce qui facilite la réaction chimique. De plus, chaque fracture causée par les chocs mécaniques permet de créer de nouvelles surfaces actives qui reagiront d'autant plus facilement avec le gaz. Dans notre travail, nous avons utilisé un broyeur planétaire Fritsch P4. Les jarres sont équipées de jauges permettant de contrôler la pression et la température durant le broyage.

III. Techniques de caractérisation physico-chimiques des composés élaborés

III. 1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés dans un échantillon donné. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, …) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est à dire un arrangement périodique tridimensionnel, sous forme de plans réticulaires dans lesquels les atomes constitutifs sont répartis de façon ordonnée (composés intermétalliques) ou désordonnée (solution solide). Les atomes s'organisent donc dans des plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) donnant leurs coordonnées dans un système de repérage de l'espace.
La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés. La résolution d'une structure cristalline par la méthode de diffraction nous renseigne sur les paramètres de la maille du cristal, la symétrie du groupe d'espace, les positions de chaque atome indépendant dans la maille, etc… Elle permet aussi d'avoir accès à des informations géométriques sur les cristallites, notamment leur taille et leur orientation.
Dans ce cadre et pour l'étude de nos échantillons nanocristallins, nous avons utilisé un diffractomètre type (θ-2θ) de marque Panalytical X'Pert pro MPD, doté d'une technologie avancée en matière de flexibilité du montage, de la rapidité d'acquisition de diffractogrammes de poudre de haute résolution, ainsi que de logiciels et de base de données assurant un meilleur traitement des données et une diversité d'application de la méthode.

III. 1. 1. Principe de la méthode et appareillage

La figure II.6 présente le diffractomètre utilisé pour l'analyse des différents échantillons synthétisés dans le cadre de ce travail. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X doté d'une anti-cathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$= 1.54051 Å et $\lambda_{K\alpha2}$ =1.54433 Å) et d'un goniomètre vertical de type Bragg-Brentano, de configuration (θ-2θ).

L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques et le traitement des données de mesure par la suite.

a) b)

Figure II.6 : Diffractomètre de marque Panalytical X'Pert Pro, a) vue globale, b) goniomètre (θ-2θ).

La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un filtre de Ni permettant la sélection d'une seule longueur d'onde (filtre en Ni pour K_α du Cu). Le rayonnement X émis vers l'échantillon a une longueur d'onde de l'ordre de l'angström, même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire (distance entre plans atomiques) des cristaux constituant la matière étudiée.

Les plans réticulaires pour lesquels un rayonnement pourra être diffracté sont ceux où il y a interférence constructive entre les rayons diffusés. Pour qu'il y ait interférence constructive, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et par conséquent, la différence de chemin parcouru entre les rayons diffusés par les différents plans atomiques soit égale à un multiple de la longueur d'onde du rayonnement (figure II.7). Cette condition de diffraction est connue sous le nom de la loi de Bragg :

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

Avec :

- ✓ λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.
- ✓ n : ordre de la réflexion.
- ✓ h, k, l : indices de Miller de la famille des plans qui diffractent à $2\theta_{hkl}$,
- ✓ d_{hkl} : distance entre deux plans atomiques réticulaires consécutifs d'indices h, k et l.
- ✓ θ_{hkl} : angle entre le rayon incident ou diffracté et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans h k l.

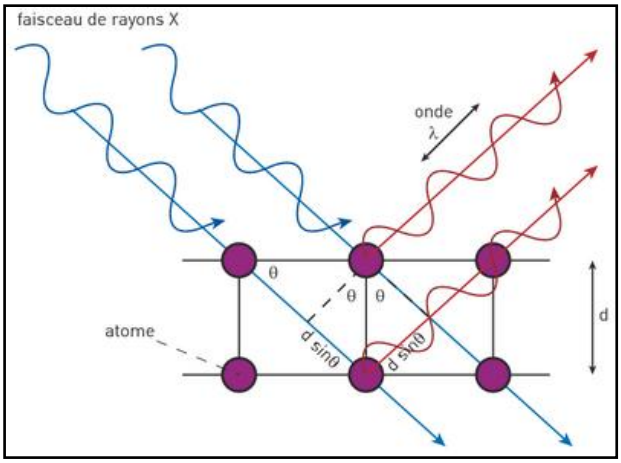


Figure II.7 : Principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin ; les deux rayons incidents, de longueur d'onde λ, sont en phase.

Le faisceau de rayons X émis par le tube est dirigé par des fentes de Soller vers l'échantillon passant par une fente de divergence programmable afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité diffractée par l'échantillon en cas de diffraction.

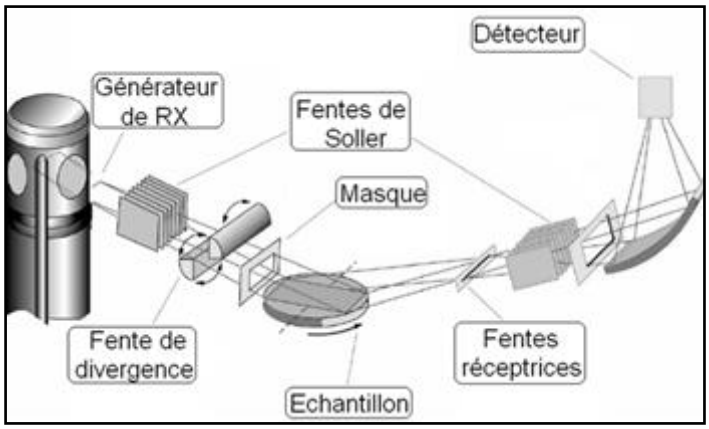


Figure II.8 : Schéma de l'optique de diffraction.

Les échantillons massifs sont préalablement broyés dans un mortier en agate. La poudre est ensuite étalée sur le porte-échantillon pour l'analyse.

Les conditions d'acquisition sont les suivantes : domaine angulaire étudié variant de $2\theta = 10°$ à 100°, avec un pas $\Delta 2\theta = 0.04°$ et un temps d'acquisition par pas $\Delta t/\Delta 2\theta = 250$ secondes.

À l'issue de la mesure, on obtient un diagramme représentant l'intensité mesurée par le détecteur de rayons X en fonction de sa position angulaire, appelé diffractogramme. Ce dernier présente des pics de différentes intensités, dont l'angle d'apparition dépend de la distance interréticulaire du réseau cristallin selon la loi de Bragg.

Une fois le diffractogramme acquis, nous avons utilisé le logiciel 'HighScore Plus' pour identifier la nature des phases présentes moyennant la base de données 'ICDD–JCPDS/PDF-2'. Par suite, le logiciel 'Fullprof' a été utilisé pour affiner la structure par la méthode de Rietveld. Cette méthode consiste à faire correspondre au plus près le diagramme calculé au diagramme mesuré, elle permet d'affiner les paramètres de maille, les positions atomiques et de déterminer les proportions massiques des phases présentes dans la poudre examinée.
Les affinements de profil global ont été réalisés pour tous les alliages polycristallins et nanocristallins synthétisés. Nous présentons dans ce qui suit l'affinement du profil global par le logiciel Fullprof utilisant la méthode de Rietveld.

III. 1. 2. Analyse des diffractogrammes

La méthode de Rietveld **[12,13**] a été choisie afin d'analyser les diffractogrammes et ce moyennant le logiciel FULLPROF **[14]**. C'est une méthode qui prend en compte tous les pics du diffractogramme, de façon globale, lors de la procédure d'affinement. Cette méthode est aujourd'hui la plus répandue pour analyser les diffractogrammes, lorsque la structure est connue au moins de façon approximative. Elle présente l'avantage d'inclure comme variables les caractéristiques de l'appareil et les paramètres structuraux de l'échantillon.
L'affinement par la méthode de Rietveld est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrées. L'algorithme utilisé consiste à minimiser la fonction suivante :

$$M = \sum_{i} w_i.(y_{iobs} - y_{ical})^2$$

- ✓ y_{iobs} : l'intensité observée au point 'i',
- ✓ y_{icalc} : l'intensité calculée au point 'i',
- ✓ w_i : l'inverse de la variance : $1/y_{iobs}$.

L'intensité du bruit de fond est déterminée manuellement en choisissant plusieurs points du diffractogramme où aucun pic de Bragg n'apparaît ou encore en affinant un polynôme de degré pouvant aller jusqu'à six.

a. Qualité de l'affinement

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant le diagramme calculé au diffractogramme observé et en faisant leur différence. Par ailleurs, plusieurs facteurs R dits de qualité (ou de reliabilité) sont calculés (en %) afin de rendre compte de la qualité de l'affinement. Les plus utiles sont les trois suivants :

❖ **Le facteur de profil R_p:**

Il montre la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités des raies de diffraction ainsi que du bruit de fond. Il traduit la convergence de l'affinement.

$$R_p = \left(\frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}|}{\sum_i |y_{i_{obs}}|} \right) \times 100$$

❖ **Le facteur de profil pondéré R_{wp}:**

C'est le critère à suivre pour voir l'évolution de l'affinement. Son numérateur est le critère à minimiser. Le bruit de fond l'influence beaucoup, il ne sera donc pertinent que si le bruit de fond est faible.

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i.(y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{\sum_i w_i.(y_{i_{obs}})^2} \right)^{1/2} \times 100$$

❖ **Le facteur minimum espéré R_{exp} :**

Le facteur minimum attendu, en l'absence d'erreurs systématiques, dans le cas idéal R_{wp} devrait approcher sa valeur.

$$R_{exp} = \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i . (y_{i_{obs}})^2} \right)^{1/2} \times 100$$

Avec :

- ✓ **N** : le nombre de points mesurés dans le diffractogramme,
- ✓ **P** : le nombre de paramètres affinés
- ✓ **C** : le nombre de contraintes entre ces paramètres.
- ✓ **(N-P+C)** : le nombre de degrés de liberté du système.

❖ **Le facteur de structure R_f :**

Il utilise uniquement les facteurs de structure entrant dans le modèle, il ne reflète que les intensités des phases mentionnées (les points k), il est donc fortement influencé par la structure.

$$R_f = 100 \times \frac{\sum_k |F_{k_{obs}} - F_{k_{calc}}|}{\sum_k |F_{kobs}|}$$

❖ **Le facteur de Bragg :**

Il est comparable à R_f à la différence que le calcul se fait avec l'intensité et non le facteur de structure.

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k \left| I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}} \right|}{\sum_k \left| I_{kobs} \right|}$$

- ✓ I_{kobs}: l'intensité intégrée « observée » de la $k^{ième}$ réflexion, calculée à la fin de l'affinement après avoir réparti chaque intensité individuelle y_i entre les pics de Bragg y contribuant,
- ✓ I_{kcalc}: l'intensité intégrée de la $k^{ième}$ réflexion calculée à partir des facteurs de structure,
- ✓ R_{Bragg} : il est probablement le meilleur critère puisqu'il permet d'estimer l'accord entre le modèle structural expérimental et le modèle structural proposé.

A partir des facteurs R_{wp} et R_{exp}, il est possible de calculer un paramètre statistique dénommé χ^2 qui rend compte de la qualité de l'affinement tel que :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i . (y_{iobs} - y_{ical})^2}{(N - P + C)}$$

Ce facteur devrait également tendre vers 1, cependant des valeurs plus grandes sont communément observées.

Ces facteurs de profils caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes de raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction. Un bon affinement doit conduire à des valeurs minimales pour l'ensemble de ces facteurs.

Les diffractogrammes sont affinés en considérant une phase unique ou plusieurs phases, selon le cas. Il est possible de calculer le % massique de chaque phase à partir des intensités affinées et en utilisant un facteur ATZ, qui dépend du nombre de maille par formule unitaire Z, de la masse molaire M_w, du taux d'occupation du premier atome décrit m, de la multiplicité générale M du groupe d'espace. On peut aussi prendre en compte les effets de micoabsorption avec le coefficient de Brindley t.

$$\mathbf{ATZ} = Z.M_w.f^2/t \quad \text{avec } f=m/M$$

III. 2. Analyse par microsonde électronique de Castaing

La micro-analyse par Sonde Electronique (ou EPMA pour Electron Probe MicroAnalysis) ou Microsonde de Castaing, du nom du chercheur français Raimond Castaing, qui réalisa le

premier prototype en 1949, permet de caractériser les matériaux par l'obtention de la composition chimique des phases présentes dans un échantillon donné. Il s'agit d'une méthode d'analyse élémentaire non destructive permettant de mesurer la concentration élémentaire locale, à l'échelle du micromètre.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'EPMA (figure II.9) pour déterminer la composition chimique des phases présentes dans tous les alliages synthétisés par le four UHF.

Figure II.9 : Microsonde électronique, modèle CAMECA SX 100.

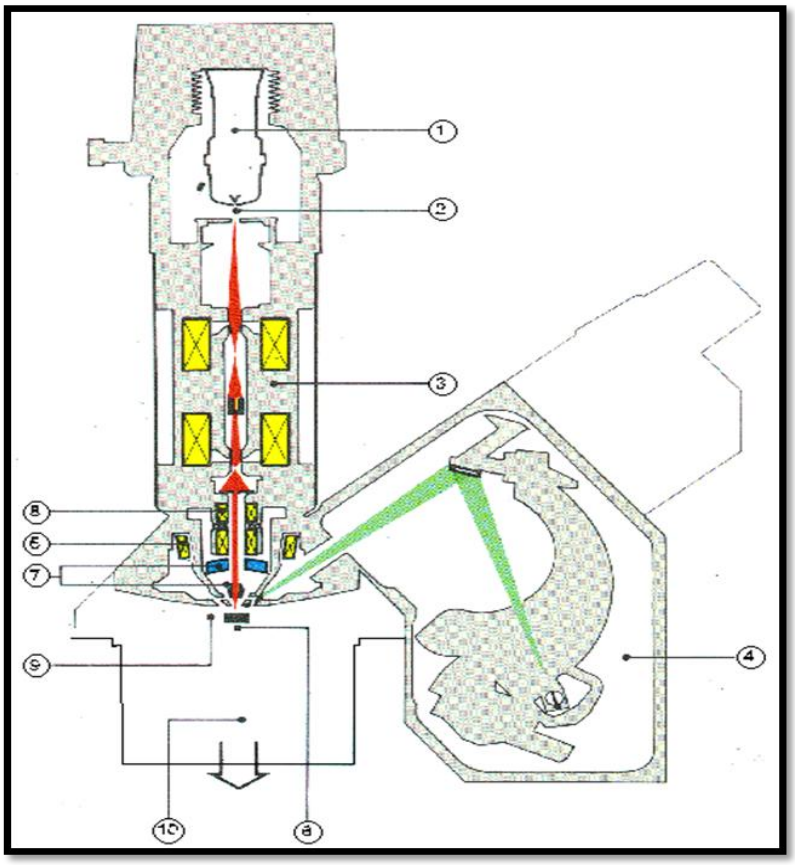
III. 2. 1. Principe de la méthode et appareillage

Une source d'électrons est focalisée sur une surface de l'ordre du micron de la surface de l'échantillon. Les interactions de ces électrons avec les atomes présents dans le petit volume irradié, de l'ordre du μm^3, entraîne des émissions caractéristiques du matériau, notamment l'émission de photons X, qui permet de déterminer la composition de la zone étudiée. Les longueurs d'onde des raies d'émission sont caractéristiques des éléments en présence, leur intensité est fonction de la concentration de l'élément considéré. Le rayonnement est recueilli et mesuré grâce à l'utilisation de spectromètres à cristal analyseur focalisant et de compteurs proportionnels.

L'échantillon à analyser est enrobé soit dans la résine époxy si l'échantillon est à l'état de poudre, soit dans l'alliage de Wood (température de fusion égale 70°C) composé de bismuth (50% massique), plomb (25% massique), étain (12,5% massique) et cadmium (12,5% massique), si l'échantillon est à l'état massif. Le tout est ensuite soumis à une série de polissage sur des papiers au carbure de silicium de taille de grains décroissante, puis sur un feutre imbibé de poudre de diamant.

L'appareil est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne d'optique électronique, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique et de spectromètres

à dispersion de longueur d'onde (WDS : wavelength dispersive spectroscopy), c'est-à-dire que les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal (figure II.10).



(1) Canon à électrons	**(6)** Platine à haute précision mécanique
(2) Anode réglable à la distance du wehnelt	**(7)** Microscope optique à haute résolution
(3) Colonne avec ses trois lentilles adaptables	**(8)** Bobines de balayage SEM
(4) Spectromètre	**(9)** Introduction de l'échantillon
(5) Lentille formée de mini-bobines	**(10)** Système de pompage

Figure II.10 : Représentation schématique de la microsonde électronique CAMECA SX 100.

La microsonde électronique est équipée d'un système de détecteurs permettant d'obtenir des images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés. En balayant le faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon, il est possible d'effectuer une cartographie de l'échantillon pour un élément déterminé en fonction du cristal analyseur.

Des clichés en électrons rétrodiffusés ont été faits pour tous les alliages obtenus par le four UHF dans le but d'observer la répartition des différentes phases ou éléments chimiques dans l'échantillon et d'en étudier la microstructure.

La comparaison entre l'intensité émise par un élément de concentration donnée dans un témoin et celle émise par le même élément contenu dans l'échantillon donne accès au pourcentage atomique de cet élément présent dans la matrice. Il faut avoir autant d'étalons que d'éléments contenus dans la matrice à analyser. L'analyse par EMPA est donc une analyse quantitative. Les valeurs d'intensité des différentes radiations doivent être corrigées en prenant en compte quelques corrections de matrice causées par le fait que l'intensité X émise par la cible dépend de l'énergie des électrons excitateurs, de la nature de l'atome excité, du rayonnement caractéristique considéré mais également des autres éléments chimiques présents.

Cet effet de matrice est corrigé par le terme ZAF avec Z pour les interactions des électrons incidents avec les électrons de la matrice (numéro atomique Z), A pour l'absorption par la matrice des photons émis (coefficient d'absorption A) et F pour le coefficient de fluorescence de la matrice.

La règle de Castaing relie le rapport des concentrations à celui des intensités recueillies et corrigées pour chaque élément :

Règle de Castaing :

$$\frac{C_{échantillon}}{C_{témoin}} = (K_Z K_A K_F) \times \left(\frac{I_{témoin}}{I_{échantillon}} \right).$$

Avec :

- ✓ K_Z : coefficient de correction dépendant du numéro atomique,
- ✓ K_A : coefficient de correction rendant compte de l'absorption,
- ✓ K_F : coefficient de correction rendant compte de la fluorescence.

III. 2. 2. Traitement des résultats

La composition de chacune des phases en présence est donnée par la moyenne des concentrations en chacun des éléments sur les différents pointés effectués. L'écart type donne une idée de l'homogénéité de la phase et permet la comparaison entre différents échantillons. De ce fait, la zone explorée pour chaque phase en présence doit être judicieusement choisie en fonction de la nuance de gris dans la micrographie en électrons rétrodiffusés.

III. 3. Microscopie électronique

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

III. 3. 1. Microscopie électronique en transmission (MET)

III. 3. 1. 1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de **microscopie** où un faisceau d'électrons est «transmis» à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image.

Son principe peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique, en effet, c'est le rayonnement utilisé qui diffère principalement dans les deux cas : le microscope optique utilise la lumière extérieure comme source de rayonnement des photons. Dans ce cas, un système de lentilles optiques permet de dévier ou focaliser le rayon lumineux qui traverse un échantillon "relativement fin". L'image obtenue, dans ce cas, se forme directement sur la rétine de l'observateur. Remarque : on peut aussi travailler en reflexion pour observer la surface d'un échantillon massif.

Quant au microscope électronique en transmission, il utilise des électrons comme source de rayonnement. Un système de lentilles magnétiques (électro-aimants) permet de dévier ou focaliser le faisceau d'électrons sur un échantillon "extrêmement fin" de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être vue sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X émit suite à l'interaction avec le faisceau d'électrons. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement :

a. Mode image

Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.

- ✓ **Mode en champ clair**

L'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme ″objectif″ est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Ce

sont donc uniquement les électrons non diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent les plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom : champ clair (bright field ou BF).

✓ **Mode en champ sombre**

En plaçant un diaphragme dans le plan focal, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre, d'où le nom : champ sombre (dark field ou DF). Ce mode permet d'observer par exemple des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction.

b. Mode diffraction

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, il donne lieu à un phénomène de diffraction par interférence. Le faisceau incident est diffracté en plusieurs petits faisceaux pour former des taches de diffraction, chaque tache caractérisant un plan de diffraction. L'identification des taches est basée sur la loi de Bragg : $Rd=\lambda L$ avec R la distance entre le spot transmis et le spot diffracté, L la longueur de caméra, d la distance inter-réticulaire du plan hkl et λ la longueur d'onde des électrons, λL s'appelle la constante du microscope ou la constante de la caméra.

III. 3. 1. 2. Appareillage

Un microscope électronique en transmission se compose essentiellement :

- d'un système de pompes à vide,
- d'un système de refroidissement à azote,
- d'un canon à électron composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons,
- d'une colonne optique électronique contenant les lentilles magnétiques et les diaphragmes,
- d'un porte échantillon,
- d'un détecteur d'électrons,
- d'un dispositif de balayage (STEM).

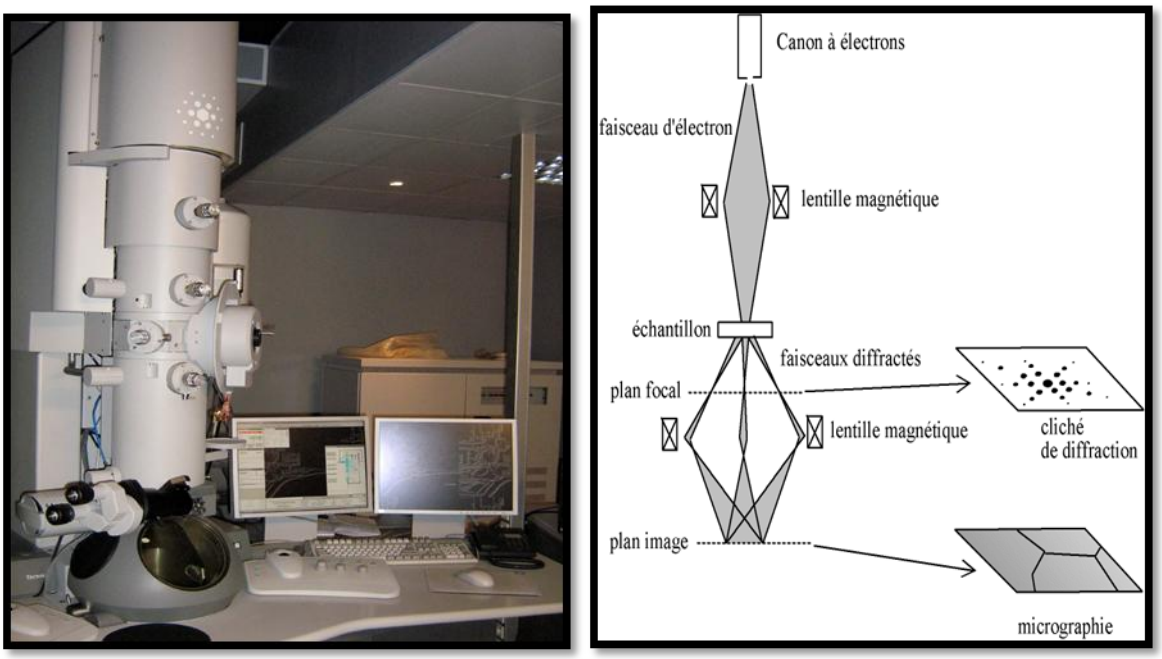


Figure II. 11 : Microscope électronique en transmission FEI Tecnai F20.

Un microscope électronique en transmission se compose essentiellement :

- d'un système de pompes à vide,
- d'un système de refroidissement à azote,
- d'un canon à électron composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons,
- d'une colonne optique électronique contenant les lentilles magnétiques et les diaphragmes,
- d'un porte échantillon,
- d'un détecteur d'électrons,
- d'un dispositif de balayage (STEM).

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques nanomètres. La technique de préparation des échantillons diffère selon l'utilisation que l'on fait du MET (biologie ou science des matériaux).

III. 3. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscope électronique à balayage est utilisée essentiellement pour observer la surface et la morphologie des échantillons en se basant sur les interactions électrons-matière. Sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse pour visualiser des profondeurs de champs très

variables sur des échantillons massifs font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Le fonctionnement du microscope est basé sur le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électron d'énergie allant jusqu'à 30 Kev et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon, appelés électrons primaires ou électrons incidents, pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

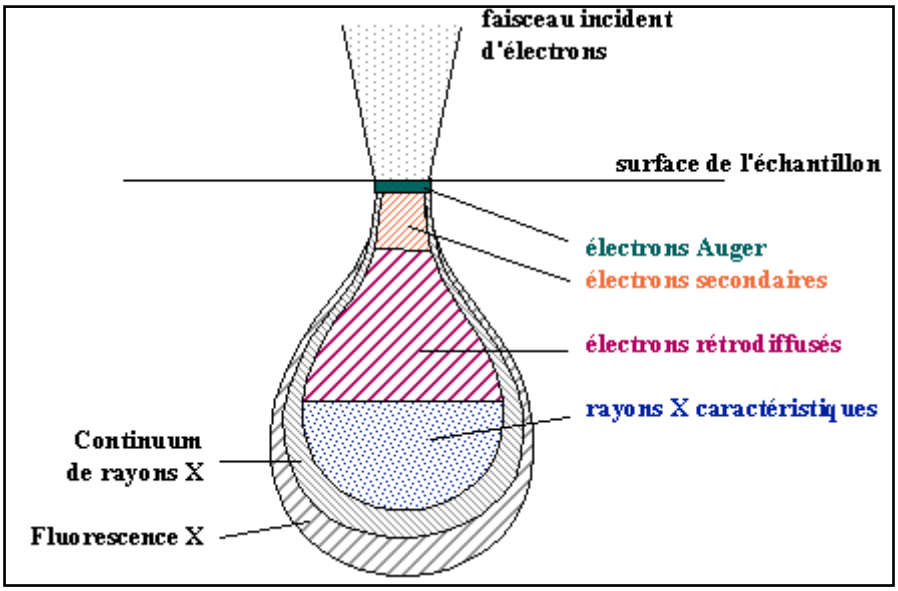


Figure II. 12: Poire de diffusion.

Les images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface, soient des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Pour les électrons rétrodiffusés, les images contiennent des contrastes dus à la différence de la composition chimique de l'échantillon (contraste chimique). Les zones contenant des atomes de nombre atomique faible paraissent plus sombres. Quant aux images formées par des électrons secondaires, elles permettent d'observer le relief de l'échantillon et par conséquent sa morphologie (contraste topographique).

Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. L'émission de ce photon X permet à l'atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des

informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Les échantillons de cette étude ont été analysés par un microscope de type SEM-FEG LEO 1530 (figure II. 13). Dans notre travail, le MEB a été utilisé pour voir la variation de la morphologie des poudres d'alliages lors de la mécanosynthèse.

Figure II. 13: Microscope électronique à balayage SEM-FEG LEO 1530

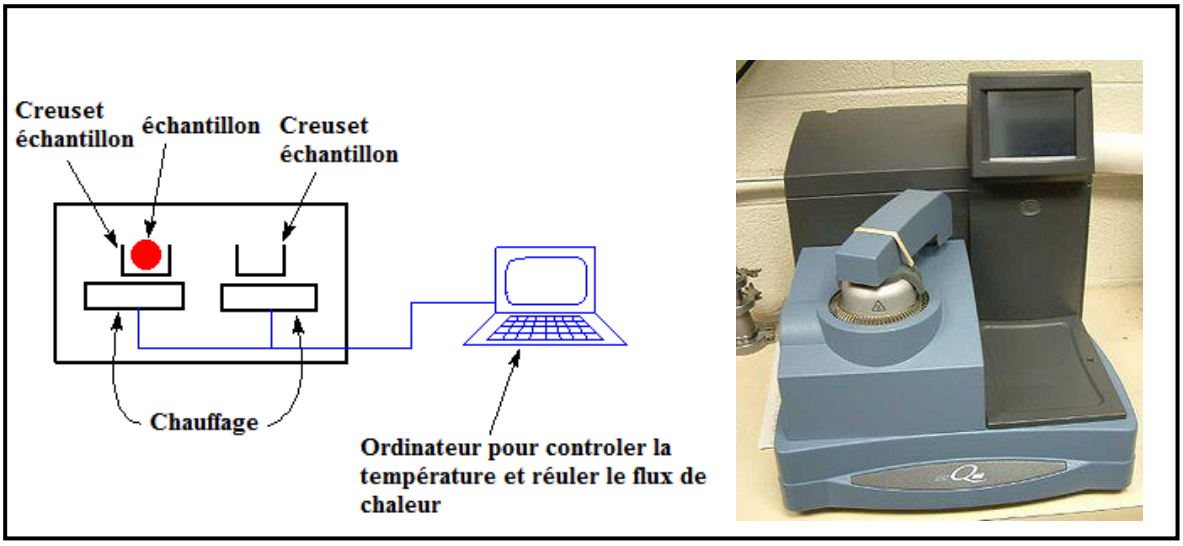
III. 4. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC) est une technique servant à étudier les transformations thermiques d'un matériau. Elle est basée sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition.

Il existe deux types de DSC communément utilisées. La première est dite par compensation de puissance dans laquelle l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de calories. La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire. Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la

référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisés la méthode dite par flux de chaleur dont le schéma de principe est représenté sur la figure III. 13. Dans cette méthode, l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique.



a) b)

Figure II. 13: a) Schéma de principe de la DSC par flux de chaleur, b) photographie de la DSC

Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

IV. Caractérisation des hydrures formés à partir des alliages étudiés par les méthodes électrochimiques et par la méthode solide–gaz.

IV. 1. Caractérisation des hydrures métalliques par méthodes électrochimiques

Le mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques se traduit principalement par une réduction du proton hydrogène à l'interface électrode-électrolyte, puis par la diffusion de l'hydrogène atomique dans les grains de l'alliage. Lors de la désorption, on assiste aux réactions inverses. Ainsi, une meilleure connaissance du mécanisme qui régit la réaction d'insertion/désinsertion de l'hydrogène et des paramètres cinétiques qui la caractérisent est nécessaire et peut être obtenue grâce à l'utilisation des méthodes électrochimiques, à savoir :

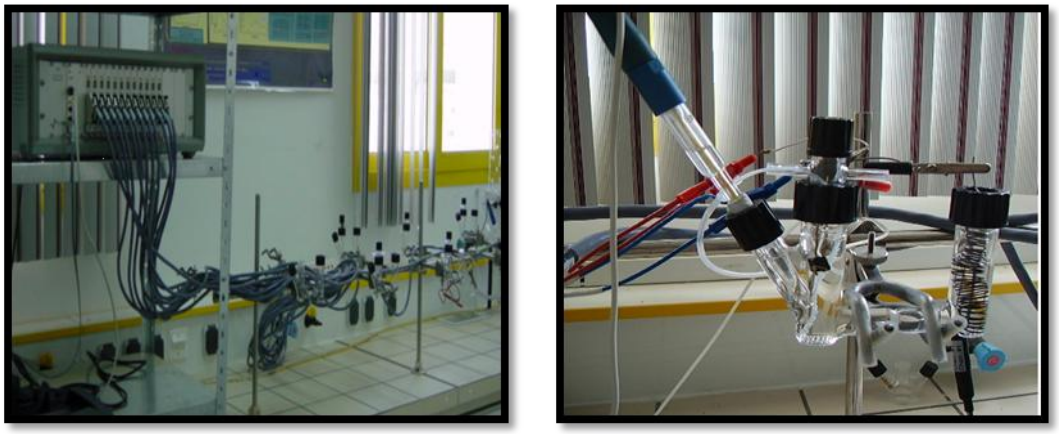
- ✓la chronopotentiométrie à courant constant : pour déterminer la variation de la capacité de décharge électrochimique en fonction du nombre de cycles,
- ✓la voltammétrie cyclique : pour étudier la variation des paramètres cinétiques tels que le coefficient de transfert de charge (α) et le coefficient de diffusion de l'hydrogène (D_H) dans les alliages élaborés en fonction de la teneur du composé hydrurable,
- ✓la chronoampérométrie : pour déterminer la taille des particules (a) affectée par la réaction électrochimique.

IV. 1. 1. Dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques sont réalisées à température ambiante moyennant un multipotentiostat galvanostat de type VMP biologic à 12 voies (figure II. 14-a). La cellule de mesure représentée par la figure II. 14-b comprend :

- une électrode de travail formée par le matériau hydrurable synthétisé (mis sous forme de latex),
- l'électrode positive formée par un fil de $Ni(OH)_2$ enroulé sous forme de ressort.
- une électrode de référence Hg/HgO remplie de potasse (1M).

Les deux compartiments contenant respectivement l'électrode positive et l'électrode négative, qui baignent dans une solution d'électrolyte 1M, sont séparés par un verre fritté pour éviter le court-circuit.



a) **b)**

Figure II. 14: a)Photo du banc d'électrochimie composé du multipotentiostat-galvanostat de marque VMP bio-logic et des cellules ouvertes, b) Photo d'une cellule électrochimique.

IV. 1. 2. Préparation des électrodes négatives

La mise en forme des électrodes se fait par la technique dite «latex» qui consiste à mélanger la poudre métallique avec 5% de noir de carbone et 5% de fines particules de PTFE (polytétrafluoroéthylène) en solution ammoniacale. Le tout est alors mouillé par de l'éthanol afin d'obtenir une pate que l'on étale plusieurs fois à l'aide d'une baguette en verre, le temps de faire évaporer l'éthanol. On réalise ainsi la fibrillation du PTFE qui va assurer la cohésion de l'ensemble du mélange, empêcher l'oxydation de l'alliage à la surface au cours du cyclage et augmenter la durée de vie de l'électrode. La feuille de Latex obtenue d'une épaisseur de 0.5 mm est placée sous vide pendant 24h afin de la sécher.

Deux plaques d'environ 0.5 cm^2 de surface sont découpées puis comprimées sur chaque face du collecteur de courant (la grille de nickel). Le fil assurant le passage du courant électrique est en or (figure II. 15).

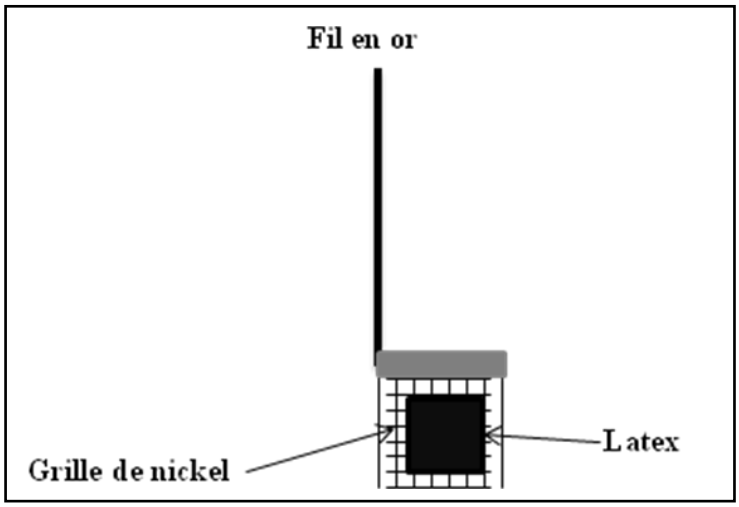


Figure II. 15: Schéma d'une électrode négative montrant ses différentes composantes.

Le latex ainsi obtenu par la technique décrite ci-dessus présente un caractère hydrophobe qui nuit à la stabilité de l'hydrure lors de l'hydrogénation. Pour y palier, une opération d'imprégnation a été nécessaire. Cette opération consiste à mettre l'électrode, placée dans un bain de potasse, sous vide pendant une durée optimale. Ainsi, on élimine les bulles d'air emprisonnées dans l'électrode et l'électrolyte vient mouiller parfaitement l'électrode en remplissant les porosités lors de la remise à pression ambiante.

Cette technologie présente de nombreux avantages :

- ✓Facilité de mise en œuvre.
- ✓Manipulation aisée du latex, bonne cohésion de la poudre.
- ✓Elasticité autorisant la dilatation du matériau lors de l'hydruration.

✓Excellente conductivité électrique grâce au noir de carbone.

IV. 1. 3. Cyclage galvanostatique

La méthode de chronopotentiométrie ou cyclage galvanostatique a été utilisée pour déterminer la capacité de décharge électrochimique des différents alliages élaborés.

a. Principe général

Cette méthode consiste, en effet, à faire passer un courant constant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire et à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps. Le courant part de la valeur nulle où le potentiel est celui du couple rédox à courant nul et atteint le plus rapidement possible (selon les capacités du galvanostat) une valeur constante qui peut être positive (pour procéder à une oxydation) ou négative (pour une réduction). La variation brusque du courant a pour effet de consommer l'espèce initiale dont la concentration sur le site de transfert de charge finit par atteindre une valeur nulle au bout d'un temps appelé 'temps de transition τ'. Ainsi, le potentiel évolue très rapidement à l'approche du temps de transition, ce qui permet de le mesurer.

Les courbes donnant l'évolution du potentiel E, d'une électrode de travail, mesuré par rapport à une électrode de référence, en fonction du temps, sont des courbes chronopotentiométriques.

b. Cas où l'électrode de travail est une électrode à hydrure

En imposant un courant négatif (réduction), l'électrode à hydrure se charge. Cependant, la décharge de l'électrode est spontanée et le courant est positif (oxydation). La chronopotentiométrie permet ainsi de réaliser un cyclage galvanostatique (cycler l'électrode à hydrure) et de déterminer la variation de la capacité électrochimique en fonction du nombre de cycles. Outre la mesure de la variation de la capacité électrochimique au cours du cyclage, cette méthode a pour but d'activer le matériau, comme dans le cas des réactions solide-gaz. L'activation électrochimique consiste à faire subir au matériau plusieurs cycles de charge-décharge. Ces cycles répétitifs provoquent une activation surfacique et une autre volumique. Ainsi, la capacité augmente en fonction du nombre de cycles jusqu'à atteindre une capacité maximale. Au delà de ce nombre de cycles, la capacité peut chuter suite à une oxydation ou corrosion de l'électrode de travail. Cette chute sera utilisée pour prévoir la capacité qui sera atteinte à un nombre élevé de cycles (1000 cycles) et de juger de la possibilité d'utiliser cette électrode dans les accumulateurs ou pas.

c. Conditions de mesures

Le protocole électrochimique adopté est formé par deux séquences successives.

La première séquence consiste à fixer le courant à une valeur négative correspondant au courant de charge (réduction). Pour tous les échantillons, cette valeur a été fixée à un régime de C/3 (charge complète pendant 3h). Ainsi, la batterie sera chargée au bout de 3 heures majorées de 50% pour palier à la perte de charge liée au rendement. Le potentiel varie, quant à lui, de -0.6 (état de décharge complet) à -1.3 V (état de charge complet). Les valeurs du potentiel (V), de la capacité de charge (mAh/g) et du nombre d'atomes d'hydrogène insérés dans le matériau (H/formule) sont enregistrées tous les 30 mV ou tous les 10 s.

Au cours de la deuxième séquence, la batterie est déchargée sans passer par une période de repos à un courant positif (oxydation) correspondant à un régime de D/6 (décharge complète au bout de 6 heures). Le potentiel devrait alors varier de -1.3 à -0.6 V. Comme pour la charge, les valeurs des paramètres, ci-dessus indiqués, sont enregistrées tous les 30 mV ou tous les 10 secondes.

Les deux séquences successives constituent un cycle complet de charge/décharge (figure II.16).

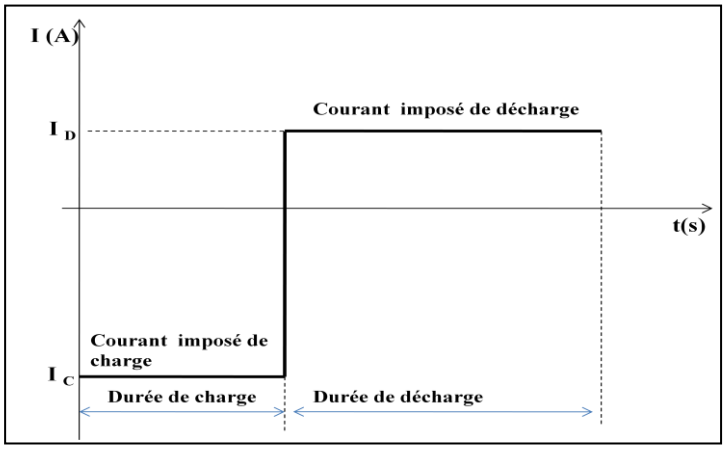


Figure II. 16: Schéma de principe du cyclage galvanostatique.

Sachant que l'appareil travaille comme étant un compteur d'électrons au cours de la charge, seule la capacité de décharge indique le nombre réel d'atomes d'hydrogène absorbés ou désorbés par le matériau. Celle-ci est déterminée par la différence des valeurs obtenues à la fin de la séquence de charge et la séquence de décharge.

d. Exploitation des chronopotentiogrammes

Dans le cadre de ce travail, la capacité de charge réelle n'est pas accessible expérimentalement car la cellule est ouverte et de ce fait il est impossible de déterminer la quantité d'hydrogène monoatomique inséré dans l'électrode négative qui est en compétition avec la quantité d'hydrogène gazeux dégagée. En effet, lors de la charge, les électrons fournis

par la source seront utilisés pour former l'hydrogène (H_2) et l'hydrure MH. Ainsi, on assiste à une compétition entre le dégagement de l'hydrogène et la formation de la phase hydrure, selon les réactions ci-dessous :

- Formation de l'hydrure : $M + H_2O + e^- \longrightarrow MH + OH^-$
- Dégagement d'hydrogène : $H_2O + e^- \longrightarrow ½\ H_2 + OH^-$

Pendant la décharge, aucun dégagement de gaz n'est observé, la capacité de décharge est déduite de la simple mesure du temps de décharge. La capacité de décharge électrochimique (mAh/g) est liée à la capacité mesurée en réaction solide-gaz (H/u.f) par la relation :

$$C_{th}\ (\text{mAh/g}) = \frac{x\,F}{3.6M}$$

Avec :

- ✓ x : le nombre de moles d'hydrogène absorbé par mole de matériau.
- ✓ F : la constante de Faraday = 96500 Coulombs,
- ✓ M : la masse molaire du composé métallique en g/mol,

En effet, si tout l'hydrogène absorbé convertit toute son énergie en une énergie électrique lors de la décharge sans formation d'hydrogène gazeux, la quantité d'hydrogène atomique par mole de matériau sera égale au nombre de moles d'électrons par mole de matériau. Soit donc :

$$x = \frac{i.t.M}{F.m}$$ où m représente la masse de l'alliage.

Ceci donne : $$i.t = \frac{x.F.m}{M}$$ **[A. Sec]**

La capacité électrochimique théorique obtenue à partir de la capacité d'absorption en mode solide-gaz et ramenée à un gramme de matière est donnée par :

$$C_{th} = \frac{x\,F}{3.6M}$$ **[mAh/g]**

IV. 1. 4. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permet de comprendre les phénomènes et les mécanismes électrochimiques d'oxydo-réduction se produisant pendant la charge et la décharge du matériau actif au niveau de l'interface des électrodes. Elle consiste à varier le potentiel dans un domaine couvrant la charge et la décharge et d'étudier la variation du courant en fonction du potentiel (figure II. 17-18). Le système électrochimique est formé d'une électrode de travail, une électrode auxiliaire et une électrode de référence. Le potentiel est mesuré entre

l'électrode de référence et celle de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

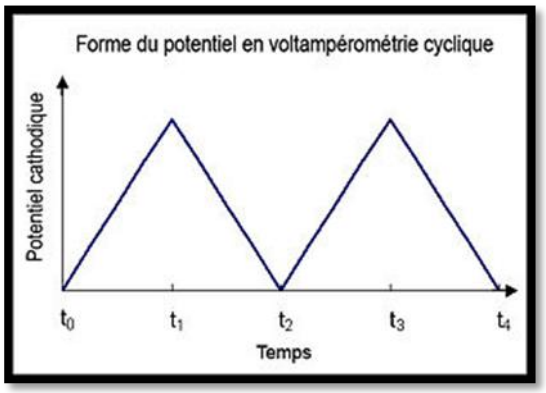


Figure II. 17: Variation du potentiel appliqué à l'électrode en fonction du temps.

Le voltammogramme est caractérisé par des points particuliers comme le courant maximum de pic I_{pic} et la valeur correspondante du potentiel E_{pic}. De plus, l'exploitation des voltammogrammes obtenus à différentes vitesse de balayage v permet de tracer les courbes $I_{pic}= f(v^{1/2})$ et $E_{pic}=f(\log v)$. Dans le cadre d'un transfert semi-infini irréversible, ces deux courbes sont linéaires et permettent de déterminer le coefficient de transfert de charge et le coefficient de diffusion de l'hydrogène.

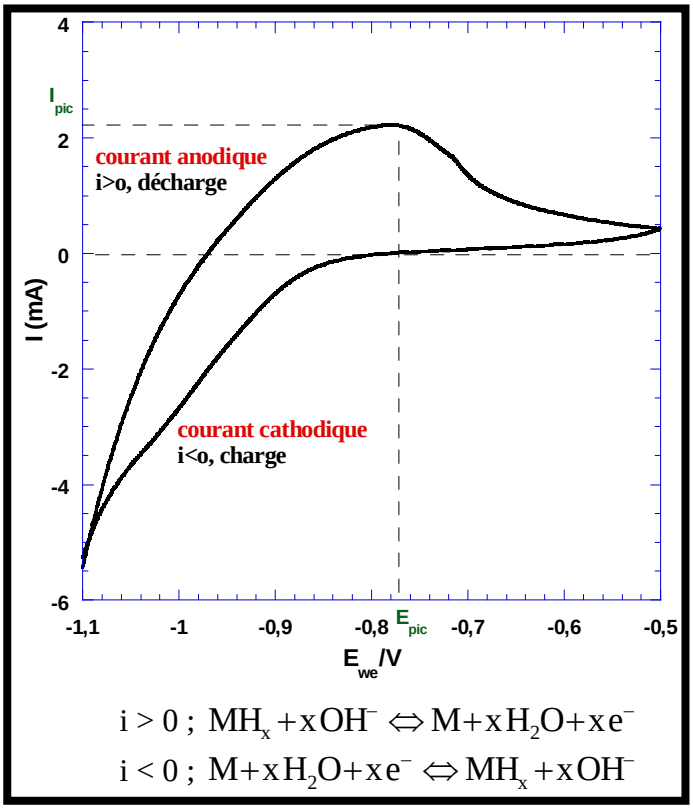


Figure II. 18: Exemple de voltammogramme.

Pour une réaction rédox au sein de l'électrode, en supposant que le taux de transfert de charge à la surface de l'électrode est aussi rapide que le processus de diffusion à l'intérieur de l'électrode, le potentiel du pic du voltampérogramme du système irréversible à T= 25°C est donnée par :

$$E_{pic} = \frac{2.3RT}{2\alpha nF}\log(v)$$

De même, le courant du pic anodique du voltammogramme est donné par :

$$I_{pic} = 2.99.10^5.n^{3/2}.\alpha^{1/2}.S.C_0.v^{1/2}.D^{1/2}$$

Avec :

- R : constante des gaz parfaits = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$,
- n : nombre d'électron échangé = 1,
- F : constante de Faraday= 96500 ($C.mol^{-1}$),
- S : surface de l'électrode = 1 cm^2,
- C_o : concentration de l'espèce diffusante (mol/cm^3),
- D : coefficient de diffusion moyen de l'espèce électroactive ($cm^2.s^{-1}$),
- v : vitesse de balayage (volts $.s^{-1}$),
- α : coefficient de transfert de charge.

La première équation, montre que le potentiel de pic "E_{pic}" est proportionnel au logarithme de la vitesse de balayage " v ". Le facteur de proportionnalité est égal à $\frac{2,3.R.T}{2.\alpha.n.F}$. Dans ce rapport seul le facteur de transfert de charge α est inconnu. Ainsi, si la courbe E_{pic}= f(log(V)) peut être affinée par une droite, la valeur du coefficient de transfert de charge peut être déduite simplement de la valeur de la pente de cette courbe.

De même, il découle de la deuxième équation que le courant I_{pic} est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage "v". La constante de proportionnalité est donnée par:

$$2.99\ 10^5\ .n^{3/2}.\alpha^{1/2}.S.C_0.D^{1/2}$$

Dans ce produit, en tenant compte de la valeur du coefficient de transfert de charge «α» déjà déterminée à partir de la première équation, seul le coefficient moyen de diffusion de l'hydrogène dans le solide est inconnu. Ainsi, si la courbe I_{pic} = f($V^{1/2}$) peut être affinée par une droite comme précédemment, la valeur du coefficient de diffusion moyen peut être déduite simplement de la valeur de la pente de cette courbe.

IV. 1. 5. La chronoampérométrie

La chrononampérométrie consiste à décharger l'électrode d'hydrure sous potentiel constant par rapport à une électrode de référence Hg/HgO et à suivre l'évolution du courant circulant entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire en fonction du temps 'régime potentiostatique) (figure II.18).

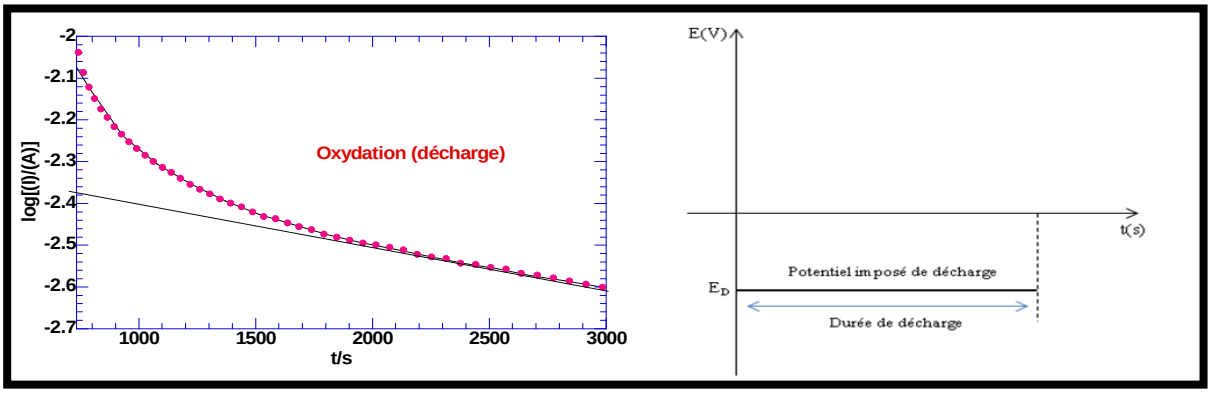


Figure II.18 : Potentiel de décharge imposé et chronoampérogramme correspondant.

En supposant que les particules de l'hydrure ont une forme sphérique **[15, 16]**, l'équation de diffusion s'écrit suivant la loi de Fick :

$$\frac{\partial(r\,C_H)}{\partial t} = \overline{D}_H \frac{\partial^2(r\,C_H)}{\partial r^2}$$

Avec :

- **C_H :** la concentration de l'hydrogène dans le métal,
- **t :** le temps de décharge,
- $\overline{D}_H$: la valeur moyenne du coefficient de diffusion de l'hydrogène,
- **r :** distance au centre de la particule supposée sphérique.

Cette équation a été résolue par Crank **[17]**, en tenant compte des deux conditions aux limites suivantes :

- la concentration de l'hydrogène est constante à la surface et la concentration initiale de l'hydrogène à l'intérieur du métal est uniforme.
- le flux de l'hydrogène à la surface est constant.

Soit C_0 la concentration initiale de l'hydrogène dans le volume et C_s celle à la surface de l'électrode, la solution de l'équation de diffusion est donnée par :

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0}=1+\frac{2a}{\pi r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\,\mathrm{Sin}\left(\frac{n\pi r}{a}\right)\exp\left(-\frac{\overline{D}_H}{a^2}n^2\pi^2 t\right)$$

Où ‘‘a’’ est le rayon de la particule supposée sphérique.

Le courant de diffusion en fonction du temps sera donné par :

$$i=\pm\frac{6\,F\,D}{d\,a^2}\,(C_o-C_s)\sum_{n=1}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D_H}{a^2}t\right)$$

Avec :

- **F :** la constante de Faraday,
- $\overline{D}_H$ **:** le coefficient moyen de diffusion de l’hydrogène,
- **a :** le rayon de la particule.
- **d :** densité du matériau (g/cm^3).

Pour un temps large, l’équation du courant de diffusion peut s’écrire:

$$\log i=\log\left[\pm\frac{6\,F\,D_H}{d\,a^2}(C_o-C_s)\right]-\frac{\pi^2}{2.303}\frac{\overline{D}_H}{a^2}\,t$$

Les signes ± indiquent l’état de charge (-) et l’état de décharge (+).

A partir de la pente de la courbe log (i) =f (t), on peut déduire la valeur du rapport $\frac{\overline{D}_H}{a^2}$.

Connaissant la valeur du cœfficient de diffusion de l’hydrogène $\overline{D}_H$, qui peut être déterminée par la voltamétrie cyclique, on peut calculer la taille “a” des particules, supposées sphériques, qui participent réellement à la réaction électrochimique.

IV. 2. Caractérisation par voie solide-gaz

Par voie solide-gaz, les hydrures sont formés par réaction directe de l’alliage avec l’hydrogène. Dans cette perspective et afin de caractériser les propriétés d’hydrogénation d’un alliage donné, on cherche à connaître la pression d’hydrogène gazeux en équilibre avec l’échantillon en fonction de la quantité d’hydrogène inséré dans le métal. Pour cela, nous avons utilisé une méthode volumétrique, dite méthode de Sieverts **[18]**. Les alliages à l’état massif sont broyés sous argon, dans une boite à gants. Ensuite, les massifs broyés ou les poudres obtenues par mécanosynthèse sont tamisés et pesés. La poudre obtenue après tamisage possède une granulométrie inférieure à 63 µm. Cette poudre est introduite dans un porte échantillon en acier inoxydable, muni d’une vanne à boisseau, pour garder l’échantillon sous argon pendant son transfert de la boite à gants au banc de mesure.

IV.2. 1. Dispositif expérimental

Un banc d'hydrogénation est constitué de volumes étalonnés et de capillaire en cuivre ou en acier permettant de relier les différentes parties du banc émergés dans un bain thermostaté. Le porte échantillon peut, quant à lui, être plongé dans le bain ou placé dans un four selon la température souhaitée. Tous les bancs d'hydrogénation n'étant pas équipés des mêmes capteurs, il convient de choisir le banc adéquat suivant que l'on veuille mesurer de faibles pressions ou des pressions élevées. La pression la plus faible mesurable est de l'ordre de 5.10^{-4} bar et la pression maximale s'élève à 100 bar.

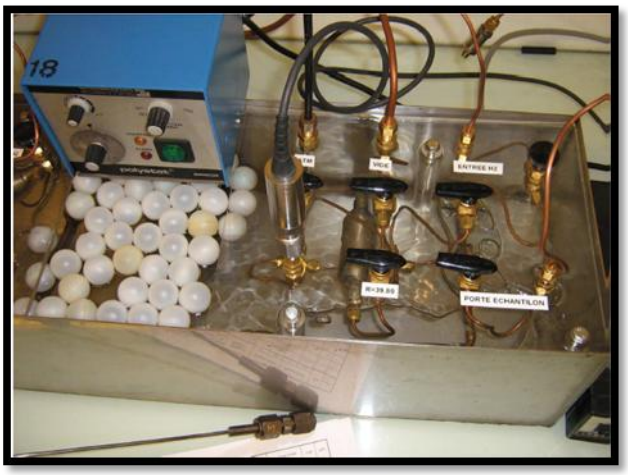


Figure II. 19: Banc de mesure des propriétés d'hydrogénation

IV.2. 2. Principe de la mesure d'un isotherme

IV.2. 2. 1. Absorption

Généralement, les mesures d'isothermes sont effectuées après une étape d'activation (plusieurs cycles d'absorption-désorption totale). Chaque point de mesure est réalisé de la même manière que pour absorption totale à la différence que la quantité d'hydrogène introduite dans l'échantillon est plus faible. On obtient ainsi un faible incrément de la capacité sur le diagramme pression-composition. Après chaque point, l'échantillon est isolé sous sa pression d'équilibre et un nouvel incrément de la capacité est réalisé par augmentation de la pression dans les volumes étalons utilisés.

Lors de la première absorption, en supposant que l'équation des gaz parfaits peut être appliquée pour l'hydrogène dans le domaine de température et de pression de la mesure, le nombre de moles d'hydrogène est donné par l'équation suivante:

$$n_i = \frac{V_A}{RT_B} \times P_i - \left(\frac{V_A}{RT_B} + \frac{V_E}{RT_E}\right) \times P_{i+1}$$

Où P_i : la pression d'hydrogène introduite dans le V_A.

P_{i+1} : la pression atteinte dans le volume V_A et V_E à l'équilibre.

V_A : le volume dans lequel on introduit initialement l'hydrogène.

V_E : le volume initiale + le volume du porte échantillon.

T_E : la température de l'échantillon.

T_B : la température du bain thermostaté.

Le nombre de mole n_i est augmenté graduellement pour réaliser l'isotherme, l'augmentation du nombre de mole d'hydrogène absorbé est réalisé par augmentation de la pression d'hydrogène dans les volumes utilisés. Le nouveau nombre de mole d'hydrogène n_{i+1} est égal à $n_i + \Delta n_i$.

IV.2. 2. 1. Désorption

L'hydrogène est désorbé par la mise en communication du porte échantillon et d'un volume connu dans lequel on a fait un vide primaire. Après ouverture du porte échantillon, on note l'augmentation de la pression correspondant à la quantité d'hydrogène désorbé de l'échantillon. L'équilibre est atteint lorsque la pression devient constante. L'opération est renouvelée jusqu'à désorption totale du matériau étudié. De la même manière qu'à l'absorption, on calcule le nombre d'atomes d'hydrogène désorbé par l'alliage à la $i^{ème}$ désorption.

$$n_i = \left(\frac{V_D}{RT_B} + \frac{V_E}{RT_E}\right) \times P_{i+1} - \frac{V_E}{RT_E} \times P_i$$

avec V_D: le volume du réservoir de désorption.

V. Conclusion

Le principal but de cette thèse est l'élaboration par mécanosynthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ selon différentes voies de synthèse. Les différentes méthodes d'élaboration présentées précédemment ont permis la synthèse des différents composés binaires utilisés comme précurseurs pour l'obtention de la phase quaternaire souhaitée.

La fusion à induction nous a permis la préparation du composé intermétallique $LaNi_5$ en partant des éléments La et Ni sans contamination chimique. La métallurgie des poudres, quant à elle, nous a permis l'obtention de l'alliage binaire $MgNi_2$. Cette technique permet de s'affranchir des problèmes liés à la tension de vapeur du magnésium malgré que certaines réactions puissent parfois rester incomplètes du fait d'une cinétique de réaction lente en phase solide.

La mécanosynthèse nous a permis, après optimisation de ses conditions, l'élaboration du composé quaternaire voulu.

Après synthèse, tous les alliages synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de vérifier si la méthode de synthèse est la mieux adaptée pour l'obtention de la composition attendue. L'analyse par microsonde électronique de Castaing a été utilisé pour compléter les résultats de DRX par la détermination des compositions chimique des phases présentes et d'en obtenir la stœchiométrie. L'affinement Rietveld a permît la détermination des paramètres structuraux des phases présentes aussi bien que leurs teneurs.

Outre les techniques de caractérisation structurales, les propriétés d'hydrogénation des alliages synthétisés ont déterminées par réaction solide-gaz et leurs performances en milieu électrochimique ainsi que les paramètres cinétiques de la réaction ont été étudiés par cyclage galvanostatique, voltamétrie cyclique et chronoampérométrie.

Réferences bibliographiques

[1] J. S. Benjamin, “Mechanical alloying”, Scientific American, vol. 234, pp. 40-49, 1976.

[2] M. Abdellaoui, T. Barradi, E. Gaffet, Journal of Alloys and Compounds, vol. 198, pp. 155-164, 1993.

[3] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Intermetallics, 1996: 4 339-355, 1996.

[4] F. Bordeaux, A. R. Yavari, Journal of Applied Physics, vol. 67, pp. 2385-2389, 1990.

[5] T. J. Tianen, R. B. Schwarz, Journal of the Less-Common Metals, vol. 140, pp. 99-112, 1988.

[6] M. S. Kim, C. C. Koch**,** Journal of Applied Physics, vol. 62, pp. 3450 -3453, 1987.

[7] M. Abdellaoui, E. Gaffet, Journal of Alloys and Compounds, vol. 209, pp. 351-361, 1994.

[8] M. Abdellaoui, E. Gaffet, Acta Metallurgica et Materialia, Vol 43, No.3, pp. 1087-1098, 1995.

[9] M. Abdellaoui, D, Dracco, A. Percheron- Guégan, Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp. 501-507, 1999.

[10] H. Fujii, S. Munehiro, K. Fujii, S. Orimo, Journal of Alloys and Compounds, vol.330-332, pp. 747-5, 2002

[11] Y. Chen, Z.L. Li, J.S. Williams, Journal of Materials Science Letters, vol. 14[8] , pp.542- 544,1995.

[12] H.M. Rietveld, Acta Crystallographica, vol. 22, pp. 151, 1967.

[13] H.M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography, vol. 2, pp. 65-71, 1969.

[14] Rogriguez-Carvajal, Physica B, vol. 192, pp. 55-69, 1993.

[15] G. Zheng, B.N. Popov, R.E. White, Journal of Electrochemical Society, vol. 142, pp. 2695-2698, 1995.

[16] M. Genz, J. Han, F. Feng, O.N. Derek, Journal of Electrochemical Society, vol. 146 (7), pp. 2371–2375, 1999.

[17] J. Crank, 2nd edition, Claredon press, oxford, p. 91, 1975.

[18] A. Sieverts **,** Z. Phys. Chem, vol. 60, pp. 129–201, 1907.

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

I. Introduction

Dans ce chapitre, on se propose de présenter tous les résultats auxquels nous avons aboutis concernant l'élaboration par mécanosynthèse (selon différents voies de synthèse) et la caractérisation du composé hydrurable de type AB_3 (ou AA'_2B_9) : $LaCaMgNi_9$.

D'après l'étude bibliographique, Chen et al. **[1]** furent les premiers à étudier ce type de composés qui, grâce à leur faible cout et la stabilité de leurs hydrures, sont des matériaux intéressants pour les électrodes à hydrure.

L'effet de l'ajout de l'élément Ca, bon marché, a été aussi étudié par Kadir et al. **[2]**, pour le système $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$. D'autres travaux **[3,4]** ont étudié l'effet de différentes substitutions sur les sites du La et/ou Mg ainsi que sur le site du nickel **[5-8]** dans le composé $LaMg_2Ni_9$ type AB_3.

Les composés type AA'_2B_9 ou AB_3 peuvent être décrits comme un empilement d'intercroissance entre les unités type AB_5 et les unités type AB_2, selon le schéma réactionnel suivant : $AB_5 + 2AB_2 \rightarrow 3AB_3$. Le but d'une telle préparation est de profiter des caractéristiques de chacune des unités AB_5 et AB_2 pour obtenir des composés ayant des propriétés beaucoup plus favorables à l'absorption de l'hydrogène.

Ainsi, dans cette perspective, nous avons choisi comme composés binaires de départ, les trois composés $CaNi_2$, $MgNi_2$ (composés type AB_2) et $LaNi_5$ (composé type AB_5), dans le but de synthétiser le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$. Le composé $CaNi_2$ est une phase de Laves de type C15 et $MgNi_2$ est une phase de Laves de type C36. Les phases de Laves représentent le plus vaste groupe des composés intermétalliques. Dans les travaux de Terashita et al. **[9]**, il a été démontré que seule la phase de Laves de type C15 existait pour des compositions entre $CaNi_2$ et $Ca_{0.32}Mg_{0.68}Ni_2$ et que le maximum d'hydrogène pouvant être stocké était de 1.4% massique à 313 K.

Les alliages binaires des systèmes Mg-Ni et Ca-Ni ont notamment été étudiés thermodynamiquement par Islam et al. **[10].** Ils présentent des capacités de stockage d'hydrogène plus faibles que les alliages à base de terre rares mais ces capacités ne se dégradent que de très peu après un grand nombre de cycles Ceci montre alors que ces alliages ont un fort potentiel en termes de durée de vie lorsque des conditions de fonctionnement modérées leurs sont appliquées **[11].** Enfin, il est à noter que les hydrures correspondant aux alliages de type Ca-Mg-Ni comme $CaNi_2H_{3.4}$ tendent à montrer une grande stabilité dans le temps avec l'absence de perte d'hydrogène après une année **[12]**.

Concernant l'intermétallique $LaNi_5$, c'est un composé bon marché qui a servi de prototype dans les batteries industrielles pour des alliages multisubstitué de composition $MmNi_{5-x}(Al, Mn, Co)_x$. Il présente des performances intéressantes tant de point de vue capacité (320 mAh/g) que de point de vue tenue au cyclage électrochimique (400 à 800 cycles sans diminution de la capacité selon les applications) **[13]**.

D'après la littérature, le composé quaternaire type AA'_2B_9 avec (A=La, A'=Ca, Mg et B=Ni) est élaboré traditionnellement à haute température par les techniques classiques de cofusion et de frittage. Ces techniques sont limitées surtout par la sublimation des deux éléments alcalino-terreux Ca et Mg. Dans cette perspective, nous avons utilisé le procédé de mécanosynthèse dont le mécanisme réactionnel ne fait pas intervenir l'apport de chaleur amené par le chauffage, mais se base sur l'augmentation d'enthalpie libre causée par la création d'une grande densité de défauts, lors du broyage mécanique pour réaliser une réaction à l'état solide.

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'optimiser le procédé de mécanosynthèse en vue d'élaborer le composé $LaCaMgNi_9$ et de comprendre le mécanisme réactionnel aboutissant à la formation de ce composé à l'état nanocristallin. Une fois les composés intermétalliques synthétisés, les propriétés structurales seront déterminées par diffraction des rayons X et la composition sera déterminée par la microsonde électronique de Castaing. Puis, les propriétés d'hydrogénation seront mesurées à l'aide d'un banc d'hydrogénation, opérant avec une pression pouvant aller jusqu'à 25 bar. Les propriétés électrochimiques seront caractérisées à l'aide d'un mutipotentiostat-galvanostat de type Bio-logic.

II. Mécanosynthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni

L'objectif de ce travail est d'optimiser les conditions de mécanosynthèse permettant d'avoir le composé quaternaire recherché $LaCaMgNi_9$, à partir des éléments purs, dans les proportions atomiques 1:1:1:9 et de comprendre le mécanisme réactionnel aboutissant à sa formation. Moyennant ce procédé de synthèse, nous pouvons nous affranchir des problèmes liés à la perte du magnésium et du calcium au niveau de la synthèse. Différentes durées de mécanosynthèse ont été testées variant entre 4 et 30 h afin de déterminer les conditions optimales permettant l'obtention du composé $LaCaMgNi_9$. Pour ce faire, 2 g d'un mélange de poudre des éléments La, Ca, Mg et Ni ont été introduits dans la jarre cylindrique à des teneurs massiques égales à 18,98%, 5,47%, 3,32% et 72,22%, respectivement. La jarre a été chargée avec 5 billes (Φ = 12 mm, m = 6,9271 g), avec un rapport de masse de billes sur masse de

poudre égal à 17:1. La procédure de chargement a été réalisée dans la boite à gants remplie d'argon purifié. Les vitesses de rotation du plateau et des jarres sont respectivement égales à Ω= 400 tr/min et ω= 800 tr/min. Ces conditions de mécanosynthèse correspondent à une énergie cinétique de choc égale à $0.5906.10^{-1}$J/choc, à une fréquence de choc totale de 82.97 Hz et à une puissance injectée de choc égale à 2.757 W/g. Le tableau III.1 présente les différentes conditions de mécanosynthèse adoptées ainsi que le nom attribué à chaque échantillon obtenu. Ces derniers ont été nommés ainsi : 'LCMN-Mi' avec i est la durée de mécanosynthèse.

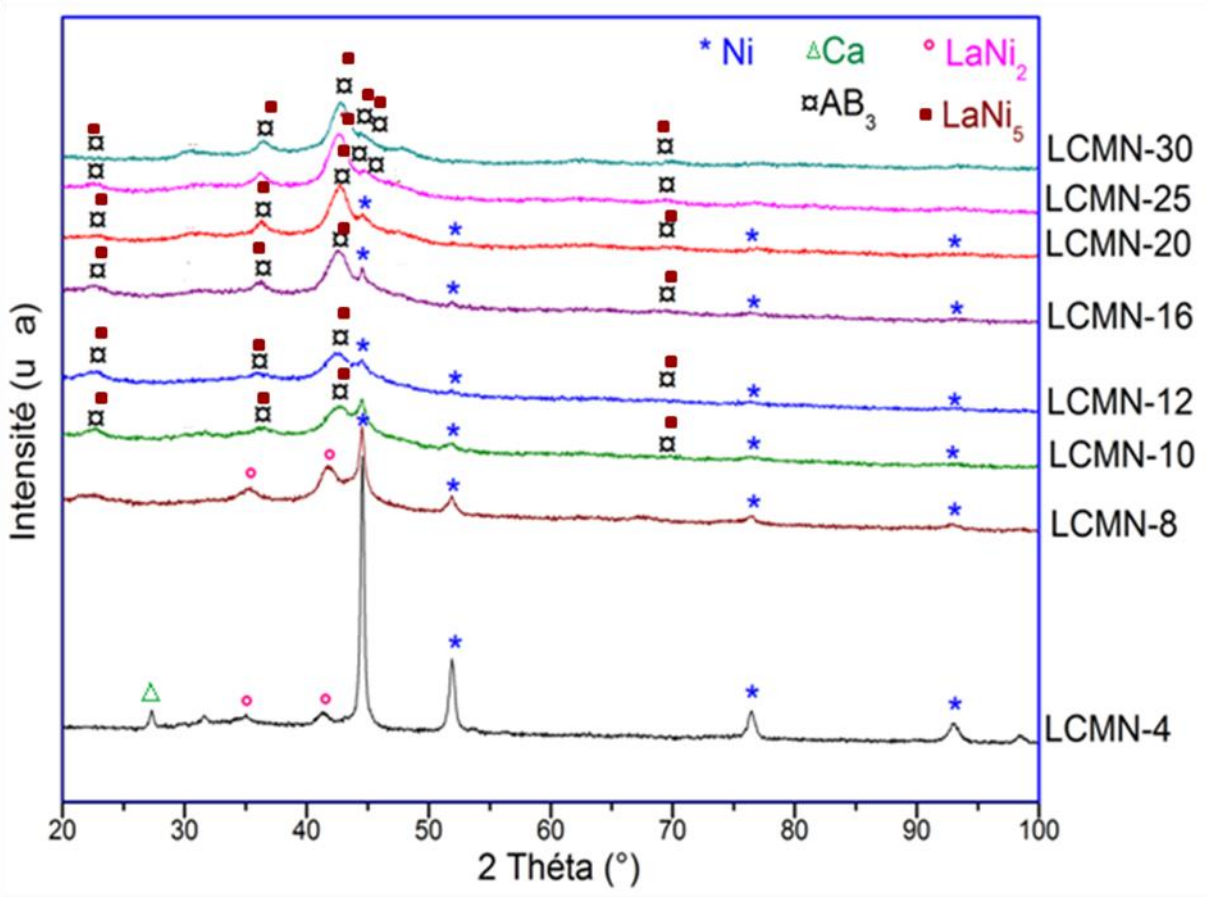
Tableau III.1 : Conditions et durées de mécanosynthèse fixées pour l'élaboration du composé $LaCaMgNi_9$ à partir des éléments purs La, Ca, Mg, et Ni.

Nom de l'échantillon	Masse totale (g)	Vitesse de rotation du plateau Ω et de la jarre ω (tr/min)	Durée de mécanosynthèse Δt (h)	Puissance injectée de choc (W/g)
LCMN-M0	2	Ω =400 ω =800	0	2.757
LCMN-M4			4	
LCMN-M8			8	
LCMN-M10			10	
LCMN-M12			12	
LCMN-M16			16	
LCMN-M20			20	
LCMN-M25			25	
LCMN-M30			30	

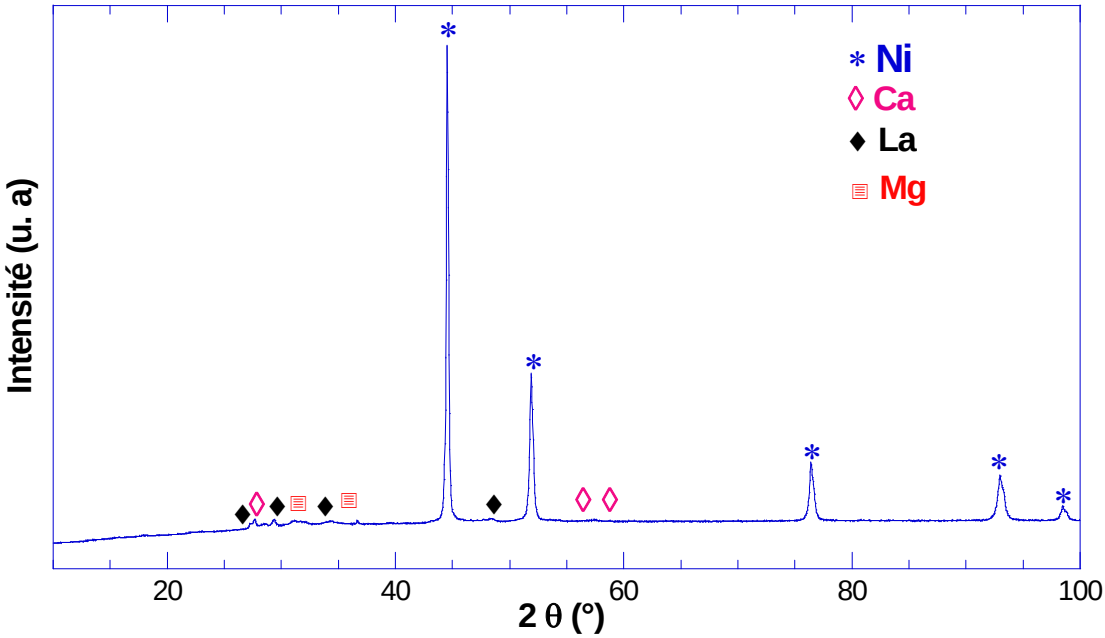
Ces conditions ont permis la synthèse de différents échantillons dont la composition et la structure ont été caractérisées respectivement par microsonde de Castaing et diffraction des rayons X sur poudre.

II. 1. Caractérisation structurale

La figure III.1 présente les diffractogrammes de tous les alliages préparés, aux différentes durées de mécanosynthèse citées, et à une même valeur de puissance injectée de choc. Cette figure montre que, dès les premières heures de mécanosynthèse, les pics correspondant aux réactifs de départ disparaissent excepté ceux du Ni qui persistent jusqu'à 20h de broyage. Nous constatons, de même, que le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ se forme à partir de 10h de mécanosynthèse.



b)



a)

Figure III.1 : Diffractogrammes de RX des alliages préparés par mécanosynthèse, à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, dans les proportions atomiques 1:1:1:9 a) à Δt=0h et b) à des durées variant entre 4 et 30h, en vue d'élaborer le composé $LaCaMgNi_9$.

Ces diffractogrammes montrent des changements notables en fonction de la durée de broyage. Outre la disparition des pics correspondant aux phases Ca et Mg dès les premières heures de mécanosynthèse, nous constatons une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage. Cet élargissement est le résultat d'une part d'une contribution de la taille nanométrique des domaines diffractant et d'autre par de la contribution des microdéformations. En effet, l'augmentation de la durée de broyage induit une diminution de la taille moyenne des cristallites et une augmentation des contraintes internes comme l'a été proposé par Fecht **[14]**. Ainsi, une partie de l'énergie mécanique, stockée en tant que défauts, est par suite libérée sous forme de dislocations qui migrent et approchent les unes les autres pour former de nouvelles particules de taille inférieure. La réduction continue de la taille des particules de poudre conduit à l'état nanostructuré observé.

L'analyse par microsonde électronique de Castaing de l'échantillon LCMN-M30 dont le résultat est donné par la figure III.2 montre la formation du composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3 de composition moyenne $LaCa_{1.11(8)}Mg_{0.96(4)}Ni_{9.15(8)}$.

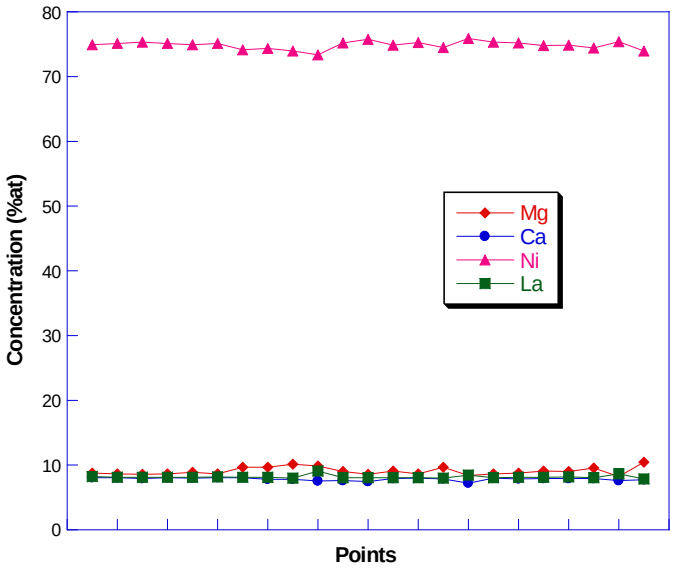


Figure III.2 : Résultat de l'analyse par microsonde électronique de Castaing du composé LCMN-M30 élaboré par mécanosynthèse, à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni donnant le pourcentage atomique de chacun de ces éléments en chacun des points choisis pour l'analyse.

L'identification des phases existantes dans ces alliages réalisée par le logiciel 'High Score plus' montre, selon la durée de mécanosynthèse, la disparition des réactifs de départ au profit de la formation de nouvelles phases en plus du composé type AB_3 et ce à des teneurs variables. Le Tableau III.2 donne les teneurs et les paramètres structuraux de toutes les phases

formées aux différents stades de la mécanosynthèse, à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, déterminés à l'aide du programme Fullprof.

Tableau III.2 : Résultats de l'affinement des diffractogrammes de RX des alliages obtenus par mécanosynthèse, à partir des éléments La, Ca, Mg et Ni, selon les proportions atomiques 1:1:1:9.

Nom de l'échantillon	Phases présentes	Pourcentage massique (%)	Paramètres de maille (Å)	R_{Bragg} (%); R_f (%)	χ^2
LCMN-M4	ANi_2 Ca Ni	24,2(1) 9 (2) 66,8 (1)	a=7,2522(1) a=5,6637(2) a=3,5249(1)	9,9; 4,1 10,6; 8,2 8,9; 3,3	3,47
LCMN-M8	ANi_2 Ni	67,8 (2) 32,2 (8)	a=7,1762(8) a=3,5247(4)	2,1; 2,2 3,3; 2,1	1,2
LCMN-M10	AB_3 $LaNi_5$ Ni	43(1) 40(1) 17 (1)	a=4,9457(1);c=23.9141(3) a=5,0130(3); c=4.0036(2) a=3,5272(1)	7,4; 4,7 4,7; 3,8 10,3; 6,8	1,3
LCMN-M12	AB_3 $LaNi_5$ Ni	48 (1) 41 (1) 10,7 (6)	a=4,9451(2);c=23.9141(2) a=5,0250(3); c=4.0106(2) a=3,5272(1)	5,2; 3,2 6,3; 4,2 9,3; 5,2	1,7
LCMN-M16	AB_3 $LaNi_5$ Ni	49 (1) 45(1) 4,6 (0.5)	a=4,9510(1);c=23.9097(2) a=5,0262(6); c=4.0174(5) a=3,5277(1)	5,7; 2,9 4,3; 2,5 10,1; 5,3	2,04
LCMN-M20	AB_3 $LaNi_5$ Ni	52 (2) 43 (1) 4,7 (5)	a=4,9427(1);c=23.9141(3) a=4,9844*; c= 4.0211* a=3,5272(2)	6,8; 4,5 5,5; 3,7 15,7; 10,7	1,65
LCMN-M25	AB_3 $LaNi_5$	54 (2) 46 (1)	a=4,9468(6);c=23.9125(2) a=4,9844*; c=4.0211*	6,7; 4,0 6,5; 3,8	1,76
LCMN-M30	AB_3 $LaNi_5$	67 (1) 33 (1)	a=4,9448(1); c=23.923(2) a=4,9844*; c=4.0211*	4,0; 2,1 6,0; 3,8	1,87

* paramètre fixé.

L'affinement du diffractogramme du composé LCMN-M0 (figure III.3) a permis d'avoir les teneurs des réactifs de départ La, Ca, Mg et Ni qui sont de l'ordre de 3,7%, 2,5%, 1,7%, et 92,1%, respectivement. Ces valeurs sont différentes des valeurs nominales (respectivement à cause du pouvoir diffractant de chacun de ces éléments qui est très différent l'un par rapport à l'autre. En effet, le Lanthane diffracte mal contrairement au Nickel qui diffracte très bien, malgré qu'ils soient tous les deux présents aux quantités réelles, nécessaires et suffisantes pour préparer le mélange souhaité selon les proportions atomiques 1:1:1:9. Les paramètres de maille obtenus pour chacun des éléments sont très proches de ceux donnés par les fiches JCPDS correspondantes.

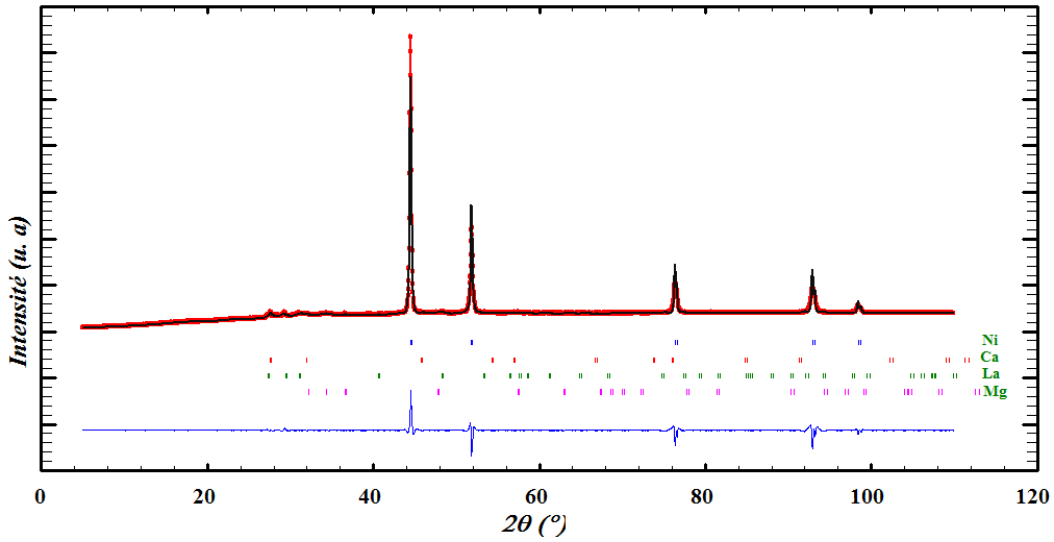


Figure III.3 : Affinement du diffractogramme de LCMN-M0 obtenu en mélangeant les éléments purs La, Ca, Mg et Ni, dans les proportions atomiques 1:1:1:9.

La teneur massique du composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3 augmente avec la durée de synthèse. Elle passe de 42% après une durée de mécanosynthèse de 10h, à 52% pour une durée de 25h. Sa teneur continue à augmenter pour atteindre une teneur massique de l'ordre de 63%, après une durée de mécanosynthèse de 30h (figure III.4). Il est à noter que, malgré l'augmentation de la teneur de la phase type AB_3, la phase $LaNi_5$ persiste.

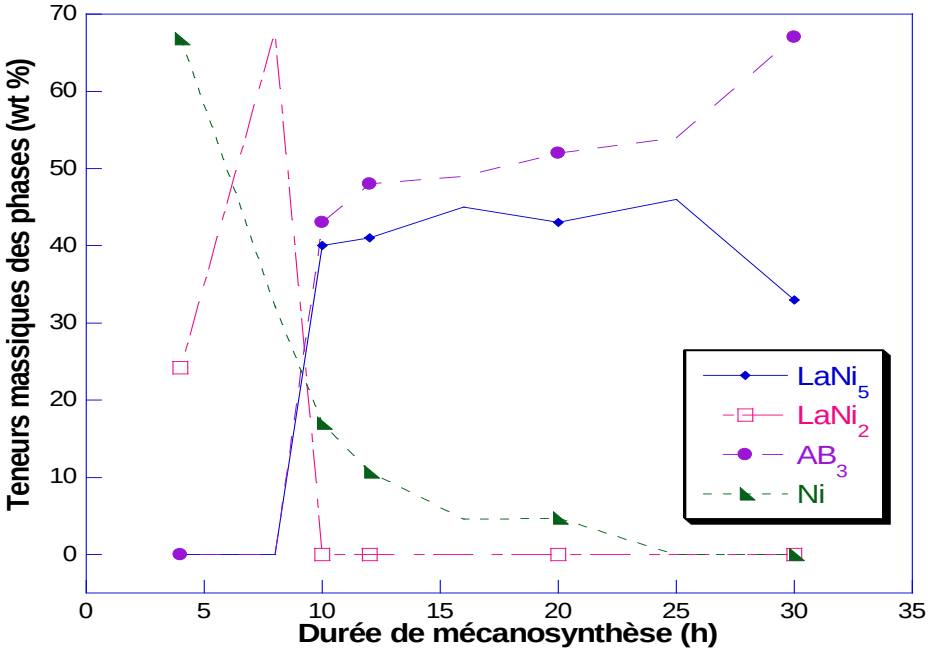


Figure III.4 : Variation des teneurs massiques des phases présentes, dans les différents alliages élaborés par mécanosynthèse, à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, en fonction de la durée de mécanosynthèse.

Pour cette voie de synthèse, une seule puissance injectée de choc a été utilisée et l'optimisation des conditions de mécanosynthèse est limitée uniquement à la variation de la durée de mécanosynthèse. Il est bien établi que dans des conditions de température et de pression données, un système est dit stable lorsque son énergie libre est égale à la valeur minimale absolue qu'elle peut avoir. Dans la figure III.5, l'état E_1 d'énergie libre G1 est un état métastable qui ne correspond qu'à un minimum local d'énergie, mais peut représenter l'état observé pour le système si, par exemple pour des raisons cinétiques, l'état stable E2 ne peut être atteint. Cependant, si sous des conditions énergétiques, l'énergie libre de l'état E1 augmente d'une valeur ΔG^a le système évolue vers l'état E2 d'énergie libre G2 correspondant à un minimum absolu et donc à un état plus stable.

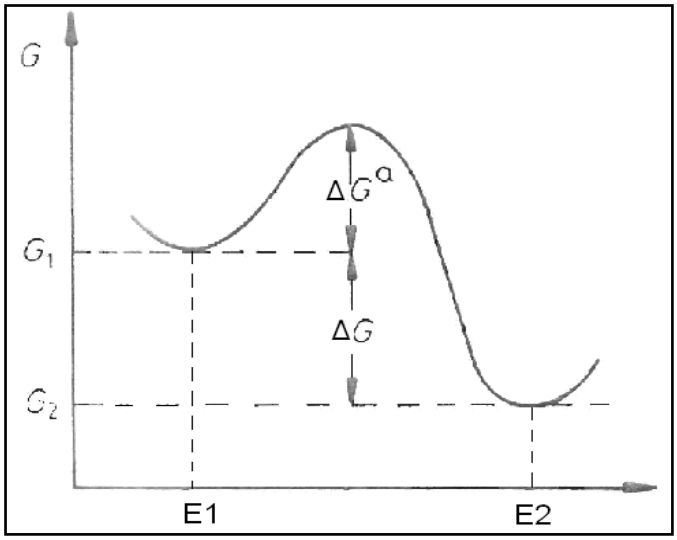


Figure III. 5: Schéma de la variation de l'énergie libre en fonction de la composition à température constante : G1 et G2 sont les énergies libres de l'état initial E1 et de l'état final E2, ΔG=G2-G1, ΔGa est l'énergie d'activation à la transformation de l'état E1 à l'état E2 [15].

En début de mécanosynthèse, nous assistons à la fracture des grains au niveau des joints de grains et à leur séparation **[16, 17]**. Ceci induit une augmentation de l'énergie libre du système par augmentation de son énergie de surface qui contribue défavorablement à la stabilité du mélange. L'augmentation de la durée de la mécanosynthèse induit la rupture des liaisons entre les atomes du même grain pour former des cristallites de taille inférieure ce qui se traduit par l'élargissement des pics de DRX. On assiste, de même, à une distorsion du réseau cristallin qui détériore la cristallinité du matériau. Ceci se traduit par la diminution de l'intensité des pics cristallins dans les diffractogrammes de DRX des matériaux initiaux ou leur disparition complète. Généralement, en augmentant la durée de mécanosynthèse la taille des cristallites

diminue le nombre d'atomes en surface devient plus important que le nombre d'atomes en volume et l'énergie de surface globale favorable à la métastabilité augmente au détriment de l'énergie de volume favorable à la stabilité. Ainsi, l'énergie libre globale du mélange de poudres broyées augmente. Ceci force le matériau de départ (ayant subi le broyage) à se transformer vers un état structural différent formé par une ou plusieurs nouvelles phases afin de minimiser son énergie.

Dans ce cas-là, la synthèse, du nouvel alliage se fait à l'état solide et sans apport de chaleur. La réaction peut être alors représentée par l'équation suivante :

$$m\ c\text{-}A + n\ c\text{-}B \rightarrow c\text{-}A_mB_n$$

où :

- 'c' désigne l'état cristallin.
- m et n : les stœchiométries respectivement de A et de B.
- A et B étant les deux réactifs de départ, ils peuvent être des éléments chimiques simples ou des composés.

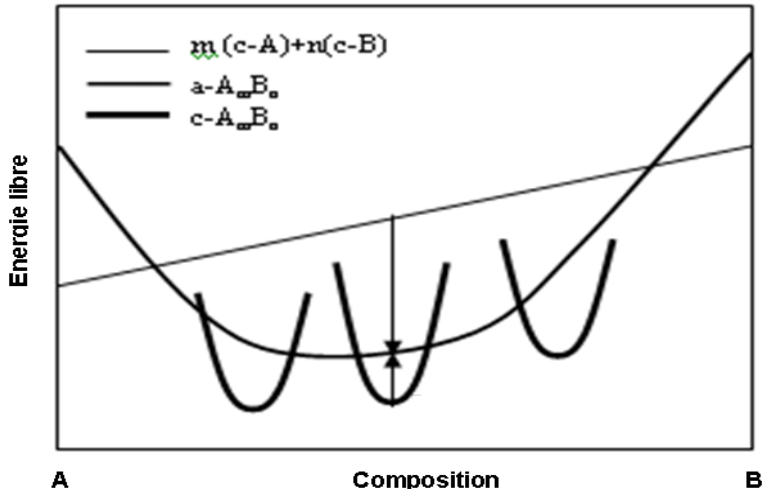


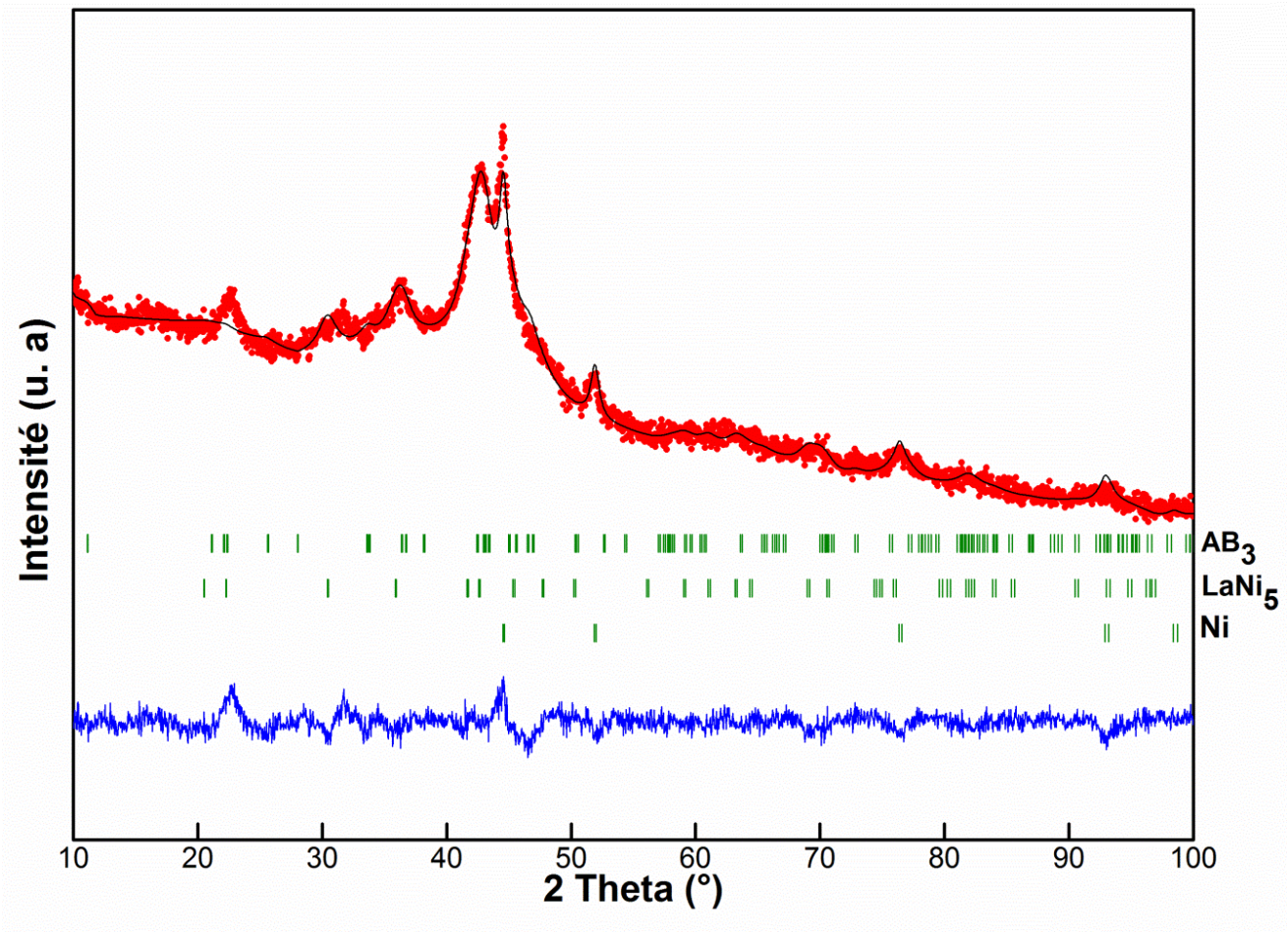
Figure III.6 : Processus thermodynamique de la mécanosynthèse [18].

D'après la figure III.6, l'énergie libre du mélange des deux réactifs de départ A et B est supérieure à celle de la phase amorphe pouvant être formée, et à celle du composé $c\text{-}A_mB_n$. L'augmentation de l'énergie libre des éléments de départ c-A et c-B est un précurseur à la transformation, et la différence d'énergie libre du mélange $\Delta G(c\text{-}AmBn) - \Delta G(mA+nB) < 0$ est la force motrice à la transformation du mélange de A et B cristallins vers un composé cristallin $c\text{-}A_mB_n$ **[17,18]**.

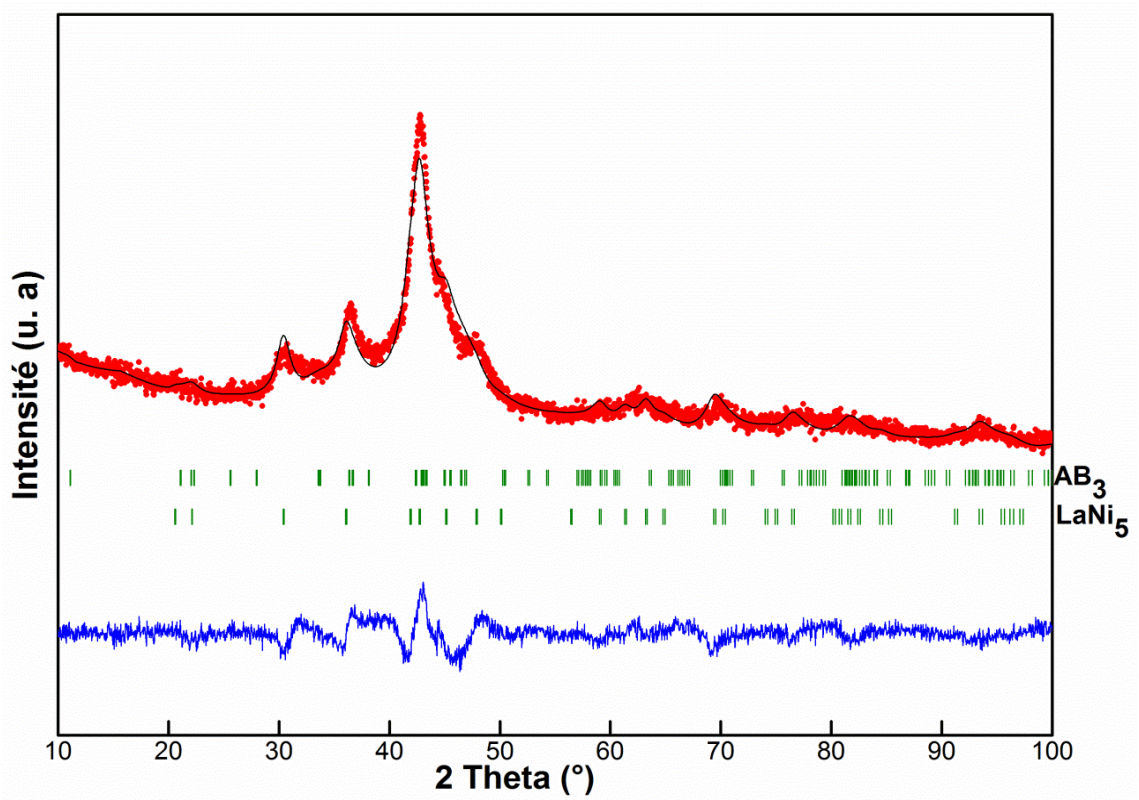
Dans notre cas, nous pensons que l'augmentation de l'énergie libre des réactifs de départ (La, Ca, Mg et Ni) permet la formation de deux nouvelles phases dont les valeurs des énergies

d'activation sont très proches; les deux phases sont obtenues à partir de la même durée de mécanosynthèse. L'augmentation de la durée de mécanosynthèse permet l'augmentation de la teneur de la phase AB_3 au détriment de la phase $LaNi_5$, ce qui nous ramène à conclure qu'à partir d'une certaine durée de broyage, cette dernière phase est déstabilisée: son énergie est plus élevée que celle de la phase AB_3 qui est devenue dans ce cas la phase la plus énergétiquement stable.

La figure III.7 présente les affinements des diffractogrammes de RX des deux alliages LCMN-M10 et LCMN-M30 préparés à partir des éléments La, Ca, Mg et Ni.



a)



b)

Figure III.7 : Affinement des diffractogrammes de RX des alliages préparés, à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, dans les proportions atomiques 1:1:1:9, à des durées de: a) 10h et b) 30h de mécanosynthèse, en vue d'obtenir le composé $LaCaMgNi_9$.

Pour l'affinement du diffractogramme relatif à la phase $LaCaMgNi_9$ de structure type $PuNi_3$, il a fallu répartir les atomes La, Ca, Mg et Ni de façon convenable dans les différents sites 3*a*, 6*c*, 3*b*, 6*c* et 18*h*. Dans ce type de structure, il y a deux sites disponibles pour accueillir les atomes de La et Ca à la fois à savoir les sites 3*a* et 6*c* et un seul type pour les atomes de Mg à savoir 6*c*. Ainsi, pour affiner les taux d'occupation du La et du Ca dans ces deux types de sites, les hypothèses suivantes ont été prises en considération.

En assumant que le Mg ne peut occuper que le site 6*c* dans la structure type $PuNi_3$ **[19]**, deux combinaisons différentes des atomes La et Ca ont été testées par la méthode de Rietveld afin de déterminer la répartition la plus adéquate de ces deux éléments dans les deux types de sites 3*a* et 6*c*. Premièrement tous les atomes Mg occupent le site 6*c* alors que les atomes La et Ca sont répartis aléatoirement entre les deux sites 3*a* et 6*c*. Pour cette supposition là, le programme Fullprof génère des valeurs négatives des taux d'occupation du La dans les sites 3*a* et du Ca dans les sites 6*c*. Ceci indique que les atomes de Ca préfèrent le site 3*a* et ceux de

La occupent préférentiellement le site 6*c*. Ainsi, dans un deuxième temps, les sites 3*a* ont été totalement remplis par les atomes de Ca alors que ceux du La et du Mg ont été distribués sur le site 6*c* avec l'hypothèse que $n_{La}+n_{Mg}=6$. Cette configuration fut la plus adéquate avec des facteurs de fiabilité bien meilleurs.

La préférence des atomes de Ca pour les sites 3a est caractéristique du composé ternaire à structure ordonnée $CaMg_2Ni_9$ reporté par Kadir et al. **[20]**. Cependant ces résultats sont différents de ceux reportés dans la littérature pour l'intermétallique type $PuNi_3$:$(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ où les atomes de Ca et de La sont répartis entre les deux types sites 3*a* et 6*c*. Le tableau III.3 donne les résultats des affinements des taux d'occupation des sites 6*c* par les éléments La et Mg dans le composé $LaCaMgNi_9$, pour tous les alliages élaborés à partir des éléments simples La, Ca, Mg et Ni à des durées allant de 10 à 30h de mécanosynthèse, sachant que Occ(La(*6c*)) + Occ((Mg(*6c*)) = 1.

Tableau III. 3 : Taux d'occupation et position atomique z du La et du Mg dans les sites 6*c* du composé $LaCaMgNi_9$ avec Occ(La(6*c*)) + Occ((Mg(6*c*)) = 6 (les atomes Ni1, Ni2 et Ni3 sont respectivement dans les sites 3*b*, 6*c* et 18*h* disponibles pour le Ni dans la structure type $LaMg_2Ni_9$).

Echantillon	Atomes	Taux d'occupation	Position atomique 'z'
LCMN-M10	La	0,61(5)	0,1386(6)
	Mg	0,38(4)	
LCMN-M12	La	0,66(0)	0,1386(6)
	Mg	0,33(9)	
LCMN-M16	La	0,64(5)	0,1418(1)
	Mg	0,35(4)	
LCMN-M20	La	0,61(5)	0,1387(6)
	Mg	0,38(4)	
LCMN-M25	La	0,58(0)	0,1340(6)
	Mg	0,41(9)	
LCMN-M30	La	0,58(3)	0,1417(2)
	Mg	0,41(6)	

A partir du tableau III.3, l'augmentation de la durée de mécanosynthèse n'a presque pas d'influence sur les taux d'occupation des atomes de La et Ca qui varient peu avec la durée de mécanosynthèse. Ces valeurs sont aux alentours de 3.5 pour le La et 2.5 pour le Mg.

II. 2. Traitement thermique

II. 2. 1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Aux vues des diffractogrammes précédents (figure III.1), il apparaît qu'une étape de recristallisation est nécessaire. En portant un échantillon broyé à une température donnée, les nano-cristallites pourront se mieux se recristalliser par diffusion atomique et restauration des défauts induits par la mécanosynthèse. Cette étape est cruciale pour réaliser une étude cristallographique, mais délicate à réaliser (risque d'oxydation et de décomposition thermique). Parmi les outils qui permettent d'étudier les transformations thermodynamiques des poudres en fonction de la température, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est bien appropriée. Le principe de fonctionnement de cette technique est présenté dans le chapitre 2. Une analyse des échantillons contenant les teneurs les plus élevées de la phase AB_3 a été réalisée.

La courbe DSC obtenue pour l'échantillon LCMN-M30 est présentée sur la figure III.8, la courbe a été réalisée à une vitesse de chauffage de 10°C /mn.

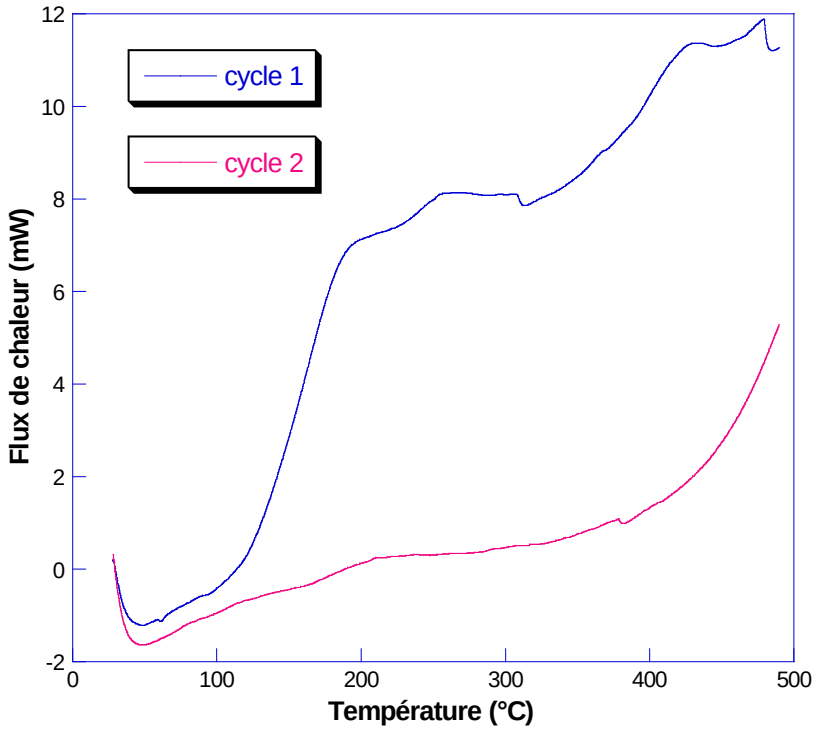


Figure III. 8: Courbe DSC de l'échantillon LCMN-M30 (10°C/min). Deux cycles de chauffage successifs sont représentés.

On observe deux pics exothermiques: le premier à environ 200°C et le deuxième aux alentours de 420°C. Ces transformations sont irréversibles car aucun pic n'a été observé lors du deuxième cycle de chauffage. Le premier pic correspond à la restauration des défauts créés

par le processus de mécanosynthèse **[20-23]** alors que le deuxième pic correspond la recristallisation des phases formées ou des précurseurs de départ. On conclut de cette analyse que la recristallisation des poudres issues de la mécanosynthèse se fait à partir de 400°C.

II. 2. 2. Caractérisation structurale par DRX après DSC

Afin d'identifier les phases présentes dans les échantillons après traitement par DSC jusqu'à 500 °C , une analyse par DRX a été réalisée. La figure III.9 montre les diffractogrammes de l'échantillon LCMN-M30 directement après mécanosynthèse et après analyse par DSC. Les deux phases: AB_3 et $LaNi_5$ sont identifiées. Sur le diffractogramme acquis après DSC, les pics sont plus fins, plus intenses et mieux résolus suite à l'augmentation de la taille des particules et la diminution de la concentration de défauts au sein du matériau.

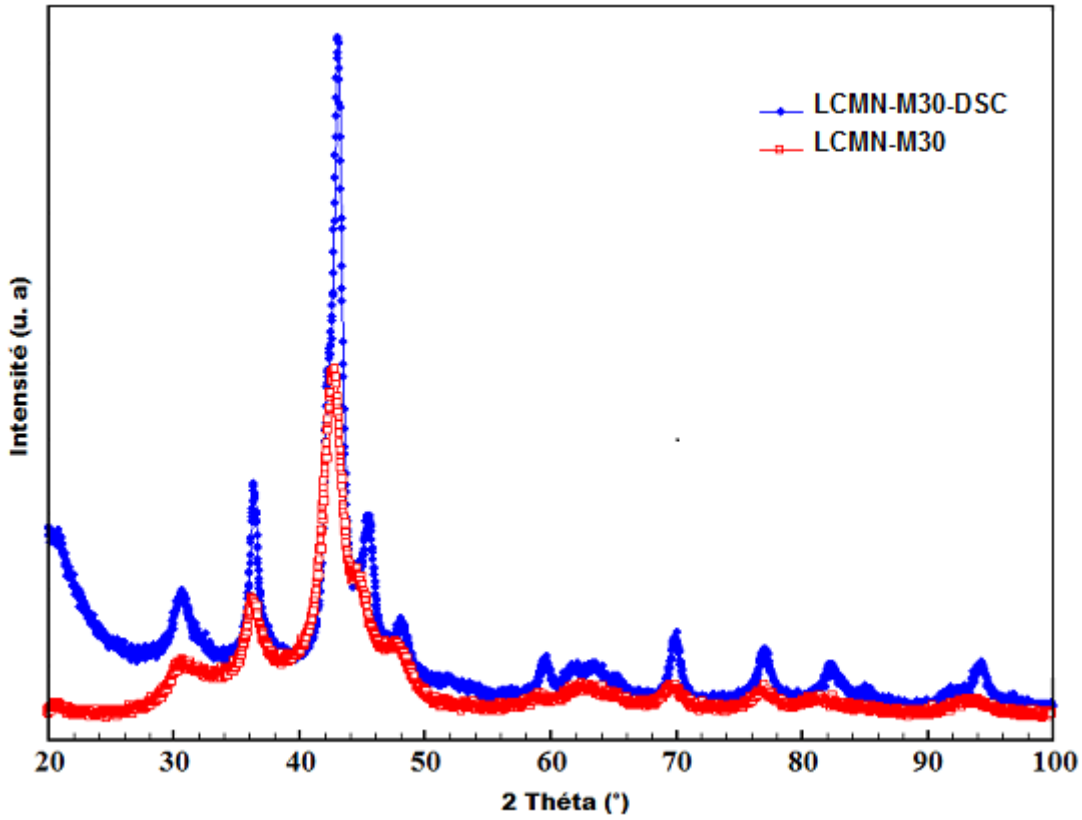


Figure III. 9: Diffractogrammes DRX de l'échantillon LCMN-M30 (rouge) après mécanosynthèse,(bleu) après DSC

III. 2. 3. Etude de l'effet du recuit sur la microstructure des échantillons élaborés par mécanosynthèse

Dans le but de diminuer les contraintes dans les échantillons, mais aussi et surtout afin d'homogénéiser leurs compositions et d'accroître l'ordre atomique, des recuits sont effectués sur les échantillons à différentes températures allant de 500 °C à 950 °C. Le choix de la

température de recuit est basé d'une part sur les analyses DSC déjà effectuées et d'autres part sur les données de la littérature concernant les intermétalliques à base de Mg. 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 se recristalliser, entraînant la rupture de l'ampoule. Les ampoules scellées sont ensuite introduites dans des fours tubulaires. A la sortie du four, les tubes sont plongés dans l'eau afin d'obtenir un effet de trempe et de garder la phase stabilisée lors du recuit.

III. 2. 3. 1. Recuit à 500°C et à 950 °C

En se basant sur les analyses DSC, la recristallisation des phases formées par mécanosynthèse se fait à une température au delà de 400°C. Ainsi, des recuits ont été effectués à 500°C pour des durées croissantes allant d'une demi-journée à 28 jours. La figure III.10 montre les diffractogrammes de l'échantillon LCMN-M30 après broyage puis après recuit à 500°C pendant 28 jours. Nous n'avons pas représenté les autres durées à cette température car il n'y a pas de changement notable qui a été observé par rapport au diffractogramme mesuré directement après mécanosyn thèse.

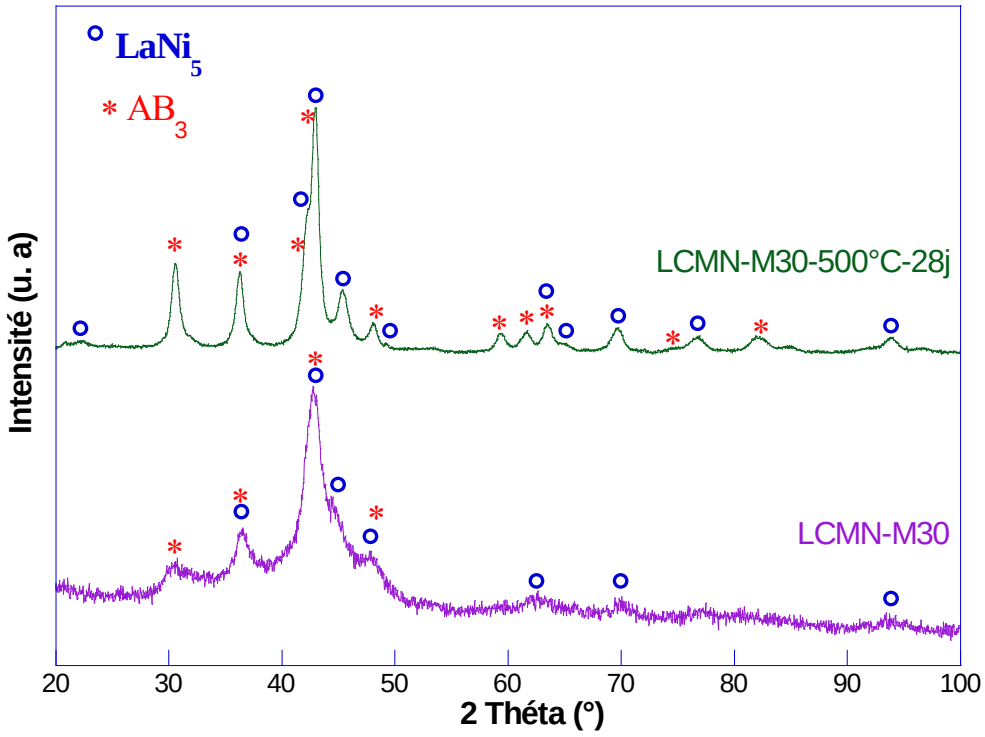


Figure III. 10: Comparaison des diffractogrammes DRX de l'échantillon LCMN-M30 obtenu par mécanosynthèse et du même échantillon après un recuit de 28 jours à 500°C.

L'examen des diffractogrammes par le logiciel High 'High Score plus' permet l'identification des deux phases AB_3 et $LaNi_5$ sans la formation de phases secondaires tels que des oxydes. Qualitativement, les pics du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M30 après recuit sont plus fins et mieux résolus. Ceci est induit par la restauration des défauts et la diminution des contraintes internes au sein du matériau.

Un recuit à une température de 950°C a été aussi réalisé. Le choix de cette température est inspiré des travaux effectué sur les intermétalliques à base de magnésium. La figure III.11 montre une comparaison du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M30 obtenu par mécanosynthèse et celui du même échantillon après recuit à 950°C pendant 30 minutes. Les pics du diffractogramme de l'échantillon après recuit sont très fins et caractéristiques d'un état bien cristallisé. L'identification des phases présentes montre, en plus des phases AB_3 et $LaNi_5$, la présence de l'oxyde CaO et du Nickel résiduel. Ceci nous mène à conclure que cette température de recuit est trop élevée et qu'un recuit dans ces conditions induit la décomposition partielle des phases formées.

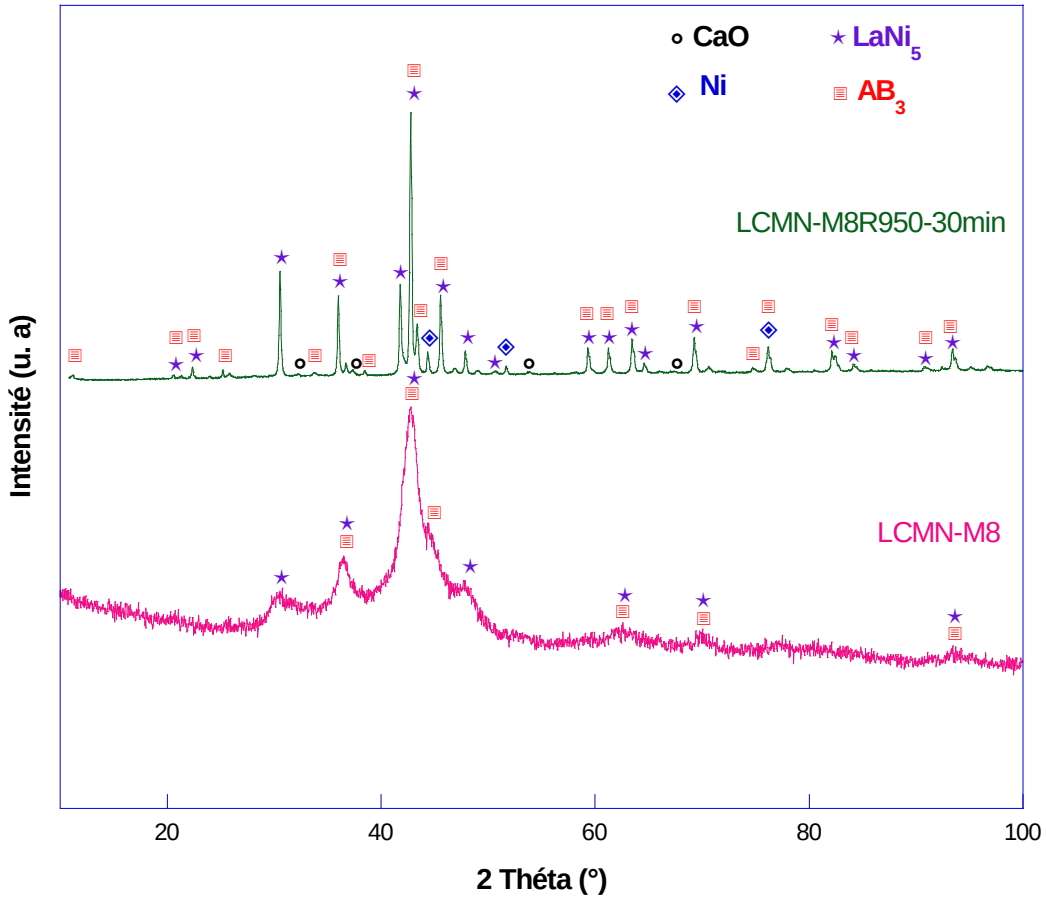


Figure III. 11: Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon LCMN-M30 obtenu par mécanosynthèse et après un recuit de 28 jours à 500°C.

II. 3. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET)

L'échantillon LCMN-M30 obtenu à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni après 30h de mécanosynthèse et contenant la teneur maximale de phase AB_3 (de l'ordre de 63%) a été caractérisé par microscopie électronique en transmission (MET), dans le but de déterminer la microstructure et la composition chimique de cette phase. Pour ce faire, la poudre est mélangée avec une résine spéciale puis séchée. Le film mince ainsi obtenu, est collé sur une grille de cuivre puis aminci ioniquement, grâce à un amincisseur ionique de type Gatan (Dual Ion Mill model 600), jusqu'à obtenir des zones minces nécessaires pour l'observation. Les ions d'argon sont accélérés sous une tension de 4.5kV. L'attaque se fait selon un angle de 15°. Les clichés ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique en transmission, type TECNAI G2 ULTRA TWIN travaillant en configuration TEM/STEM sous une tension d'accélération de 200kV, avec un pouvoir de résolution de 1.4 Å par point.

La micrographie TEM à haute résolution en champ clair de l'échantillon LCMN-M30 (figure III.12) montre une répartition de taille des particules entre 5 et 15 nm. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs des tailles de particules calculées par la méthode Rietveld. Les zones A et B sur cette figure correspondent respectivement aux phases $Ca(La, Mg)_2Ni_9$ et $LaNi_5$ identifiées par leur plans atomiques respectifs (009) et (110).

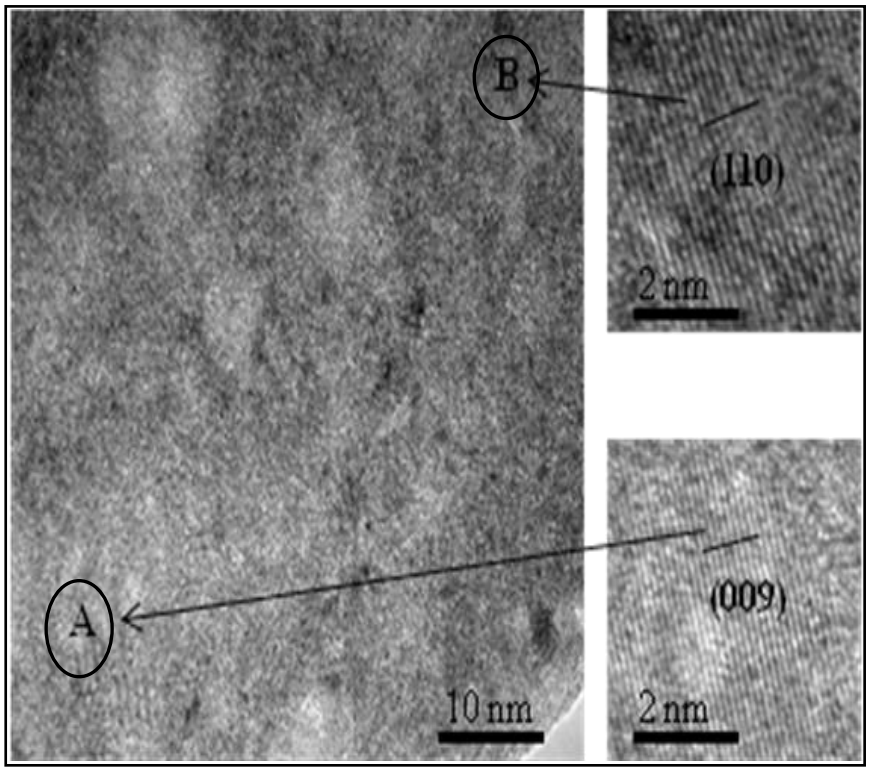


Figure III. 12: Micrographie TEM haute résolution de l'échantillon LCMN-M30

L'analyse semi-quantitative par EDX couplée à la MET à haute résolution a été réalisée afin de déterminer le rapport atomique entre les différents éléments et d'établir une formule chimique de l'échantillon analysé. Les résultats de l'analyse chimique par EDS-TEM sont en accord avec les observations de la MET à haute résolution et confirment la présence des deux phases $Ca(La, Mg)_2Ni_9$ et $LaNi_5$. La composition chimique de la phase type AB_3 a été déterminée dans différentes zones de l'échantillon. La figure III. 13 présente la variation du pourcentage atomique calculé des éléments La, Ca, Mg et Ni ainsi que le rapport atomique B/A (A= (La+Ca+Mg) et B= Ni) dans différentes zones de l'échantillon LCMN-M30.

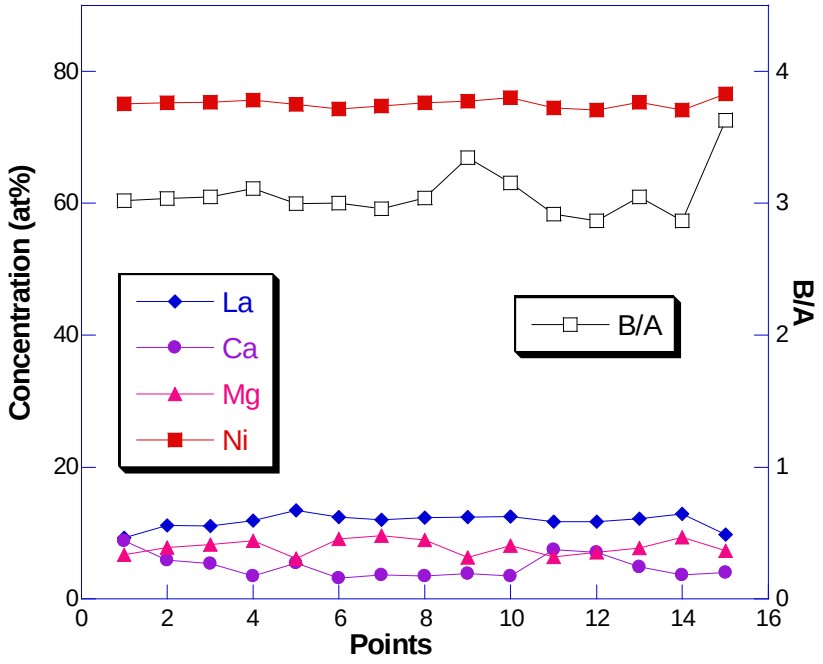


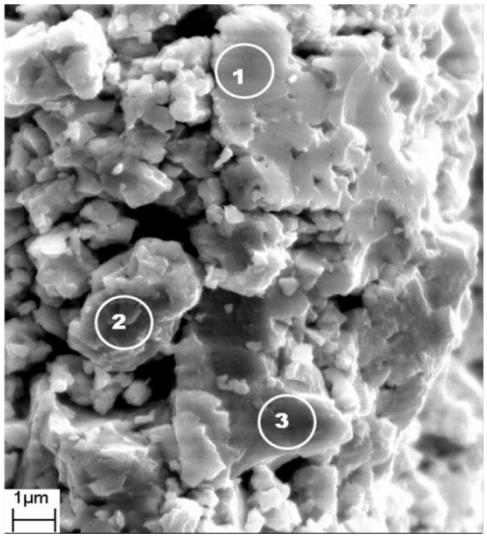
Figure III. 13: Variation du pourcentage atomique des éléments La, Ca, Mg et Ni et du rapport B/A (A=(La+Ca+Mg), B= Ni) dans différentes zones de l'échantillon.

Ce résultat indique que les particules sur lesquelles l'analyse a été faite sont plus riches en La qu'en Ca. Toutes les compositions calculées correspondent à un composé quaternaire ayant un rapport B/A aux alentours de 3 en accord avec la formule nominale confirmée par la méthode de Rietveld.

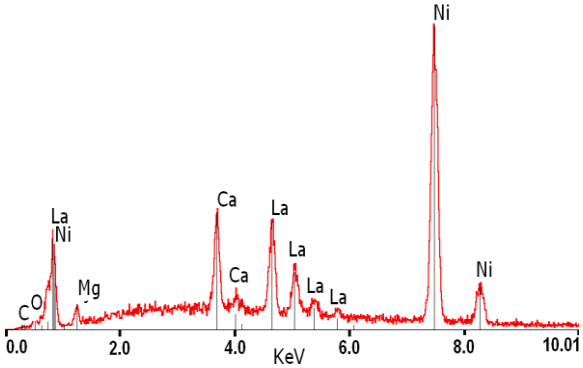
II. 4. Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à balayage (MEB)

Sur la figure III une micrographie en mode électrons secondaires de l'échantillon LCMN-M30 montre que la poudre est formée d'agglomérats de taille supérieure à 5µm. Les agglomérats sont constitués de différentes particules de taille inférieures au µm déformées et soudées ensembles. Ceci suppose qu'après une certaine durée de mécanosynthèse, un état d'équilibre

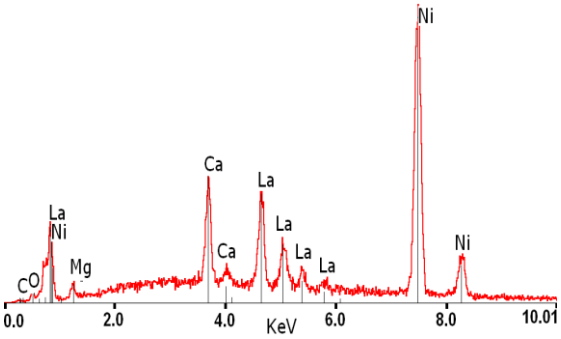
est atteint entre le taux de soudage (qui tend à augmenter la taille moyenne des particules) et le taux de fracture (qui tend à diminuer la taille des particules) **[18]**. Qualitativement, les spectres EDX collectés dans différents points montrent que la présence des différents éléments constituants le composé quaternaire.



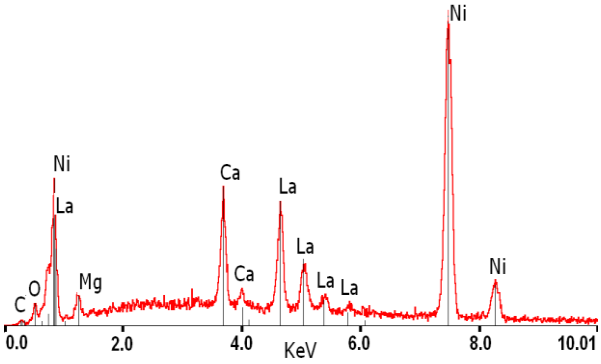
a)



b)



c)



d)

Figure III. 14: a) Micrographie MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon LCMNM30 (b-d) Spectre EDX des points 1, 2 et 3.

II. 5. Caractérisation par voie électrochimique des alliages obtenus par mécanosynthèse des éléments purs La, Ca, Mg et Ni

Pour caractériser les propriétés électrochimiques d'un matériau donné qui stocke l'hydrogène, il faut le mettre sous forme d'une électrode et étudier le processus de transfert de charge et/ou de masse (processus d'insertion/désinsertion de l'hydrogène dans l'électrode métal hydrure). La méthode électrochimique de mesure consiste à imposer soit un potentiel électrique et mesurer le courant qui traverse cette électrode placée, en milieu KOH, en série avec une électrode auxiliaire (fil de nickel), soit à imposer un courant constant et mesurer le potentiel de l'électrode par rapport à une référence Hg/HgO. Dans cette perspective, trois méthodes électrochimiques ont été utilisées, dans le cadre de ce travail, à savoir la chronopotentiométrie, la voltamétrie cyclique et la chromoampérométrie. Ces trois techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés électrochimiques des alliages obtenus en vue d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme qui régit la réaction d'insertion/désinsertion de l'hydrogène et de déterminer certains paramètres cinétiques qui le caractérisent. Pour ce faire, une cellule ouverte à trois électrodes, opérant à température ambiante a été utilisée. L'électrolyte est une solution KOH (1M). Le stand de mesures électrochimiques est un multipotentiostat galvanostat de marque VMP Bio-logic piloté par un oridnateur. Ces méthodes électrochimiques ont été décrites dans le chapitre précédent.

II. 5. 1. Détermination des propriétés d'absorption de l'hydrogène des alliages synthétisés

Le cyclage galvanostatique est une méthode qui consiste à faire passer un courant constant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire et à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps (régime intentiostatique), pour un nombre donné de cycles. Chaque cycle est formé par une séquence de charge suivie d'une séquence de décharge. Le cyclage de l'électrode à hydrure permet de déterminer la variation de la capacité électrochimique de décharge en fonction du nombre de cycles. Pour toute électrode, la charge est réalisée à un régime de C/3 majoré de 50% (une durée 4 heures et 30 minutes) et la décharge à un régime de D/6 (une durée de 6 heures) pour toutes les électrodes. Ceci permet de s'assurer de la charge et la décharge totale de l'électrode. Le potentiel, mesuré par rapport à une électrode de référence, varie de – 0,6 V à – 1,3 V au cours de la charge et de – 1,3 V à – 0,6 V au cours de la décharge. Le logiciel utilisé permet de fournir, entre autres, l'évolution du potentiel de

l'électrode de travail en fonction de la teneur en hydrogène x absorbé ou désorbé par unité formulaire de l'alliage (H/mole).

Durant la première séquence du cycle, x augmente alors que le potentiel diminue : c'est le processus de charge ou d'absorption de l'hydrogène qui dure 4 heures et 30 minutes. Cependant durant la deuxième séquence x diminue alors que le potentiel augmente : c'est le processus de décharge ou de désorption de l'hydrogène qui dure 6 heures.

Au cours de la charge, l'appareil sert de compteur de charge. Il compte, d'une part, le nombre de moles d'électrons qui participent à la réduction de l'hydrogène atomique qui diffuse dans le matériau d'électrode pour former l'hydrure métallique et d'autre part, le nombre de moles d'électron qui servent à la réduction de l'hydrogène. Cependant, lors de la décharge, l'appareil ne compte que les charges issues de l'oxydation de l'hydrogène qui était dissout dans le matériau d'électrode. Ainsi, seule la valeur de la capacité de décharge (mesurée lors de la décharge) sera prise en compte pour juger de la validité ou pas du matériau pour application dans le domaine des accumulateurs.

Le tableau III.4 présente les capacités de décharge électrochimiques des alliages obtenus par mécanosynthèse pendant les durées supérieures à 10h et contenant la phase AB_3 avec des teneurs massiques variant entre 42% et 67%.

Tableau III.4: Capacités de décharge électrochimique des alliages à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni obtenus après différentes durées de mécanosynthèse et contenant le composé $LaCaMgNi_9$ à des teneurs variables.

Echantillons	Teneur des phases actives (%)		C_{max} (mAh/g de l'alliage)	C_{max} (mAh/g de matière active)
	AB_3	$LaNi_5$		
LCMN-M10	42.7	40.1	121.47	130.4
LCMN-M12	48.4	40.9	138.1	124.9
LCMN-M16	49.8	45.6	146.03	141.3
LCMN-M20	52.2	43.1	133.35	156.1
LCMN-M25	53.5	46.5	110.95	138.2
LCMN-M30	67	33	107.99	121.6

Les figures III.15 donne la variation des teneurs des phases $LaNi_5$ et AB_3 ainsi que la variation de la capacité de décharge (mAh/g d'alliage) en fonction de la durée de mécanosynthèse.

Cette figure montre que la valeur de la capacité de décharge varie indépendamment de la teneur AB_3 et a tendance à suivre le sens de variation de la phase $LaNi_5$. En effet, de 10h à 20h de mécanosynthèse , la capacité de décharge augmente et la teneur de la phase type AB_5 augmentent simultanément.

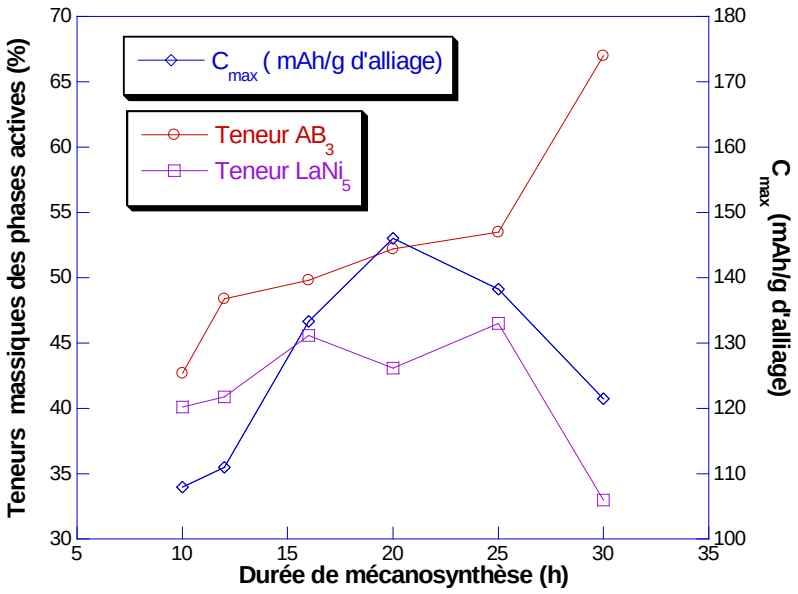


Figure III.15: Variation de la capacité de décharge et des teneurs des phases AB_3 et $LaNi_5$ en fonction de la durée de mécanosynthèse.

La capacité de décharge augmente pour atteindre environ 150 mAh/g d'alliage après 20 heures de mécanosynthèse puis diminue au-delà de cette durée. Avant de voir laquelle des deux phases active influence le plus la valeur de la capacité de décharge, nous pensons que cette diminution est attribuée avant tout à la création des défauts au sein du matériau durant l'opération de broyage. En effet, lors du processus de mécanosynthèse, l'énergie libre du matériau augmente considérablement et elle est stockée essentiellement sous forme de désordre. Ce dernier se manifeste par le fait que des atomes occupent des sites inappropriés ou que la structure est tellement distordue que le nombre de sites disponibles pour accueillir l'hydrogène est réduit. De plus, en milieu électrochimique et au contact de la potasse, le lanthane aussi bien que le magnésium, éléments constitutifs de l'alliage, donnent des hydroxydes très peu solubles et imperméables à l'hydrogène. Ainsi, il est possible que, durant la réaction électrochimique, il se forme une couche passivante d'hydroxyde, à la surface des grains, empêchant la diffusion des atomes d'hydrogène dans le volume des grains de l'alliage **[24]** et bloquant le mécanisme d'absorption-désorption. Il a été montré que l'épaisseur de cette couche d'hydroxyde croit généralement avec le nombre de cycles **[25-28]**. Ceci expliquerait en partie le fait que la capacité de décharge maximale est inférieure à la capacité

théorique calculée sur la base des capacités d'absorption d'H_2 en réaction solide-gaz et qu'elle décroit en augmentant le nombre de cycles **[27]**.

En ce qui concerne l'influence des teneurs des phases actives, nous rappelons que pour différentes durées de mécanosynthèse, la phase $LaNi_5$ se forme simultanément avec la phase AB_3 et à des proportions massiques importances. Etant connu pour absorber réversiblement l'hydrogène à pression et température ambiante, il a fallu, par conséquent, mesurer sa capacité électrochimique individuelle pour déterminer sa contribution à la capacité de décharge totale.
D'après la littérature, le composé $LaNi_5$ absorbe, par voie solide-gaz, près de 6 H/u.f à température ambiante pour une pression maximale de l'ordre de 2,5 bar **[29]**. Comparée à la voie solide–gaz, son hydrogénation par voie électrochimique, donne une capacité de décharge plus faible. Ceci est dû au fait que le cyclage électrochimique est réalisé dans une cellule ouverte et donc à pression atmosphérique.
Dans ce travail, nous avons fait un cyclage galvanostatique, à température ambiante et à pression atmosphérique, du composé $LaNi_5$ obtenu dans les mêmes conditions énergétiques que le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ afin de déterminer la contribution de sa capacité de décharge à la capacité de décharge totale. La figure III.16 présente la variation de la capacité de décharge du composé $LaNi_5$ en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. Elle montre que la capacité maximale de décharge du composé $LaNi_5$ est de 180 mAh/g.

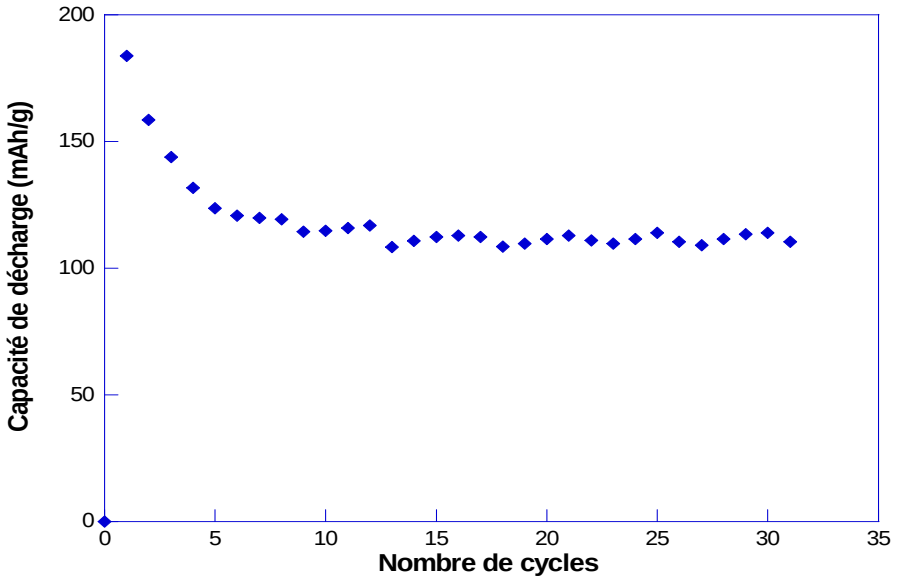


Figure III.16 :Variation de la capacité de désorption du composé $LaNi_5$ en fonction du nombre de cycles.

Le nickel n'absorbant pas l'hydrogène, la capacité de décharge mesurée est alors la somme des contributions des deux phases: $LaNi_5$ et AB_3. La figure III.17 donne la variation de la capacité

de décharge électrochimique de chaque alliage élaboré, ramenée à la teneur de la matière active (teneur de la matière active = teneur phase AB_3 + teneur de la phase $LaNi_5$), et ce en fonction du nombre de cycles. Nous remarquons, d'après cette figure, que la capacité de décharge maximale est atteinte dès le premier cycle de charge-décharge sans passer par le stade de décrépitation et ce pour tous les échantillons. Cette capacité diminue en fonction du cyclage et se stabilise vers les derniers cycles.

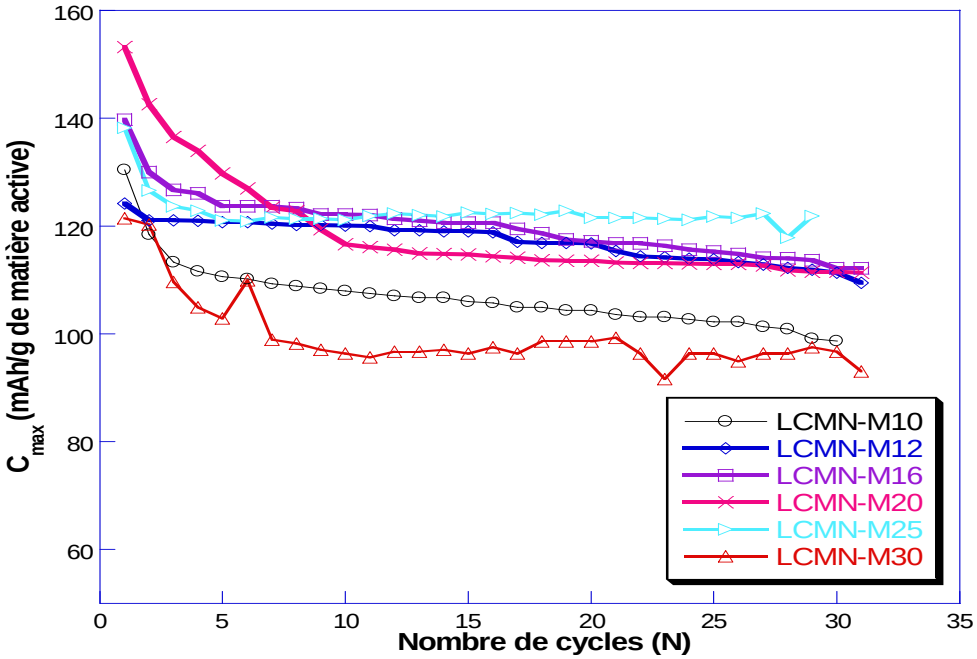


Figure III.17 : Evolution de la capacité de décharge de la matière active, en fonction du nombre de cycles charge/décharge dans les alliages élaborés par mécanosynthèse à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni pendant les durées 10h, 12h, 16h, 20h, 25h et 30h.

Comme la capacité de décharge des échantillons synthétisés est la contribution des capacités des phases AB_5 et AB_3 et connaissant la valeur de la capacité maximale du composé $LaNi_5$, nous pouvons déterminer la capacité de décharge maximale du composé $LaCaMgNi_9$ en fonction des teneurs des deux phases.

Soit C la capacité de décharge maximale du composite élaboré, cette dernière peut être exprimée comme suit :

$$C_{mesurée}(mAh/gd'alliage) = x * C_{LaNi_5} + y * C_{AB_3} \quad \textbf{(1)}$$

Avec :

C_{LaNi_5} : la capacité de décharge maximale de la phase $LaNi_5$ (mAh/g de $LaNi_5$)

C_{AB_3} : la capacité de décharge maximale de la phase AB_3 (mAh/g de AB_3)

x et y sont les teneurs massiques respectives de la phase $LaNi_5$ et AB_3 dans l'échantillon. Nous pouvons ainsi calculer la capacité de décharge de la phase AB_3 obtenue moyennant la formule suivante:

$$C_{AB_3} = [C_{mesurée} - (x * C_{LaNi_5})]/y \qquad \textbf{(2)}$$

Ainsi, la valeur de la capacité maximale du composé AB_3 est d'environ 135 mAh/g pour l'alliage LCMN-M30. Cette valeur est inférieure à la valeur de la capacité maximale de décharge du composé $LaNi_5$. Ainsi, il va de soit que si la teneur de la phase AB_5 diminue, la capacité totale de la matière active diminue. Ceci explique la diminution de la capacité de décharge des échantillons élaborés pour des durées de mécanosynthèse supérieure à 20 heures où la teneur du composé $LaNi_5$ a commencé à diminuer au profit de la phase AB_3. L'absence du Ni, connu pour ses capacités catalytiques, à partir de cette durée peut aussi contribuer à cette diminution.

I. 5. 2. Détermination par voltamétrie cyclique des paramètres cinétiques régissant la réaction d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène

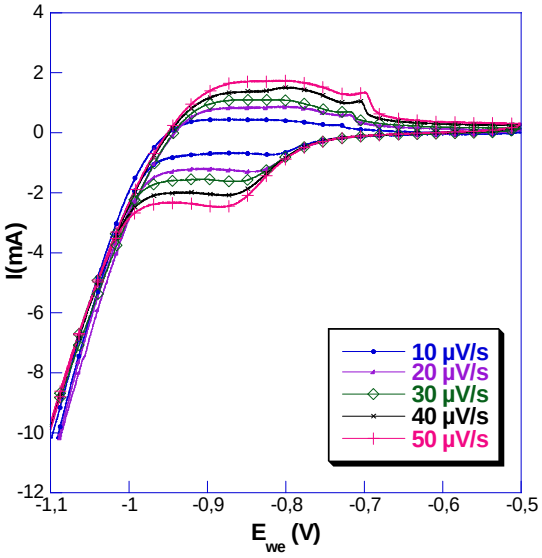
La voltamétrie cyclique consiste à faire varier le potentiel de l'électrode linéairement avec le temps, dans un domaine de potentiel défini, suivant une vitesse bien donnée, et à enregistrer le courant produit par la réaction rédox. Cette méthode a été utilisée pour déterminer l'effet de la teneur du composé $LaCaMgNi_9$, sur le coefficient de transfert de charge α et sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène 'D' dans les alliages synthétisés. Cette technique est bien adaptée à l'étude de la cinétique de réaction rapide en milieu homogène et isotrope.

Dans notre étude, nous avons supposé que le processus électrochimique est limité par la diffusion de l'hydrogène dans la phase solide et nous avons négligé le fait que la diffusion intervenait dans un milieu diphasé et anisotrope. Malgré que ce modèle a été établi dans le cas d'une diffusion plane semi-infinie alors qu'ici la diffusion intervient sur une épaisseur finie, il reste adéquat pour la caractérisation des paramètres cinétiques.

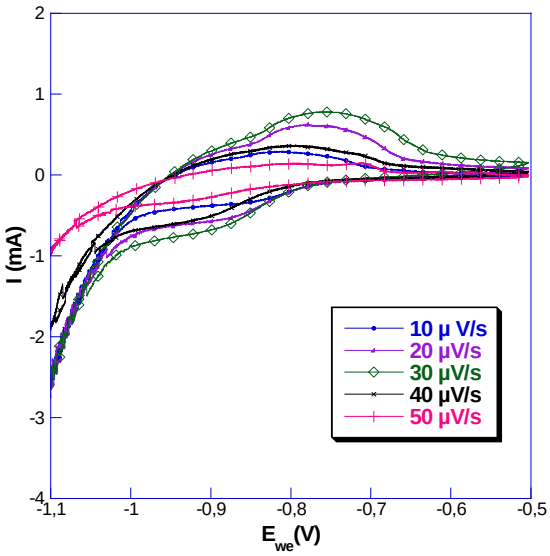
a. Détermination des voltammogrammes

La figure III.18 présente les voltamogrammes des composés élaborés par mécanosynthèse, à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, pendant les durées variant entre 10 et 30h. Ces voltamogrammes ont été déterminés pour des vitesses de balayage égales à 10, 20, 30, 40 et 50 µV/s. Chaque voltamogramme présente un pic de courant anodique de valeur I_{pic} qui

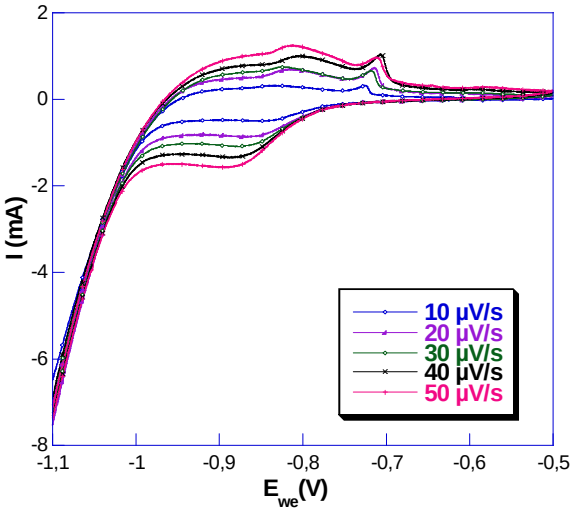
correspond à l'oxydation de l'hydrogène désorbé par l'électrode négative formée par l'hydrure métallique.



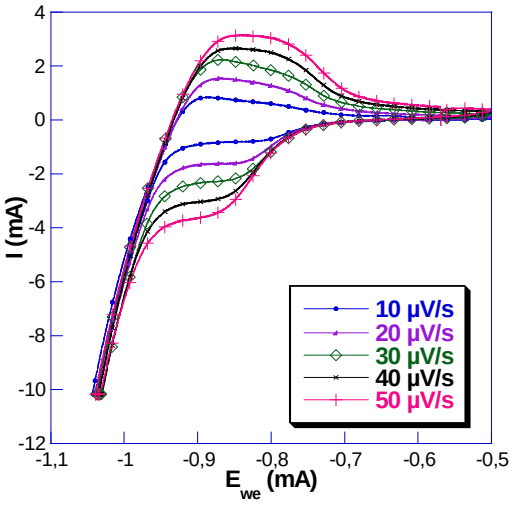
a)



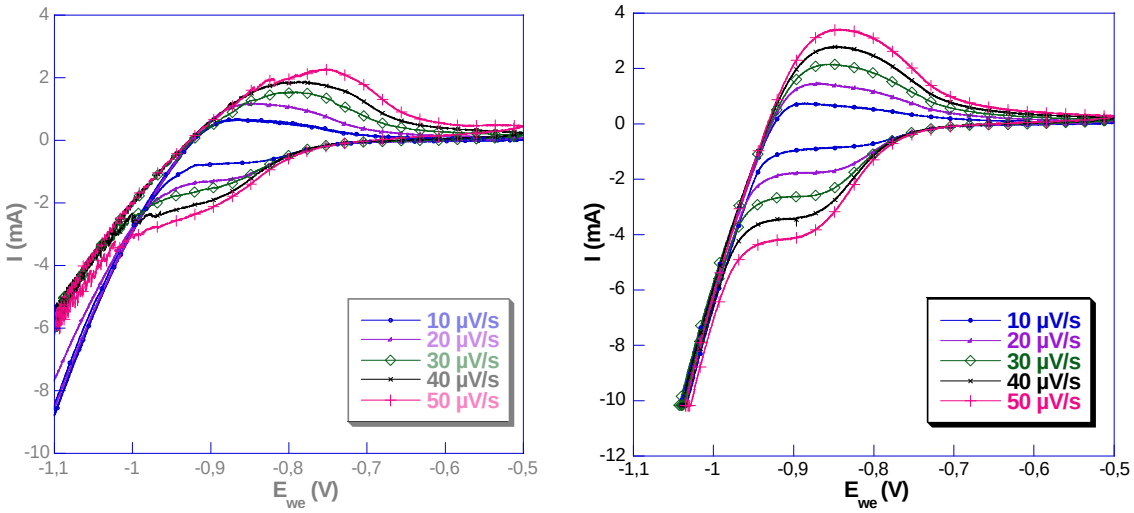
b)



c)



d)



e) **f)**

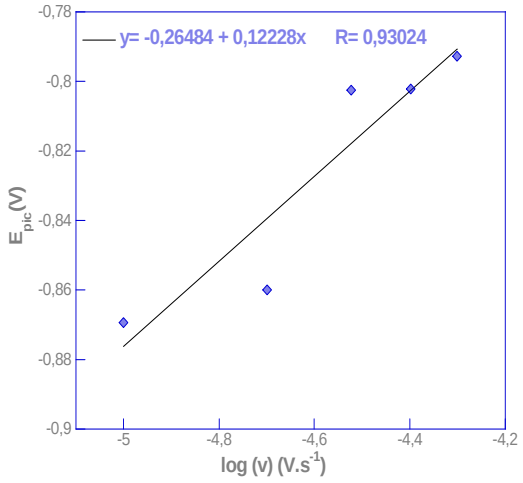
Figure III. 18: Voltamogrammes enregistrées à des vitesses de balayage égales 10, 20, 30, 40 et 50 µV/s des alliages a) LCMN-M10, b) LCMN-M12, c) LCMN-M16, d) LCMN-M20, e) LCMN-M25 et f) LCMN-M30.

Le pic anodique (pic de décharge) est bien résolu et ce pour les différents échantillons et à différentes vitesses de balayage. Nous remarquons de même que plus la vitesse de balayage augmente, plus l'aire du pic anodique augmente et plus le potentiel se déplace vers les valeurs les plus élevées.

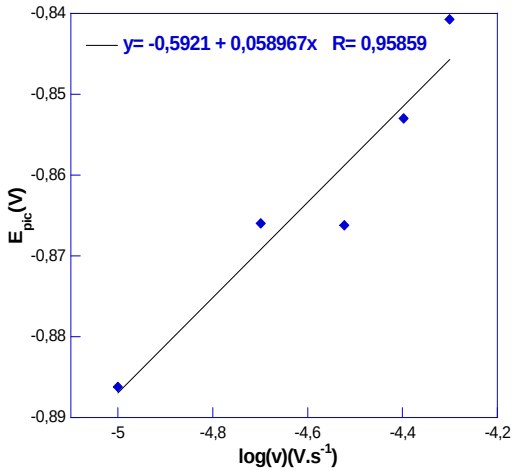
b. Détermination des paramètres cinétiques

- **Détermination du coefficient de transfert de charge**

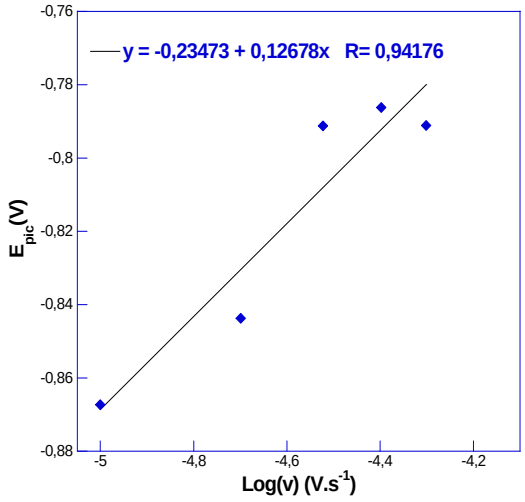
La figure III.19 donne la variation du potentiel du pic anodique en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons LCMN-M10, LCMN-M12, LCMN-M 16, LCMN-M20, LCMN-M25 et LCMN-M30. Les potentiels des pics d'oxydation de l'hydrogène (pics anodiques) varient linéairement en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Ceci est synonyme d'un processus irréversible.



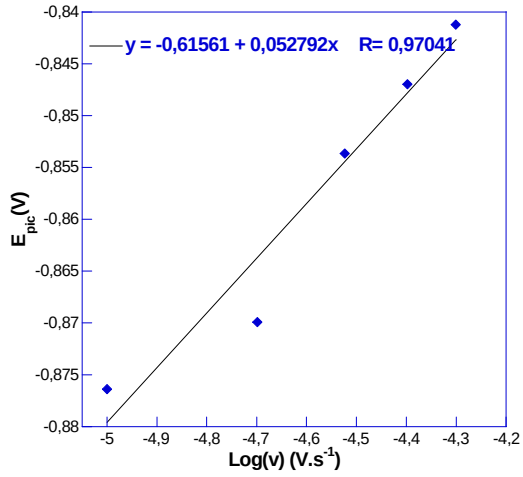
a)



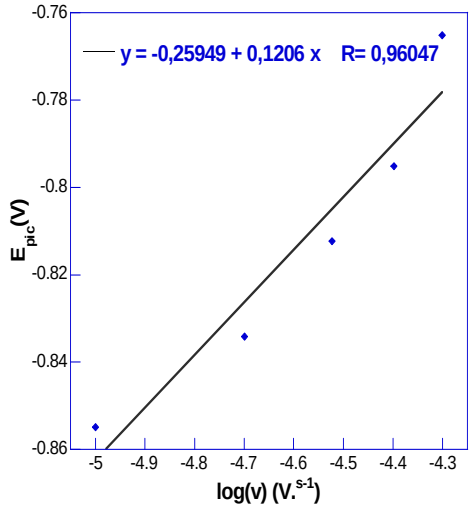
b)



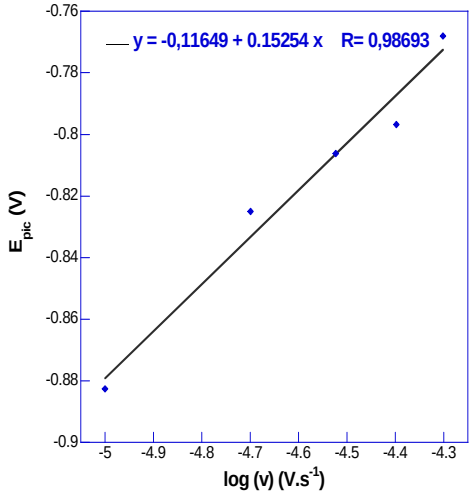
c)



d)



e)



f)

Figure III. 19: Variation du potentiel du pic anodique en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage du potentiel pour les alliages: a) LCMN-M10, b) LCMN-M12, c) LCMN-M16, d) LCMN-M20, e) LCMN-M25 et f) LCMN-M30.

Dans ce cas la variation du potentiel du pic anodique en fonction du logarithme de la vitesse peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{dE_{ap}}{d\log(v)} = \frac{2{,}3.R.T}{2.\alpha.F}$$

Les coefficients de transfert de charge des différents échantillons peuvent être déterminés à partir des pentes des courbes moyennant les valeurs de R, T, n, F et la pente $\frac{dE_{ap}}{d\log(v)} = p$ et ce comme suit:

$$\alpha = \frac{2{,}3.R.T}{2.p.n.F}$$

Le tableau III.5 présente les valeurs des coefficients de transfert de charge α pour les alliagescorrespondants.

Tableau III. 5 : Valeurs des coefficients de transfert de charge mesurés par voltamétrie cyclique pour les échantillons LCMN-M10, LCMN-M12, LCMN-M16, LCMN-M20, LCMN-M25 et LCMN-M30.

Echantillons	LCMN-M10	LCMN-M12	LCMN-M16	LCMN-M20	LCMN-M25	LCMN-M30
A	0,232	0,487	0,500	0,559	0,693	0,242

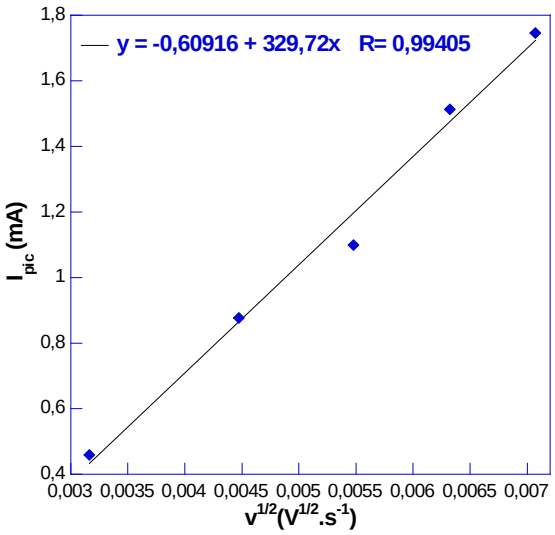
Il a été établi que lorsque le coefficient de transfert de charge est compris entre 0,35 et 0,7, il peut être approximé à 0,5 et l'alliage présente dans ce cas la même tendance à la charge qu'à la décharge **[30]**. Pour des échantillons LCMN-M10 et LCMN-M 30 les valeurs du coefficient de transfert de charge sont inférieures à 0,35. Ainsi, ils ont plutôt tendance à la charge. Les échantillons S12, S16, S20 et S25 ont la même tendance à la charge et à la décharge.

- **Détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène**

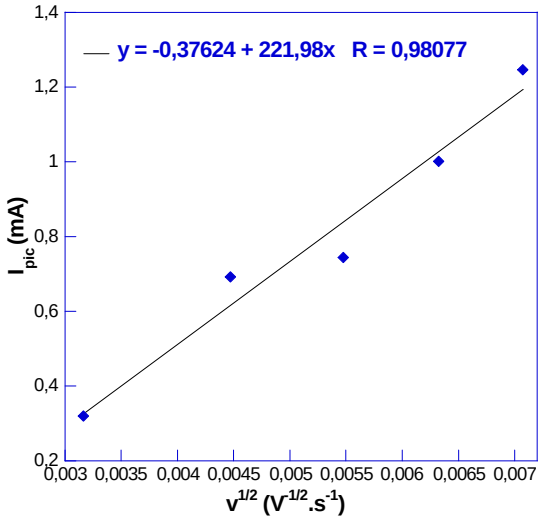
La figure III.20 donne la variation du courant du pic anodique (I_{pica}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Cette figure montre que pour tous les alliages le courant du pic anodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Ainsi, les réactions d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène sont gouvernées par un phénomène de diffusion qui obéit au critère d'irréversibilité avec une diffusion linéaire semi-infinie. Dans ce cas et dans les conditions déjà citées dans le chapitre II, la variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de v peut s'écrire sous la forme :

$$I_{pic} = 2{,}99.10^5.C_o.\alpha^{1/2}.S.D^{1/2}.\sqrt{v}$$

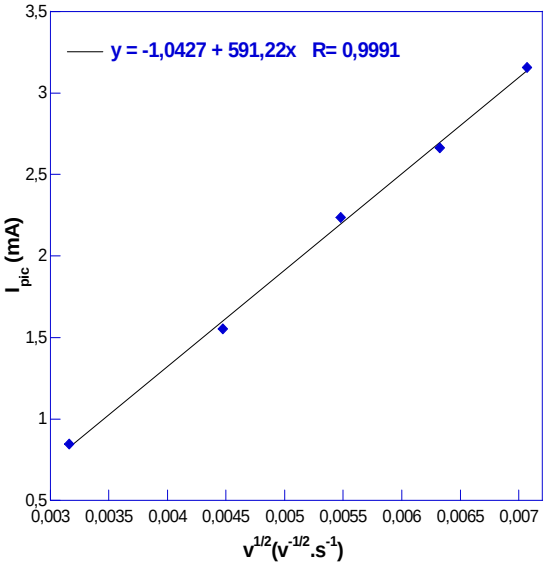
En assimilant la surface S de l'électrode à la surface géométrique (égale à 1cm^2, dans ce travail) et ayant la valeur du coefficient de transfert de charge α, nous pouvons déterminer les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les alliages synthétisés partir des pentes des courbes I_{pic}= f($v^{1/2}$).



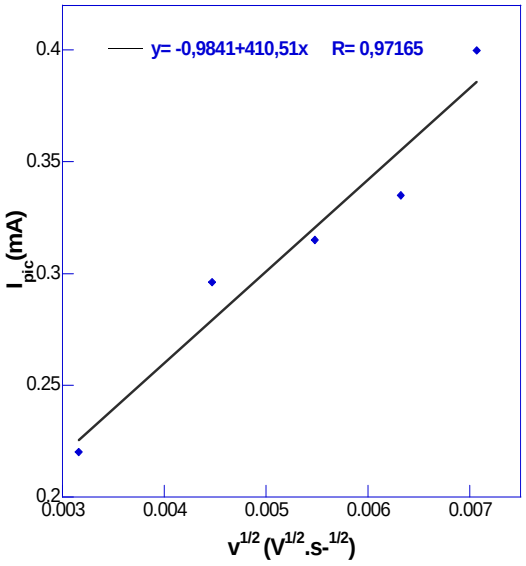
a)



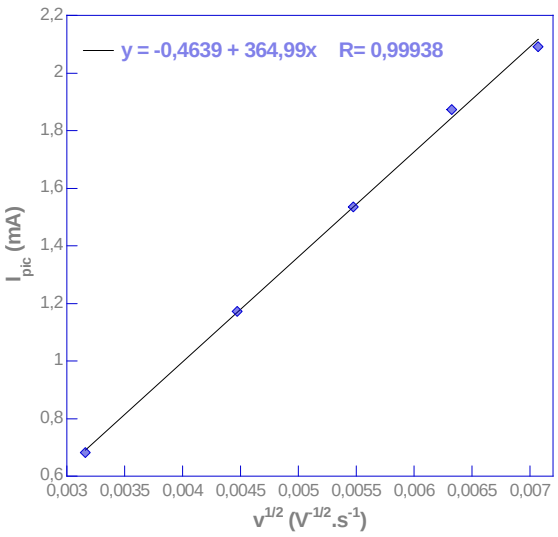
b)

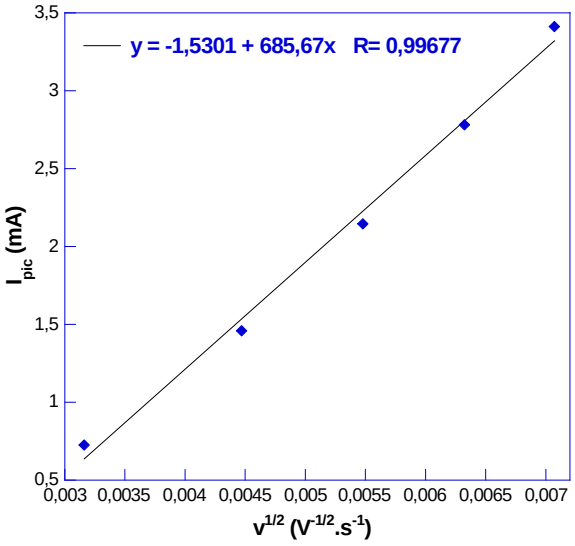


c)



d)





e) **f)**

Figure III.20 : Variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel pour les alliages a) LCMN-M10, b) LCMN-M12, c) LCMN-M16, d) LCMN-M20, e) LCMN-M25 et f) LCMN-M30.

Le tableau III.6 donne les valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le composé $LaCaMgNi_9$, obtenues à différentes durées de mécanosynthèse, dans le cas où la surface de l'électrode est supposée égale à la surface géométrique ($1cm^2$).

Tableau III.6 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène 'D' dans le composé $LaCaMgNi_9$ obtenu par mécanosynthèse à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni.

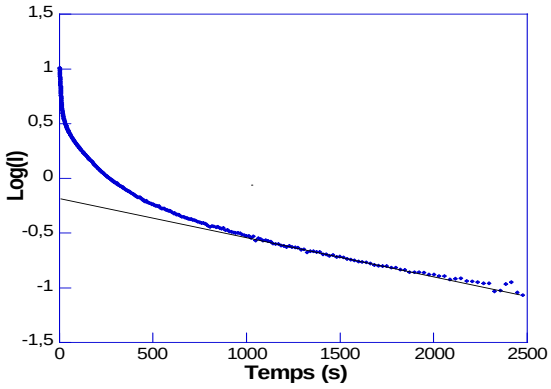
Echantillon	D ($10^{-10}cm^2.s^{-1}$)
LCMN-M10	4.21
LCMN-M12	5.32
LCMN-M16	6.14
LCMN-M20	6.53
LCMN-M25	6.16
LCMN-M30	5.75

Les valeurs des coefficients 'D' de diffusion de l'hydrogène, dans le composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3 sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature pour ce type de matériau **[3,4].** Ces valeurs varient, en fonction de la durée de synthèse, de la même manière que les capacités de décharge.

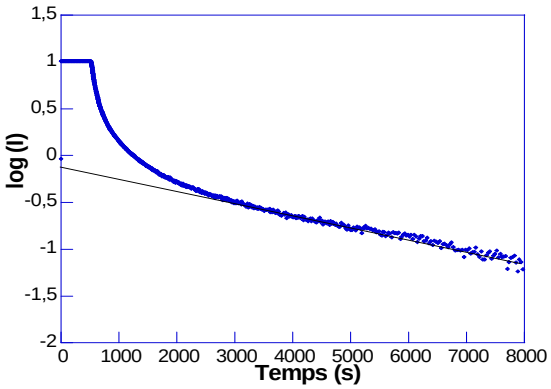
II. 5. 3. Détermination par chronoampérométrie de la profondeur d'imprégnation du matériau par l'électrolyte

Connaissant la valeur du coefficient de diffusion moyen de l'hydrogène dans la phase hydrure déterminée par voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie permet de déterminer la taille des particules participant à la réaction électrochimique et d'avoir ainsi une idée sur la profondeur ou le degré d'imprégnation du matériau par l'électrolyte. Cette méthode consiste à décharger, sous un potentiel constant E=-0,6 V par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO, l'électrode préalablement chargée et à enregistrer la variation du courant en fonction du temps lors de la décharge.

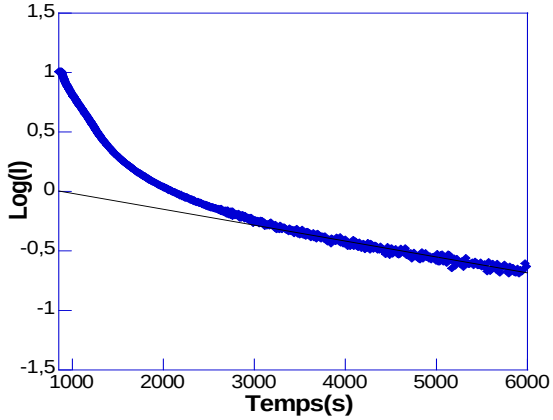
La figure III.21 donne les chronoampérogrammes log(i)=f(t) que nous avons obtenus pour les alliages synthétisés à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, pendant des durées de mécanosynthèse variant de 10 à 30h.



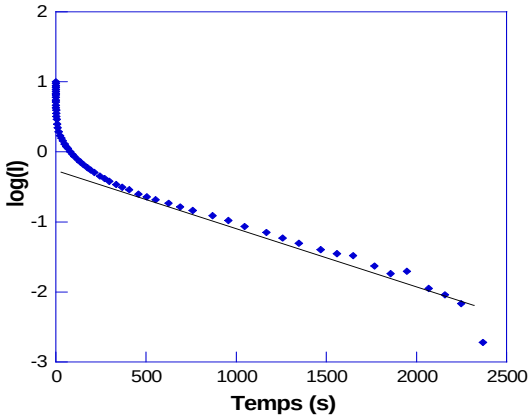
a)



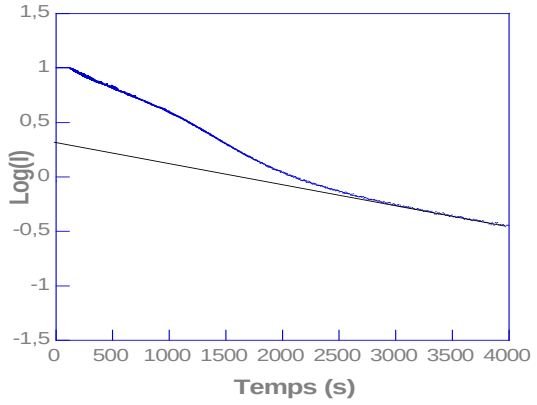
b)

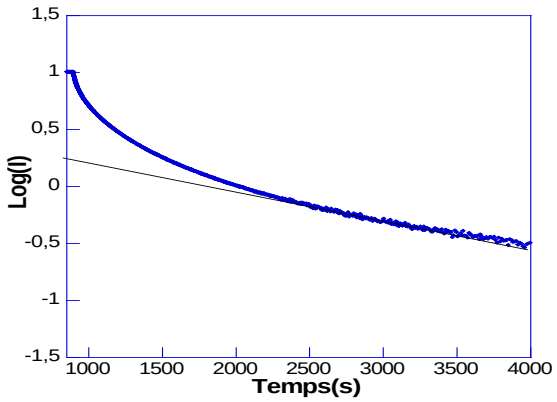


c)



d)





e) **f)**

Figure III.21 : Chronoampérogrammes log(I)=f(t) enregistrés à potentiel constant (E=-0,6V par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO) des alliages a) LCMN-M10, b) LCMN-M12, c) LCMN-M16, d) LCMN-M20, e) LCMN-M25 et f) LCMN-M30.

Les chronoampérogrammes peuvent être subdivisés en trois régions distinctes. Au début de la décharge, le courant décroît rapidement. Cette décroissance indique que le courant est contrôlé par le phénomène de transfert de charge. Par la suite, pour des temps moyens, la diffusion devient progressivement dominante et la décharge peut être contrôlée à la fois par le phénomène de transfert de charge et le phénomène de diffusion. Enfin, pour des temps larges (t>3000 s), la diffusion de l'hydrogène dans le matériau de l'électrode devient l'étape limitante. Dans ce cas, l'hydrogène désorbé du matériau de l'électrode est proportionnel au gradient de concentration de l'hydrogène **[31]**. Cette étape est caractérisée par une diminution lente et linéaire du log(i) en fonction du temps et peut être assimilée à une droite d'équation : log(i)=a+bt.

D'après la loi de Fick, mentionnée dans le chapitre II, et dans le cas où la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion, cette variation est donnée par l'équation suivante :

$$\log(i) = \log\left[\frac{6F\overline{D}}{d\,a^2}(C_o - C_s)\right] - \frac{\pi^2\overline{D}}{2{,}303\,a^2}t$$

Avec :

- **i** l'intensité du courant de décharge,
- **C_o** la concentration initiale de l'hydrogène à l'intérieure des grains de l'alliage
- **C_s** la concentration de l'hydrogène à la surface.

- **F** la constante de Faraday,
- $\overline{D}$ le coefficient moyen de diffusion de l'hydrogène,
- **a** le rayon de la particule,
- **d** la densité du matériau.

La pente de cette droite est égale à ($-\frac{\pi^2 D}{2,303a^2}$) avec 'D' est le coefficient de diffusion de l'hydrogène et 'a' la taille des particules, supposées sphériques, participant à la réaction électrochimique. Les valeurs de 'a' obtenues sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Tailles des particules 'a' impliquées dans la réaction électrochimique pour les différents alliages synthétisés à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, pendant les durées de mécanosynthèse allant de 10 à 30h.

Echantillon	LCMN-M10	LCMN-M12	LCMN-M16	LCMN-M20	LCMN-M25	LCMN-M30
a (µm)	16.2	15.3	14.6	12.6	11.8	10.2

A partir des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que la taille des particules est de l'ordre de quelques micromètres. Ceci indique que les alliages synthétisés réagissent vis à vis de l'électrolyte, par amas de quelques micromètres de taille et non pas par des particules nanométriques individuelles. Autrement dit, la potasse n'arrive pas à s'infiltrer dans la matière jusqu'au niveau nanométrique des particules individuelles.

II. 6 Caractérisation par la voie 'solide-gaz'

La caractérisation par voie solide-gaz a été effectuée pour l'échantillon LCMN-M30 contenant un pourcentage massique du composé $LaCaMgNi_9$ de l'ordre de 63%. Les propriétés d'hydrogénation sont déterminées par la mesure de la courbe PCT (Pression-Composition-Température), à l'aide de la méthode volumétrique décrite dans le chapitre II. Les isothermes d'absorption et de désorption ont été déterminées à température ambiante, point par point, par absorption ou désorption de petites quantités d'hydrogène.

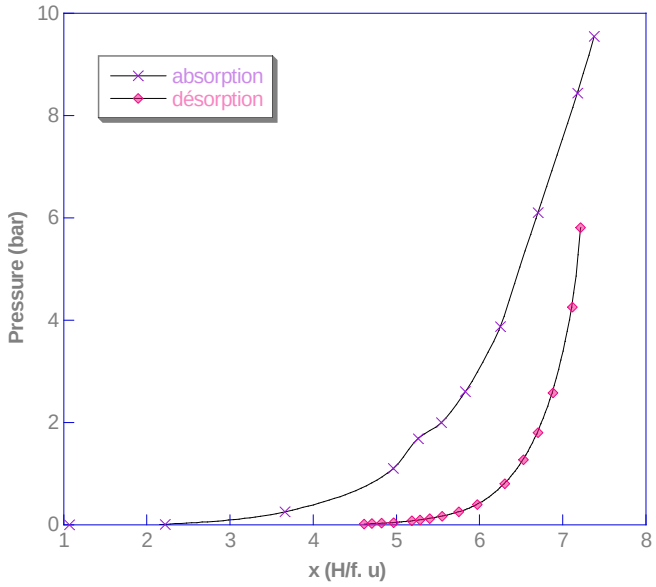


Figure III.22: Courbes isothermes d'absorption/désorption, à 25°C, pour l'alliage LCMN-M30 élaboré par mécanosynthèse à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni.

Les courbes isothermes P-C de l'échantillon LCMN-M30 sont donnés sur la figure III.22. Qualitativement, l'isotherme d'absorption montre une absorption importante à basse pression (première partie de l'isotherme). En effet, la mécanosynthèse crée des défauts au sein du matériau en plus de la réduction des tailles des particules. Ainsi, l'absorption importante de l'hydrogène à basse pression est due essentiellement à l'adsorption au niveau des défauts à la surface **[32]**. L'isotherme montre un large plateau d'absorption à environ 0.25 bar.

En se basant sur les valeurs de l'enthalpie (-35.3 kJ.mol^{-1} H_2) et de l'entropie (-120 J.K^{-1}.mol^{-1} H_2) de l'hydrure du composé intermétallique $La_{0.5}Ca_{1.5}MgNi_9$, reporté par Chen et al. **[1]**, la valeur estimée du plateau d'absorption à 25°C est de 0.25 bar. Ainsi, nous pensons que le plateau d'absorption à 0.25 bar correspond à la formation de l'hydrure de la phase $Ca(La, Mg)_2Ni_9$. La bosse observée à environ 5.5 H/u. f peut correspondre au plateau d'absorption du composé $LaNi_5$ dont le plateau d'absorption à 25°C est à environ 1.89 bar selon Ngameni et al. **[33].**

III. Elaboration des composés binaires.

Avant d'entamer la discussion des autres voies de synthèse, nous allons nous intéresser à l'élaboration des précurseurs binaires indispensables à la synthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ à partir de mélange des binaires.

III. 1. Synthèse du composé binaire $LaNi_5$ avec le four UHF

Le lanthane utilisé (99,9%) est sous forme de gros morceaux coupés à la scie pour obtenir la masse souhaitée qui sont ensuite limés pour nettoyer la surface. Comme le La s'oxyde assez facilement, cette opération est effectuée, dans une boîte à gants sous argon.

Le nickel (99,95%) est sous forme de barreaux cylindriques coupés également pour obtenir la masse nécessaire en fonction de la composition attendue. Contrairement au lanthane, il a été préparé à l'air, comme il n'y a aucun risque d'oxydation.

Une masse totale d'environ 12g d'un mélange de La et Ni a été préparée dans les proportions respectives de 32% et 68% massiques (équivalentes aux rapports atomiques 1:5) en vue d'avoir le composé $LaNi_5$. Cinq fusions ont été réalisées sous vide secondaire, suivies d'un recuit en four HF afin d'obtenir un composé homogène. La caractérisation structurale par DRX du composé obtenu montre qu'il s'agit bien du composé $LaNi_5$ pur. L'affinement de structure par le logiciel Fullprof (Figure III.23) a permis de déterminer les paramètres structuraux correspondants (Tableau III.9).

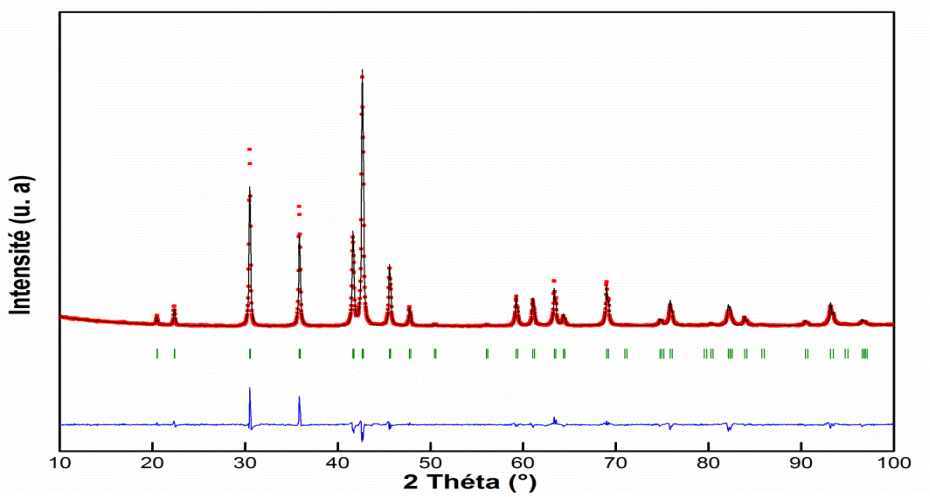
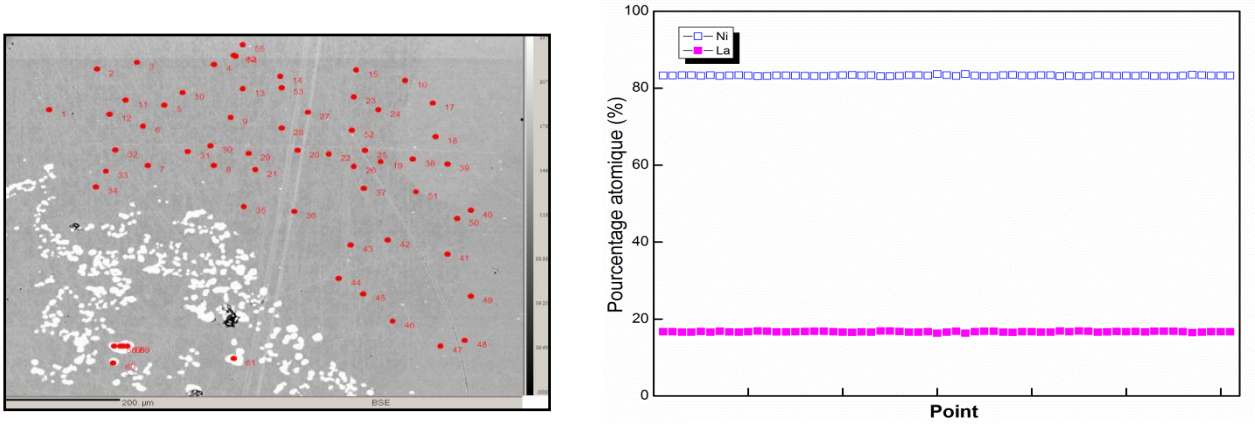


Figure III.23 : Diffractogramme de RX affiné du composé $LaNi_5$ obtenu par le four UHF.

Tableau III.9 : Résultats de l'affinement du diffractogramme de rayons X du composé $LaNi_5$, obtenu par le four UHF.

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Facteurs de reliabilité R_{Bragg} ; R_f	χ^2
$LaNi_5$	Hexagonal (P6/mmm)	a=5.0150(6) c=3.9828(8)	5,47 ; 5,83	8,8

Les résultats de l'analyse par microsondede Castaing (Figure III.24) confirment les résultats obtenus par DRX montrant qu'il s'agit bien du composé $LaNi_5$ homogène de composition moyenne $LaNi_{4,98(3)}$.



(a) (b)

Figure III.24 :Résultats de l'analyse par microsonde du composé $LaNi_5$ élaboré par le four UHF : (a) la micrographie de l'échantillon en mode électrons rétrodiffusés, (b)pourcentage atomique du La et du Ni en chacun des points choisis pour l'analyse.

III. 2. Synthèse du composé binaire $MgNi_2$ par métallurgie des poudres

Pour cette synthèse, le magnésium et le nickel sont utilisés sous forme de poudre (325 mesh) de pureté respectives 99.8 % et 99.7%.Un mélange de masse 1g de ces deux éléments dans les proportions 1:2 est comprimé par une presse uniaxiale de quatre tonnes. La pastille obtenue est de 8 mm de diamètre et de quelques millimètres de hauteur. La compression réduit la porosité initiale de la poudre. La pastille est ensuite enveloppée par une feuille de tantale puis placée dans un creuset en aluminium scellé. Toute cette opération est réalisée dans une boîte à gants afin d'éviter tout risque d'oxydation. Un excès de 3% en Mg a été introduit dans le mélange pour remédier à la perte de cet élément par sublimation. Le creuset est ensuite placé dans un four tubulaire programmé comme suit:

1. une rampe de l'ambiante à 480 °C pendant 2 h
2. une palier à 480 °C pendant 5h
3. une deuxième rampe de 480 °C à 700 °C pendant 2 h
4. un deuxième palier à 700 °C pendant 24 h.

V. 2. 1. Caractérisation de la structure et détermination de la composition chimique

L'analyse par diffraction des rayons X de l'alliage obtenu par frittage (fig III. 25) montre la formation de $MgNi_2$ pur (groupe d'espace $P6_3/mmm$). Les résultats de l'affinement du diffractogramme du composé obtenusont donnés dans le tableau III. 10.

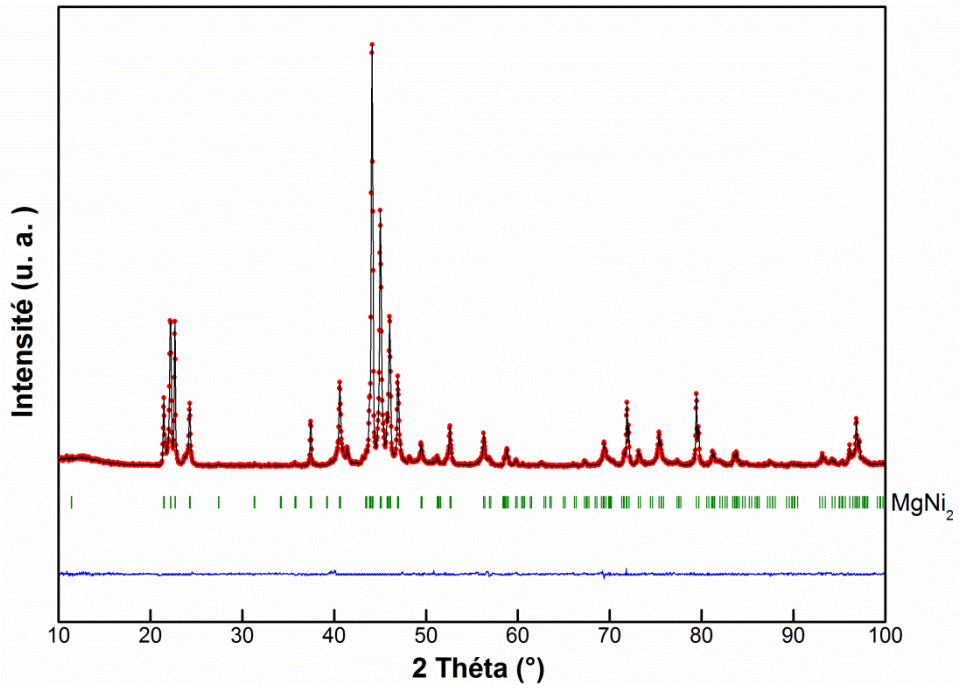


Figure III.25 : Diffractogramme de RX affiné du composé $MgNi_2$ obtenu par frittage.

Les résultats de l'analyse par microsonde de Castaing (Figure III.26) confirment les résultats obtenus par DRX et montrent qu'il s'agit bien du composé $MgNi_2$ homogène de composition $MgNi_{1.95\ (\pm 0.04)}$.

Tableau III.10 : Résultats de l'affinement du diffractogramme de rayons X du composé $MgNi_2$, obtenu par frittage.

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Facteurs de reliabilité R_{Bragg} ; R_f	χ^2
$MgNi_2$	Hexagonal (P63/mmc)	a=4.8325(1) c=15.8470(6)	13,9 ; 8,67	7,61

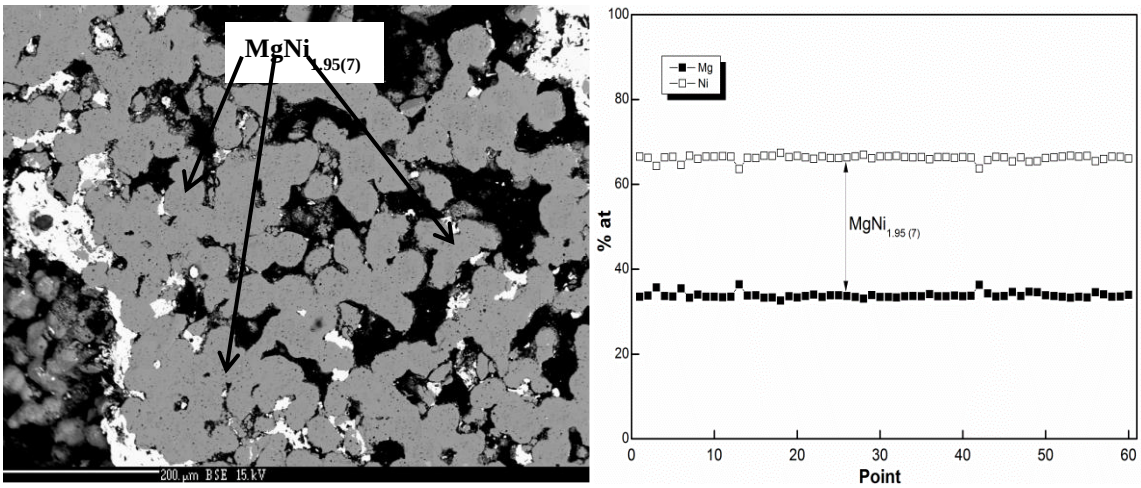


Figure III.26 : Analyse par microsonde de Castaing du composé $MgNi_2$ élaboré par frittage : (a) la micrographie de l'échantillon, (b) pourcentage atomique du Mg et du Ni dans les points choisis pour analyse.

III. 3. Synthèse du composé binaire $CaNi_2$

Ce composé fut le plus difficile à élaborer parmi tous les précurseurs. Ainsi, plusieurs méthodes de synthèse ont été testées afin d'y parvenir.

III. 3. 1. Diagramme de phase du système binaire Ca-Ni

Le diagramme de phase expérimental du système (Ca- Ni), reporté par Massalski **[34],** montre quatre composés intermétalliques :

- Le composé $CaNi_2$ formé par une réaction péritectique à 896°C.
- Le composé $CaNi_3$formé par une réaction péritectique à 1158 °C.
- Le composé Ca_2Ni_7formé par une réaction péritectique à 1186 °C.
- Le composé $CaNi_5$formé par une réaction péritectique à 1228 °C.

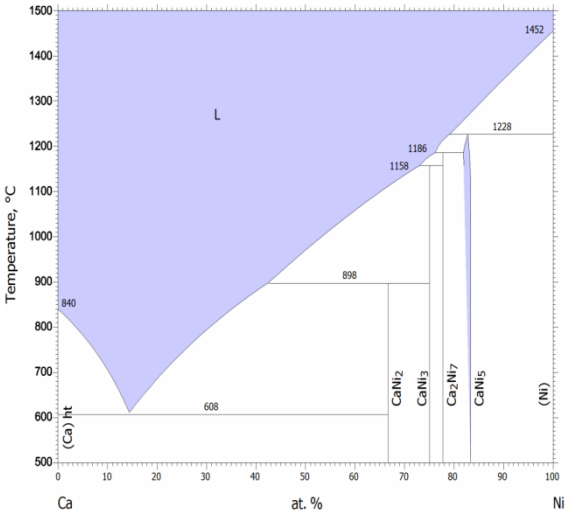


Figure III. 27: Diagramme de phasesdu système Ca-Ni

III. 3. 2. Choix de la méthode de synthèse

La première observation concernant le système Ca-Ni est la grande différence de température de fusion entre les deux éléments Ca (T_f= 842 °C) et Ni (T_f = 1455 °C). Plusieurs méthodes de synthèse ont été envisagées pour élaborer ce composé intermétallique : la mécanosynthèse, la métallurgie des poudres, drop-synthesis, le broyage cryogénique….
En partant des éléments purs Ca et Ni, toutes ces méthodes ont été mises en œuvre afin de déterminer celle qui est la plus appropriée pour ce composé.

III. 3. 2. 1. La mécanosynthèse

Cette technique a été la première à examiner car elle permet de faire réagir des éléments entre eux sans élévation de température ce qui permet de s'affranchir des problèmes liés à la différence de température de fusion entre les deux éléments constitutifs. De même, le remplissage des jarres se fait en boite à gants sous atmosphère d'Argon ce qui limite les risques d'oxydation. Toutefois, comme le produit résultant de la mécanosynthèse est mal cristallisé, il est indispensable de le recuire. Ainsi après mécanosynthèse, les échantillons ont du subir des recuits à basse température sous atmosphère inerte afin de les recristalliser.
Le choix de la puissance du broyage fut conditionné par la nature ductile de l'élément métallique Calcium. Pour des temps courts de broyage, aucune réaction ne s'est produite. Après broyage, on constate que la paroi de cette dernière est tapissée de Calcium sans trace de Nickel.

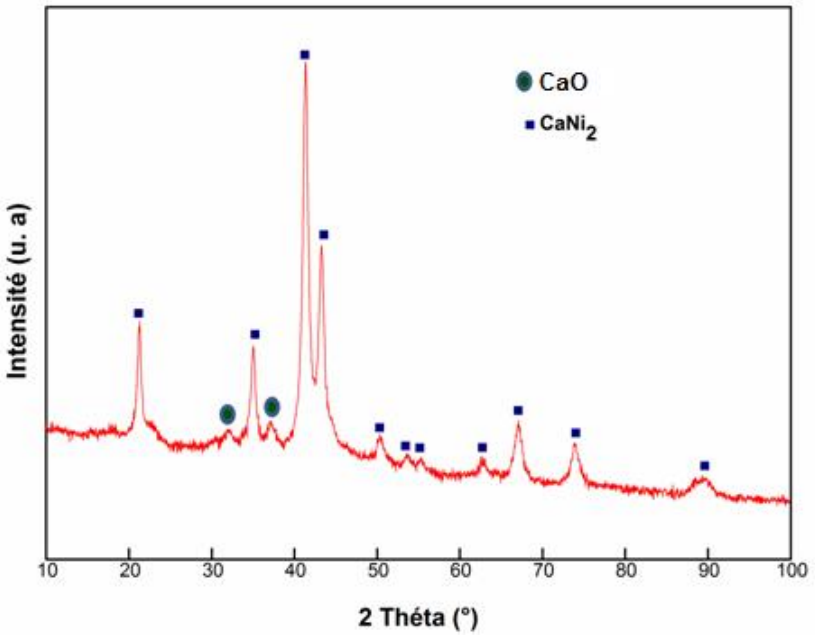


Figure III. 28: Diffractogramme de l'alliage $CaNi_2$ élaboré après 40 h de mécanosynthèse.

On suppose que ce dernier est emprisonné entre la couche de calcium et la paroi de la jarre. Il a été alors nécessaire d'augmenter la durée de mécanosynthèse.

Après 40h de broyage, l'analyse par DRX (figure III. 28) montre la formation du composé $CaNi_2$avec très peu d'oxyde CaO. Un recuit à basse température (650 °C) du même alliage induit la formation des phases majoritaires le $CaNi_3$ et le $CaNi_2$. On a conclu alors que lors du broyage une partie du Calcium colle à la paroi de la jarre favorisent la formation de phases riches en Nickel telle que le $CaNi_3$.

Nous avons dès lors procédé à d'autres essais de mécanosynthèse mais en introduisant différents excès de Calcium. Dans ce cas, on assiste à une perte du calcium par oxydation au cours de la mécanosynthèse et on se retrouve après traitement thermique, encore une fois, avec des phases riches en Ni telles que $CaNi_3$, $CaNi_2$ et de l'oxyde de Calcium.

Compte tenu de toutes ces difficultés cette méthode de synthèse n'a pas été retenue pour la synthèse du composé $CaNi_2$.

III. 3. 2. 2. La drop-synthesis

Cette méthode est basée sur la fusion par induction. Elle consiste à faire fondre le Ni, étant le métal ayant la température de fusion la plus élevée, en premier lieu et d'introduire ensuite les morceaux de Calcium via un dispositif approprié. L'inconvénient reste tout de même la sublimation du Calcium qui se trouve à une température supérieure à sa température de fusion. Le produit obtenu est alors formé essentiellement des phases riches en nickel tel les $CaNi_3$ et $CaNi_5$ et de l'oxyde de calcium CaO. Cette méthode n'a pas été aussi retenue pour la synthèse du $CaNi_2$.

III. 3. 2. 3. La métallurgie des poudres

Bien qu'elle présente les mêmes avantages que la mécanosynthèse, en ce qui concerne les conditions de préparation de l'échantillon, cette technique offre de plus la possibilité de faire réagir les deux éléments métalliques Calcium et Nickel dans un creuset scellé sous argon ce qui permet de limiter les pertes en Calcium. Cette technique a été employée par K. H. J. Buschow pour la synthèse des composés intermétalliques type Ca-Ni **[35]**.

Au cours de cette procédure, le mélange de poudres est comprimé pour former une pastille qui sera enrobée dans une feuille de molybdène puis scellée dans un creuset en acier. Les températures de réaction choisies sont inférieures à la température de fusion du Calcium. La contrainte, dans ce cas, fut la différence de granulométrie entre le Calcium et le Nickel. Le premier étant sous forme de morceaux et le deuxième sous forme de poudre très fine. Cette

démarche n'a pas non plus permis la synthèse du $CaNi_2$. Cette fois, c'est le Ca qui devient liquide soluble dans le Mo à T=839°C.

III. 3. 2. 4. Le broyage sous atmosphère réactive

Cette méthode est une variante de la mécanosynthèse où il y a apport d'un gaz réactif. Cette technique fut utilisé dans le but de fragiliser le calcium et de remédier au problème de collage de cet élément contre les parois des jarres afin qu'il réagisse en totalité dans la réaction de formation du composé $CaNi_2$. Pour ce faire nous avons introduit dans la jarre, en plus des éléments métalliques Calcium et Nickel, une pression d'hydrogène gazeux H_2. Le choix de la pression se fait sur la base de la connaissance des pressions d'équilibre des hydrures respectifs de Calcium et de Nickel. Le mélange subit ensuite un broyage à une puissance donnée (Ω=400 tr/min) pendant une durée Δt (le broyage est arrêté lorsque la pression au sein de la jarre devient constante). La jarre est reliée à un ordinateur afin de mesurer la variation de la température et de la pression lors de la réaction. La figure III. 29 donne la variation de la pression et de la température au sein de la jarre lors du broyage. Le broyage est arrêté une fois que la pression au sein de la jarre diminue et atteint sa valeur minimale.

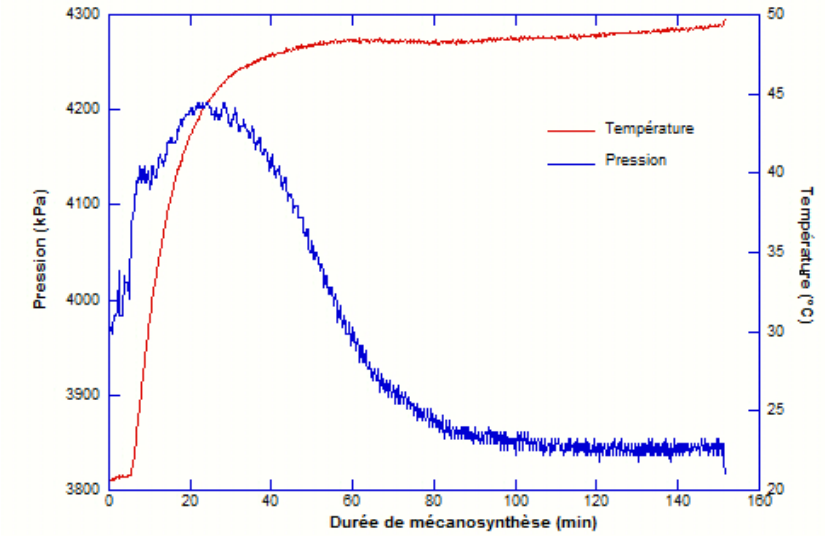


Figure III. 29:Variations de la température et de la pression dans la jarre au cours du broyage.

Le résultat de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X est représenté sur la figure III. 30.

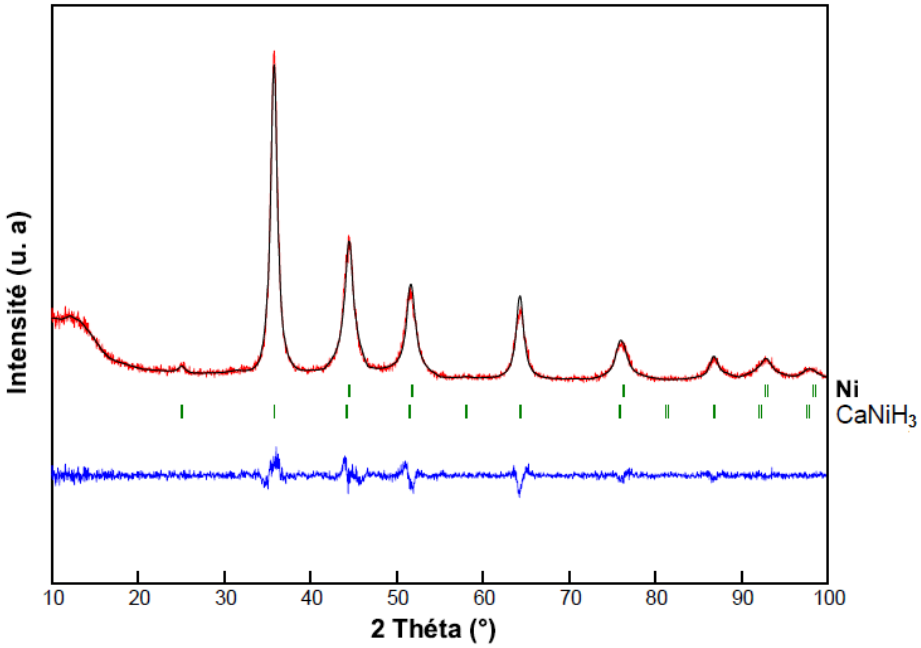


Figure III. 30: Affinement du diffractogramme de l'alliage élaboré par broyage sous atmosphère réactive.

Il s'est avéré que l'alliage contient deux phases : une phase hydrure $CaNiH_3$ et du nickel. L'avantage de cette technique par rapport aux autres est le fait de pouvoir récupérer tout le contenu de la jarre ; rien ne colle à la paroi. Ainsi le mélange possède une stœchiométrie de 1 :2 en Ca et Ni.

Ce mélange a été ensuite utilisé pour l'élaboration du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ selon la troisième voie de synthèse proposée.

IV. Mécanosynthèse du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ à partir du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni dans les proportions 1:2.

Selon cette voie de synthèse, nous avons essayé d'élaborer le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ à partir des deux composés binaires $LaNi_5$ (composé type AB_5) et $MgNi_2$ (composé type AB_2), selon le schéma réactionnel suivant :

$$LaNi_5 + MgNi_2 + Ca + 2Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

Le composé $LaNi_5$ est synthétisé par cofusion des éléments constitutifs par le four UHF. Quant au binaire $MgNi_2$, il est élaboré par frittage de poudre de Mg et Ni suivant une démarche bien déterminée.

Rappelons que les composés type AB_3sont décrits par un empilement d'intercroissance entre les unités type AB_5 et les unités type AB_2 selon le schéma réactionnel suivant:

$$AB_5 + 2AB_2 \rightarrow 3AB_3$$

Si l'atome A de l'unité AB_5 est différent de celui de l'unité AB_2 on aura la formation d'un système ternaire et l'équation devient :AB_5 + 2 $A'B_2 \rightarrow AA'_2B_9$. De même,un système quaternaire $AA'A''B_9$ sera formé selon l'équation $AB_5 + A'B_2 + A''B_2 \longrightarrow AA'A''B_9$, dans le cas où les atomes A, A' et A'' sont tous les trois différents. Le but, alors, d'une telle préparation est de profiter des caractéristiques de chacune des unités AB_5et AB_2afin d'obtenir des composés ayant des meilleurs propriétés pour l'absorption d'hydrogène.

Les deux réactifs $LaNi_5$ et $MgNi_2$ élaborés sont mélangés avec le Ca et le Ni, dans des proportions massiques appropriées, selon le schéma réactionnel cité dessus, pour être broyés ensemble par mécanosynthèse dans le but d'obtenir le composé $LaCaMgNi_9$ recherché par cette voie de synthèse.Pour cela, 2 g d'un mélange de poudre de ces réactifs aété introduit dans une jarre cylindrique étanche. La jarre a été chargée avec 5 billes (Φ = 12 mm, m = 6,9271 g) avec un rapport de masse de billes sur masse de poudre égal à 17:1. Le chargement a été réalisé dans la boîte à gants remplie d'argon purifié.

Différentes vitesses de rotation du plateau Ω ($trs.min^{-1}$) ont été utilisées afin d'optimiser les conditions de mécanosynthèse du composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3. Le tableau III.9donne les différentes conditions de synthèse choisies pour l'élaboration de ce composé ainsi que le nom attribué à chaque produit obtenu.

Tableau III.9 : Conditions de mécanosynthèse fixées pour l'élaboration du composé $LaCaMgNi_9$ à partir d'un mélange de poudre de $LaNi_5$, $MgNi_2$, Ca et Ni.

Nom de l'échantillon	Masse totale (g)	Vitesse de rotation du plateau Ω (tr/min)	Durée de mécanosynthèse Δt (h)	Puissance injectée de choc (W/g)
LCMN-M'4-P1	2g	400	4	2.757
LCMN-M'10-P1			10	
LCMN-M'10-P2		450	10	3.102
LCMN-M'20-P2			20	
LCMN-M'30-P2			30	
LCMN-M'10-P3		550	10	3.791

En fait, l'optimisation des conditions de mécanosynthèse consiste à varier différents paramètres dans le but d'obtenir la phase souhaitée. Dans le cas de l'échantillon LCMN-M'4-P1 nous avons choisi une vitesse de rotation du plateau égale à 400 tr/min. Cette même vitesse a été employée pour les échantillons élaborés à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni. Le but fut de savoir si , dans ces conditions, nous arrivions à déstabiliser les précurseurs binaires de départ, surtout que nous savons que l'élément Ca disparait dès les premières heures de

mécanosynthèse à cette vitesse. Pour les autres échantillons, nous avons utilisé des vitesses de rotation du plateau plus élevées. Les différentes poudres obtenues ont été caractérisées par DRX.

IV. 1. Caractérisation structurale

Après chaque durée de broyage, une quantité de poudre de l'alliage broyé est extraite de la jarre pour réaliser les analyses structurales par DRX.

La figure III.27 présente les diffractogrammes des alliages nanocristallins préparés par mécanosynthèse auxconditions indiquées dans le tableau III.9. L'identification des phases existantes dans les alliages élaborés a été réalisée par le logiciel 'High Score plus'. Les teneurs aussi bien que les paramètres structuraux ont été déterminés par l'affinement des diffractogrammes correspondants moyennant le logiciel Fullprof basé sur la méthode Rietveld.

Cette figure montre que plus la durée de mécanosynthèse et la vitesse de rotation du plateau sont élevées plus les pics de diffraction sont larges. Cet élargissement est attribué à la réduction de la taille des particules suite à l'augmentation de la densité des défauts au sein de la matière causé par les chocs successifs des billes sur la poudre. En effet, d'après les travaux d'Abdellaoui **[16,17]**,toute transformation ayant lieu par mécanosynthèse est gouvernée uniquement par la puissance injectée de choc qui est le rapport de la puissance totale par la masse du matériau, exprimée ainsi :

$$P_{inj}(W/g) = \frac{P_{totale}(W)}{m(g)} = \frac{E_{cc}(J/choc) * f_{choc}(Hz)}{m}$$

Ainsi, la puissance injectée par mécanosynthèse est équivalente à l'énergie d'activation gouvernant les transformations de phases conventionnelles. Par mécanosynthèse, et peu importe le type de broyeur, une transformation n'a lieu que si la valeur de la puissance injectée de choc est supérieure à une valeur minimale critique et inférieur à une valeur maximale critique. Au delà de ces deux valeurs aucune transformation ne peut se produire. Ainsi si la valeur de la puissance se situe entre ces deux limites critiques, plus elle est élevée plus la cinétique de transformation est importante.

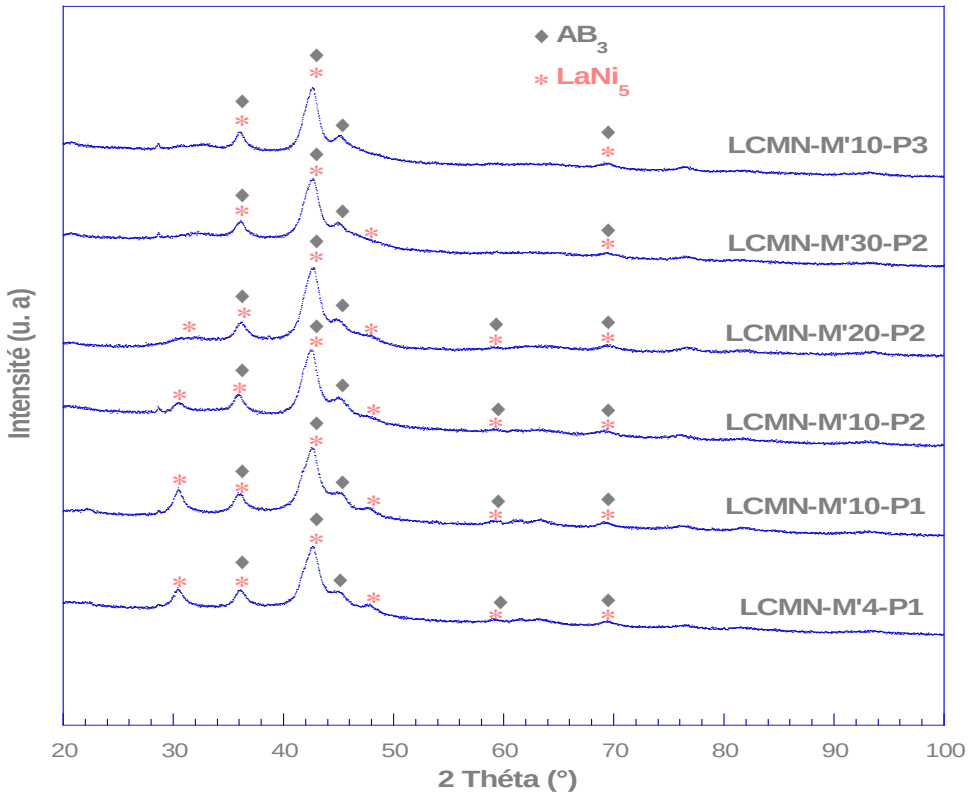


Figure III.27 : Diffractogrammes de RX des alliages élaborés par mécanosynthèse à différentes conditions à partird'un mélange de poudre de $LaNi_5$, $MgNi_2$, Ca et Ni.

La figure III. 27 montre que le précurseur binaire $LaNi_5$persiste quelle que soit la puissance injectée de choc et la durée de mécanosynthèse. Ceci indique que cette phase est trop stable et que quelque soit la valeur élevée de l'énergie emmagasinée par la matière ($E_{cumulée} = P_{injectée}$* Δt), elle n'est pas suffisante pour la déstabiliser. Toutefois, pour les différentes puissances injectées employées, le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ type AB_3 est obtenu à partir d'une durée de mécanosynthèse égale à 10h. Quant aux autres précurseurs de départ; le Ca et le binaire $MgNi_2$ disparaissent dès 4h de mécanosynthèse dans les conditions les moins sévères (c.à.d. la vitesse de rotation la plus faible et la puissance injectée la moins élevée).

Ainsi, pour cette voie de synthèse, notre démarche fut alors d'augmenter de plus en plus la puissance injectée de choc et d'observer l'effet de cette augmentation sur le résultat obtenu par mécanosynthèse. Comme la phase AB_3 est obtenue pour les différentes valeurs employées de puissance injectée, nous avons eu recours à la méthode de Rietveld pour déterminer les proportions des phases présentes dans les différents échantillons et pouvoir comparer les résultats en fonctions des conditions de synthèse.

Les figures III.28, III.29 et III.30 montrent respectivement les affinements des diffractogrammes des alliages LCMN-M'10-P2, LCMN-M'30-P2 et LCMN-M'10-P3 par le

logiciel Fullprof. Les séries de traits verticaux verts représentent respectivementles positions de Bragg des phases présentes dans les échantillons. En rouge est représenté le diagramme expérimental et en noir celui calculé. La courbe bleue, en bas, correspond à la différence entre l'intensité observée et calculée.

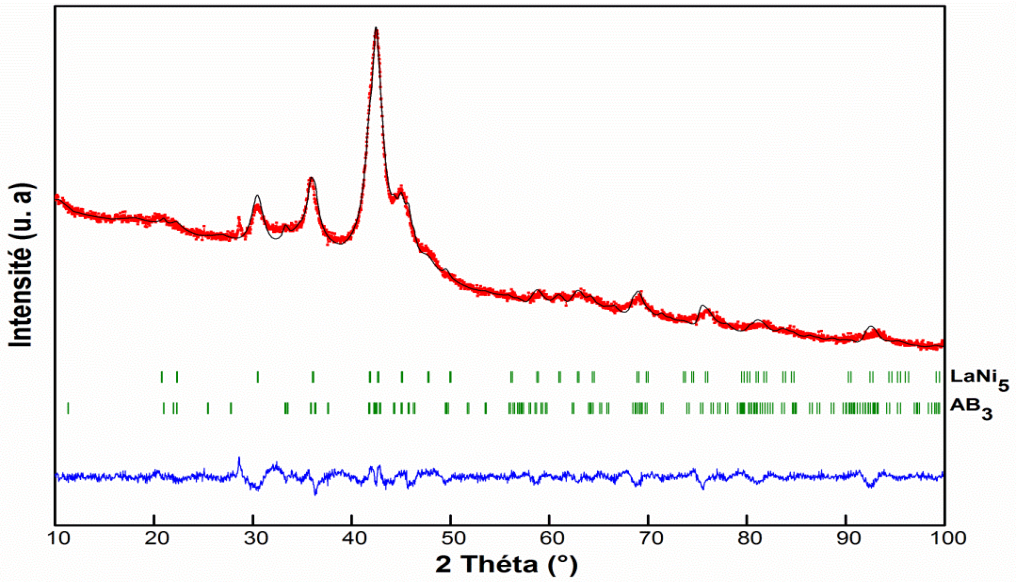


Figure III.28: Affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M'10-P2 obtenu par mécanosynthèse (Δt = 10h, P = 3.102 W/g) à partir du mélange de poudres deLaNi$_5$, MgNi$_2$, Ca et Ni.

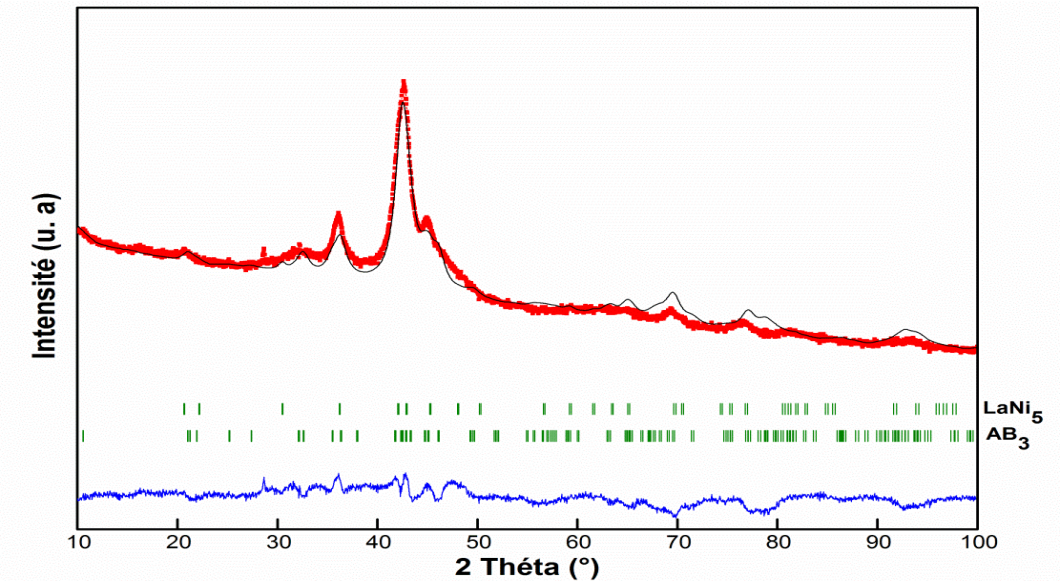


Figure III.29: Affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M'30-P2 obtenu par mécanosynthèse (Δt = 30h, P = 3.102 W/g)à partir du mélange de poudres deLaNi$_5$, MgNi$_2$, Ca et Ni.

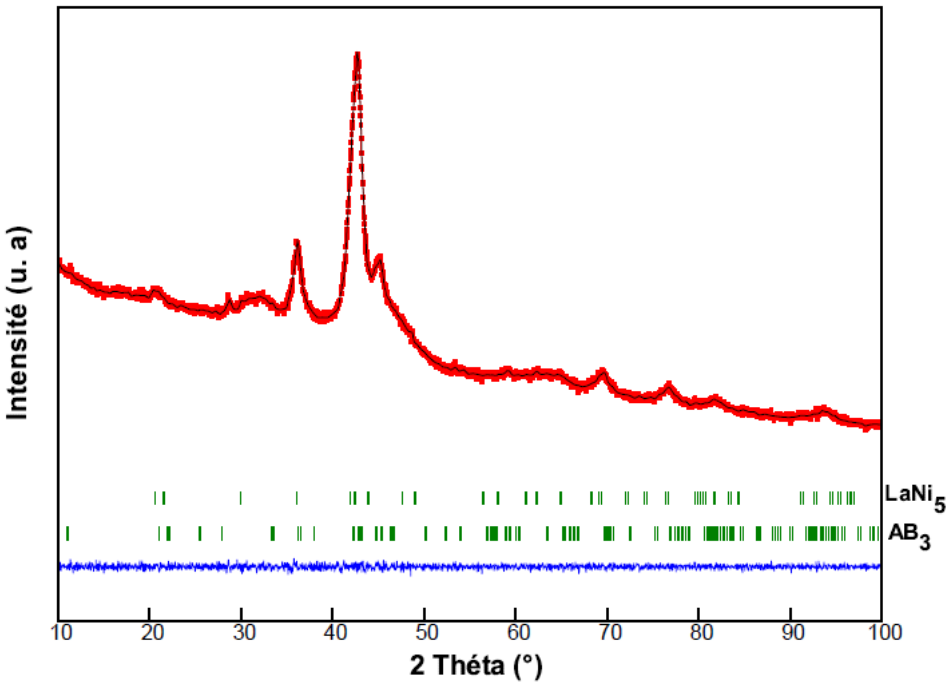


Figure III. 30: Affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M'10-P3 obtenu par mécanosynthèse (Δt = 10h, P = 3.791 W/g) à partir du mélange de poudres deLaNi$_5$, MgNi$_2$, Ca et Ni.

La caractérisation structurale montre que la phase LaCaMgNi$_9$type AB$_3$ est obtenue pour les différentes conditions utilisées. Sa teneur augmente en fonction de la durée de synthèse pour une même valeur de la puissance injectée et en fonction de la puissance injectée de choc pour une même durée de synthèse. En effet, la succession de chocs fournie par le procédé de mécanosynthèse a pour but d'augmenter l'énergie libre du matériau de départ par création de défauts ponctuels, linéaires ou de surface. Suite à cette augmentation d'énergie libre, le mélange de départ se transforme et change de phase pour minimiser son énergie. En augmentant la puissance injectée de choc, la cinétique de transformation des précurseurs de départ est accélérée. Ainsi, plus la puissance injectée est importante plus le matériau se transforme vite. En d'autres termes, pour une puissance injectée moindre, le matériau prend d'avantages de temps pour se transformer.

Le tableau III.10 rassemble les valeurs des paramètres structuraux obtenus par l'affinement de tous les diffractogrammes des différents alliages obtenus aux différentes conditions de mécanosynthèse utilisées afin de trouver les conditions optimales permettant de synthétiser le composé LaCaMgNi$_9$ par mécanosynthèse à partir du mélange des binaires MgNi$_2$, LaNi$_5$ avec les éléments purs Ca et Ni dans les proportions 1:2.

Tableau III. 10: Résultats de l'affinement des diffractogrammes de RX des alliages obtenus par mécanosynthèse, à partir de mélange des binaires $MgNi_2$ et $LaNi_5$ avec les éléments purs Ca et Ni dans les proportions 1:2.

Nom de l'échantillon	Phases présentes (groupe d'espace)	Teneur massique (%)	Paramètres de maille (Å)	R_{Bragg} (%); R_f (%)	χ^2
LCMN-M'0	Ca Ni $MgNi_2$ $LaNi_5$	4.98 17.28 20.37 57.17	a=7,2522(1) a=5,6637(2) a=4.8325(1);c=15.8470(6) a=5.0150(6); c=3.9828(8)	5,07 ; 4,83 3.02; 4.56 10.56; 12.42 3.26; 4.03	10.56
LCMN-M'10-P1	$LaNi_5$	100	a=5.0089(3); c=3.9801(2)	2.36; 4.35	5.84
LCMN-M'10-P2	$LaNi_5$ AB_3	94.4(0.21) 5.6(0.31)	a=4.9723(1),c=3.9982(0) a=4.9009(2),c=23.9420(3)	1.03; 2.17 1.83;3.94	3.12
LCMN-M'20-P2	$LaNi_5$ AB_3	32.16(0.25) 67.84(0.16)	a=4.9723(1),c=3.9982(0) a=4.9014(5),c=23.9803(1)	0.852;1.84 1.48, 3.56	4.01
LCMN-M'30-P2	$LaNi_5$ AB_3	14.72 (0.53) 85.28 (1.91)	a=4.9519(8), c= 4.0099(0) a=4.9059(9), c=24.0136(6)	0.732; 1.12 2.27; 4.83	2.29
LCMN-M'10-P3	$LaNi_5$ AB_3	22.15(0.14) 77.85(0.02)	a=4.9423(3),c=4.0156(2) a=4.9189(1),c=24.0251(4)	1.98; 2.36 1.56; 2.89	3.14

L'affinement du diffractogramme LCMN-M'0 donne des teneurs massiques des précurseurs de départ très proches des teneurs nominales. L'affinement a été réalisé en partant des valeurs des paramètres de maille trouvés en affinant séparément les diffractogrammes des composés élaborés par frittage et fusion à induction et des éléments purs.

La persistance de la phase type AB_5 indique que c'est seulement une partie de la teneur nominale introduite qui participe à la réaction de formation du composé quaternaire souhaité. Le composé $LaNi_5$ résiduel subit le processus de mécanosynthèse et se transforme d'un état microcristallin à un état nanocristallin qui se traduit sur les diffractogramme des rayons X par l'élargissement de ses pics de diffraction et la diminution de leurs intensités. Par ailleurs, les autres réactifs de départ s'amorphisent ou se dissolvent à l'état atomique dans les joints de grains, sous l'effet de la mécanosynthèse.

Pour une vitesse de rotation du plateau égale à 450 tr/min, la teneur de la phase type AB_3 augmente avec la durée de mécanosynthèse pour atteindre environ 85 % pds après 30h. Toutefois, après 10h de mécanosythèse à une vitesse de rotation du plateau de 550 tr/ min, une teneur d'environ 78 % pds a été obtenue.

Comme tous les alliages obtenus sont diphasés, nous avons tenu compte de ces deux phases lors de l'affinement des différents diffractogrammes. Pour le composé $LaNi_5$, nous sommes partis des valeurs des paramètres de maille de ce composé obtenu par fusion. L'affinement des paramètres de maille de ce composé montre une dépendance des conditions de mécanosynthèse. En effet pour la vitesse de rotation du plateau la moins élevée les paramètres

de maille montrent peu de variation comparé aux valeurs de départ. Cependant pour les vitesses rotation du plateau les plus élevées nous constatons une diminution du paramètre de maille 'a' et une augmentation du paramètre de maille 'c'. Ces variations peuvent être attribuées à la substitution du La par le Ca le long de l'axe ***c*[35]**.

Pour l'affinement du composé $LaCaMgNi_9$, il a fallu répartir les atomes de Ca et de La entre les deux sites 3*a* et 6*c* tout en assumant que les atomes de Mg ne peuvent occuper que les sites 6*c*. Dans le cas où les atomes de Ca occupent seulement les sites 3*a* le programme Fullprof ne converge pas. Il en était de même dans le cas où tous les atomes de La occupent uniquement les sites 3*a*. Nous avons dès lors réparti ces deux atomes aléatoirement sur les deux sites 3*a* et 6*c*. Le taux d'occupation du Mg est fixé à 0.5 (occ(Mg(6*c*)=0.5). Les éléments La et Ca sont répartis entre les deux sites 3*a* et 6*c* tels que occ(La1(3*a*)+Ca1(3*a*))=1 et occ(La2(6*c*)+Ca2(6*c*))=0.5. Pour cette hypothèse, le programme a convergé et cette supposition fut utilisée pour l'affinement de tous les diffractogrammes des alliages obtenus par mécanosynthèse du mélange des binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et des ²éléments purs Ca et Ni dans la proportion 1:2.

Le tableau III.11 donne les résultats des affinements des taux d'occupation des sites *3a* et *6c* par les éléments La et Ca dans le composé $LaCaMgNi_9$ obtenu par mécanosynthèse du mélange des binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et des éléments purs Ca et Ni dans la proportion 1:2 sachant que occ(La2(6*c*)+Ca2(6*c*))=0.5 et occ(La1(3*a*)+Ca1(3*a*))=1.

Tableau III.11 : Taux d'occupation du La et du Ca dans les sites 3a du composé $LaCaMgNi_9$ avec occ(La1(3a))+occ(Ca1(3*a*))=1, occ(La2(6*c*))+occ(Ca2(6*c*))=0.5, occ(La1(3*a*)) =occ(Ca2(6*c*)) et occ(Ca1(3*a*))= occ(La2(6*c*)) puisque La1=Ca2,et La1=Ca2 (les atomes Ni1, Ni2 et Ni3 sont respectivement dans les sites 3*b*, 6*c* et 18*h* disponibles pour le Ni dans la structure type $LaMg_2Ni_9$).

Echantillon	Atomes	Occupation
LCMN-M'10-P2	La1	0.31(3)
	Ca1	0.68(6)
LCMN-M'20-P2	La1	0.33(6)
	Ca1	0.66(3)
LCMN-M'30-P2	La1	0.31(6)
	Ca1	0.68(3)
LCMN-M'10-P3	La1	0.28(6)
	Ca1	0.71(3)

A partir du tableau III.11, nous remarquons que le taux d'occupation du La et du Ca dans les sites 3*a* et 6*c* est aussi affecté par les conditions de mécanosynthèse. Nous constatons que le

paramètre de maille '*a*' diminue et que le paramètre de maille '*c*' augmente comparé avec les valeurs reportées dans la littérature pour le même composé (*a*=5.0087 Å, *c*=23.873Å) [**36**]. Nous pensons que la diminution de "*a*" et l'augmentation de "*c*" sont dues à la substitution du La par le Ca dans les sites *3a* et *6c*. En effet, le site 6c se trouvant tout au long de l'axe c est occupé par plus de La que de Ca. Ainsi, comme le rayon atomique du La est supérieur à celui du Ca, la valeur du paramètre de maille '*c*' augmente et celle du paramètre '*a*' diminue.

IV. 2. Traitement thermique

Afin de s'assurer de la nature des composés obtenus, nous avons eu recours à la DSC suivie d'une DRX.

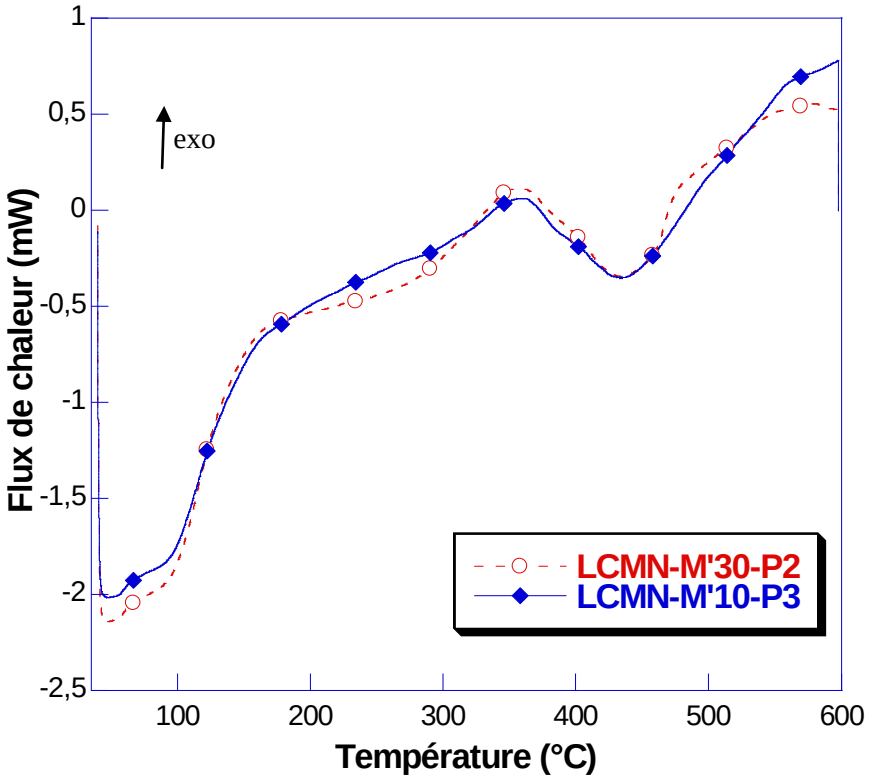


Figure III. 31: Thermogrammes DSC des alliages LCMN-M'30 et LCMN-M'10 (vitesse de chauffage 10°C/min)

Les courbes DSC des échantillons LCMN-M'30-P2 et LCMN-M'10-P3 enregistrées à une vitesse de chauffe de 10°C/min (fig. III.31) montrent 2 pics exothermiques: un large entre 80 et 300 °C et le second à 350°C. Le premier pic correspond à la relaxation des défauts avec l'augmentation de la température. En effet, la chaleur produite induit une restauration des défauts de structure (dislocation, lacunes, etc...) et une augmentation de la taille des particules. Le pic à 350 °C correspond à la cristallisation des phases amorphes présentes dans

les alliages. Les poudres récupérées après DSC ont été caractérisées par DRX. La figure III.32 présente les diffractogrammes DRX après DSC des alliages LCMN-M'30-P2 et LCMN-M'10-P3.

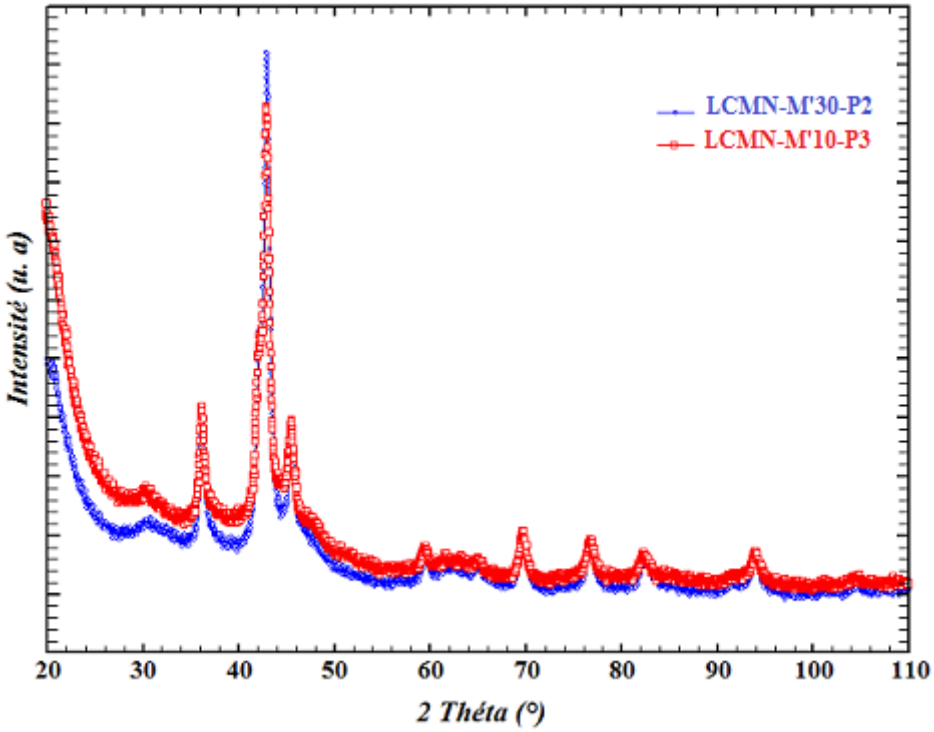


Figure III. 32: Diffractogrammes des échantillons LCMN-M'30-P2 et LCMN-M'10-P3 après DSC.

Les pics de diffraction des échantillons ayant subit la DSC sont fins et bien résolus comparés à ceux des échantillons obtenus après mécanosynthèse. Ceci est correspond à l'accroissement de la taille des cristallites. L'identification des phases présentes par le logiciel High Score Plus montre la présence des deux phases $LaNi_5$ et $LaCaMgNi_9$ type AB_3. A l'issue des résultats de DSC, nous avons procédé au recuit de l'échantillon LCMN-M'10-P3 à 600°C pendant une durée de 6h. L'affinement de ce même diffractogramme prouve encore une fois la présence en majorité du composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3avec la phase $LaNi_5$avec des teneurs respectives égales à 72.09 et 27.91 % pds. Ces valeurs ne diffèrent que peu de celles obtenues pour le diffractogramme de l'alliage après mécanosynthèse. Ainsi, pour une vitesse de rotation du plateau de 550 tr/min et une durée de synthèse de 10h, nous obtenons une proportion de la phase type AB_3 proche de celle obtenue à une vitesse de rotation du plateau de 450tr/min pendant une durée de 30h. Pour la vitesse de 550 tr/min nous n'avons pas effectué des manipulations à une durée plus élevée afin d'éviter l'état amorphe.

IV. 3. Caractérisation par voie électrochimique des alliages obtenus par mécanosynthèse du mélange des deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni dans les proportions 1:2

IV. 3. 1. Détermination de la capacité d'absorption de l'hydrogène par cyclage galvanostatique

Comme pour la première voie de synthèse, la charge a été réalisée à un régime de C/3 + 50% et ce pendant 4 heures et 30 minutes, et la décharge à un régime de D/6 pendant 6 heures pour toutes les électrodes, en faisant varier le potentiel de – 0,6 V à – 1,3 V au cours de la charge et de – 1,3 V à – 0,6 V au cours de la décharge. Le tableau III.13 regroupe les capacités de décharge des alliages synthétisés, selon cette voie de synthèse pour les différentes conditions de mécanosynthèse et après recuit de certains alliages.

Tableau III.13: Capacités de décharge électrochimique des alliages préparés par mécanosynthèse à partir du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni contenant des teneurs du composé $LaCaMgNi_9$ variables en fonction de la durée de mécanosynthèse.

Echantillons	Teneurs des phases actives (%)		C_{max} (mAh/g de l'alliage)
	AB_3	$LaNi_5$	
LCMN-M'10-P2	5.6	94.4	180.85
LCMN-M'20-P2	67.84	32.16	151.36
LCMN-M'30-P2	85.28	14.72	169.99
LCMN-M'10-P3	77.85	22.15	157.31
LCMN-M'10-P3-recuit	72.09	27.91	62.33

Ce tableau montre une capacité de décharge de 180 mAh/g pour l'échantillon LCMN-M'10-P2 broyé pendant 10h à une vitesse de 450 tr/min. Cette valeur est très proche de la valeur de capacité de décharge du composé $LaNi_5$ synthétisé par mécanosynthèse (pour la première voie de synthèse). Cela nous mène à conclure que pour cet échantillon la capacité mesurée est représentative du composé $LaNi_5$qui est $LaNi_5$ est la phase majoritaire. Nous constatons aussi que la variation de la capacité maximale de décharge ne suit pas la même tendance que la teneur de la phase AB_3. En fait, en regardant la figure III.33, nous constatons que la capacité de décharge diminue alors que la teneur de la phase $LaCaMgNi_9$ augmente. Nous pensons que la valeur de la capacité de décharge est plus influencée par la teneur de la phase AB_5 et de l'état de surface de l'électrode.

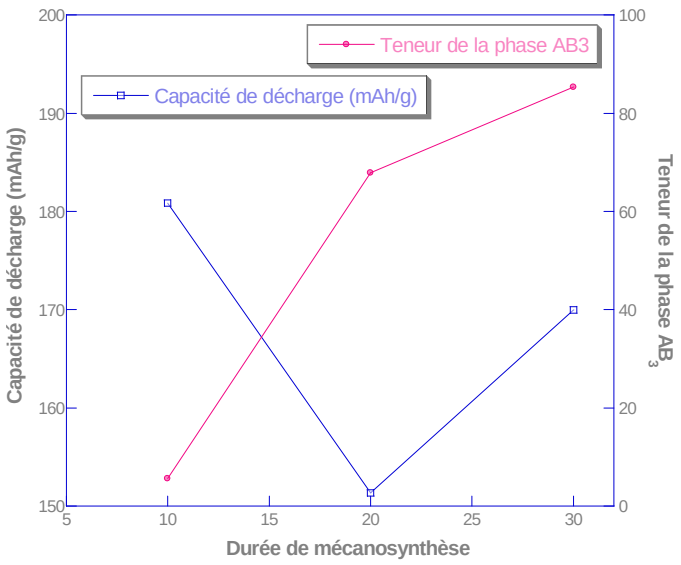


Figure III.33: Variation de la capacité maximale de décharge et de la teneur de la phase AB_3 en fonction de la durée de mécanosynthèse pour les échantillons synthétisésà la puissance P2 (3.102 W/g).

Il est aussi très important de noter que les valeurs des capacités de décharge mesurées sont de loin proches des valeurs obtenues dans la littérature pour le composé $LaCaMgNi_9$. D'après Chen et al.**[10]**, ce composé a une capacité de décharge d'environ 356 mAh/g.

La figure III. 34 montre la variation de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles. Cette figure montre que les alliages atteignent leurs capacités maximales dès le premier cycle de charge/décharge et que l'étape d'activation n'est pas nécessaire. Quant à leurs tenues au cyclage, elle laisse à désirer. En effet, la capacité décroit et se stabilise à partir du troisième cycle à une valeur au dessus de 120 mAh/g. En comparant les valeurs des capacités maximales de décharge obtenues pour cette voie de synthèse à celles des alliages synthétisés à partir des éléments purs, nous remarquons que ces dernières sont plus faibles. Ceci est attribué, d'une part, à la teneur plus élevée, de la phase $LaCaMgNi_9$ obtenue selon la deuxième voie de synthèse et, d'autres part, à la nature des précurseurs de départ. En effet, pour les alliages synthétisés à partir des éléments, la formation d'oxydes et d'hydroxydes des éléments La, Mg et Ca est plus facile puisque ces éléments se trouvent à l'état libre contrairement aux alliages synthétisés à partir des composés binaires où ces éléments ne sont pas libres et font partie de l'unité formulaire du $LaNi_5$ et $MgNi_2$. Dans ce cas, pour former des hydroxydes, il faut dissocier les composés binaires. Ainsi, la formation des hydroxydes est plus difficile en présence des composés binaires qu'en présence des éléments purs ce qui

explique en partie l'augmentation de la capacité maximale de décharge des alliages formés selon la deuxième voie de synthèse.

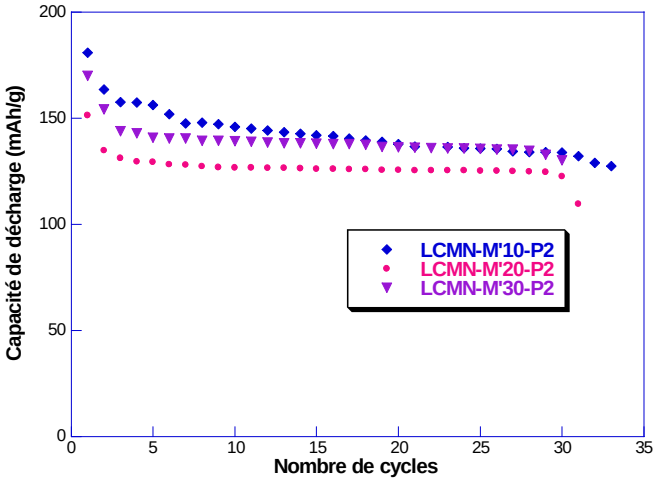


Figure III.34: Variation de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour les échantillons synthétisés à la puissance P2 (3.102 W/g).

Comme tous les alliages sont formées de deux phases absorbant l'hydrogène, la capacité mesurée en électrochimie est la somme des contributions des deux phases. Cette capacité est exprimée comme dans le cas des alliages formés à partir des éléments purs La, Ca, Mg et Ni, par la relation suivante:

$$C_{mesurée}(mAh/gd'alliage) = x*C_{LaNi_5} + y*C_{AB_3}$$

Avec :

C_{LaNi_5} : la capacité de décharge de la phase AB_5

C_{AB_3} : la capacité de décharge de la phase AB_3

x et y sont les teneurs massiques respectives de la phase AB_5 et AB_3 dans l'échantillon.

Ainsi afin de déterminer la capacité du composé $LaCaMgNi_9$, nous avons mesuré la capacité de décharge du composé $LaNi_5$ élaboré par fusion à induction dans un four UHF. La figure III. 35 présente la variation de la capacité de décharge du $LaNi_5$ en fonction du nombre de cycles. Là encore nous remarquons que les valeurs mesurées sont différentes de celles publiées dans la littérature pour ce même intermétallique.

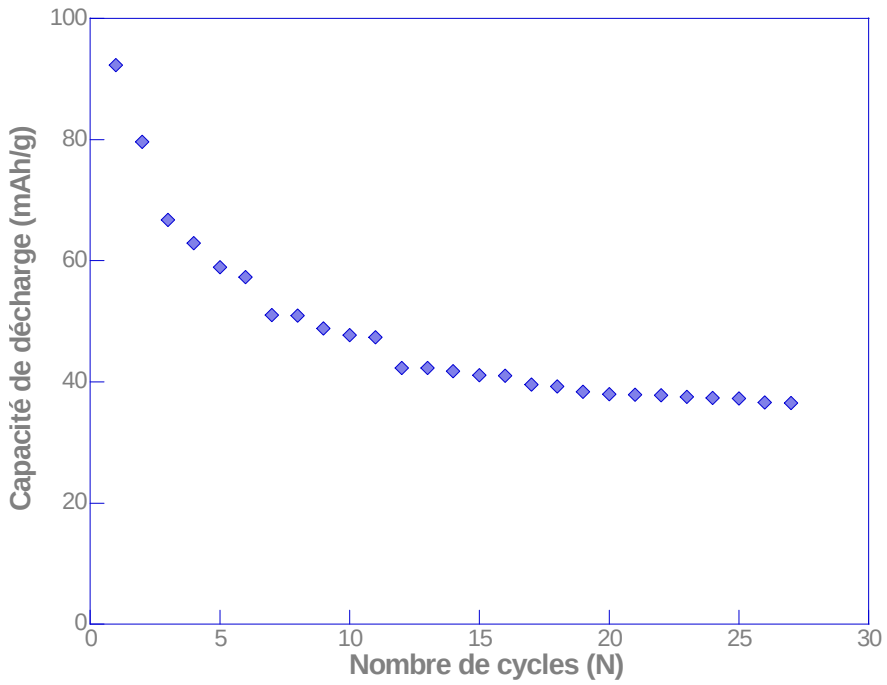


Figure III.35: Variation de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour le composé $LaNi_5$ élaboré par fusion à induction.

La capacité de décharge du $LaNi_5$ est égale à 92,85 mAh/g. En s'appuyant sur la relation citée ci-dessus nous pouvons déterminer la capacité de décharge de la phase type AB_3. Le tableau III.14 présente les capacités de décharge calculé de la phase AB_3 dans les alliages synthétisés.

Tableau III.14: Capacités de décharge électrochimique du composé $LaCaMgNi_9$ préparés par mécanosynthèse à partir du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni à différentes conditions de mécanosynthèse et après recuit.

Echantillons	Teneur de la phase AB_3 (% pds)	C_{max} (mAh/g de AB_3)
LCMN-M'10-P2	5.6	107.58
LCMN-M'20-P2	67.84	165.75
LCMN-M'30-P2	85.28	200.89
LCMN-M'10-P3	77.85	175.79
LCMN-M'10-P3-recuit	72.09	50.70

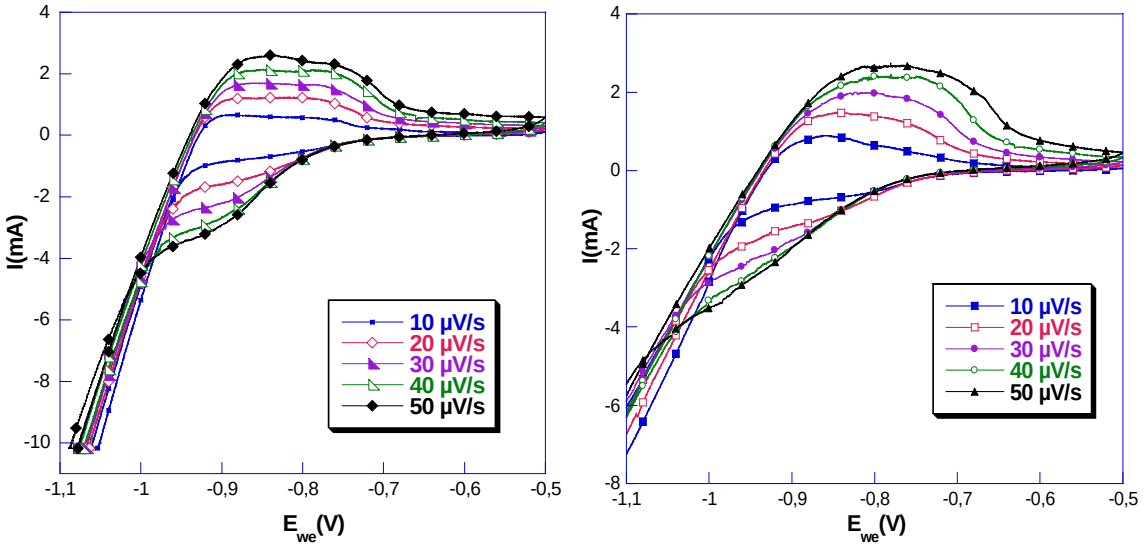
Ce tableau montre que la capacité maximale d'absorption de l'hydrogène du composé $LaCaMgNi_9$ pour ces alliages varie avec les conditions de mécanosynthèse. En effet, pour une vitesse de rotation du plateau égale à 450 tr/min, la capacité augmente avec l'augmentation de la teneur du composé $LaCaMgNi_9$.

IV. 3. 2. Détermination des paramètres cinétiques régissant la réaction d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène, par voltamétrie cyclique

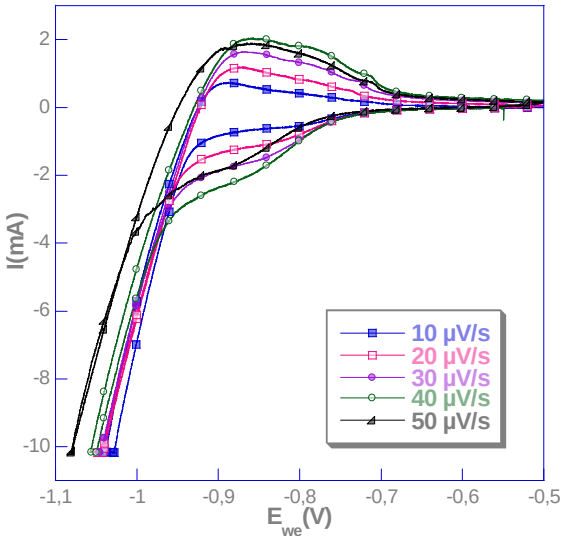
La voltamétrie cyclique a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques régissant le processus d'insertion-désinsertion de l'hydrogène au sein du matériau. L'effet de la teneur du composé $LaCaMgNi_9$, absorbant l'hydrogène aux conditions atmosphériques dans les alliages synthétisés, sur le coefficient de transfert de charge α et sur le coefficient de diffusion D de l'hydrogène, dans le matériau est aussi étudié.

a. Détermination des voltamogrammes

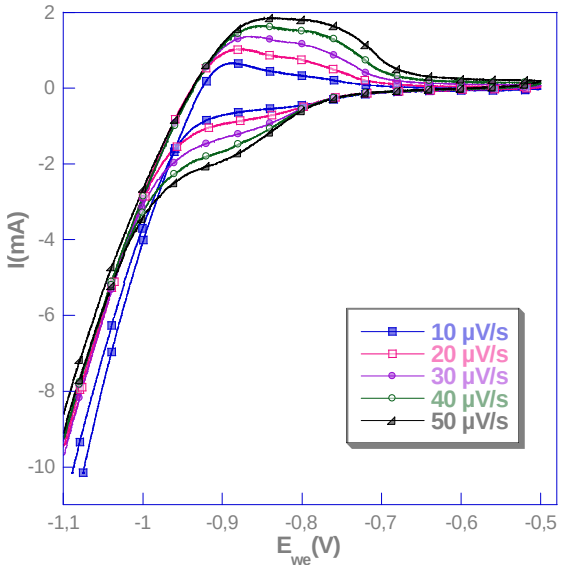
La figure III.36 présente les voltamogrammes des composés élaborés par mécanosynthèse, à partir du mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$et des éléments purs Ca et Ni selon le rapport1:2 à différentes conditions. Ces voltamogrammes ont été déterminés pour des vitesses de balayage égales à 10, 20, 30, 40 et 50 µV/s. Chaque voltamogramme présente un pic de courant anodique de valeur I_{pic} qui correspond à l'oxydation de l'hydrogène désorbé par l'électrode négative formée par l'hydrure métallique.



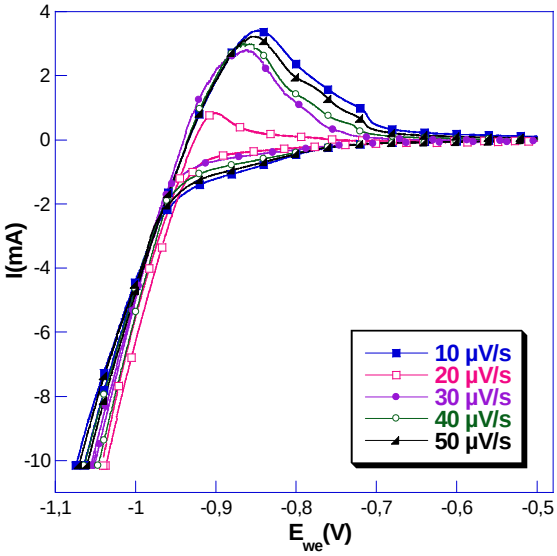
a) b)



c)



d)



e)

Figure III. 36: Voltamogrammes enregistrées à des vitesses de balayage égales 10, 20, 30, 40 et 50 µV/s des alliages a) LCMN-M'10-P2, b) LCMN-M'20-P2, c) LCMN-M'30-P2, d) LCMN-M'10-P3 et e) LCMN-M'10-P3-recuit.

Qualitativement et pour la plupart des voltamogrammes, le courant et le potentiel du pic anodique augmentent et se déplacent dans le sens positif en augmentant la vitesse de balayage du potentiel. Ce constat n'est pas valable pour l'échantillon LCMN-M'10-P3-recuit où les valeurs du courant et du potentiel du pic anodique ne suit pas cette tendance.

b. Détermination des paramètres cinétiques

- ✓ **Détermination du coefficient de transfert de charge**

Dans le cas d'un processus électrochimique limité par la diffusion, l'exploitation des voltamogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage donne une variation presque linéaire de E_{pic}=f(log(v)).

La figure III.37 montre que, pour tous les alliages élaborés dans différentes conditions de mécanosynthèse , le potentiel du pic anodique varie linéairement en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage indiquant un processus de transfert de charge irréversible.

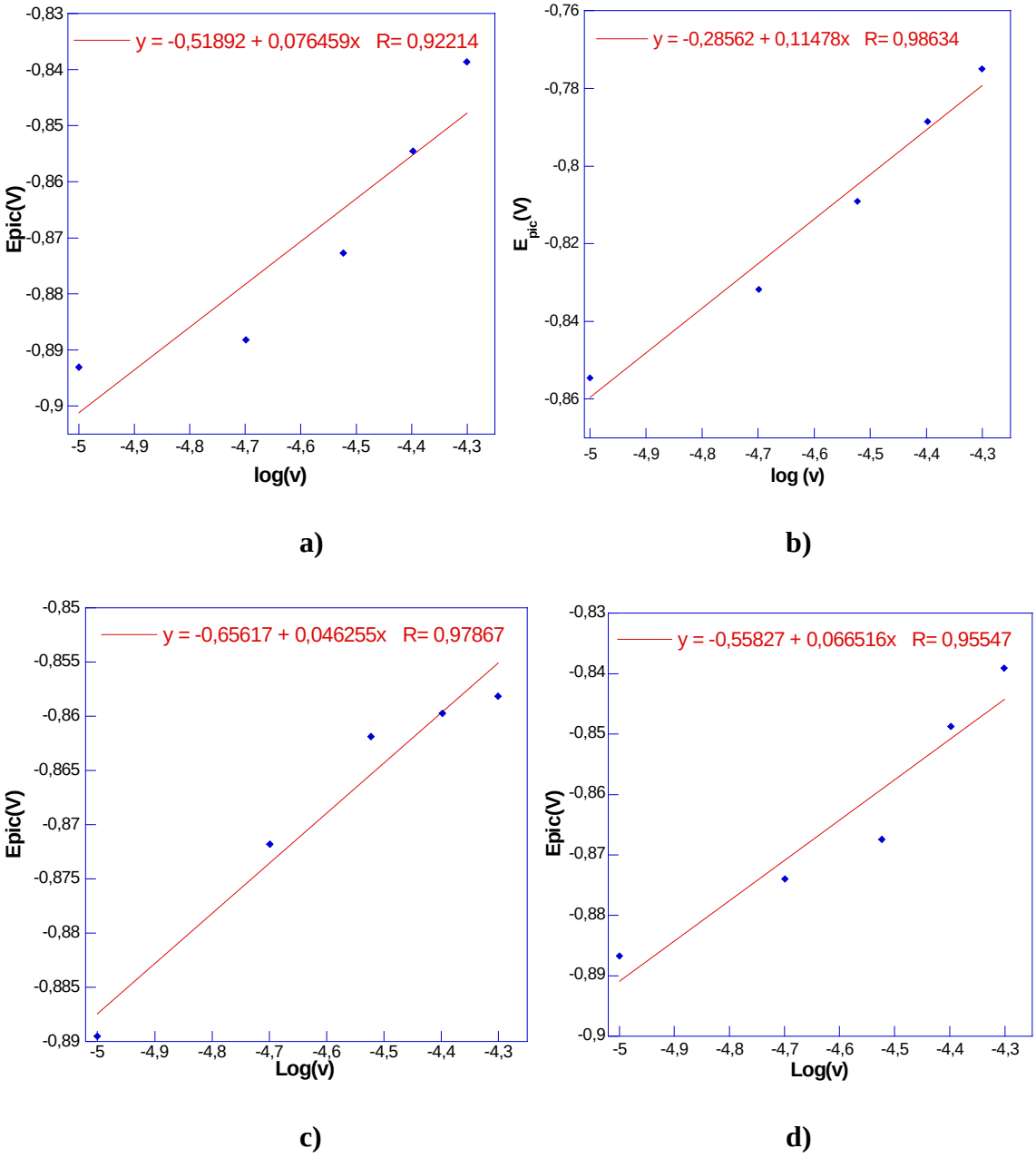


Figure III. 37: Variation du potentiel du pic anodique en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage du potentiel pour les alliages: a) LMN-M'10-P2, b) LCMN-M'20-P2, c) LCMN-M'30-P2 et d) LCMN-M'10-P3.

Dans ce cas, le potentiel du pic anodique E_{pic} peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha = \frac{2,3.R.T}{2.p.n.F}$$

Ainsi, le coefficient de transfert de charge peut être calculé à partir de la pente de la courbe E_{pic}=f(log(v)). Le tableau III.15 présente les valeurs des coefficients de transfert de charge α pour les alliages correspondants.

Tableau III.15 : Valeurs des coefficients de transfert de charge α pour les alliages synthétisés dans différentes conditions de mécanosynthèse.

Echantillon	LCMN-M'10-P2	LCMN-M'20-P2	LCMN-M'30-P2	LCMN-M'10-P3
A	0.613	0.3911	0.451	0.523

Les valeurs de α des alliages obtenus, peuvent être approximées à 0.5 indiquant ainsi la symétrie de la réaction d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène. Autrement dit, l'accumulateur a la même tendance à la charge qu'à la décharge, pour ces alliages. Les valeurs de coefficient de transfert de charge calculées seront intégrées dans l'expression permettant la détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau.

- ✓ **Détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène**

Les courbes I_{pic} = f ($v^{1/2}$), données par la figure III.38, montrent une dépendance linéaire du courant du pic anodique de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les alliages caractérisés par voltamétrie cyclique. Ainsi, les réactions d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène sont gouvernées par un phénomène de diffusion qui obéit au critère d'irréversibilité avec une diffusion linéaire semi infinie. Pour cette raison, les coefficients moyens de diffusion de l'hydrogène 'D' dans les alliages synthétisés peuvent être déterminés en utilisant les pentes des courbes donnant I_{pica} = f ($v^{1/2}$) dont l'équation peut s'écrire, dans les conditions déjà citées, sous la forme :

$$I_{pica} = 2,98.10^5.C_o.\alpha^{1/2}.D^{1/2}.\sqrt{v}$$

Avec C_o la concentration de l'hydrogène à la surface de l'électrode, exprimée en mole/cm^3, déterminée expérimentalement à partir de la branche anodique du voltamogramme (voir chapitre II), α le coefficient de transfert de charge et v la vitesse de balayage du potentiel.

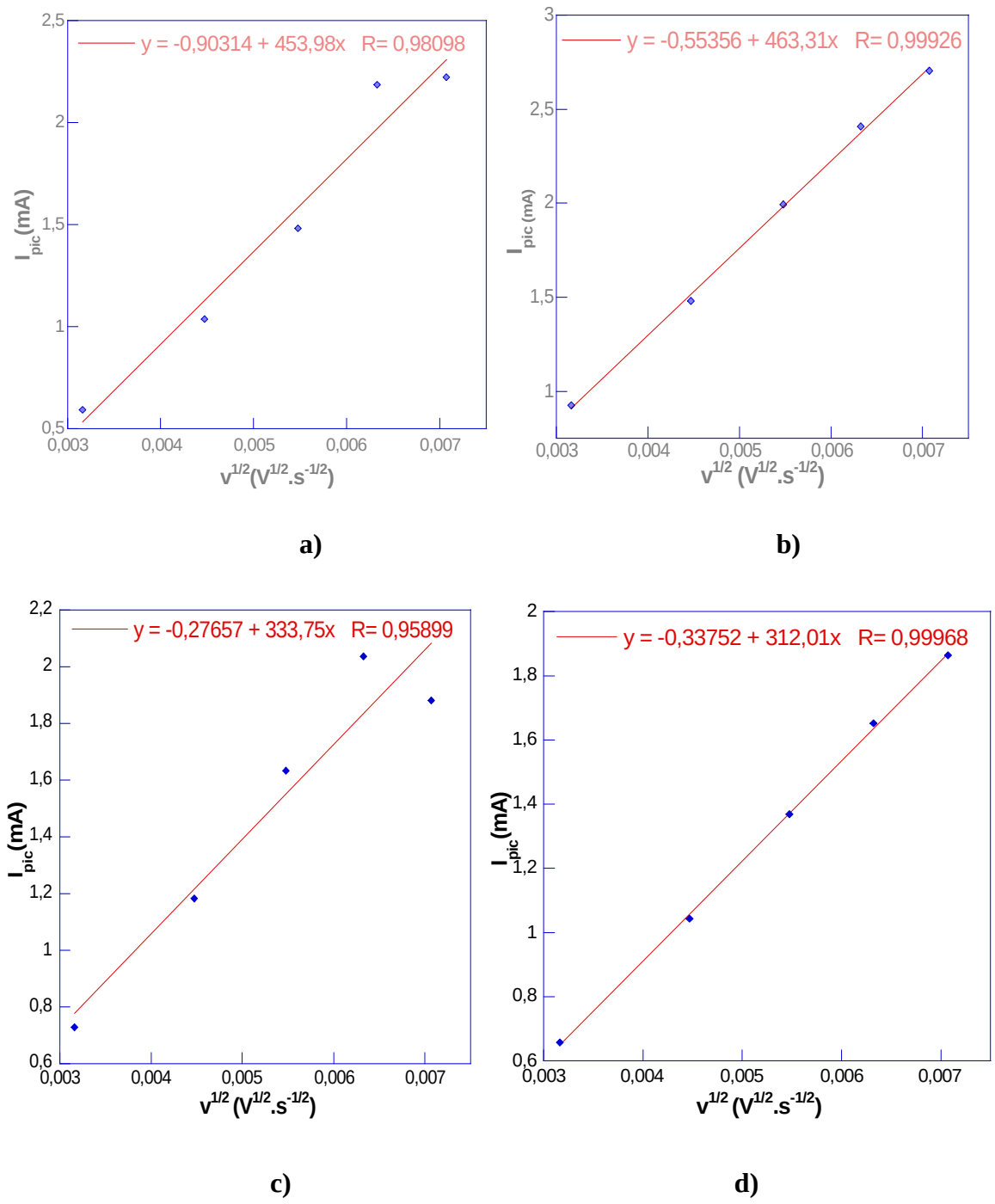


Figure III. 38: Variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitessede balayage du potentiel pour les alliages: a) LCMN-M'10-P2, b) LCMN-M'20-P2, c) LCMN-M'30-P2 et d) LCMN-M'10-P3.

Le tableau III.16 présente les valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le composé $LaCaMgNi_9$, obtenues à différentes durées de mécanosynthèse, dans le cas où la surface de l'électrode est supposée égale à la surface géométrique ($1cm^2$).

Tableau III.16 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène 'D' dans les composés $LaCaMgNi_9$ obtenus par mécanosynthèse à partir du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni à différentes conditions de mécanosynthèse

Echantillon	D ($10^{-9}cm^2.s^{-1}$)
LCMN-M'10-P2	9.19
LCMN-M'20-P2	5.32
LCMN-M'30-P2	7.42
LCMN-M'10-P3	5.98

Comparés aux valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène pour le même type de composé, les valeurs obtenus sont acceptables. Elles ont tendance à varier avec la capacité maximale de décharge. En effet, le coefficient de diffusion de l'hydrogène augmente lorsque la capacité maximale de décharge augmente. Ce qui est logique puisque une capacité de décharge élevée nécessite entre autres une bonne diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du matériau même si le coefficient de diffusion renseigne toujours sur la cinétique de la récation**.**

c. Détermination de la profondeur d'imprégnation du matériau par l'électrolyte par chronoampérométrie

Puisque la valeur de coefficient de diffusion de l'hydrogène est déterminée par voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie permet la détermination de la taille des particules participant à la réaction électrochimique donnant ainsi une idée sur la profondeur ou le degré d'imprégnation du matériau par l'électrolyte.

La figure III.39 donne les chronoampérogrammes log(i)=f(t) obtenus pour tous les alliages LCMN-M'10-P2, LCMN-M'20-P2, LCMN-M'30-P2 et LCMN-M'10-P3synthétisés à partir à partir du mélange des deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni à différentes conditions de mécanosynthèse.

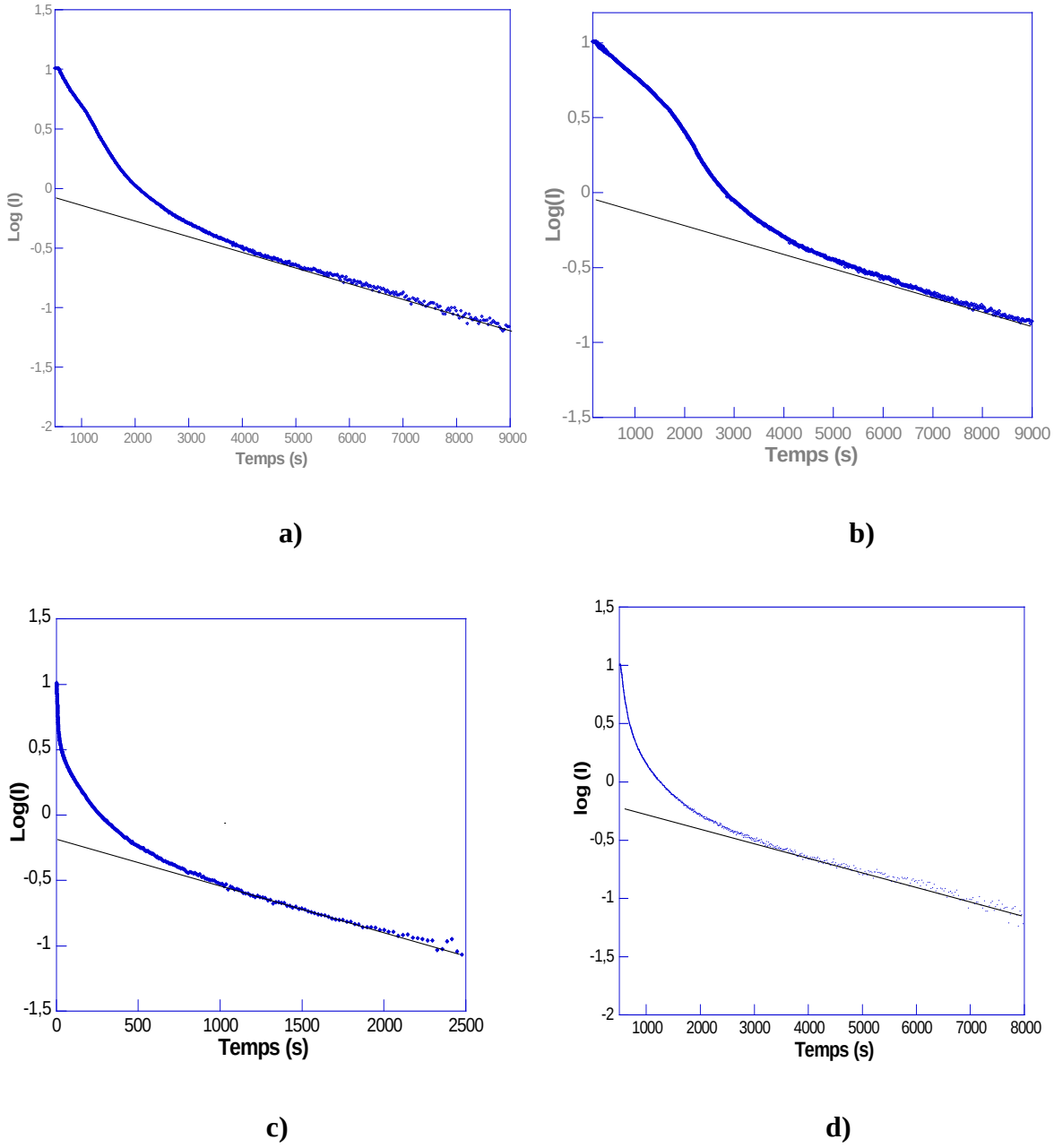


Figure III.39 : Chronoampérogrammes log(I)=f(t) enregistrés à potentiel constant (E=-0,6V par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO) des alliages:: a) LCMN-M'10-P2, b) LCMN-M'20-P2, c) LCMN-M'30-P2 et d) LCMN-M'10-P3.

Comme pour le cas des échantillons synthétisés à partir des éléments purs, log(i) varie aussi linéairement en fonction du temps pour les longues durées > 3000 s. La réaction électrochimique est alors contrôlée par le phénomène de diffusion et la variation du courant en fonction du temps est donnée par:

$$\log(i) = \log\left[\frac{6F\overline{D}}{d\,a^2}(C_o - C_s)\right] - \frac{\pi^2\overline{D}}{2{,}303\,a^2}t$$

Avec :

- **i** l'intensité du courant de décharge,
- **C_o** la concentration initiale de l'hydrogène à l'intérieure des grains de l'alliage
- **C_s** la concentration de l'hydrogène à la surface.
- **F** la constante de Faraday,
- $\overline{D}$ le coefficient moyen de diffusion de l'hydrogène,
- **a** le rayon de la particule participant à la réaction électrochimique.
- **d** la densité du matériau.

La pente de cette droite est égale à $(-\frac{\pi^2 D}{2,303a^2})$ où 'D'est le coefficient de diffusion de l'hydrogène et 'a' la taille des particules, supposées sphériques, participant à la réaction électrochimique. Les valeurs de 'a' obtenues sont regroupées dans le tableau III.17.

Tableau III.17 :Tailles des particules 'a' impliquées dans la réaction électrochimique pour les différents alliages synthétisés à partir du mélange des deux composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre Ca et Ni à différentes conditions de mécanosynthèse.

Echantillon	LCMN-M'10-P2	LCMN-M'20-P2	LCMN-M'30-P2	LCMN-M'10-P3
a (µm)	35.2	29.2	23.9	15.3

A partir de ces valeurs, nous pouvons conclure que l'électrolyte ne s'infiltre pas jusqu'à l'échelle nanométrique. Il ne fait que contourner les amas de particules ayant des tailles aux de l'ordre de 30 µm.

V. Mécanosynthèse à partir du mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de la phase hydrure $CaNiH_3$

Comme nous ne sommes pas parvenus à synthétiser le binaire $CaNi_2$ afin de l'utiliser pour l'élaboration du composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3 selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5 + CaNi_2 + MgNi_2 \rightarrow LaCaMgNi_9$$

Nous avons alors utilisé un alliage contenant la phase hydrure $CaNiH_3$et du Ni. Cet alliage était obtenu lors de l'essai de l'élaboration du composé binaire $CaNi_2$ sous atmosphère réactive d'hydrogène H_2 selon le schéma suivant:

$$Ca + 2Ni + H_2 \rightarrow CaNiH_3 + Ni$$

Pour cette nouvelle voie de synthèse, l'équation de réaction est décrite comme suit:

$$LaNi_5 + MgNi_2 + CaNiH_3 + Ni \rightarrow LaCaMgNi_9 + \frac{3}{2}H_2$$

Pour cette voie de synthèse, nous avons opté pour une vitesse de rotation du plateau assez élevée. Ce choix est basé sur les résultats du paragraphe VI. 1. En effet, le composé binaire $LaNi_5$ est très stable et il nécessite un apport énergétique assez important pour le déstabiliser. Le tableau III. 18 résume les conditions de mécanosynthèse employées pour l'élaboration du composé souhaité.

Tableau III.18 : Conditions et durées de mécanosynthèse fixées pour l'élaboration du composé $LaCaMgNi_9$ à partir d'un mélange de poudre de $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni.

Nom de l'échantillon	Masse totale (g)	Vitesse de rotation du plateau Ω (tr/min)	Durée de mécanosynthèse Δt (h)	Puissance injectée de choc (W/g)
LCMN-M"0	2g	600	0	4.135
LCMN-M"10			10	

Comme pour les deux premières voies de synthèse, toutes les manipulations de poudre ont été effectuées sous atmosphère inerte dans une boite à gants. Des jarres en carbure de tungstène ont été chargéesavec2g de mélange des poudres des précurseurs binaires dans un rapport stœchiométrique convenable en présence de 5 billes de 12 mm de diamètre. La masse d'une bille est égale à 6,9271 g et le rapport masse bille/masse poudre est égal à 17:1. Les échantillons obtenus après mécanosynthèse sont nommés LCMN-M"i avec i: la durée de mécanosynthèse.

V. 1. Caractérisation structurale

Les poudres issues de la mécaonsynthèse sont caractérisées par DRX afin de déterminer les phases présentes. La figure III. 40 donne les diffractogrammes correspondants à l'échantillon LCMN-M"10 obtenu après 10h de mécanosynthèse et à l'échantillon LCMN-M"0 avant mécanosynthèse.

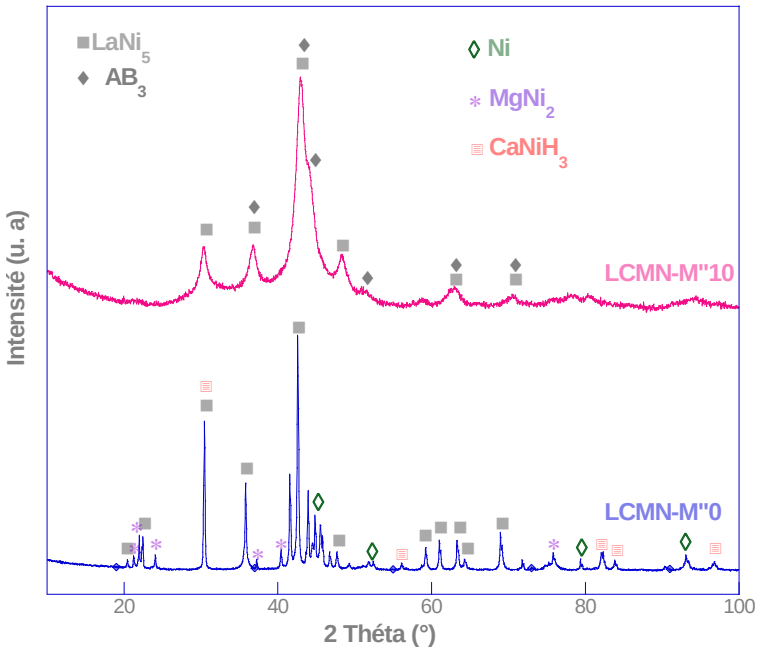


Figure III.40 : Diffractogrammes des échantillons LCMN-M"0 avant mécanosynthèse et LCMN-M"10 après 10h de mécaonsynthèse.

L'examen du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"10 montre aussi bien un élargissement qu'une diminution de l'intensité des pics de diffraction des précurseurs de départ. L'identification des phases présentes via le logiciel High Score Plus indique la persistance du composé $LaNi_5$ et l'apparition de la phase type AB_3. Les pics relatifs aux composés $MgNi_2$ et $CaNiH_3$ aussi bien que ceux de la phase Ni ont disparu. Ceci laisse supposer que ces derniers ont été consommés au cours de la réaction de formation du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$. Cependant la présence du composé résiduel $LaNi_5$ implique que la réaction de formation de l'alliage souhaité n'est pas totale et qu'il y a forcément une transformation ou perte d'une fraction des précurseurs de départ au cours du processus de mécanosynthèse. La perte est peut être due au collage des poudres au paroi de la jarre. Cette hypothèse est écartée car l'examen de la jarre juste après mécanosynthèse ne montre aucun dépôt sur les parois. Ainsi, nous pouvons conclure que sous conditions de mécanosynthèse une fraction des précurseurs de départ s'amophisent puisqu'aucune nouvelle phase n'est apparue à part le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$.

L'affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"0, présenté sur la figure III. 41, aboutit à des teneurs massiques respectives des précurseurs de départ $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni d'environ 57.77 % pds, 20.23 % pds, 14.31% pds et 7.69 % pds.

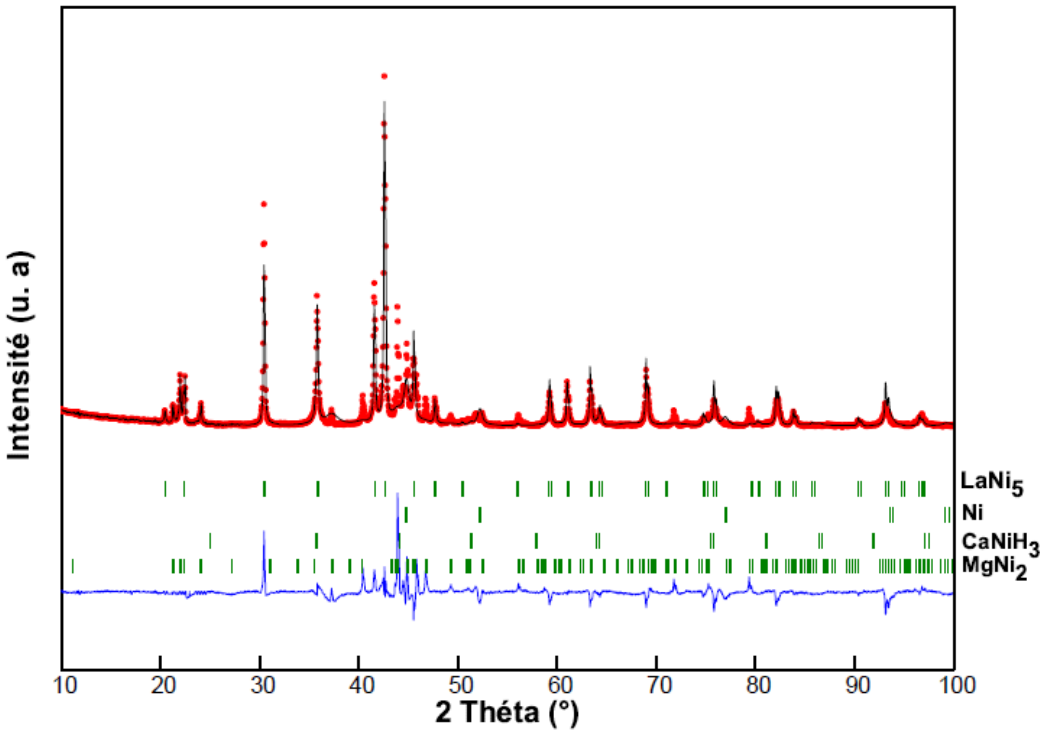


Figure III.41 :Affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"0- obtenu par mécanosynthèse (Δt = 0h, P = 4.135 W/g)à partir du mélange de poudres de $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni.

L'affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"10 (figure III. 42) obtenu par mécanosynthèse pendant 10 h à une vitesse de rotation du plateau de 600 tr/min donne une teneur en composé $LaCaMgNi_9$ type AB_3 d'environ 48.01 % pds. Quant à la phase $LaNi_5$, elle présente une proportion légèrement supérieure à 51.99 % pds. Cette teneur est inférieure à la teneur nominale introduite au départ mais elle reste toutefois assez importante. Elle indique que seule une partie de ce précurseur a participé à la formation du composé quaternaire souhaité.

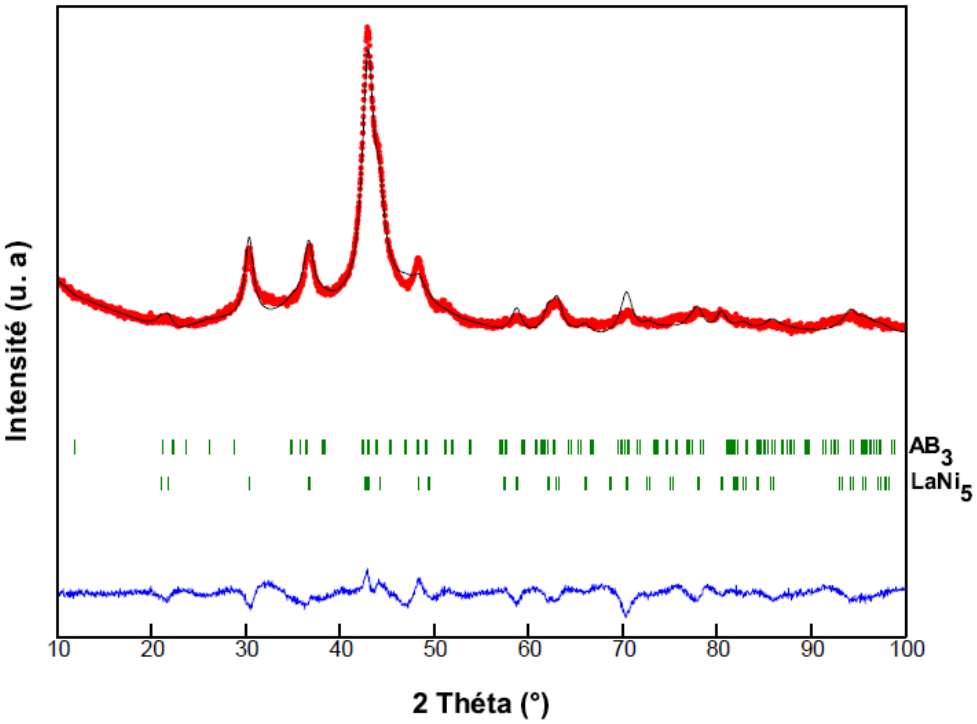


Figure III.42 :Affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"10 obtenu par mécanosynthèse (Δt = 10h, P = 4.135 W/g)à partir du mélange de poudres deLaNi$_5$, MgNi$_2$, CaNiH$_3$ et Ni.

Le tableau III. 19 regroupe les résultats de l'affinement Rietveld des échantillons LCMN-M"10 et LCMN-M"0.

Tableau III. 19: Résultats de l'affinement des diffractogrammes de RX des alliages obtenus par mécanosynthèse, à partir de mélange des binaires MgNi$_2$, LaNi$_5$, CaNiH$_3$ et Ni.

Nom de l'échantillon	Phases présentes (groupe d'espace)	Teneur massique (%)	Paramètres de maille (Å)	R_{Bragg} (%); R_f (%)	χ^2
LCMN-M"0	CaNiH$_3$ Ni MgNi$_2$ LaNi$_5$	14.31 (0.39) 7.69 (0.27) 20.23 (1.04) 57.77 (0.71)	a=3.55785(9) a=3.49975(1) a=4.8250(7);c=15.8296 (5) a=5.0150(6); c=3.9828(8)	13.5 ;7.8 12.1; 7.4 12.5;8.8 12.9; 8.12	9.36
LCMN-M"10	LaNi$_5$ AB$_3$	51.99(0.91) 48.01(1.04)	a=4.9423(3),c=4.0156(2) a=4.9189(1),c=24.0251(4)	6.1;3.78 5.65;3.81	5.44

Pour l'affinement de la phase type AB$_3$ dans l'échantillon nous sommes partis des mêmes hypothèses émises dans le cas des deux premières voies de mécanosynthèse. Dans ce cas, le programme Fullprof a convergé lorsque les atomes de La et de Ca sont répartis aléatoirement entre les deux sites 3*a* et 6*c* en assumant que les atomes de Mg ne peuvent occuper que les sites *6c* tel que occ (Mg (6*c*))=0.5. Le tableau III. 20 présente les taux d'occupation des

atomes de Ca et de La dans les sites *3a* et *6c* sachant que occ (La2(3*a*))+occ(Ca1(3*a*))=1, occ (La1(6*c*))+occ(Ca2(6c))=0.5, occ(La2(3*a*))=occ(Ca2(6*c*)) et occ(La2(3*a*))=occ(Ca2(6*c*)), les atomes de Ni sont répartis sur les sites 3*b*, 6*c* et 18*h*.

Tableau III.20 : Taux d'occupation du La dans les sites 3*a* et 6*c* du composé $LaCaMgNi_9$.

Echantillon	Atomes	Site	Occupation
LCMN-M''10-P2	La1	3*a*	0.30(6)
	La2	6*c*	0.69(3)

V. 2. Traitement thermique

L'alliage obtenu par mécanosynthèse est soumis à un recuit de courte durée à une température de 950 °C. Le choix de cette température est basée sur les données de la littérature pour ce même type de composé. En effet, le composé $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ type AB_3 est obtenu par frittage à une température de 998°C. La figure III. 43 montre une comparaison des diffractogrammes de l'échantillon LCMN-M"10 avant et après recuit.

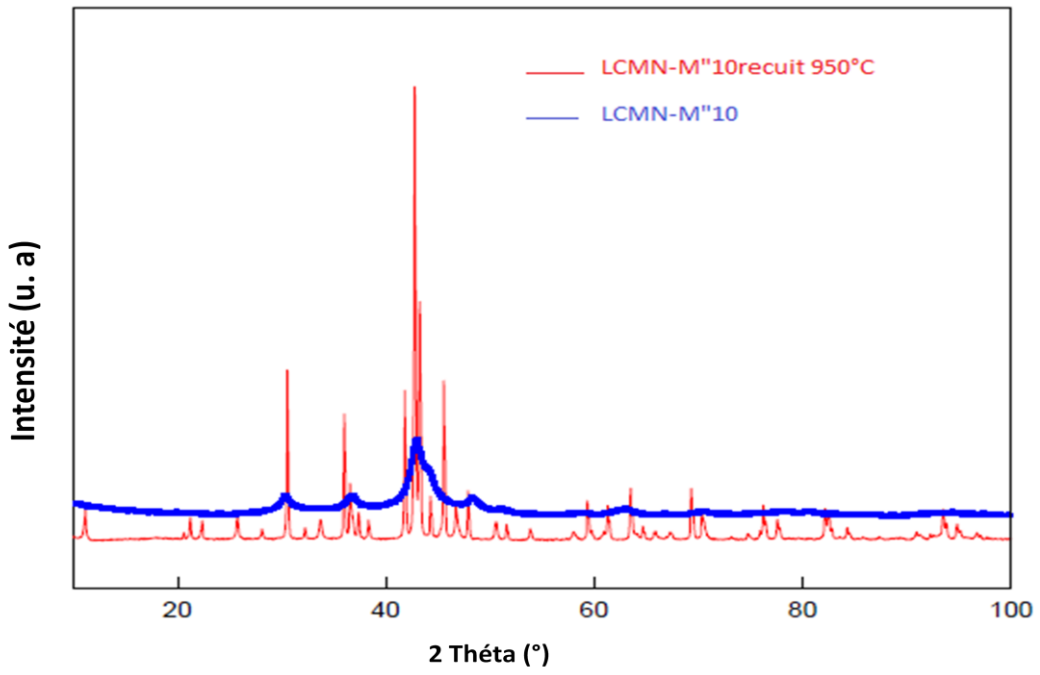


Figure III.43 : Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon LCMN-M"10 avant et après recuit.

Le diffractogramme collecté après recuit montre des pics bien résolus et fins. L'identification des phases présentes montre la présence des phases $LaNi_5$, $LaCaMgNi_9$ type AB_3, CaO et Ni. L'oxyde de calcium peut être formé par oxydation du Ca amorphe présent dans l'alliage formé par mécanosynthèse ou suite à la décomposition du composé AB_3. Le Ni peut provenir du Ni élémentaire de départ dissout dans l'alliage obtenu par mécanosynthèse.

Les teneurs massiques déterminées par affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"10 après recuit (figure III. 44) des phases $LaNi_5$, AB_3, Ni et CaO sont respectivement égales à : 50.87, 39.52, 4.56 et 5.11 % pds.

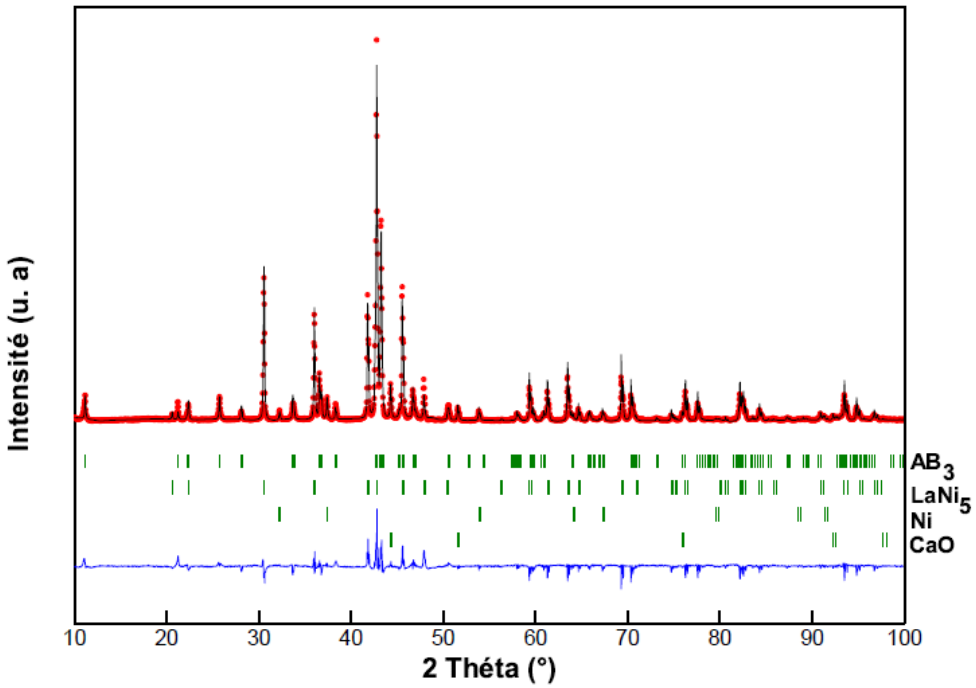


Figure III.44 :Affinement du diffractogramme de l'échantillon LCMN-M"10 recuit à 950 °C.

Nous constatons que la teneur du composé $LaNi_5$ varie peu de celle obtenue après mécanosynthèse. En revanche, la proportion du composé $LaCaMgNi_9$ diminue pour atteindre environ 40 % pds. Ceci implique la décomposition d'une partie de ce composé favorisant ainsi l'apparition de l'oxyde CaO et du Ni.

V. 3. Caractérisation par voie électrochimique des alliages obtenus par mécanosynthèse du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$et Ni.

Comme dans le cas des deux premières voies de synthèse, différentes méthodes électrochimiques ont été utilisés pour la caractérisation des propriétés d'absorption de

l'hydrogène des alliages synthétisés des paramètres cinétiques régissant le processus d'insertion-désinsertion de l'hydrogène au sein du matériau.

a. Cyclage galvanostatique

Comme pour le cas des deux premières voies de synthèse, l'électrode négative subit un nombre de cycles de charge/décharge aux régimes de C/3 +50% et C/6.

La figure III. 45 donne la variation de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles. Cette figure montre une capacité maximale de décharge de l'échantillon LCMN-M"10 d'environ 110 mAh/g. Cette valeur diminue après recuit pour atteindre les 90 mAh/g. Il est à noter que l'échantillon recuit présente une mauvaise tenue au cyclage. En effet, sa capacité de décharge décroit considérablement et atteint après uniquement 4 cycles de charge/décharge une valeur de 40 mAh/g. En revanche, l'échantillon LCMN-M"10 présente une meilleure tenue au cyclage. Sa capacité de décharge diminue peu et se stabilise aux environs de 90 mAh/g. Cette différence est due à la présence de la phase oxyde CaO dans l'alliage recuit qui peut former une barrière autour des particules de la matière active empêchant ainsi la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau.

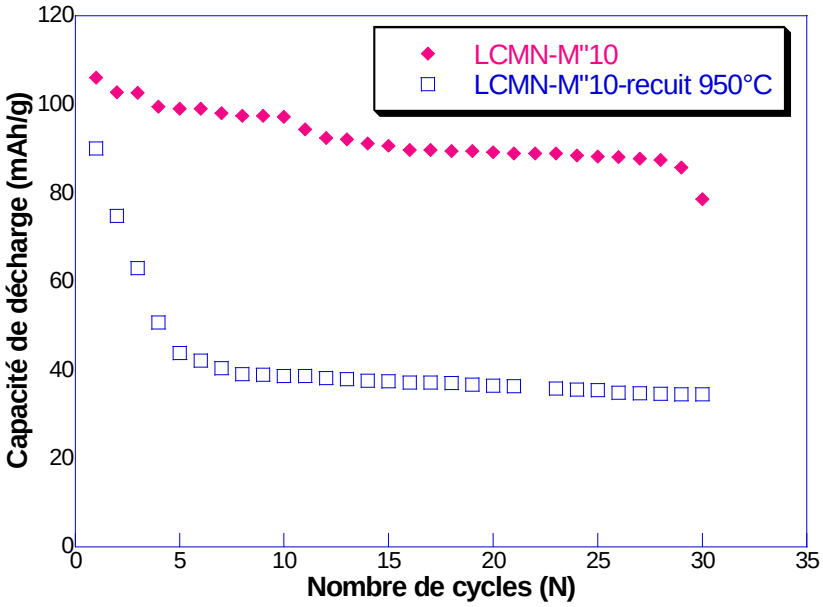


Figure III.45: Variation de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour les échantillons LCMN-M"10 et LCMN-M"10 recuit 950°C.

Comme les alliages contiennent deux phases absorbant l'hydrogène: $LaNi_5$ et AB_3, la capacité mesurée est représentative de ces deux dernières. Pour l'échantillon LCMN-M"7 recuit à

950°C, en plus des phases AB_5 et AB_3, il renferme deux phases non actives (n'absorbant pas l'hydrogène).

Le tableau III. 21 résume les valeurs des capacités des deux échantillons LCMN-M"10 et LCMN-M"10 recuit à 950°C.

Tableau III. 21: Capacités de décharge électrochimique des alliages préparés par mécanosynthèse à partir du mélange de deux composés binaires $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni.

Echantillons	Teneurs des phases actives (%)		C_{max} (mAh/g d'alliage)	C_{max} (mAh/g d'AB_3)
	AB_3	$LaNi_5$		
LCMN-M"10	48.01	51.99	106	120.24
LCMN-M"10-recuit950°C	43.72	56.28	90	95.52

La valeur de la capacité de décharge du composé $LaCaMgNi_9$ est calculée en se basant sur l'équation:

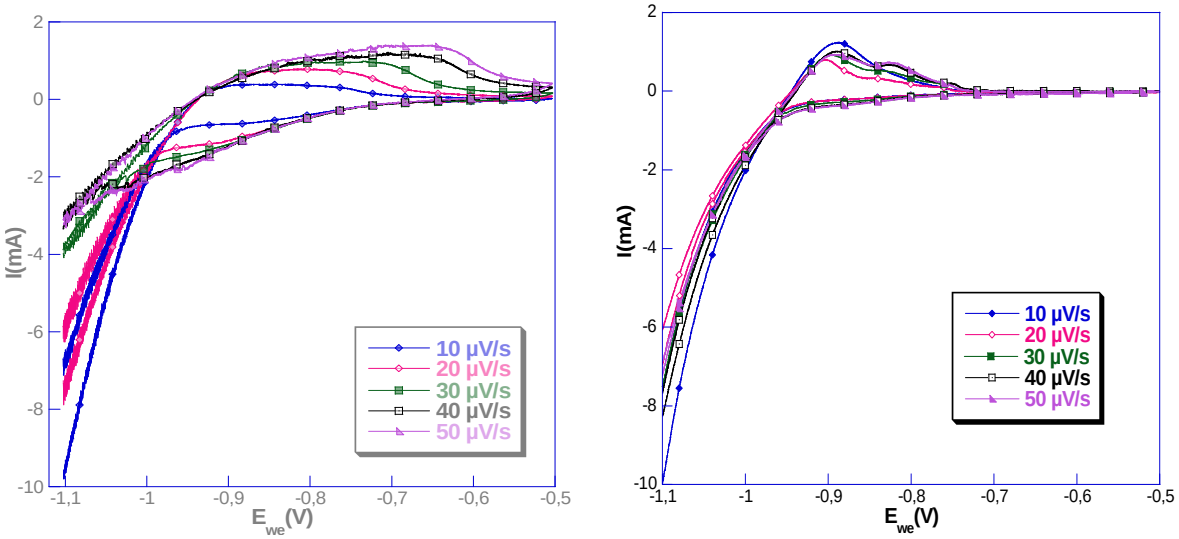
$$C_{mesurée}(mAh/gd'alliage) = x*C_{LaNi_5} + y*C_{AB_3}$$

Les valeurs obtenues avant et après recuit sont différentes. La capacité de la phase type AB_3 mesurée directement après mécanosynthèse est plus importante vue l'absence de la phase oxyde dans l'alliage.

b. Détermination des paramètres cinétiques

- ✓ **Détermination du coefficient de transfert de charge**

Les figures III. 46 a-b présentent les voltamogrammes des échantillons LCMN-M"10 et LCMN-M"10-recuit 950°C.

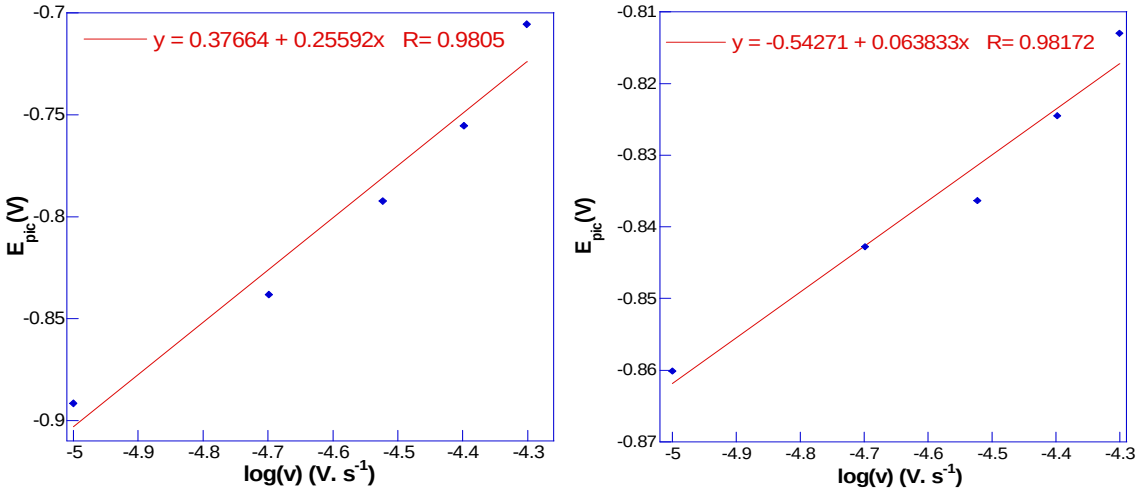


a) b)

Figure III.46: Voltamogrammes des échantillons a) LCMN-M"10, b)LCMN-M"10-recuit 950°C à différentes vitesses de balayage.

Ces voltamogrammes montrent que le courant du pic anodique se déplace vers les valeurs positives en augmentant la vitesse de balayage.

La figure III. 47 montre que pour les deux alliages élaborés par mécanosynthèse avant et après recuit, le potentiel du pic anodique varie linéairement en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage indiquant que le processus de transfert de charge est irréversible.



a) b)

Figure III.47: Variation du potentiel du pic anodique en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage du potentiel des alliages a) LCMN-M"10 et b) LCMN-M"10-recuit 950°C.

Le tableau III.22 présente les valeurs des coefficients de transfert de charge α pour les alliages correspondants.

Tableau III. 22: Valeurs des coefficients de transfert de charge mesurés par voltamétrie cyclique pour les échantillons LCMN-M"10 et LCMN-M"10-recuit950°C.

Echantillons	LCMN-M"10	LCMN-M"-recuit 950°C
α	0.623	0.723

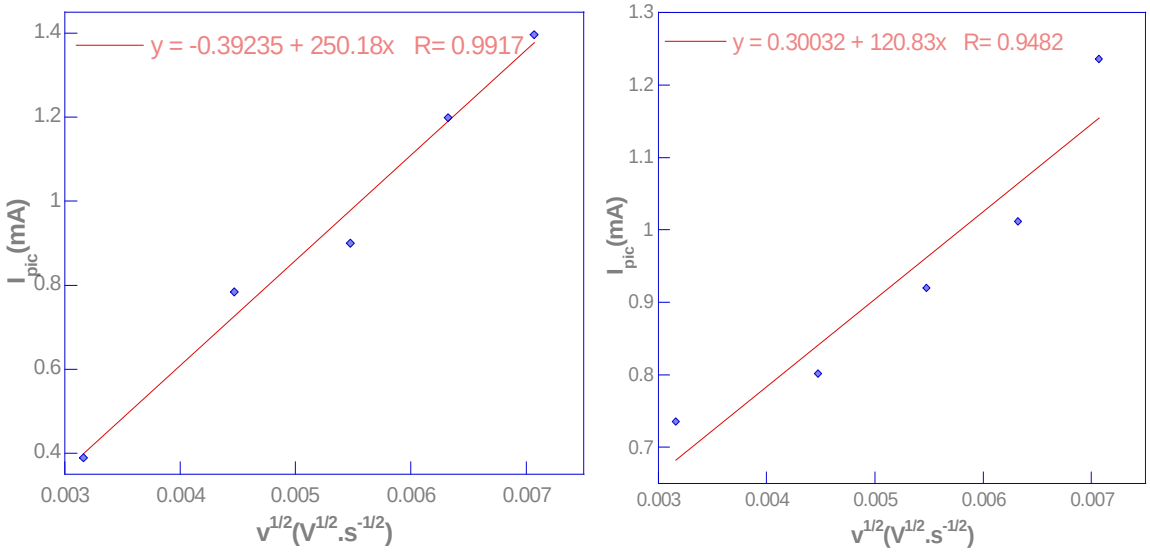
Ces coefficients de transfert de charge ont été calculés à partir de la pente de la courbe E_{pic}=f(logV) en exploitant la relation $E_{pica}=\frac{2.3RT}{2\alpha nF}\log(v)$. Les calculs donnent une valeur de α égale à 0.623 pour l'alliage LCMN-M"10 ce qui indique qu'il présente la même tendance à la charge et à la décharge. Cependant l'alliage LCMN-M"10-recuit 950°C a plutôt tendance à la décharge puisque il possède un coefficient de transfert de charge égale à 0.723. Pour ce dernier ceci explique bien son comportement en milieu électrolytique et sa perte de charge. Ces valeurs du coefficient de transfert de charge seront intégrées par la suite dans l'expression permettant de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

- ✓ **Détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène**

Les courbes I_{pica}=f ($v^{1/2}$), données par la figure III.48 montrent que, pour tous les alliages caractérisés par voltamétrie cyclique, le courant du pic anodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Ceci signifie que la réaction d'insertion/désinsertion de l'hydrogène est gouvernée par un phénomène de diffusion obéissant au critère d'irréversibilité avec une diffusion linéaire semi-infinie. En utilisant les pentes des courbes donnant I_{pica}=f($v^{1/2}$) dont l'équation peut s'écrire sous la forme:

$$I_{pic}=2{,}99.10^5.C_o.\alpha^{1/2}.S.D^{1/2}.\sqrt{v}$$

et en assimilant la surfaceS de l'électrode à la surface géométrique (égale à 1cm^2, dans ce travail), nous pouvons déterminer les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les alliages synthétisés.



a) **b)**

Figure III.48: Variation du courant du pic anodique en fonction dela racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel des alliages a) LCMN-M"10 et b) LCMN-M"10-recuit 950°C.

Le tableau III.23 présente les valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les alliages LCMN-M"10 et LCMN-M"10-recuit à 950°C.

Tableau III.23 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène 'D' dans les alliages LCMN-M"10 et LCMN-M"10-recuit à 950°C.

Echantillons	D (x 10^{-10} $cm^2.s^{-1}$)
LCMN-M"10	6.12
LCMN-M"-recuit à 950°C	0.32

Encore une fois les valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène sont en accord avec ceux publiés dans la littérature pour ce même type de composé. D'après ces valeurs, nous constatons un écart entre celle trouvée pour l'alliage avant et après recuit. En effet, le coefficient de diffusion de l'hydrogène de l'alliage recuit est plus faible comparé à celui de l'alliage non recuit. Ceci est en accord avec la valeur de la capacité de décharge de cet échantillon qui est plus faible et qui a tendance à diminuer avec le nombre de cycles de charge/décharge.

c. Détermination par chronoampérométrie de la profondeur d'imprégnation du matériau par l'électrolyte.

Comme nous avons déterminé les valeurs du coefficient de diffusion moyen de l'hydrogène par voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie permet de déterminer la taille des particules participant à la réaction éléctrochimique. Cette taille exprime, en effet, la profondeur d'imprégnation du matériau par l'électrolyte.

La figure III.49 donne les chronoampérogrammes log(i)=f(t) des alliages LCMN-M"10 et LCMN-M"10-recuit950°C.

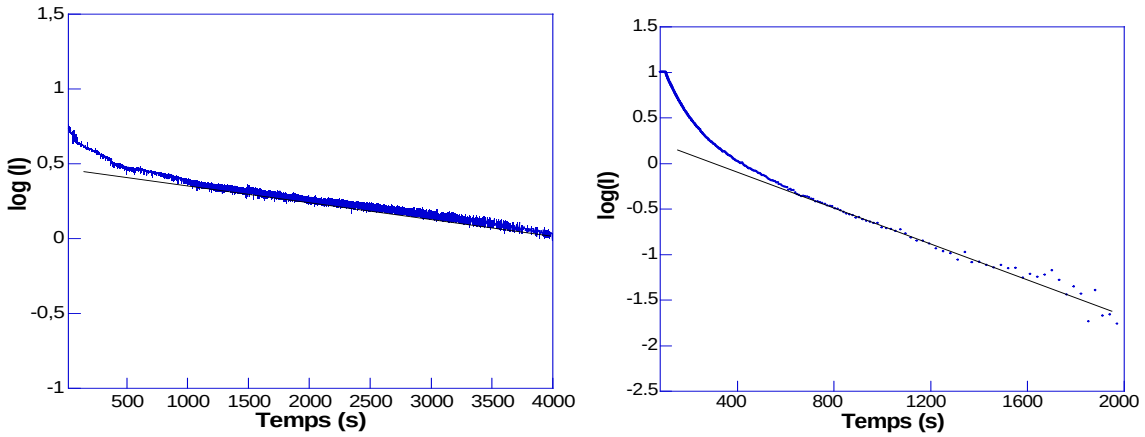


Figure III.49: Chronoampérogrammes log(I)=f(t) enregistrés à potentiel de décharge constant (E=-0,6V par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO) des alliages: a) LCMN-M"10, b) LCMN-M"10-recuit à 950°C.

Pour les longues durées, log(i) varie linéairement avec le temps selon l'équation suivante :

$$\log(i) = \log\left[\frac{6F\overline{D}}{d\,a^2}(C_o - C_s)\right] - \frac{\pi^2\overline{D}}{2{,}303\,a^2}t$$

où :

- **i** l'intensité du courant de décharge,
- **C_o** la concentration initiale de l'hydrogène à l'intérieure des grains de l'alliage
- **C_s** la concentration de l'hydrogène à la surface.
- **F** la constante de Faraday,
- $\overline{D}_H$ le coefficient moyen de diffusion de l'hydrogène,
- **a** le rayon de la particule,

- **d** densité du matériau.

Sachant la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène déterminée par voltamétrie cyclique la pente de cette droite, égale à ($-\frac{\pi^2 D}{2,303a^2}$) permet de calculer la taille "a" des particules concernées par la réaction électrochimique ou encore le degré d'imprégnation de la matière par l'électrolyte.

Les valeurs de "a" obtenues sont regroupées dans le tableau III.24.

Tableau III. 24: Tailles des particules "a" impliquées dans la réaction électrochimique pour les différents alliages

Echantillons	a (µm)
LCMN-M"10	56
LCMN-M"-recuit à 950°C	74

Les valeurs reportées dans le tableau III. 24 montrent que l'électrolyte s'infiltre plus dans l'alliage obtenu par mécanosynthèse que dans l'alliage ayant subit un recuit. De plus, elles montrent que l'électrolyte n'arrive pas à s'infiltrer jusqu'à l'échelle nanométriques des particules obtenues par mécanosynthèse.

VI. Conclusion

Tout au long de ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus lors des essais d'élaboration du composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ par mécanosynthèse selon les trois voies de synthèse suivantes:

- ✓ mécanosynthèse à partir d'un mélange de poudres des éléments purs La, Ca, Mg et Ni dans les proportions massiques 1: 1: 1:9.
- ✓ mécanosynthèse d'un mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudre des éléments purs Ca et Ni dans les proportions 1:2 selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5+MgNi_2+Ca+2Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

- ✓ mécanosynthèse à partir de mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de l'hydrure $CaNiH_3$ selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5+MgNi_2+CaNiH_3+ Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

Le but de ce travail est de synthétiser un alliage contenant majoritairement la phase $LaCaMgNi_9$ ou un alliage pur de même composition et dépourvus des réactifs de départ ou d'autres phases telles que les oxydes.

Dans notre travail, toutes les voies de synthèse ont aboutit à la formation du composé recherché $LaCaMgNi_9$. Pour par la première voie se synthèse, une seule valeur de puissance injectée de choc fut employée et l'optimisation des conditions de mécanosynthèse s'est limitée à l'augmentation de la durée. Nous avons pu élaborer la phase souhaitée avec une proportion d'environ 63 % pds. Toute fois, cette phase s'est formée simultanément avec le composé $LaNi_5$ qui persiste jusqu'à de longues durées de mécanosynthèse. Pour la deuxième voie de synthèse, nous sommes partis d'un mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et de poudres de nickel et de calcium. Des puissances injectées de choc croissantes ont été testées afin d'optimiser les conditions de mécanosynthèse. Le but étant de déstabiliser le composé binaire $LaNi_5$ et le mener à réagir en intégralité avec les autres précurseurs afin de former la teneur la plus élevée de la phase souhaitée. Par cette voie, et pour des vitesses de rotation du plateau supérieure à 450 tr/min, nous sommes parvenus aussi à obtenir la phase $LaCaMgNi_9$ type AB_3. Les teneurs de cette phase sont d'autant plus importantes que la valeur de la puissance est élevée et ce pour une même durée de mécanosynthèse. Nous avons atteins des teneurs de 85 % pds après 30h de mécanosynthèse à Ω=450 tr/min et 77 % pds après 10h de mécanosynthèse à Ω=550 tr/min. Pour la dernière voie de synthèse, nous avons procédé à la mécanosynthèse d'un mélange des binaires $LaNi_5$, $MgNi_2$ et d'une phase hydrure $CaNiH_3$. Par cette voie nous sommes aussi parvenus à former la phase AB_3 (49 % pds)après 10h de mécanosynthèse à Ω=600tr/min.

Toutes les poudres obtenues ont été caractérisées par voie électrochimique. Par mécanosynthèse à partir des éléments purs, les caractérisations des propriétés d'absorption de l'hydrogène ont montré que :

- ✓ la capacité maximale de désorption, déterminée par voie électrochimique, du composé $LaCaMgNi_9$ est de l'ordre de 135 mAh/g.
- ✓ les alliages obtenus présentent une bonne tenue au cyclage puisque les capacités de désorption varie très peu après 30 cycles de charge /décharge, toutes fois ces capacités diminuent d'autant plus que la teneur de la phase AB_3 et la durée de mécanosynthèse augmentent.
- ✓ les valeurs des coefficients de diffusion D de l'hydrogène, dans ce composé, déterminées par la méthode de voltamétrie cyclique sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour ce type de matériau.
- ✓ Le composé obtenu absorbe l'hydrogène à température ambiante. Sa capacité est de l'ordre 5 H/u.f à basse pression (0.25 bar).

Par la deuxième voie de mécanosynthèse, on retient:

- ✓ une capacité de décharge de l'ordre de 200 mAh/g pour une teneur de AB_3 l'ordre de 85 % pds.
- ✓ des valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène en accord avec ceux publiés pour ce même type de matériau.
- ✓ une capacité de décharge très faible après recuit à cause de la formation des phases oxydes.

Pour la troisième voie de synthèse, les alliages montrent aussi des capacités de décharge inférieures à celles publiées dans la littérature pour ce même type de matériau et qui décroit pour les échantillons recuits à haute température.

Ces études doivent être complétées de point de vue optimisation des conditions du procédés de mécanosynthèse pour avoir la phase AB_3 pure mais surtout de point de vue de caractérisation fine par microscopie à haute résolution pour comprendre l'effet de la microstructure sur les réactions d'absorption de l'hydrogène et ce en vue d'améliorer les capacités de charge/décharge et de la tenue au cyclage électrochimique.

Références bibliographiques

[1] J. Chen, N. Kuriyam, H. T. takeshita, H. tanaka, T. Sakai, M. Haruta, Electrochemical and Solid-state Letters, vol. 3 (6), pp. 249-252, 2000.

[2] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lu, H.G. Pan, Q.D. Wang, , Journal of Power Sources,vol. 129, pp. 358–367, 2004.

[3] F. Zhang, Y. Luo, A. Deng, Z. Tang, L. Kang, J. Chen, , Electrochemica Acta, vol. 52, pp. 24-31, 2006.

[4] B. Liao, Y.Q. Lei, G.L. Lu, L.X. Chen, H.G. Pan, Q.D. Wang, , Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp. 746-749, 2003.

[5] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lu, H.G. Pan, Q.D. Wang, , Electrochimica Acta, vol. 50, pp. 1057–1063, 2004.

[6] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Lu, H.G. Pan, Q.D. Wang, , Journal of Alloys and Compounds, vol. 404–406, pp. 665–668, 2005.

[7] B. Liao, Y.Q. Lei, L.X. Chen, G.L. Luc, H.G. Pan, Q.D. Wang, , Journal of Alloys and Compounds, vol. 415, pp. 239–243, 2006.

[8] V.A. yarty's, V.V. Burrnasheva, K.N. Semenenko, N.V. fadeeva, S.P. Solov'ev, , International Journal of Hydrogen Energy, vol. 7 (12), pp. 957-965, 1982.

[9] N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sasai, E. Akiba, Journal of Alloys and Compounds, vol. 327, pp. 275–280, 2001.

[10] F. Islam, M. Medraj, Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry, vol 29, pp. 289-302, 2005.

[11] H. Tanaka, H. Senoh, N. Kuriyama, , Mater. Sci. Eng. B, vol 108, pp. 90-81, 2004.

[12] H. oesterreicher, K. Ensslen, A. Kerlin, E. Bucher, Mater. Res. Bull, vol 15, pp.275-283, 1980.

[13] «Traité des matériaux - Matériaux émergents», Publié sous la direction de Chriatian Janot et Bernhard Iischner, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2001) ; Chapitre 9, p. 209-214, 218.

[15] D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, second edition, 1992, p.55.

[16] M. Abdellaoui, D, Dracco, A. Percheron- Guégan, , Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295, pp. 501-507, 1999.

[17] M. Abdellaoui, E. Gaffet, , Acta Metallurgica et Materialia, Vol 43, No.3, pp. 1087-1098, 1995.

[18] K. Suzuki, ", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 112, pp. 23-32, 1989.

[19] P. Zhang, X. Wei , Y. Liu, J. Zhu,, Journal of Allays and Compounds vol. 399, pp: 270, 2005.

[20] K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehare. "",

Journal of Alloys and Compounds vol. 284, pp: 145, 1999.

[21] J. M. Tao, X. K. Zhu, R. O. Scattergood, C. C. Koch, , Materials and Design vol. 50, pp : 22-26, 2013.

[22] M. Abdellaoui, E. Gaffet., IEEE transactions on magnetics, vol. 30-6, pp : 4887-4889, 1994.

[23] M. Abdellaoui, Journal of Alloys and Compounds vol. 264, pp : 285-292, 1998.

[24] H. Miyamura, T. Sakai, K. Oguro, A. Kato and H. Ishikawa, , Journal of the Less-Common Metals, vol. 146, pp : 197-203, 1989.

[25] F. J. Liu, H. Ota, S. Okamoto, S. Suda, Journal of Alloys and Compounds, vol. 253-254, pp: 452-458, 1997.

[26] W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu. Journal of Alloys and Compounds, vol. 252, pp: 234-237, 1997.

[27] M. Abdellaoui, S. Mokbli, F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, H. Zarrouk. Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357, pp: 557-561, 2003.

[28] S. Nohara, K. Yamasaki, S. G. Zhang, H. Inoue, C. Iwakura, Journal of Alloys and Compounds, vol. 280, pp : 104-106, 1998.

[29] H. Diaz, A. Percheron Guégan, J. C. Archard. Int. J. Hydrogen Energy vol. 4, pp : 445-454, 1979.

[30] S. Mokbli, M. Abdellaoui, H. Zarrouk, M. Latroche, A. Percheron-Guégan. Journal of Alloys and Compounds, vol. 460(1), pp : 432-439, 2007.

[31] K. Giza. Intermetallics, vol. 34, pp : 128-131, 2013.

[32] Joseph B, Schiavo B., Journal of Alloys and Compounds vol. 480, pp: 912, 2009.

[33] Ngameni R, Mbemba N, Grigorev S. AInt. J. Hydrogen Energy, vol. 36, pp: 4178, 2011.

Conclusion générale

Lors de cette étude, nous avions pour but d'élaborer le composé quaternaire $LaCaMgNi_9$ par mécanosynthèse puis d'étudier ses propriétés structurales et électrochimiques. Bien que ce composé ait déjà été étudié dans la littérature et synthétisé par d'autres méthodes telles que le frittage, l'innovation de ce travail consiste à utiliser la mécanosynthèse comme procédé de synthèse. Cette méthode est tout à fait adaptée pour l'élaboration de matériaux à base d'éléments dont les températures de fusion ou les tensions de vapeur saturante sont très différentes, ce qui est le cas du magnésium et du calcium. Par mécanosynthèse, les réactions ne font pas intervenir l'apport de chaleur mais se basent sur l'augmentation de l'enthalpie libre du mélange de départ causée par la création d'une grande densité de défauts lors du broyage mécanique.

Trois voies de synthèse différentes ont été adoptées afin de parvenir à l'obtention du composé $LaCaMgNi_9$ à savoir:

- la mécanosynthèse à partir d'un mélange de poudres des éléments purs dans les rapports atomiques 1:1:1:9.

- la mécanosynthèse à partir d'un mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et des poudres des élements purs selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5+MgNi_2+Ca+2Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

- la mécanosynthèse à partir de mélange des composés binaires $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni selon le schéma réactionnel:

$$LaNi_5+MgNi_2+CaNiH_3+ Ni \rightarrow LaCaMgNi_9$$

Tous les schémas réactionnels décrit ci dessus ont aboutit à la formation du composé souhaité. Pour la mécanosynthèse à partir du mélange des éléments purs une seule valeur de puissance injectée a été utlisée et elle a permis la formation de la phase type AB_3 à une teneur massique d'environ 63% après 30h de mécanosynthèse. Cependant, nous avons enregistré la formation simultanée du composé $LaNi_5$ à des teneurs non négligeables (37 wt %, Δt=30h). Les résultats de l'affinement Rietveld ont montré que contrairement à la littérature où les atomes de Ca et La sont aléatoirement répartis entre les deux sites 3*a* et 6*c*, les atomes de Ca occupent le site 3*a* alors que les atomes de La et Mg partagent les sites 6*c*.

De plus comme les alliages synthétisés sont biphasé ceci influe sur leurs propriétés d'absorption des l'hydrogène surtout que les deux phases obtenues absorbent l'hydrogène. La capacité mesurée par voie électrochimique est alors la contribution des deux phases. La capacité mesurée peut être décrite selon l'équation suivante:

$$C_{mesurée}(mAh/gd'alliage) = x * C_{LaNi_5} + y * C_{AB_3}$$

Avec :

C_{LaNi_5} : la capacité de décharge maximale de la phase $LaNi_5$ (mAh/g de $LaNi_5$)

C_{AB_3} : la capacité de décharge maximale de la phase AB_3 (mAh/g de AB_3)

x et y sont les teneurs massiques respectives de la phase $LaNi_5$ et AB_3 dans l'échantillon.
Ainsi, la capacité maximale calculée de la phase type AB_3 est de l'ordre de 135 mAh/g. Quant aux valeurs du coefficient de diffusion 'D' de l'hydrogène dans ce composé, déterminées par la méthode de voltamétrie cyclique, elles sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour ce type de matériau. Ces valeurs varient, en fonction de la durée de synthèse, de la même manière que les capacités de décharge. Par voie solide-gaz, l'alliage obtenu absorbe l'hydrogène à une pression de 0.25 bar. La capacité mesurée, d'environ 5.6 H/u.f., est donc due à la contribution des deux phases $LaCaMgNi_9$ et $LaNi_5$ formées.

Pour la mécanosynthèse à partir du mélange des composés binaires $LaNi_5$ et $MgNi_2$ et des poudres des éléments purs Ca et Ni, des valeurs croissantes de la puissance injectée de choc ont été utilisées dans le but de déstabiliser le composé binaire $LaNi_5$ qui est trop stable. A partir d'une puissance injectée de choc égale à 2.757 W/g, le composé $LaCaMgNi_9$ se forme, cependant le précurseur $LaNi_5$ ne disparait pas contrairement aux autres réactifs de départ. L'augmentation de la valeur de la puissance injectée a pour effet l'amélioration de la cinétique de la réaction de formation du composé souhaité mais ne permet pas la déstabilisation de la phase $LaNi_5$. Ainsi, plus la puissance injectée est élevée, plus le composé $LaCaMgNi_9$ est obtenu à des teneurs importantes pour une durée de mécanosynthèse moindre. Les résultats de l'affinement Rietveld des alliages élaborés montrent que, pour cette voie de synthèse et à différentes valeurs de la puissance injectée, les atomes de Ca et de La sont répartis aléatoirement entre les sites 3*a* et 6*c*. Ceci est caractéristique d'une structure non complètement ordonnée comme pour la plupart des composés type RMg_2Ni_9. Comparée à la première voie de synthèse, la teneur maximale de la phase AB_3 obtenue est plus élevée. Quant aux propriétés d'absorption de l'hydrogène:

- quelque soit l'alliage, la capacité atteint sa valeur maximale dès le premier cycle de charge/décharge. Les valeurs des capacités de décharge varient aussi bien en fonction de la valeur de la puissance injectée de choc qu'en fonction de la durée de mécanosynthèse à une puissance injectée donnée. Néamoins, les valeurs des capacités sont différentes de celles obtenues dans la littérature pour ce même type de composé. Comparé à la première voie de synthèse, les capacités de décharge maximales des alliages obtenus à différentes puissances injectées de choc sont plus importantes. Ceci est attribué, d'une part, à la teneur plus élevée en la phase $LaCaMgNi_9$ et d'autres part, à la formation d'oxydes qui est plus facile dans le cas où les réactifs de départ sont à l'état élémentaire.
- Les capacités mesurées sont, comme pour la première voie de synthèse, la contribution de deux phases qui absorbent l'hydrogène à savoir AB_3 et $LaNi_5$.
- Les valeurs du coefficient de diffusion 'D' de l'hydrogène sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour ce type de matériau et augmentent lorsque la capacité maximale de décharge augmente.

Pour la troisième et dernière voie de synthèse à partir de mélange des composés binaires $LaNi_5$, $MgNi_2$, $CaNiH_3$ et Ni, une seule puissance injectée de choc a été employée. Les principaux résultats retenus sont :

- une teneur massique d'environ 48% du composé $LaCaMgNi_9$ est obtenue après 10 h de mécanosynthèse.
- comme pour les deux autres voies de synthèse, le précurseur $LaNi_5$ persiste alors que les autres réactifs disparaissent.
- l'affinement du diffractogramme de l'alliage après recuit donne une teneur massique de 39 % du composé $LaCaMgNi_9$. La diminution de la teneur de la phase AB_3 est attribuée à sa décomposition partielle en CaO et Ni identifiés sur le diffractogramme DRX.
- la capacité de décharge maximale est d'environ 110 mAh/g. Cette valeur diminue après recuit pour atteindre 90 mAh/g. Cette diminution peut être attribuée à la présence de la phase oxyde CaO qui entrave le processus d'absorption de l'hydrogène.
- la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène 'D' diminue après recuit ce qui est en accord avec le comportement de l'alliage recuit en milieu électrochimique.

D'une manière générale, nous pouvons conclure que la mécanosynthèse est bien adaptée à l'élaboration du composé $LaCaMgNi_9$ à l'état nanostructuré. Toutefois, la formation simultanée du composé $LaNi_5$, dans le cas de la première voie de synthèse et sa persistance pour les deux dernières voies de synthèse représente un inconvénient à l'élaboration de l'alliage pur souhaité par mécanosynthèse. Bien que les alliages élaborés soient à l'état

nanostructuré, leurs capacités de décharge ne sont pas représentatives des teneurs du composé $LaCaMgNi_9$ contenu dans les alliages composites et sont aussi trop faibles comparées à celles publiées dans la littérature.