



HAL
open science

Étude des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}$) et de leurs propriétés d'hydrogénation

Jocelyn Prigent

► **To cite this version:**

Jocelyn Prigent. Étude des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}$) et de leurs propriétés d'hydrogénation. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00442613

HAL Id: tel-00442613

<https://theses.hal.science/tel-00442613>

Submitted on 21 Dec 2009

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

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

THESE

Présentée devant l'université de Paris-Sud – Orsay

pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI

Mention CHIMIE – METALLURGIE ET MATERIAUX

par

Jocelyn PRIGENT

Équipe d'accueil : T.P.C.H.O

École doctorale : Chimie de Paris Sud (ED470)

Titre de la Thèse :

Étude des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$
($M=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au}$)
et de leurs propriétés d'hydrogénation

Soutenue le 23 Décembre 2008 devant la commission d'examen

Ivan Guillot – Président

Olivier Isnard – Rapporteur

Michel Vilasi – Rapporteur

Olivier Hardouin Duparc - Examinateur

Michèle Gupta - Examinatrice

Jean-Marc Joubert - Examinateur

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie des Hydrures et Oxydes de l'Université Paris XI à Orsay et l'équipe Chimie Métallurgique des Terres Rares de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est au CNRS de Thiais.

Je tiens à adresser mes profonds remerciements à Olivier Isnard et Michel Vilasi qui ont aimablement accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je tiens également à remercier Ivan Guillot et Olivier Hardouin Duparc pour l'intérêt qu'ils ont manifesté vis-à-vis de mon travail en acceptant de participer à mon jury.

Toute ma gratitude va à Michèle Gupta et Jean-Marc Joubert qui ont supervisé mes travaux durant ces trois années de thèse. Je tiens tout particulièrement à les remercier pour leur disponibilité, leur patience et leur gentillesse, ainsi que pour m'avoir donné les moyens d'atteindre les objectifs que je m'étais fixé.

Ce travail a fait l'objet de nombreuses collaborations. Un grand merci à Eric Leroy pour les analyses effectuées par microsonde électronique, ses conseils et ses travaux m'ont été très précieux tout au long de ma thèse. Les expériences de diffraction de neutrons, réalisées sur la ligne D1B de l'Institut Laue-Langevin, n'auraient pu se faire sans l'aide d'Olivier Isnard, je le remercie encore une fois pour sa gentillesse. Les mesures de diffraction de neutrons réalisées sur la ligne 3T2 de Laboratoire Léon-Brillouin ont été effectuées par Françoise Bourée-Vigneron et Florence Porcher, je voudrais ici saluer leurs qualités humaines et scientifiques.

Je suis également reconnaissant envers tous les chercheurs qui m'ont fait part de leur expérience et de leurs précieux conseils : Valérie Paul-Boncour, Annick Percheron-Guégan, Fermin Cuevas et Michèle Latroche au CMTR-ICMPE ; Khireddine Mohamed Loudjani et Pierre Dantzer au LTPCHO.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide précieuse des ingénieurs et techniciens du CMTR-ICMPE : merci à Valérie Lalanne, Benjamin Villeroy, Olivier Rouleau et Fabrice Couturas pour leur efficacité sur les plate formes techniques et à Brigitte Llobel en administration.

Je tiens à témoigner toute mon amitié aux thésards que j'ai rencontrés durant ces trois ans, tout spécialement à Blaise Massicot et à Julien Jourdan pour leur aide dans bien des domaines et leur bonne humeur en toute occasion.

Mes derniers et plus particuliers remerciements vont bien entendu à mes proches, à mes parents pour leur soutien et leur confiance, à ma soeur et à mes amis sans qui je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui. Je tiens surtout à adresser un salut très tendre à Ma Thi, *mea lux*, qui m'a supporté, dans tous les sens du terme, durant ces trois merveilleuses années passées ensemble.

Étude des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au}$) et de leurs propriétés d'hydrogénation

Résumé

LaNi_5 (structure type CaCu_5) est l'un des composés intermétalliques les plus étudiés pour le stockage de l'hydrogène. Les propriétés d'hydrogénation peuvent être modifiées en substituant le nickel ou le lanthane par d'autres éléments. Un modèle géométrique empirique relie la stabilité de l'hydrure au volume du composé intermétallique ternaire : plus le volume est grand, plus l'hydrure est stable.

La substitution par le platine contredit pourtant ce modèle. Nous étudions les effets de la substitution du nickel par des éléments $4d$ et $5d$, voisins du platine ($M=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au}$) afin de déterminer l'origine de l'anomalie constatée. Nous avons synthétisé et caractérisé plusieurs composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ afin de déterminer la limite de solubilité de l'élément M dans la phase type CaCu_5 , ainsi que la nature des phases avoisinantes dans les diagrammes de phases ternaires.

Ces éléments modifient fortement les propriétés d'hydrogénation. Comme dans le cas du platine, les substituants étudiés contredisent le modèle géométrique.

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces anomalies, le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ est étudié par diffraction de neutrons *in situ*, ce qui permet la détermination du diagramme de phases $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$. Les structures cristallographiques des hydrures sont caractérisées : une mise en ordre des atomes métalliques et/ou de deutérium conduit à la formation de différentes surstructures.

L'origine de l'anomalie est également recherchée à travers la structure électronique des composés et de leurs hydrures. Une étude théorique par calculs *ab initio* est ainsi menée en accord avec les résultats expérimentaux.

La déstabilisation des hydrures s'explique par la forte stabilisation du composé intermétallique ternaire.

MOTS CLÉS : *LaNi₅, diagramme de phases ternaire, hydrure, diffraction de neutrons, calcul ab initio.*

Investigation of structural and hydrogen absorption properties in the system $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x\text{-H}_2$ ($M=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au}$).

Summary

LaNi_5 (CaCu_5 -type structure) is one of the most studied intermetallic compounds for hydrogen storage. The substitution of nickel or lanthanum by other elements changes the hydrogenation properties. A geometrical model relates the volume of the intermetallic compound and the enthalpy of formation of the hydrides : the bigger is the volume, the more stable is the hydride.

Though, platinum substitution contradicts this model. To explain this behaviour, the substitution of nickel by atoms M (M =Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au), neighbours of platinum and their effects on hydrogenation properties were investigated. The solubility limits of the M elements are established and the phases in equilibrium with the CaCu_5 phase are characterized.

These elements change drastically the hydrogenation properties : like platinum, these compounds contradict the geometrical model.

To understand the phenomena occurring in these compounds, neutron powder diffraction experiments were conducted on the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ system. The hydrogenation is performed *in situ* and allows drawing the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ phase diagram. The hydride structures have been studied : partial ordering of deuterium and/or nickel atoms leads to different superstructures of the CaCu_5 -type structure.

The causes for these anomalies are also investigated by examining the electronic structure of the intermetallics and their hydrides. *Ab initio* calculation methods are used in agreement with the experimental results.

We have shown that the instability of the hydrides is connected to the strong stabilization of the intermetallic compounds due to the M element.

KEY WORDS : *LaNi₅, substitution, hydride, neutron diffraction, ab initio calculation.*

Table des matières

Introduction générale	9
1 Présentation de l'étude	13
1.1 La filière hydrogène	15
1.1.1 De la nécessité de développer de nouvelles énergies	15
1.1.2 L'hydrogène comme vecteur énergétique	16
1.2 Le stockage de l'hydrogène	17
1.2.1 Trois voies de stockage	17
1.2.2 Qu'est-ce qu'un hydrure ?	18
1.3 Les composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène	18
1.4 Propriétés d'hydrogénation : différentes approches	20
1.4.1 Approche géométrique	20
1.4.2 Approche mécanique	21
1.4.3 Approche électronique	21
1.4.4 Approche thermodynamique	22
1.5 Propriétés du système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ et de ses dérivés	26
1.5.1 Structure cristallographique de LaNi_5	26
1.5.2 Propriétés d'hydrogénation	26
1.5.3 Substitution sur le site du nickel : modification des propriétés d'hydrogénation	28
1.6 Localisation de l'hydrogène dans la structure type CaCu_5	31
1.6.1 Composés désordonnés	32
1.6.2 Phases ordonnées	32
1.7 Structure électronique	35
1.8 Conclusions	38
2 Techniques expérimentales	41
2.1 Synthèse des composés métalliques	43
2.1.1 Préparation des matériaux	43
2.1.2 Elaboration dans un four à arc	43
2.1.3 Elaboration dans un four à induction haute fréquence	44
2.1.4 Four de recuit	45
2.2 Caractérisation des composés métalliques	45

2.2.1	Microsonde électronique	45
2.2.2	Diffraction des rayons X sur poudre	47
2.2.3	Analyse quantitative	52
2.3	Synthèse et caractérisation des hydrures	53
2.3.1	Synthèse des hydrures par réaction solide-gaz et caractérisation	53
2.3.2	Diffraction de neutrons	56
2.4	Conclusions	60
3	Étude métallurgique	61
3.1	Détermination des diagrammes de phases	63
3.1.1	Le système La-Ni-Ru	63
3.1.2	Le système La-Ni-Rh	68
3.1.3	Le système La-Ni-Pd	71
3.1.4	Le système La-Ni-Ag	77
3.1.5	Le système La-Ni-Re	81
3.1.6	Le système La-Ni-Os	85
3.1.7	Le système La-Ni-Ir	87
3.1.8	Le système La-Ni-Au	91
3.2	Discussion	95
3.2.1	Diagrammes de phases	95
3.2.2	Influence du substituant sur les paramètres structuraux des phases types CaCu ₅	97
3.3	Conclusions	103
4	Propriétés d'hydrogénation et caractérisation des hydrures par diffraction de neutrons	105
4.1	Introduction	107
4.2	Cas du système LaNi _{5-x} Rh _x	107
4.3	Cas du système LaNi _{5-x} Ir _x	110
4.4	Cas du système LaNi _{5-x} Au _x	111
4.5	Cas du système LaNi _{5-x} Pd _x	113
4.5.1	Analyse des courbes pression-composition-température	113
4.5.2	Effets liés à l'hydrogénation	115
4.5.3	Diffraction de neutrons	119
4.6	Discussion	149
4.7	Conclusions	152
5	Étude de structures électroniques par méthode <i>ab initio</i>	153
5.1	Fondement des méthodes <i>ab initio</i>	155
5.1.1	Description quantique de la structure électronique	155
5.1.2	Conditions aux limites	156
5.1.3	Fonctions de Bloch	157

5.1.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	157
5.2	Différentes méthodes d'étude de la structure électronique du cristal	158
5.2.1	Méthode APW	158
5.2.2	Méthode des pseudopotentiels	162
5.3	Structure électronique des composés intermétalliques	166
5.3.1	Détermination de l'énergie totale	166
5.3.2	Densité d'états de LaNi_5	167
5.3.3	Substitution par le palladium	170
5.3.4	Substitution par le rhodium	173
5.3.5	Discussion	175
5.4	Structure électronique des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{H}_y$	176
5.4.1	Modélisation des hydrures	176
5.4.2	Densités d'états	179
5.5	Structure électronique des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x\text{H}_y$	186
5.5.1	Densités d'états	186
5.6	Enthalpies de formation	192
6	Discussion sur l'effet géométrique et ses anomalies	195
6.1	Le modèle géométrique	197
6.1.1	Rappel sur le modèle	197
6.1.2	Les anomalies au modèle	197
6.2	Vers l'identification des effets déstabilisants	199
6.2.1	Chimie du substituant	199
6.2.2	Structure du composé intermétallique	201
6.2.3	Structure de l'hydrure	202
6.2.4	Structure électronique	203
6.2.5	Règle de la stabilité inverse	203
6.3	Conclusions	204
	Conclusion générale	205

Introduction générale

Le devenir de nos sociétés industrialisées est intimement lié à la maîtrise de nos énergies. Principalement fondé sur les ressources fossiles, nos sources et nos vecteurs énergétiques doivent s'adapter aux nombreux problèmes économiques et écologiques que représentent le pétrole et ses dérivés. Depuis plusieurs décennies, le développement de nouvelles énergies et de nouveaux vecteurs énergétiques représente l'un des grands défis scientifiques et technologiques de notre époque. Le principal problème n'est pas la production d'énergie mais son stockage, son transport et, surtout, son utilisation dans des applications mobiles. Pour remplacer le couple essence-moteur à explosion, l'hydrogène gazeux, consommé dans une pile à combustible, semble être un candidat prometteur. Cependant, le développement de la filière hydrogène doit faire face à de nombreux verrous technologiques, de la production de l'hydrogène au fonctionnement de la pile à combustible en passant par son stockage.

Stocker l'hydrogène gazeux dans un réservoir destiné à l'automobile est un réel défi. Bien qu'il puisse l'être sous forme gazeuse ou liquide, une troisième voie de stockage pourrait permettre de s'affranchir des problèmes de compression ou de liquéfaction très coûteux et d'améliorer la sécurité du stockage, l'hydrogène étant inflammable. Il s'agit d'insérer l'hydrogène dans un solide (composé intermétallique, carboné ou complexe) et ainsi de transporter l'hydrogène sous forme d'hydrure. Cette voie peut offrir de nombreux avantages : bonne capacité volumique, stockage à des pressions et températures proches des conditions ambiantes, sécurité,... Cependant, plusieurs problèmes demeurent : puisque ce stockage nécessite une matrice, celle-ci présente un encombrement massique qu'il faut réduire au maximum. De plus, l'insertion dans la matrice doit également être réversible et doit pouvoir être réalisée sur de nombreux cycles.

Tous ces paramètres sont uniquement liés à la matrice hôte qui doit être optimisée tant au niveau de sa composition chimique que de sa microstructure afin de répondre aux nombreuses exigences techniques. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au composé intermétallique LaNi_5 et à certains de ses dérivés substitués. Ce composé, connu depuis les années 70 pour ses excellentes propriétés d'absorption de l'hydrogène, représente, en quelque sorte, le composé intermétallique de référence pour le stockage de l'hydrogène. Il a été montré que la substitution du nickel ou du lanthane par d'autres éléments modifiait les propriétés d'hydrogénation du composé. Pourtant, si l'influence de ces substitutions est clairement démontrée, les phénomènes physiques et chimiques intrinsèques sont encore mal compris et l'optimisation du matériau demeure trop souvent réduite à une approche d'essai-erreur. Nous nous proposons

d'effectuer une étude fondamentale, où nous observerons l'effet de la substitution du nickel par des éléments $4d$ et $5d$ de la famille des platinoïdes et des métaux précieux, à savoir : Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir et Au. Certes, ces substituants sont lourds et souvent coûteux mais les rares études les concernant ont montré des phénomènes atypiques très intéressants. Par ailleurs, la métallurgie de ces systèmes ternaires est mal définie : aucun diagramme de phases ternaires n'est disponible et même certains diagrammes de phases binaires n'ont jamais été établis. Cette étude nous fournira ainsi l'occasion d'étudier pour la première fois ces diagrammes de phases ternaires.

Pour ce faire, notre étude sera menée de façon systématique pour ces huit substituants : les diagrammes de phases des systèmes ternaires La-Ni- M ($M =$ Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir et Au) n'ont, à ce jour, jamais été déterminés. De ce fait, nous nous proposons tout d'abord de les étudier partiellement dans le but de définir la limite de substitution du substituant M dans LaNi_5 . Les phases formées seront caractérisées d'un point de vue chimique et cristallographique et nous discuterons en détail leurs propriétés structurales. Lorsque que la substitution est possible, nous mesurerons les propriétés d'hydrogénation des composés par la méthode volumétrique de Sievert. Les hydrures formés pourront également être étudiés par diffraction de neutrons, méthode qui nous permettra d'explorer les liens entre structure cristallographique des hydrures et propriétés thermodynamiques de l'absorption.

En parallèle de ce travail expérimental, nous nous sommes également intéressé aux propriétés électroniques des composés métalliques et de leurs hydrures par méthodes *ab initio*. Puisque l'hydrogène modifie la structure électronique de la matrice métallique dans laquelle il s'insère, nous espérons ainsi mieux cerner les phénomènes physico-chimiques influençant les propriétés d'hydrogénation de nos composés.

Nous avons observé particulièrement la relation entre la pression de plateau de l'hydrure et le volume du composé intermétallique. Ce modèle géométrique est globalement bien suivi mais présente quelques exceptions encore inexplicées, démontrant ainsi que les facteurs dirigeants les propriétés d'hydrogénation sont encore mal maîtrisés. A travers l'étude de ces nouveaux substituants, nous tenterons de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes et discuterons de la validité de ce modèle.

Ce mémoire est ainsi divisé en cinq parties : nous ferons tout d'abord le point sur le développement de la filière hydrogène en présentant l'état de l'art concernant les hydrures de composés intermétalliques et, plus particulièrement, du LaNi_5 et de ses dérivés. La seconde partie présentera les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Le troisième chapitre concernera l'étude métallurgique des huit systèmes ternaires visés. La partie suivante regroupera l'étude des propriétés d'hydrogénation par volumétrie et par diffraction de neutrons. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés électroniques étudiées par calcul *ab initio*. Enfin, le dernier chapitre recoupera l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales et théoriques utilisées afin de discuter globalement des phénomènes participant aux propriétés d'hydrogénation.

Chapitre 1

Présentation de l'étude

Cette première partie a pour objectif de présenter le contexte de notre étude. Pour ce faire, nous aborderons tout d'abord la problématique d'une économie hydrogène en nous attachant particulièrement au problème du stockage de l'hydrogène. Puis, nous présenterons les différents composés intermétalliques connus pour absorber l'hydrogène, ainsi que les éléments nécessaires à la compréhension de ces propriétés. Nous essaierons enfin d'établir une liste des différentes pistes existantes concernant une compréhension exhaustive des propriétés d'absorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques.

Sommaire

1.1	La filière hydrogène	15
1.1.1	De la nécessité de développer de nouvelles énergies	15
1.1.2	L'hydrogène comme vecteur énergétique	16
1.2	Le stockage de l'hydrogène	17
1.2.1	Trois voies de stockage	17
1.2.2	Qu'est-ce qu'un hydrure ?	18
1.3	Les composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène	18
1.4	Propriétés d'hydrogénation : différentes approches	20
1.4.1	Approche géométrique	20
1.4.2	Approche mécanique	21
1.4.3	Approche électronique	21
1.4.4	Approche thermodynamique	22
1.4.4.1	Réaction métal-hydrogène gazeux : cas idéal	22
1.4.4.2	Modèle de Miedema : règle de la stabilité inverse	23
1.4.4.2.1	Loi de Van't Hoff	24
1.4.4.3	Réaction électrochimique	24
1.4.4.4	Phénomène d'hystérésis	25
1.5	Propriétés du système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ et de ses dérivés	26
1.5.1	Structure cristallographique de LaNi_5	26
1.5.2	Propriétés d'hydrogénation	26
1.5.3	Substitution sur le site du nickel : modification des propriétés d'hydrogénation	28
1.5.3.1	Le critère géométrique	29
1.5.3.2	Systèmes multi-plateaux	31
1.6	Localisation de l'hydrogène dans la structure type CaCu_5	31
1.6.1	Composés désordonnés	32
1.6.1.1	Cas de la solution solide	32
1.6.1.2	Hydrures désordonnés	32
1.6.2	Phases ordonnées	32
1.6.2.1	Hydrure type LaNi_5D_6	33
1.6.2.2	Hydrure type LaNi_5D_7	34
1.6.2.3	Hydrure type $\text{CaNi}_5\text{D}_{4,8}$	34
1.6.2.4	$\text{LaCu}_5\text{D}_{3,2}$	35
1.7	Structure électronique	35
1.8	Conclusions	38

1.1 La filière hydrogène

1.1.1 De la nécessité de développer de nouvelles énergies

Les hydrocarbures représentent aujourd'hui plus de 60 % de la consommation mondiale en énergie primaire. La commodité d'usage du pétrole, en particulier pour les transports routiers ou aériens, en a fait la première source d'énergie mondiale, avec environ 40 % de la consommation totale d'énergie primaire. Bien que l'estimation des réserves en hydrocarbures demeure fortement controversée parmi les spécialistes, il n'en reste pas moins que ces ressources sont certainement limitées. Le chiffre le plus communément avancé pour une exploitation rentable des réserves fossiles est de l'ordre du demi-siècle. Le modèle de Hubert (figure 1.1), vérifié à de nombreuses occasions, montre que la production mondiale de pétrole est en train d'atteindre son apogée.

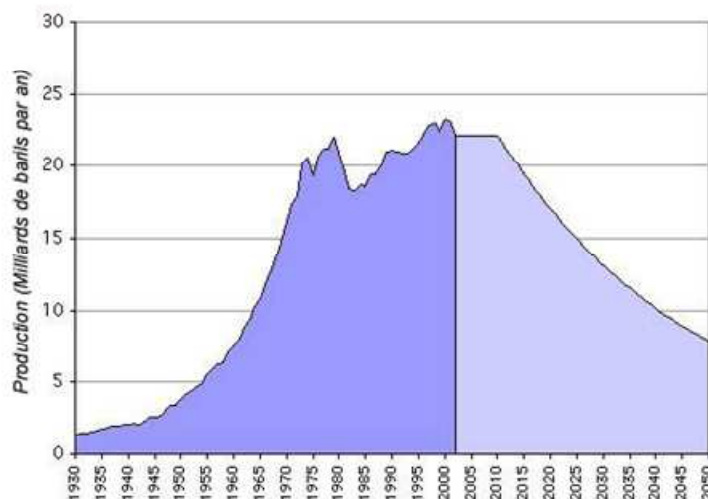


FIGURE 1.1 – Courbe de Hubert de la production mondiale de pétrole. Développer par le géologue du même nom, la courbe de Hubert décrit initialement la production d'un gisement pétrolier en fonction du temps : une fois le plateau atteint, il est impossible d'augmenter la production ultérieurement. Ce modèle peut être adapté à une production plus globale si l'on considère que la production n'est pas perturbée par des facteurs extérieurs (conflits armés,...). Par exemple, ce modèle a parfaitement prédit la baisse de production des puits états-uniens. (source : www.petro-pic.org.uk)

Les hydrocarbures sont intimement liés à l'économie mondiale. Les gisements étant localisés dans des zones géographiques précises (les ressources en pétrole sont détenues à 65% par le Moyen-Orient), les tensions géopolitiques et les crises économiques internationales se déroulent souvent autour de "l'or noir".

" Regardons les choses simplement. La principale différence entre la Corée du Nord et l'Irak, c'est qu'économiquement nous n'avons pas le choix pour l'Irak. Le pays nage dans le pétrole. "
Le Secrétaire à la défense des USA, Paul Wolfowitz, à Singapour, 31 mai-1er juin, 2003."

Les besoins énergétiques mondiaux vont croissant en raison de la demande en produits manufacturés dans les pays développés mais aussi et surtout à cause de l'émergence de nouveaux pays, la Chine étant l'exemple le plus remarquable avec une augmentation de la consommation en pétrole de 1259 % depuis 40 ans. Il est donc manifeste que les ressources en hydrocarbures ne suffiront pas à subvenir aux besoins mondiaux et qu'il est, par conséquent, impératif de développer de nouvelles énergies.

La combustion d'hydrocarbures présente également un important problème de pollution. Le réchauffement du climat n'est désormais plus contestable et, si les scénarios et prévisions pour les prochaines décennies restent des hypothèses, il est certain qu'il y aura de graves effets sur l'environnement et, par conséquence, sur les populations humaines. Aujourd'hui déjà, les glaciers et les calottes polaires reculent de façons alarmantes entraînant une augmentation du niveau des océans de plus en plus rapide. La liste des phénomènes imputables au réchauffement climatique s'allonge chaque jour : de la disparition sous les eaux de l'archipel de Tuvalu en Polynésie à la floraison précoce des arbres fruitiers dans certaines zones agricoles. Aucune relations claires entre ces phénomènes et le réchauffement planétaire n'ont encore pu être établies de façons certaines, ni avec l'augmentation de gaz à effet de serre due aux activités humaines depuis le début de l'ère industrielle. Les autorités nationales et internationales limitent donc leurs actions afin de ne pas perturber leurs économies. Cependant, la pollution automobile et industrielle devient un réel problème de santé publique : les personnes fragiles (asthmatiques, enfants, personnes âgées,...) subissent régulièrement les méfaits de la pollution urbaine.

Outre les problèmes de pollution, le rendement énergétique des moteurs à explosion ne dépasse pas 35 %, ils pourraient être remplacés par des moteurs électriques qui présentent un bien meilleur rendement. Cependant l'alimentation en électricité de tels moteurs reste un important défi technologique puisque l'utilisation de batteries est coûteuse et encombrante, et limite de ce fait l'autonomie des véhicules. Une solution pourrait être d'utiliser des piles à combustibles (PAC) alimentées en hydrogène.

1.1.2 L'hydrogène comme vecteur énergétique

Il est tout d'abord nécessaire de différencier source d'énergie et vecteur énergétique : une source d'énergie est une ressource naturelle primaire que nous savons convertir en énergie thermique, électrique ou mécanique. Ces trois modes énergétiques peuvent être convertis les uns vers les autres sans difficultés techniques majeures. Ces sources sont par exemple la combustion de ressources fossiles ou de ressources végétales, la fission nucléaire mais aussi des ressources renouvelables telles que l'hydroélectricité, le photovoltaïque et l'éolien.

Cependant, il est physiquement impossible de stocker ces énergies électriques, mécaniques ou thermiques à moyen terme en raison des nombreuses pertes inévitables (effet joule, entropie thermique,...). Nous avons alors besoin de vecteurs énergétiques pour pouvoir disposer d'énergie sans devoir être connecté au réseau électrique général qui, lui, adapte en permanence sa production à la consommation sans réaliser de stockage. Un vecteur énergétique est donc un corps transportable qui possède une énergie potentielle libérable selon les besoins. L'essence (gasoil, super SP, kérosène), puisque raffinée, est un vecteur énergétique. De plus, elle présente

un rendement énergétique massique adapté aux besoins de nos sociétés (même si, historiquement parlant, c'est notre société qui s'est développée à partir de ces énergies fossiles...)

Comme nous l'avons expliqué, les ressources fossiles sont vouées à disparaître. Si de nouvelles sources d'énergies telles que le photovoltaïque ou l'éolien devraient nous permettre de produire de l'énergie en quantité suffisante, il est nécessaire de trouver des solutions pour remplacer les hydrocarbures qui sont aujourd'hui les seuls vecteurs énergétiques présentant un rendement énergétique massique viables pour des applications mobiles.

Dans cette perspective, deux vecteurs énergétiques s'offrent à nous : le stockage d'électricité dans des accumulateurs (batteries rechargeables) ou l'utilisation d'hydrogène comme carburant. Ce dernier semble des plus prometteurs puisque l'atome d'hydrogène représente plus de 70 % de la matière dans l'univers et le dihydrogène gazeux possède, en combustion, un rendement énergétique molaire supérieur aux hydrocarbures.

Le développement de l'énergie hydrogène rencontre cependant de nombreuses difficultés technologiques. Précisons tout d'abord que l'hydrogène gazeux n'existe pas sur Terre, il doit donc être produit. De multiples voies de synthèses sont actuellement à l'étude, celles-ci pouvant utiliser la chimie des hydrocarbures, l'électrolyse de l'eau ou encore des procédés biologiques. L'hydrogène ainsi obtenu peut être utilisé pour produire de l'électricité *via* une pile à combustible (PAC), leur développement étant également beaucoup étudié afin d'optimiser les rendements, la durée de vie et leurs coûts de fabrication. Il peut également être utilisé dans un moteur à combustion même si les rendements de ce procédé sont moins bons que ceux des PAC. Entre la production et la consommation, il est indispensable de pouvoir stocker le dihydrogène, mais le stockage de ce gaz représente l'un des principaux défis technologiques à relever pour permettre le développement de la filière hydrogène.

1.2 Le stockage de l'hydrogène

1.2.1 Trois voies de stockage

L'un des principaux verrous technologiques persistant à ce jour concerne le stockage de l'hydrogène. En effet, dans le cadre d'applications mobiles, une réduction du volume et de la masse des réservoirs est sans cesse recherchée. Or, il existe trois moyens de stocker l'hydrogène : sous forme liquide, gazeuse ou solide.

- La voie liquide nécessite des procédés cryogéniques encombrants et très coûteux tant énergétiquement que financièrement.
- La voie gazeuse pose plusieurs problèmes : malgré le développement de bonbonnes haute pression (700 bar) en matériaux composites, le stockage reste encombrant tant en volume qu'en masse. De plus, cette voie de stockage présente un risque non négligeable d'explosion, l'hydrogène étant un gaz explosif. Sur ce point, les problèmes récents rencontrés par les voitures GPL montrent bien les difficultés commerciales que risquent de rencontrer de tels réservoirs.

- La voie solide est encore au stade de recherche pour des applications mobiles mais semble très prometteuse. Elle consiste à absorber l'hydrogène dans un solide (composés intermétalliques (CIM), composés carbonés, hydrures chimiques...) pour le stocker sous forme d'hydrures. Les capacités volumiques obtenues peuvent ainsi être supérieures à celles atteintes par voie liquide. Notre étude s'intéressera à cette voie de stockage et plus particulièrement aux hydrures de composés intermétalliques.

1.2.2 Qu'est-ce qu'un hydrure ?

Un hydrure métallique est un composé solide résultat de l'association d'un ou de plusieurs éléments métalliques avec le dihydrogène gazeux.

Dans les conditions thermodynamiques adéquates (température et pression), le dihydrogène gazeux s'adsorbe à la surface du métal, se dissocie et entre dans le réseau métallique. Puisque l'hydrogène atomique présente toujours une taille bien inférieure à celles des atomes du composé, il s'insère, entre les atomes métalliques, dans les sites interstitiels. Le choix des sites est fonction des propriétés cristallographiques et chimiques du réseau métallique.

Il est également possible d'obtenir le même hydrure par voie électrochimique, le dihydrogène gazeux étant alors remplacé par le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Les mécanismes d'adsorption et les effets de l'environnement (influence de l'électrolyte,...) sont différents et l'équivalent de la pression est le potentiel électrochimique. Cependant, l'hydrure obtenu est identique à celui obtenu en phase gazeuse, les propriétés d'absorption étant d'ailleurs comparables entre les deux voies de synthèses puisqu'il existe une relation entre pression et potentiel électrochimique.

1.3 Les composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène

Les composés intermétalliques sont des composés de stœchiométrie définie, formés de deux éléments ou plus et présentant une structure différente des éléments nominaux. Ces composés intermétalliques, notés communément CIM, sont extrêmement nombreux et constituent pour la métallurgie moderne un champ de recherche quasi infini. Nous nous intéresserons donc uniquement aux composés intermétalliques connus pour absorber l'hydrogène.

Si l'on considère les métaux de la classification périodique, on constate, à température ambiante, que certains sont capables d'absorber l'hydrogène gazeux spontanément alors que d'autres ne l'absorbent qu'à des pressions extrêmement élevées. Autrement dit, certains éléments, que nous appellerons A, forment des hydrures stables proches des conditions de température et de pression ambiantes, alors que d'autres appelés B, présentent très peu d'affinité avec l'hydrogène. La classification présentée sur la figure 1.2 montre ces propriétés à travers les enthalpies de formation des hydrures des éléments métalliques.

Afin d'optimiser les propriétés de stockage de l'hydrogène, une voie de recherche repose ainsi sur un principe simple : associer un élément A et un élément B pour amener le matériau aux propriétés désirées. Si le principe est évident, la mise en application est plus complexe. Il faut

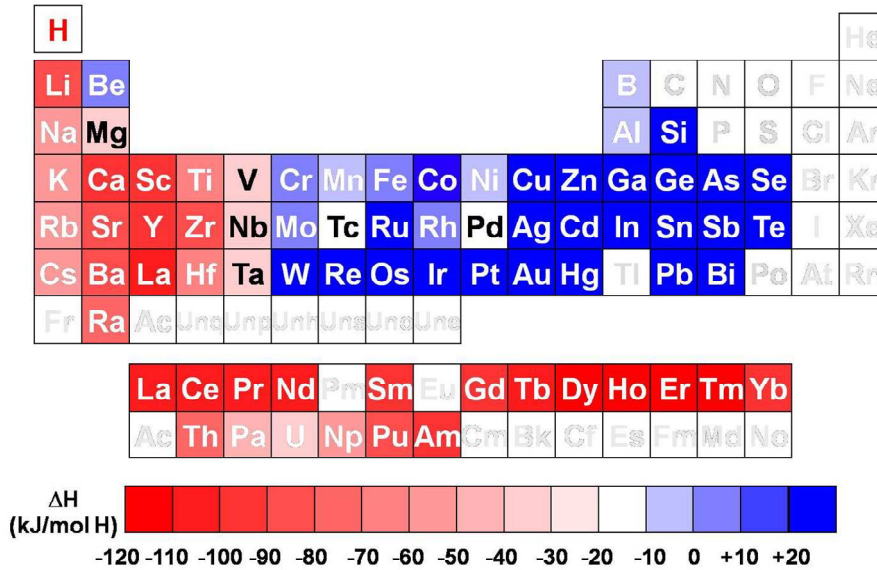


FIGURE 1.2 – Enthalpie de formation des hydrures de métaux purs. En rouge les hydrures stables dans les conditions normales, en bleu les métaux ne formant pas d’hydrures à des pressions proches de l’ambiante.

tout d’abord s’assurer que les éléments A et B puissent être associés pour former un composé monophasé (composé intermétallique ou solution solide). Cette étape nécessite pour ce faire, une étude métallurgique des systèmes AB_x et la détermination des diagrammes de phases binaires. De plus, afin d’optimiser plus finement les propriétés globales du matériaux (capacité de stockage, cinétique, durabilité, coûts,...), il peut être intéressant de substituer partiellement les atomes A et B par d’autres éléments A’, A’’,... et/ou B’, B’’,...

Les études métallurgiques potentielles sont donc extrêmement nombreuses et un grand nombre de compositions ont d’ores et déjà été étudiées. Trois stœchiométries de composés intermétalliques de type AB_n ont montré des propriétés intéressantes pour le stockage de l’hydrogène :

- Les CIMs de type AB forment généralement des hydrures spontanément à pression et à température ambiantes et la désorption de l’hydrogène ne peut se faire qu’à haute température. Par exemple, le système ZrNi-H₂ présente deux hydrures ZrNiH et ZrNiH₃ qui se forment pour une pression de 0,4 bar pour 226 °C [Dantzer01, Michel01]
- Les CIMs appelés phases de Laves, de stœchiométrie AB_2 , présentent deux structures principales : l’une hexagonale C14, de type MgZn₂, l’autre cubique C15 du type MgCu₂. Ils se présentent parfois sous la forme d’une phase C36 type MgNi₂. Caractérisés par une cinétique de première absorption lente (activation), ils sont également très sensibles aux impuretés à base d’oxygène [Knosp99].
- Les phases de Haucke, de stœchiométrie AB_5 et de structure type CaCu₅, sont très étudiés depuis le début des années 70. Le composé LaNi₅ dont les propriétés d’hydrogénation ont été mise en évidence fortuitement par les chercheurs de Philips en 1970 [Vucht70], constitue un modèle pour ces phases et pour l’ensemble des composés intermétalliques. Ce

composé permet la formation d'un hydrure de façon réversible à une pression de ≈ 2 bar. Sa capacité volumique est excellente avec une concentration de plus de 3 moles de H_2 par mole de $LaNi_5$ mais, à cause de la masse molaire élevée du composé intermétallique, la capacité massique ne peut dépasser les 1,5 % massique.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement aux composés AB_5 et plus particulièrement aux dérivés substitués de $LaNi_5$ de structure $CaCu_5$. Bien que ces composés aient été beaucoup étudiés et connaissent déjà une application commerciale en tant qu'électrode négative des accumulateurs « Ni-MH », il est très difficile d'anticiper la composition nécessaire à l'obtention des propriétés souhaitées. En effet, les connaissances actuelles sur les composés dérivés de $LaNi_5$ et, par extension, sur les composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène, ne permettent pas encore une compréhension globale des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de l'absorption d'hydrogène.

1.4 Propriétés d'hydrogénation : différentes approches

La recherche de nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène n'en est pas pour autant à ses balbutiements et notre compréhension des phénomènes influençant les propriétés d'hydrogénation peut se faire selon différentes approches :

- Une approche géométrique, en considérant les atomes comme des sphères dures dont l'empilement est déterminant pour la formation de l'hydrure.
- Une approche mécanique, l'absorption de l'hydrogène dans le composé entraînant, comme dans le cas d'une éponge, une dilatation de la maille métallique.
- Une approche électronique, les atomes métalliques et l'hydrogène possédant leurs électrons propres qui vont devoir s'associer afin de créer les liaisons/interactions nécessaires à la stabilité de l'hydrure.
- Une approche thermodynamique, tous les phénomènes précédemment cités pouvant être abordés du point de vue énergétique.

Bien entendu, ces approches sont complètement dépendantes les unes des autres. Cependant, pour une meilleure observation, il est souvent préférable de considérer ces phénomènes indépendamment.

1.4.1 Approche géométrique

L'hydrogène étant un atome très petit, il peut être absorbé par de nombreux matériaux. Pour ce qui est des matériaux cristallins comme les métaux et les composés intermétalliques, il se loge dans les sites interstitiels du réseau. Dans ce cas, des règles empiriques ont été établies :

- Le critère de Westlake [Westlake83] : en définissant la taille du site comme le rayon de la plus grande sphère pouvant s'inscrire dans l'interstice, les sites interstitiels occupés présentent toujours une taille supérieure à $0,4 \text{ \AA}$.
- Le critère de Switendick : en raison de la répulsion protonique, deux atomes d'hydrogène ne peuvent être à une distance inférieure à $2,1 \text{ \AA}$ [Switendick79]. Cette dernière règle supporte quelques exceptions telles que les composés K_2ReH_9 , $ThAlH_4$ et la famille des

composés $\text{REInH}_{1,333}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{M}=\text{Ni}; \text{Pd}; \text{Pt}$), pour lesquels de faibles distances H-H (1,454 Å) ont été observées [Yartys02].

La caractérisation cristallographique par diffraction des rayons X et par diffraction de neutrons des échantillons métalliques et hydrurés nous permettra de discuter cette approche dans le détail.

Cependant, la capacité de stockage expérimentale est bien inférieure au nombre de sites disponibles. Outre ces paramètres géométriques, la stabilité de la phase hydrure et la capacité maximale d'absorption sont donc liées à des phénomènes électroniques et mécaniques en plus des conditions géométriques.

1.4.2 Approche mécanique

Un point très important pour comprendre l'influence de l'hydrogène sur les composés intermétalliques est le fait que l'insertion d'hydrogène dans la maille cristalline entraîne une dilatation importante de celle-ci. Dans les composés type LaNi_5 , elle est en moyenne de 4% par atome d'hydrogène.

Ainsi, lors de la dilatation qui peut atteindre plus de 25% du volume de maille initial, le composé subit d'importantes déformations élastiques et plastiques qui conduisent à sa décrépiation.

Sakai et *coll.* [Sakai90] ont montré qu'il existait une relation entre la dureté Vickers du matériau, exprimant sa faculté à se déformer plastiquement, au taux de décrépiation et à l'amorphisation du matériau.

Les travaux de Joubert et *coll.* [Joubert02b] ont prouvé que le taux de dislocations générées lors de la décrépiation n'était pas systématiquement corrélé avec l'expansion du volume de maille, démontrant ainsi que le module d'élasticité du composé intermétallique intervient lors de l'insertion d'hydrogène dans la maille.

L'étude théorique réalisée par Crivello et *coll.* [Crivello05] a confirmé que le module de rigidité du CIM influence ses propriétés d'absorption : plus le composé intermétallique est rigide, plus l'hydrure est instable.

1.4.3 Approche électronique

L'insertion de l'hydrogène et la formation de l'hydrure influencent la structure électronique du composé en modifiant les interactions entre atomes : d'une part à cause de l'apport des électrons de l'hydrogène, d'autre part à cause de la dilatation de la maille qui provoque un affaiblissement des liaisons métal-métal. Les diagrammes de densités d'états électroniques montrent alors de nouvelles bandes s liées aux atomes d'hydrogène, généralement à basse énergie, ainsi qu'un rétrécissement en énergie des bandes caractérisant les liaisons métal-métal, cela en raison de l'éloignement des atomes métalliques lors de la dilatation.

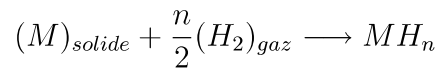
Ainsi, une partie de ce travail a été consacrée à l'étude par calcul *ab initio* des structures de bandes électroniques des composés métalliques et hydrures (chapitre 5).

1.4.4 Approche thermodynamique

L'insertion de l'hydrogène dans le CIM fait intervenir une réaction solide-gaz fortement liée aux conditions expérimentales de température et de pression, il est donc commode de considérer la réaction d'un point de vue purement thermodynamique.

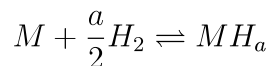
1.4.4.1 Réaction métal-hydrogène gazeux : cas idéal

L'hydruration d'un composé intermétallique par le dihydrogène gazeux suit la réaction solide gaz suivante :

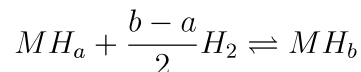


La concentration n est couramment appelée « capacité ». Expérimentalement, l'absorption de l'hydrogène est également fonction de la pression totale et de la température. On la caractérise par des courbes pression-concentration-température (PCT), où l'on trace pour une température fixée, la quantité d'hydrogène absorbée en fonction de la pression. L'absorption peut se produire de deux façons : le cas le plus simple est une absorption continue de l'hydrogène dans le réseau métallique, l'hydrure formé est alors une extension en solution solide à partir du composé intermétallique. Les courbes PCT montrent, dans ce cas, une augmentation de la concentration en fonction de la pression. Le second cas est plus complexe : certains systèmes CIM-H₂ ne se contentent pas d'un domaine de solution solide et présentent dans leur diagramme de phases un ou plusieurs domaines biphasés qui traduisent la formation de plusieurs phases hydrures au cours de l'hydrogénation. Des courbes PCT modèles d'un système à lacune de miscibilité sont présentées sur la figure 1.3a. Précisons qu'une lacune de miscibilité est un domaine biphasé particulier où deux compositions de la même phase coexistent. Cela ne modifie pas le comportement de la courbe PCT qui montre dans les deux cas trois stades :

- En premier lieu, la pression augmente rapidement avec la concentration en dihydrogène : les molécules de dihydrogène s'adsorbent et se dissocient, les atomes s'insèrent dans la structure cristalline en formant une solution solide que l'on appelle généralement α .

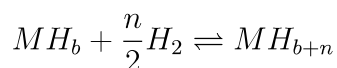


- Puis la concentration en hydrogène atteint la lacune de miscibilité. Une nouvelle phase hydrure appelée β se forme et coexiste avec la phase α . La variance étant alors égale à 1, la pression est constante au cours de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et un plateau est alors observé. On nomme pression de plateau ou pression d'équilibre cette valeur de pression.



On notera cependant que, lors de la mesure expérimentale d'une courbe PCT, le plateau d'absorption est rarement plat : la pression d'équilibre étant très sensible à la composition du composé intermétallique, il suffit d'un léger gradient de composition pour que l'absorption ait lieu sur un intervalle de pression [Joubert02a].

- En fin de plateau, la phase α a complètement disparu, la variance est à nouveau égale à 2 et la pression augmente.



Ces systèmes à domaine biphasé sont très intéressants puisqu'ils permettent de stocker l'hydrogène à pression constante, la pression de plateau dépendant de la composition chimique et de la microstructure du matériau.

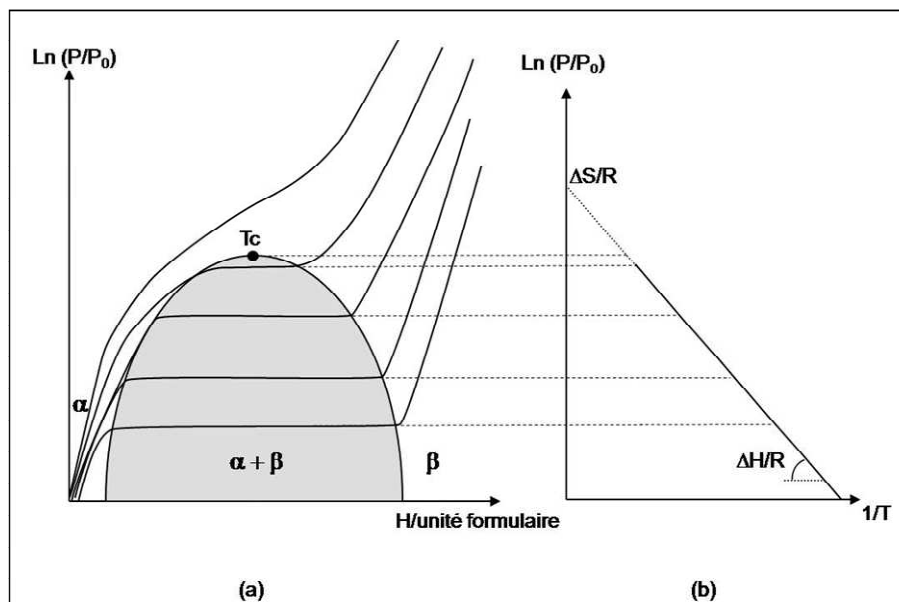


FIGURE 1.3 – (a) Courbe PCT caractéristique de l'absorption d'hydrogène par un composé solide présentant une lacune de miscibilité. La solution solide α , l'hydrure β et la région de coexistence des deux phases sont présentés. (b) Droite de Van't Hoff : la pente de la droite est égale à $\frac{\Delta H}{R}$ et l'ordonnée à l'origine vaut $\frac{-\Delta S}{R}$, où R est la constante des gaz parfaits.

Comme on peut le constater sur la figure 1.3, les limites d'existence du domaine biphasé dépendent de la température : plus la température augmente, plus le plateau est court et sa pression 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 phases.

1.4.4.2 Modèle de Miedema : règle de la stabilité inverse

Van Mal, Bushow et Miedema [Van-Mal74] ont développé un modèle thermodynamique permettant de discuter la stabilité des hydrures métalliques. A partir de données expérimentales et calculées, ils ont constatés que l'enthalpie de formation d'un hydrure était fortement liée à la stabilité du composé intermétallique : plus le CIM est stable, plus l'hydrure est instable. De plus, ils ont reliés ces résultats directement à la stabilité des hydrures des métaux purs constituant le composé intermétallique. Ils ont ainsi établi une équation permettant de déterminer l'enthalpie de formation de l'hydrure $\Delta(AB_nH_{x+y})$ à partir des enthalpies de formation des hydrures de métaux purs $\Delta(AH_x)$ et $\Delta(B_nH_y)$, et de celle du composé intermétallique $\Delta(AB_n)$, selon la relation :

$$\Delta(AB_nH_{x+y}) = \Delta(AH_x) + \Delta(B_nH_y) - (1 - F)\Delta(AB_n)$$

où F une constante qui rend compte des paramètres propres aux atomes A et B (rayons atomiques, concentrations relatives,...) puisque le modèle ne considère en aucun cas la cristallographie des composés. Dans le cas d'un composé AB_5 $F \approx 0, 1$.

Cette règle empirique dite de la *stabilité inverse* permet de retrouver les propriétés d'hydrogénation (pression de plateau et capacité) du LaNi_5 . Il semble également expliquer le fait que le composé LaNi_4Pd , caractérisé par Van Mal et coll. [Van-Mal74], présente une pression de plateau plus élevée que LaNi_5 , cela malgré une augmentation du volume de maille initial dans le CIM. En effet, l'enthalpie calculée par moles de LaPd_5 est de -77 kJ alors qu'elle n'est que de -28 kJ par moles de LaNi_5 , on peut donc s'attendre à ce que le composé LaNi_4Pd présente une enthalpie plus basse que celle de LaNi_5 , ce qui serait défavorable pour la formation de l'hydrure.

1.4.4.2.1 Loi de Van't Hoff

Comme le souligne la figure 1.3, la pression de plateau est fonction de la température. Puisqu'il s'agit d'une transformation de phases, la réaction est caractérisée thermodynamiquement par son enthalpie ΔH_r et son entropie ΔS_r . Pression de plateau, température, enthalpie et entropie sont liées par la loi de Van't Hoff :

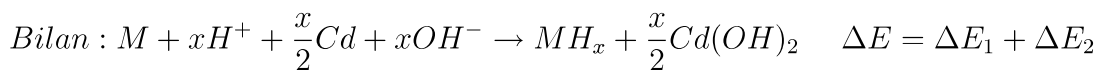
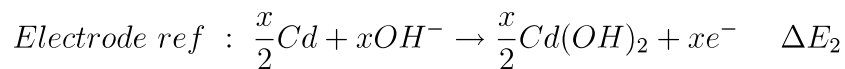
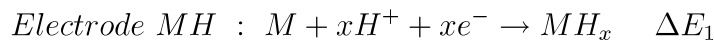
$$\ln\left(\frac{P_{\text{plat}}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_r}{RT} - \frac{\Delta S_r}{R} = \frac{\Delta G_r}{RT}$$

avec R la constante des gaz parfait. ΔH_r est exprimé en $\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ et ΔS_r en $\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \text{K}^{-1}$.

On appelle droite de Van't Hoff le graphe $\ln\left(\frac{P_{\text{plat}}}{P_0}\right) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$. Comme on peut le voir sur la figure 1.3b, la droite obtenue présente une pente proportionnelle à ΔH_r et une ordonnée à l'origine proportionnelle à ΔS_r .

1.4.4.3 Réaction électrochimique

Il existe une équivalence thermodynamique entre la formation de l'hydrure par voie solide-gaz et par voie électrochimique. Considérons une électrode formée par le couple M/MH et une électrode de référence : le couple $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$. On observe alors les réactions suivantes :



Sachant que l'énergie de Gibbs de la réaction s'exprime sous la forme $\Delta G = xF\Delta E$, avec F la constante de Faraday ; sachant d'autre part que le potentiel électrochimique ΔE s'exprime selon la loi de Nernst, on obtient la relation :

$$\ln(P_{H_2}) = 2[-F\Delta E/RT + \ln([H^+][OH^-] - a_w) - FE^0/RT]$$

avec E^0 le potentiel d'équilibre du couple Cd/Cd(OH)₂, a_w l'activité du milieu H₂O(KOH), T la température et R la constante des gaz parfaits.

1.4.4.4 Phénomène d'hystérésis

Dans un cas idéal, la réaction d'hydruration est réversible. Cependant, le comportement thermodynamique des systèmes réels est beaucoup plus complexe.

Les courbes PCT des systèmes CIM-H₂ présentent systématiquement un phénomène d'hystérésis où la pression de plateau en absorption est supérieure à celle en désorption. Ce phénomène montre que l'absorption et la désorption sont des phénomènes métastables et que l'équilibre thermodynamique ne peut être atteint expérimentalement.

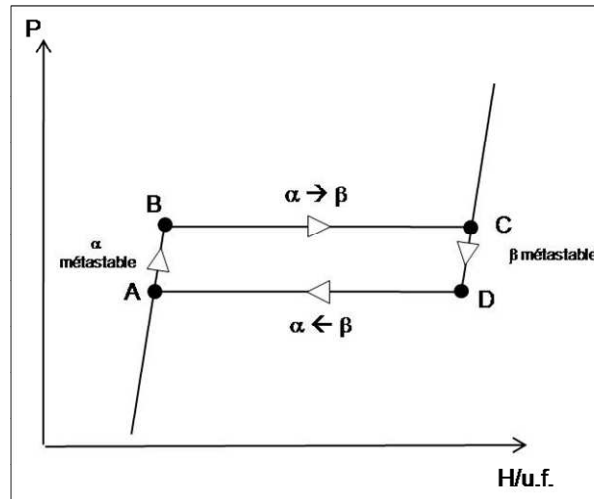


FIGURE 1.4 – Hystérésis, cas idéal : en absorption, le chemin thermodynamique est A-B-C ; en désorption, C-D-A. Les points A et C sont des points d'équilibre stables franchis quel que soit le sens de la réaction, alors que les points B et D sont des points d'équilibre métastables spécifiques du sens de réaction.

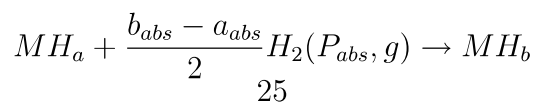
Dans notre étude, les propriétés d'absorption de l'hydrogène sont caractérisées par la réalisation de courbes PCT obtenues à température constante, nos observations porteront donc sur l'hystérésis de pression.

Le chemin thermodynamique, différent en absorption et en désorption, conduit à des valeurs de pression et de limites de phases telles que :

$$P_{abs} > P_{des} \quad \alpha_{abs}^{max} > \alpha_{des}^{max} \quad \beta_{abs}^{min} > \beta_{des}^{min}$$

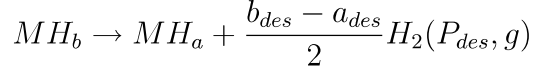
En toute rigueur, il faut donc différencier l'équation de la transformation ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) :

En absorption,



pour la formation à partir de la solution solide saturée.

En désorption,



pour la décomposition de la phase hydrure.

Les enthalpies libres de ces deux réactions s'écrivent :

$$\Delta G_f = \frac{1}{2} RT \ln \frac{P_{abs}}{P_0}$$

$$\Delta G_d = \frac{1}{2} RT \ln \frac{P_{des}}{P_0}$$

Les pressions P_{abs} et P_{des} étant différentes, l'hystérésis a un coût énergétique s'élevant à :

$$\Delta G_{pertes} = \Delta G_f - \Delta G_d = \frac{1}{2} RT \ln \frac{P_{abs}}{P_{des}}$$

En effet, lors des premiers cycles d'absorption, la pression de plateau est plus élevée en raison de la création de dislocations [Joubert02b], l'hystérésis est donc plus large. Après quelques cycles, le composé ne décrépète plus, les contraintes ne sont plus assez importantes pour générer de nouvelles déformations plastiques. D'un point de vue microstructural, le phénomène d'hystérésis peut alors s'expliquer par la déformation élastique de la maille : la pression est plus importante en absorption puisque les contraintes élastiques sont antagonistes à la dilatation. Les dislocations générées lors des premiers cycles doivent également se déplacer lors de l'hydrogénation, ce qui est un phénomène coûteux en énergie.

1.5 Propriétés du système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ et de ses dérivés

1.5.1 Structure cristallographique de LaNi_5

Le composé LaNi_5 présente une structure hexagonale type CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$). Les atomes de lanthane occupent les sites $1a$ (0,0,0) alors que les atomes de nickel sont situés sur les sites $2c$ ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$) et $3g$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) (figure 1.5).

1.5.2 Propriétés d'hydrogénation

Une courbe PCT du LaNi_5 réalisée à 25 °C est présentée sur la figure 1.6. A cette température, le LaNi_5 présente un plateau d'absorption à 2,5 bar pour former l'hydrure LaNi_5H_6 . L'hystérésis de pression entre absorption et désorption est de 1 bar. L'augmentation de la pression de plateau avec la température est quantifiée énergétiquement par une enthalpie de $-30 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ et une entropie de $-110 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ [Diaz79].

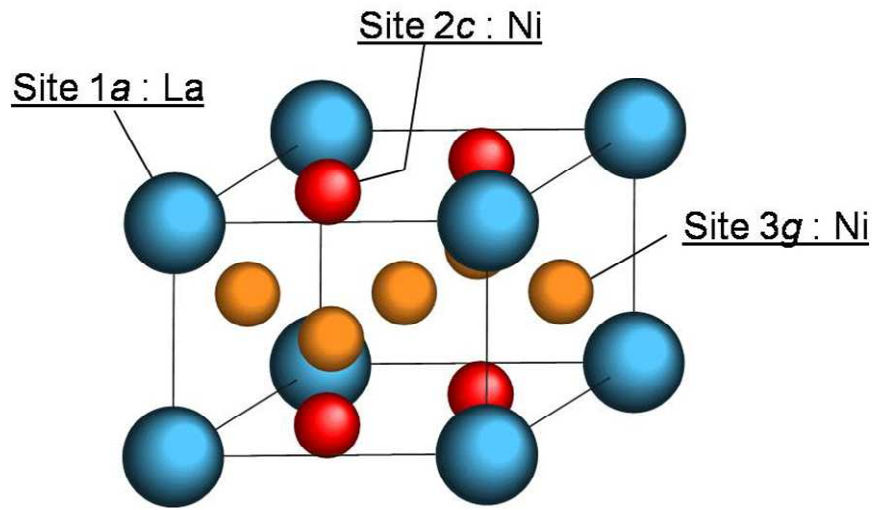


FIGURE 1.5 – Maille élémentaire ($P6/mmm$) du composé LaNi_5 .

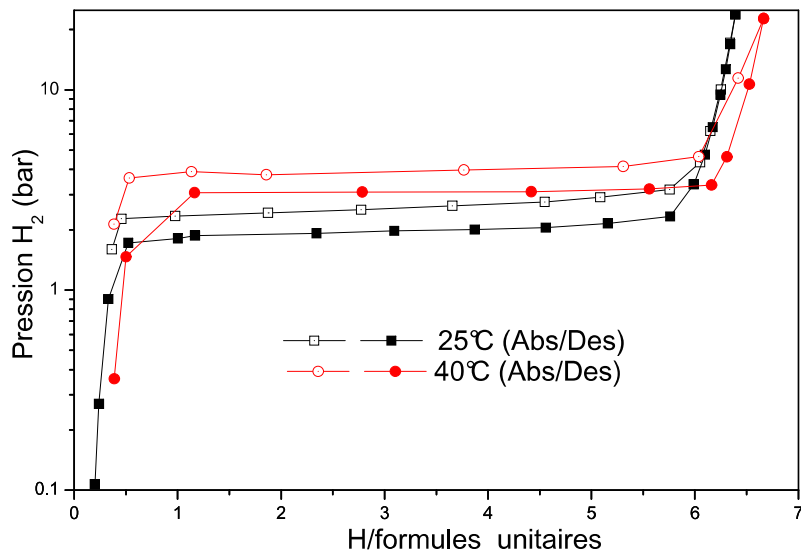


FIGURE 1.6 – Courbes PCT du composé LaNi_5 à 25 °C et 40 °C. (Source : communication privée)

1.5.3 Substitution sur le site du nickel : modification des propriétés d'hydrogénation

Le composé LaNi_5 présente des extensions ternaires avec plusieurs éléments de la classification périodique. Ces composés ternaires sont formés par la substitution par un atome M sur le site du lanthane ($M = \text{Y}, \text{Ca}, \text{Terres rares}, \dots$) ou du nickel ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Sn}, \dots$). Les atomes de nickel sont répartis sur deux types de sites, les sites $2c$ et les sites $3g$. Or, le site $3g$ est connu pour être plus volumineux : lors de la substitution par un atome plus gros, il a été montré que la substitution se faisait préférentiellement sur ces sites plutôt que sur les sites $2c$. Cette occupation préférentielle peut être parfaitement ordonnée, comme dans le cas du platine [Joubert03] où la substitution a lieu uniquement sur les sites $3g$ jusqu'à saturation de ces sites, les positions $2c$ n'étant substitués qu'à très forte teneur en élément M ($x > 3$ at./maille). Dans la plupart des cas cependant, la substitution est plus ou moins désordonnée, les sites $3g$ sont occupés de façon préférentielle mais une occupation des sites $2c$ est néanmoins observée.

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.

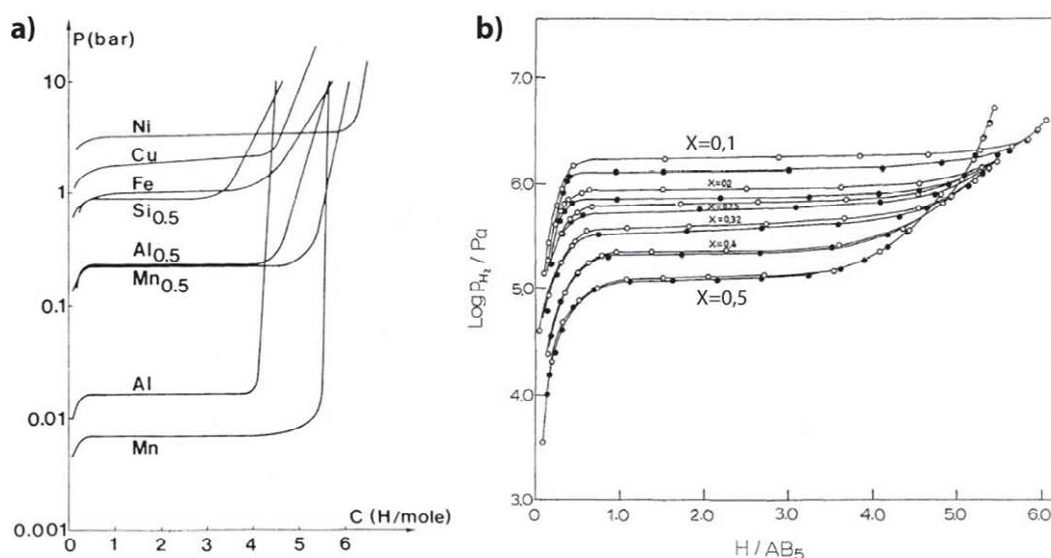


FIGURE 1.7 – Isothermes (a) de désorption à 313 K de quelques composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, d'après Percheron-Guégan et *coll.* [Percheron-Guégan85] et (b) d'absorption et de désorption à 373 K de $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ pour $x=0,10$ à $0,50$ (symboles vides absorption, symboles pleins désorption), d'après Luo et *coll.* [Luo95].

Dans le cas de LaNi_5 , de nombreux substituants ont ainsi été étudiés. La figure 1.7 montre à titre d'exemple l'évolution des courbes PCT $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$. Parmi eux, on citera :

- Co : Le cobalt présente une solubilité continue de LaNi_5 à LaCo_5 . Les composés ternaires ont la particularité de former deux phases hydrures pour deux plateaux de pression différents [Van-Mal73]. La présence du cobalt diminue la corrosion et permet ainsi une

meilleure tenue en cyclage [Adzic97].

- Al : La limite de solubilité de l'aluminium dans LaNi_5 est de $x \approx 1,3$. Il abaisse la pression de plateau mais réduit considérablement les capacités d'absorption [Diaz79].
- Mn : La limite de solubilité du manganèse dans LaNi_5 est de $x \approx 2,1$. Il diminue également la pression de plateau avec une légère baisse de la capacité d'absorption [Lartigue80b]. Dans le cas d'applications électrochimiques, la durée de vie en cyclage est réduite [Sakai90] mais le domaine d'utilisation en température est élargi [Lartigue79].
- Sn : Avec une limite de solubilité $x=0,48$ [Zhuang04], l'étain abaisse la pression de plateau et conserve la capacité de stockage pour de faibles taux de substitutions [Joubert99]. L'étain réduit le caractère irréversible de la transformation puisque l'hystérésis est réduite en sa présence.
- Fe : La limite de solubilité du fer est de $x \approx 1,2$. Il diminue légèrement la pression de plateau et la capacité d'absorption [Lamloumi82].

1.5.3.1 Le critère géométrique

La loi de Végard sur les solutions solides s'applique aux dérivés substitués de LaNi_5 : le volume de maille du composé est proportionnel au taux de substitution.

Dans le cas des hydrures, on constate, par ailleurs, que le logarithme de la pression de plateau évolue linéairement avec le taux de substitution du composé intermétallique, cela pour chaque substituant étudié.

Si l'on reporte directement le volume de maille du composé intermétallique au logarithme de la pression de plateau (*cf* figure 1.8), une relation linéaire commune à de nombreux substituants apparaît : les composés substitués par Ce, Mn, Al et Co sont alignés sur une même droite. Une relation identique est observée lors de la substitution par Cu, Fe et Sn.

Si l'on diminue le volume de maille comme dans le cas de la substitution du lanthane par le cérium et le calcium (second plateau), la pression de plateau augmente. La substitution par le manganèse, l'aluminium et le cobalt augmente le volume de maille et diminue la pression de plateau. Il en va de même pour le fer, l'étain et le cuivre. Même si une légère différence existe entre les séries (Ce, Ca, Mn, Al, Co) et (Cu, Fe et Sn), il apparaît que le logarithme de la pression de plateau est intimement lié au volume de maille. Cette relation, que nous appellerons le critère géométrique, offre une explication simple à l'influence de la substitution sur les propriétés d'hydrogénation : plus le volume de maille est grand (*ie* plus les sites d'insertion sont volumineux), plus l'hydrure est stable et inversement.

Il existe cependant des exceptions à ce modèle puisque les travaux réalisés sur le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$ ont montré que la substitution par le platine entraîne une augmentation linéaire de la pression de plateau en fonction du taux de substitution [Joubert03]. La même anomalie a été relevée pour le composé LaNi_4Pd [Van-Mal74] et dans le cas du premier plateau du composé $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ni}_5$.

Il semblerait donc que le volume de maille joue un rôle prépondérant sur la stabilité de

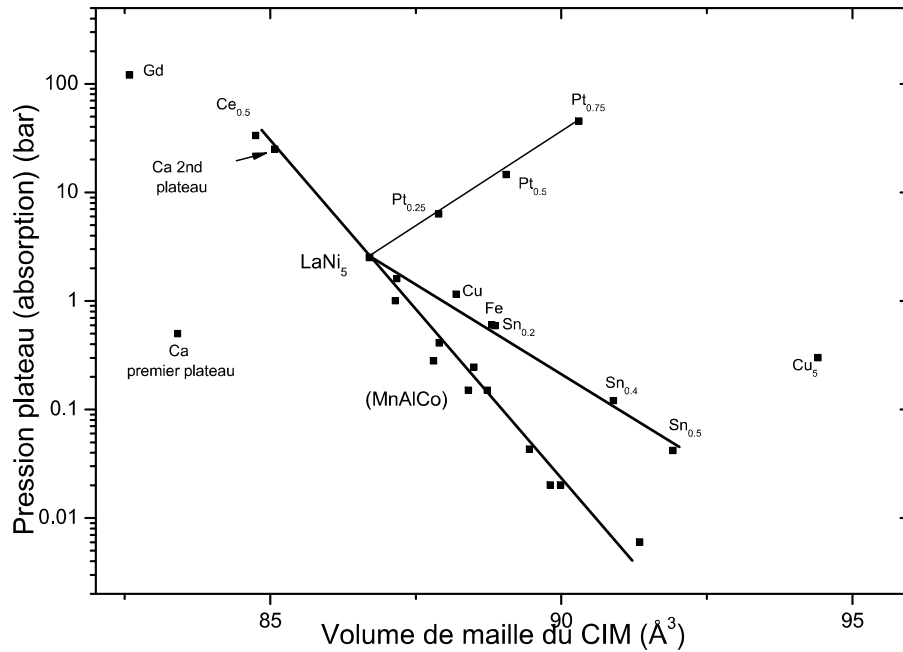


FIGURE 1.8 – Evolution de la pression de plateau en fonction du volume de maille du CIM. [Joubert03]

l'hydrure mais que d'autres phénomènes non-identifiés viennent contrecarrer cet effet purement géométrique. Il serait en effet trivial de considérer le substituant comme un atome ne différant du nickel que par son rayon atomique. La compréhension de ces phénomènes constitue l'axe principal de notre étude. Pour ce faire, nous nous proposerons d'étudier l'influence de la substitution d'éléments voisins du platine, rarement étudiés, afin d'apporter de nouvelles informations sur les phénomènes qui régissent la stabilité des hydrures.

1.5.3.2 Systèmes multi-plateaux

Certains composés intermétalliques forment plusieurs hydrures au cours de leur cycle d'absorption/désorption. Cela se caractérise par la présence de plusieurs plateaux (un par transformation) sur les courbes PCT. Par convention, nous avons choisi de conserver l'appellation β pour l'hydrure de plus forte capacité, le ou les hydrures intermédiaires seront appelés γ , δ ,...

Les cas de systèmes multiplateaux sont assez rares dans les phases de Haucke, ils sont de plus fortement liés à la température et à la composition en éléments substituants.

Le LaNi_5 peut par exemple présenter un second plateau qui apparaît sur la branche de désorption [Buckley95] lorsque la température est supérieure à 60°C et sur la branche d'absorption pour une température supérieure à 90°C .

Les composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($0 < x < 5$) présentent également un hydrure intermédiaire aux alentours de 4 H/u.f [Van-Mal73]. L'écart de pression entre le premier et le second plateau augmente avec le taux de substitution en cobalt mais la capacité totale reste équivalente.

Précisons cependant que les alliages utilisés dans les batteries Ni-MH ont en fait une formulation proche de $\text{LaNi}_{3,35}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}$. Pour cette stœchiométrie, il existe toujours une lacune de miscibilité entre la solution solide et l'hydrure intermédiaire mais la formation de l'hydrure terminal à partir de l'hydrure intermédiaire se fait alors en continu, sans transition de phases.

Ces trois exemples d'absorption multiplateaux illustrent bien le fait que les diagrammes PCT sont des diagrammes de phases. Ceux-ci sont simplement exprimés en fonction de la pression et de la composition, contrairement aux représentations classiques température-composition.

1.6 Localisation de l'hydrogène dans la structure type CaCu_5

La meilleure technique pour localiser les atomes d'hydrogène au sein du réseau métallique est la diffraction de neutrons sur poudre. Cette technique est discutée en détail dans le chapitre suivant. Précisons cependant que, pour cette technique, il est grandement préférable de substituer l'hydrogène H par son isotope le deutérium D, c'est-à-dire d'étudier des deutérides et non des hydrures. Dans ce chapitre, nous ne distinguerons pas deutérides et hydrures.

La structure cristallographique type CaCu_5 présente quatre types de sites permettant l'insertion de l'hydrogène (*cf* figure 1.9) : les sites tétraédriques Ni_4 , La_2Ni_2 , $\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^{2c}$ et $\text{LaNi}_2^{3g}\text{Ni}^{2c}$. Nous les nommerons par la suite respectivement D1, D2, D3 et D4. Le site D3, $\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^{2c}$, constitue en fait un quart du site octaédrique La_2Ni_4 ($\text{La}_2\text{Ni}_2^{2c}\text{Ni}_2^{3g}$). Selon les affinements et les structures, l'atome d'hydrogène peut être observé au milieu du site octaédrique ou bien légèrement décentré et donc occupant un des autres sites tétraédriques D3. Cela interfère peu sur les propriétés de stockage puisque la règle de Switendick s'applique toujours : par conséquent, lorsqu'un site D3 est occupé, aucun des trois autres ne pourra l'être. Le taux d'occupation du site octaédrique La_2Ni_4 est donc strictement identique à celui du quadruplet de sites tétraédriques D3.

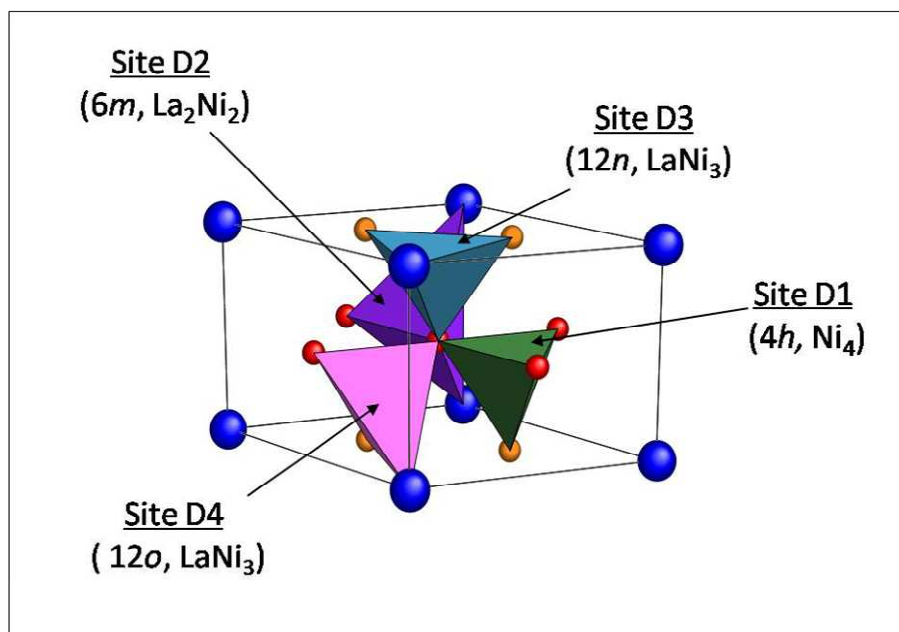


FIGURE 1.9 – Sites d'insertion de l'hydrogène dans la structure type CaCu₅.

1.6.1 Composés désordonnés

1.6.1.1 Cas de la solution solide

La solution solide α présente généralement une faible concentration en hydrogène, inférieure à 0,5 H/u.f., l'occupation des sites est donc assez limitée. Soubeyroux et *coll.* [Soubeyroux84] a montré que, à la composition LaNi₅D_{0,3}, seuls les sites D2 (La₂Ni₂) et D3 (LaNi^{3g}Ni^{2c}) sont occupés, les sites D1 et D4 restant vides. Cette phase, issue directement de la structure type CaCu₅, présente toujours le groupe d'espace $P6/mmm$ (*cf* figure 1.10)

Cette occupation préférentielle des sites D2 et D3 est d'ailleurs observée dans tous les composés dérivés de LaNi₅.

1.6.1.2 Hydrures désordonnés

Une grande partie des hydrures, malgré leur formation à travers le domaine biphasé et leur concentration importante en hydrogène, ne montre pas de mise en ordre particulière et conserve le groupe d'espace $P6/mmm$ (LaNi_{5-x}Mn_xD_{≈6} [Lartigue80a], LaNi_{5-x}Al_xD_{≈6} (x=0,25 ; 0,5) [Du03], LaNi_{5-x}Sn_xD_{≈5,5} (x=0,4 ; 0,5) [Joubert99], LaNi_{5-x}Fe_xD_{≈6} [Lamloumi82]...). Dans ce cas, les quatre types de sites sont occupés, avec une insertion préférentielle des atomes d'hydrogène/deutérium sur les sites D2 et D3.

1.6.2 Phases ordonnées

La phase hydrure est, dans certains cas, caractérisée par une mise en ordre des atomes métalliques ou d'hydrogène. Celle-ci peut avoir lieu par deux moyens parfois combinés : soit un déplacement des atomes métalliques autour de leur position initiale (déformation anisotrope), soit une mise en ordre et une occupation préférentielle des atomes d'hydrogène sur certains sites.

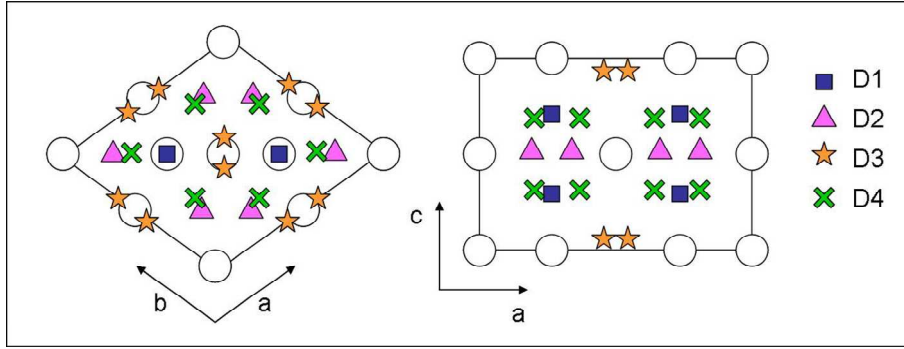


FIGURE 1.10 – Vues schématiques de la maille $P6/mmm$. Les quatre types de sites D1, D2, D3, D4 sont représentés. Dans les solutions solides, les sites D3 et D2 sont les seuls sites occupés. Les atomes métalliques ont les mêmes positions que dans le CIM.

Réalisons maintenant un bilan bibliographique des différentes structures d'hydrures observées dans les composés intermétalliques types CaCu_5 .

1.6.2.1 Hydrure type LaNi_5D_6

Cet hydrure est la phase ordonnée la plus souvent rencontrée dans les composés de structure type CaCu_5 . Il se caractérise par une différenciation des sites de chaque côté du plan médian $(0; 0; \frac{1}{2})$. Les atomes de deutérium se trouvent ainsi répartis de façon ordonnée afin de mieux respecter le critère de Switendick et minimiser la répulsion protonique. Cet hydrure est décrit selon le groupe d'espace $P6mm$, sous groupe de $P6/mmm$ avec suppression du miroir horizontal (*cf* figure 1.11). Cette structure est rencontrée dans certains composés présentant une capacité de ≈ 6 H/u.f. tels que LaNi_5D_6 [Lartigue85], $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}\text{D}_{6,1}$ [Nakamura04], $\text{LaNi}_{4,78}\text{Sn}_{0,22}\text{D}_{6,1}$ [Nakamura07, Joubert99], $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pt}_{0,25}\text{D}_{5,23}$ [Joubert03],...

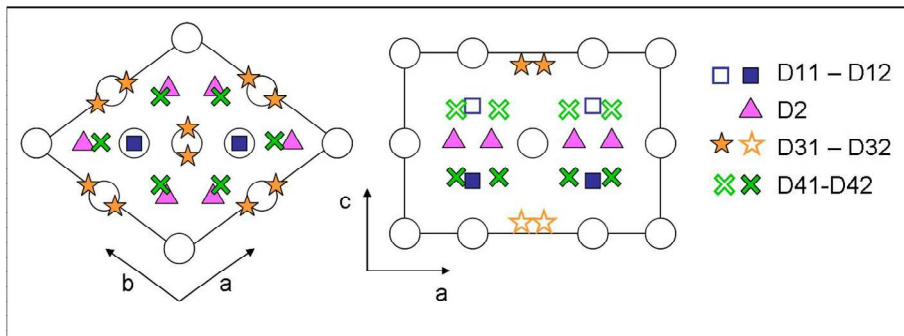


FIGURE 1.11 – Vues schématiques de la maille $P6mm$. Les sites D1, D3 et D4 sont ordonnés de chaque côté du plan $z=\frac{1}{2}$. Un site occupé est représenté par un symbole plein, un site non-occupé par un symbole vide. Les atomes métalliques conservent les positions du CIM et sont indiqués par des cercles blancs.

1.6.2.2 Hydrure type LaNi_5D_7

Cet hydrure est rencontré dans le cas du LaNi_5D_7 [Lartigue87] où le fort chargement en hydrogène nécessite une mise en ordre plus poussée. Issue de la phase $P6mm$, on y observe, en plus de la différenciation des sites de chaque côté du plan médian, une nouvelle différenciation des sites voisins : lorsque un site est occupé, son plus proche voisin de même nature est faiblement occupé. Il en résulte une représentation cristallographique où la maille est doublée suivant l'axe c (*cf* figure 1.12). Cette structure est alors affinée selon le groupe d'espace $P6_3mc$ [Lartigue87].

Cette structure a également été identifiée dans le deutéride $\text{LaNi}_4\text{CoD}_{6,11}$ [Latroche95].

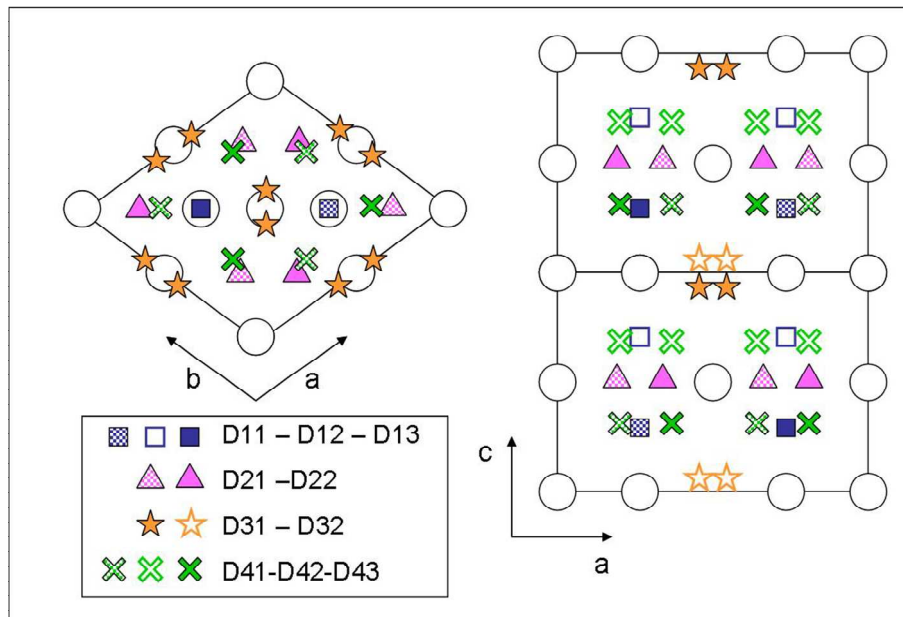


FIGURE 1.12 – Vues schématiques de la maille $P6_3mc$. Les sites D1, D3 et D4 sont ordonnés de chaque côté du plan $z=\frac{1}{2}$, les sites D1, D2 et D4 sont occupés en alternance. Le remplissage des symboles rend compte du taux d'occupation (plein : très occupés, damier : peu occupé, vide : non-occupé). Les atomes métalliques conservent les positions du CIM et sont indiqués par des cercles blancs.

1.6.2.3 Hydrure type $\text{CaNi}_5\text{D}_{4,8}$

Cette structure (*cf* figure 1.13) se caractérise par un léger déplacement de l'atome de nickel en position $2c$, ce qui brise la symétrie hexagonale. Cet hydrure est donc décrit dans une maille ortho-hexagonale où $a' = \sqrt{3}a$; $b' = b$ et $c' = 2c$. Les diagrammes de diffraction de neutrons sont tous caractérisés par l'apparition de pics de surstructure qui permettent de définir le groupe d'espace $Ibam$.

Cette structure a été observée dans les phases hydrures CaNi_5D_y ($y = 0,9 ; 4,8$) [Yoshikawa98], $\text{RCO}_5\text{D}_{2,9}$ ($R=\text{Pr},\text{Nd}$) [Kuijpers74] et $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}\text{D}_{2,61}$ [Joubert03].

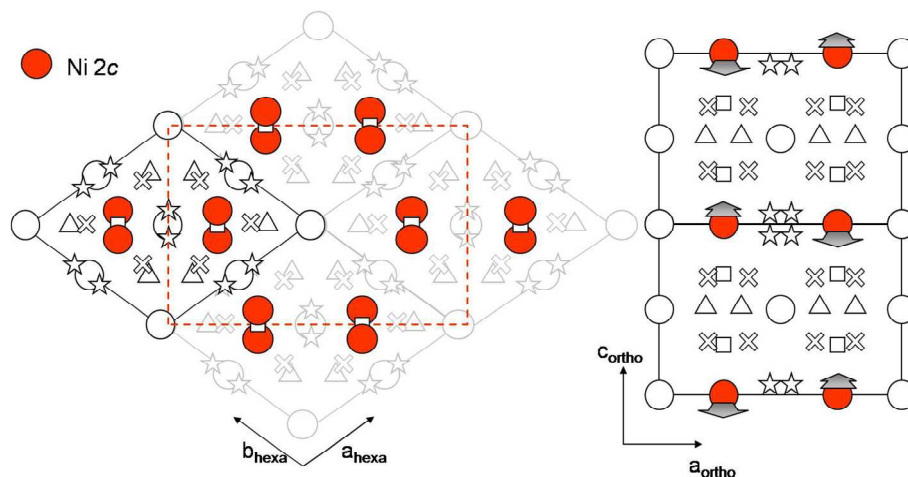


FIGURE 1.13 – Vues schématiques de la maille *Ibam*. Les atomes métalliques 2c (cercle rouge) sont déplacés dans le plan basal, ce qui nécessite une description dans la maille orthohexagonale doublée selon l’axe c (pointillés rouges). Les autres atomes métalliques conservent les positions du CIM et sont indiqués par des cercles blancs. Les sites d’insertion de l’hydrogène ne sont pas ordonnés : identiques à ceux observés dans la solution solide $P6/mmm$, ils sont indiqués par des symboles blancs.

1.6.2.4 $\text{LaCu}_5\text{D}_{3,2}$

Ce composé présente une structure assez atypique [Latroche99] : sa structure peut être indexée selon une maille ortho-hexagonale de groupe d’espace $Pbmm$ où $a'=2a+b$; $b'=a$ et $c'=c$. Cependant ce groupe d’espace n’étant pas conventionnel, on réalise une permutation circulaire sur les axes $x \rightarrow z \rightarrow y$ pour obtenir la maille selon le groupe d’espace $Pmma$. L’occupation des sites est clairement préférentielle : les sites D1 et D4 ne sont pas occupés tout comme 3/7 de sites D2. Les sites D2 restants sont occupés par 1,65 D alors que les sites D3 (position octaédrique) accueillent 2,05 D.

1.7 Structure électronique

La structure électronique du LaNi_5 a été déterminée par calculs *ab initio*, tout comme celle des hydrures LaNi_5H_6 et LaNi_5H_7 [Gupta82, Gupta88, Gupta87, Malik84]. Dans le cas du LaNi_5 , le diagramme de densité d’états totale (*cf* figures 1.14) montre une structure très localisée où les états occupés sont localisés dans les 8 eV sous le niveau de Fermi.

La décomposition en ondes partielles autour des sites atomiques permet de déterminer la nature des interactions (*cf* figure 1.15). La bande de conduction est ainsi dominée par les états 3d du nickel, en interaction avec les états 5d du lanthane, elle est également hybridée avec les états s et p du nickel.

Dans le cas de l’hydrure LaNi_5H_7 , une nouvelle structure de bandes apparaît en dessous des états métalliques (*cf* figures 1.16). Ce nouveau massif est associé aux interactions métal-hydrogène et est occupé par 14 électrons. La liaison chimique M-H est dominée par le nickel alors

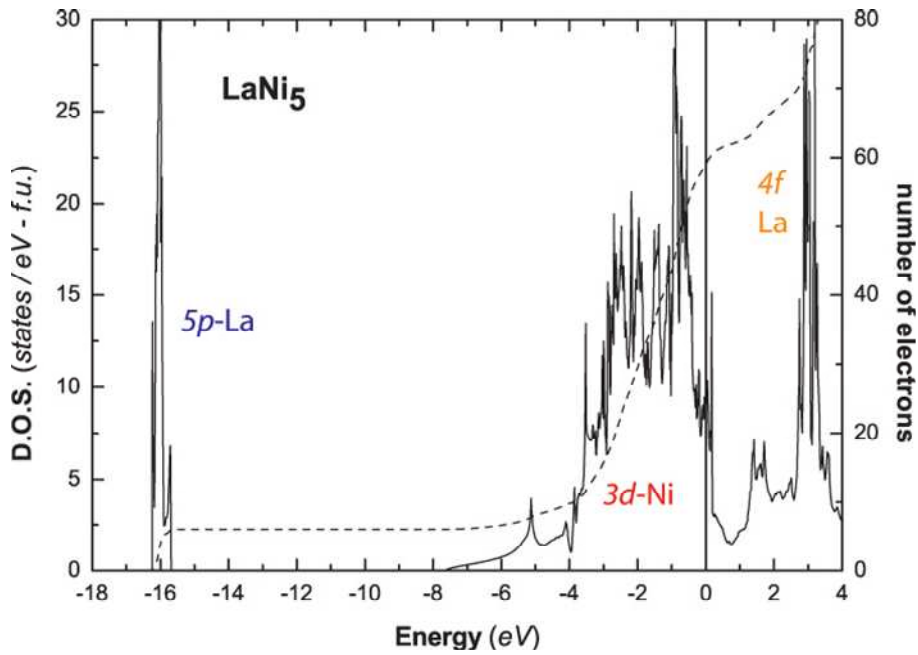


FIGURE 1.14 – Densité d'états totale (ligne continue) et nombre d'électrons (pointillés) de LaNi_5 . D'après J.-C. Crivello [Crivello05]. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

que le lanthane présente très peu d'interactions avec l'hydrogène. On peut remarquer que le massif associé aux interactions métal-métal est plus étroit que dans le composé intermétallique, cela en raison de la dilatation de la maille qui affaiblit les liaisons.

La substitution du nickel par un autre élément modifie la structure électronique du composé intermétallique. La figure 1.17 présente les travaux réalisés par Crivello [Crivello05] sur les composés substitués par les éléments $3d$: Mn, Fe, Co, Cu. Le substituant crée une nouvelle structure légèrement décalée en énergie par rapport aux états du nickel. Lorsque le substituant est à gauche du nickel dans la classification périodique, elle se situe à plus haute énergie. Au contraire, dans le cas du cuivre, elle apparaît à plus basse énergie. Les interactions ont toujours lieu entre les états $3d$ des métaux de transition.

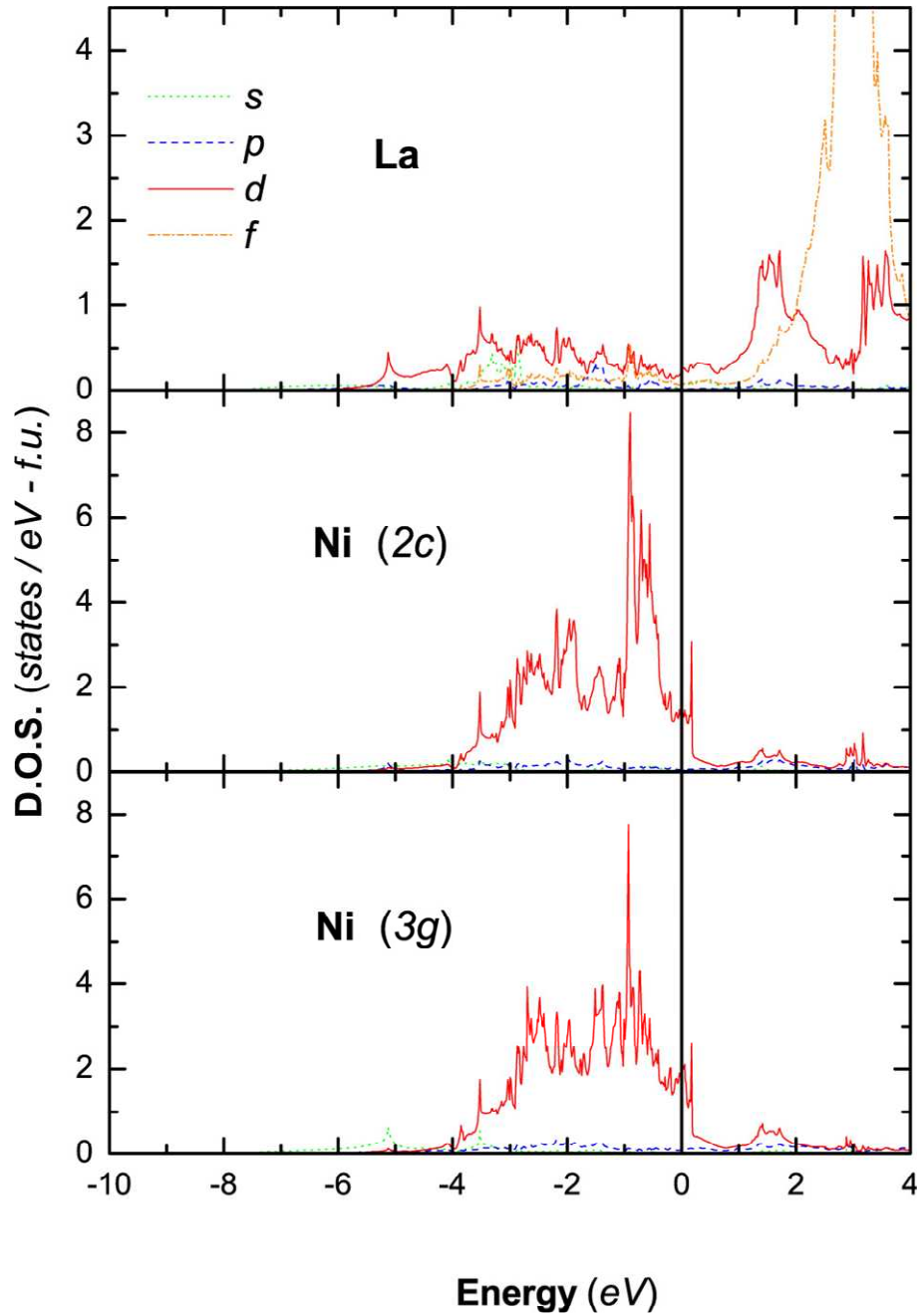


FIGURE 1.15 – Densités d'états partielles de LaNi₅, décomposées par atome et par moment angulaire. D'après J.-C. Crivello [Crivello05]. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

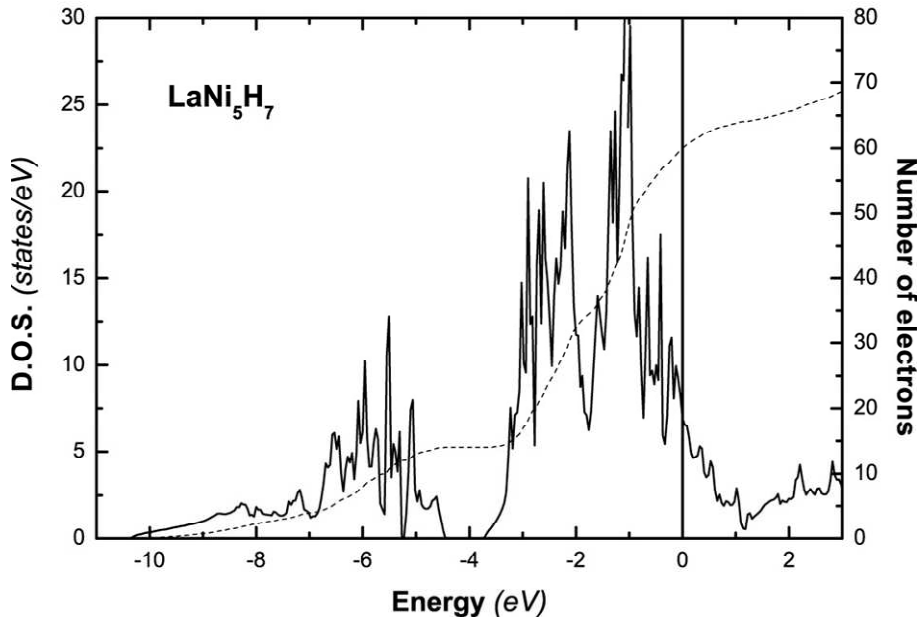


FIGURE 1.16 – Densité d’états totale (ligne continue) et nombre d’électrons (pointillés) de l’hydrure LaNi_5H_7 . D’après J.-C. Crivello [Crivello05]. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

1.8 Conclusions

Le développement de la filière hydrogène et particulièrement du stockage de l’hydrogène gazeux est l’un des grands défis technologique de ce début de 21^{eme} siècle. Le stockage par voie solide semble le moyen le plus sûr et le plus économique mais, bien qu’il soit connu et étudié depuis plus de trente ans, notre compréhension des propriétés d’hydrogénation des composés intermétalliques demeure phénoménologique. Pour atteindre une compréhension exhaustive, plusieurs approches ont été développées mais aucune ne fait l’unanimité parmi les composés étudiés.

Le composé LaNi_5 et ses dérivés substitués sont les plus étudiés du point de vue des propriétés d’hydrogénation. Dans ces systèmes, le modèle géométrique liant pression de plateau et volume du composé intermétallique peut sembler assez bien suivi. Pourtant, le composé LaNi_4Pd synthétisé par Buschow et surtout le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$ étudié par Joubert représentent des anomalies au modèle géométrique établi. Rencontrer cette anomalie pour le palladium et le platine est surprenante puisque ces deux éléments sont isolélectroniques du nickel. D’autant que, si le platine pur ne présente pas d’affinité avec l’hydrogène, le palladium, lui, est bien connu pour ses bonnes propriétés d’hydrogénation.

Dans ce travail de thèse, nous nous proposons d’étudier de façon systématique les composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ avec $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$ et Au . Ces éléments sont plus gros que le nickel et devraient, si la substitution est possible, augmenter le volume de maille du composé intermétallique. Voisins du platine et isoélectroniques des éléments 3d (Fe, Mn, Cu, Co), ils permettront de discuter plus précisément les anomalies rencontrées par Joubert et Buschow. Cette étude devraient permettre une approche exhaustive pour comprendre si l’influence de l’élément substituant sur les propriétés d’hydrogénation est due à un phénomène

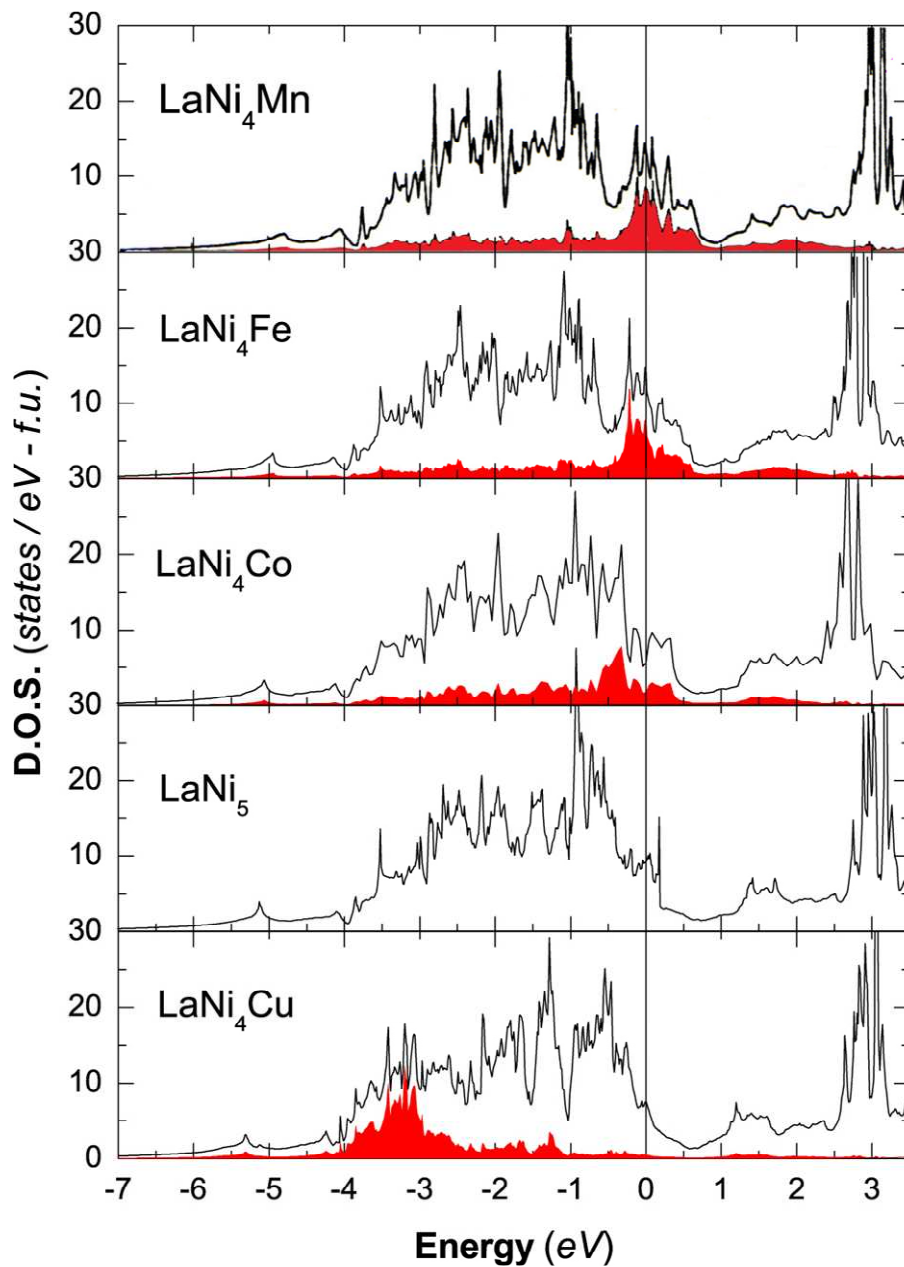


FIGURE 1.17 – Densité d'états totale de LaNi_4M où $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ (ligne continue) ; densités d'états partielles des atomes de substitution (surface rouge). D'après J.-C. Crivello [Crivello05]. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

géométrique, électronique ou mécanique.

Ces systèmes ont été très peu étudiés du point de vue métallurgique et la première partie de ce travail consistera à déterminer les domaines de solubilité des éléments Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir et Au dans la phase CaCu_5 . De manière générale, nous étudierons la partie pauvre en lanthane des diagrammes de phases ternaires de ces systèmes qui n'ont jamais été établis. Si des composés ternaires de structure type CaCu_5 existent dans ces systèmes, nous étudierons leurs propriétés d'hydrogénation afin de déterminer l'influence de ces éléments sur les propriétés de stockage de l'hydrogène par volumétrie. Ces résultats seront discutés du point de vue structural grâce à des analyses par diffraction de neutrons ainsi que du point de vue électronique à l'aide de calculs *ab initio*.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. Nous développerons tout d'abord les méthodes de synthèses des composés intermétalliques ainsi que les techniques ayant servi à les caractériser d'un point chimique et structural. Nous nous attacherons ensuite à décrire les méthodes de synthèse et de caractérisation des hydrures de composés intermétalliques.

Sommaire

2.1 Synthèse des composés métalliques	43
2.1.1 Préparation des matériaux	43
2.1.2 Élaboration dans un four à arc	43
2.1.3 Élaboration dans un four à induction haute fréquence	44
2.1.4 Four de recuit	45
2.2 Caractérisation des composés métalliques	45
2.2.1 Microsonde électronique	45
2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudre	47
2.2.2.1 Préparation de l'échantillon et paramètres expérimentaux	47
2.2.2.2 Analyse du diagramme de diffraction	47
2.2.2.2.1 facteur de structure	48
2.2.2.2.2 coefficients Debye-Waller	49
2.2.2.3 Précision des résultats	50
2.2.2.4 Conditions de dépouillement et discussion	51
2.2.2.4.1 Bruit de fond	51
2.2.2.4.2 Décalage de zéro	51
2.2.2.4.3 Paramètres de maille	51
2.2.2.4.4 Facteur d'intensité	52
2.2.2.4.5 Facteurs de forme U, V, W, η	52
2.2.2.4.6 Facteur Debye-Waller	52
2.2.2.4.7 Taux d'occupation des sites	52
2.2.3 Analyse quantitative	52
2.2.3.1 Écriture des règles de conservation de la matière	52
2.2.3.2 Quantification par DRX	53
2.3 Synthèse et caractérisation des hydrures	53
2.3.1 Synthèse des hydrures par réaction solide-gaz et caractérisation	53
2.3.1.1 Principe de mesure	54
2.3.1.2 Mesures de la quantité molaire de dihydrogène	54
2.3.1.2.1 Modèle des gaz parfaits :	54
2.3.1.2.2 Modèle de Van Der Waals :	55
2.3.1.2.3 Modèle de Hemmes :	55
2.3.1.3 Protocole expérimental	56
2.3.2 Diffraction de neutrons	56
2.3.2.1 Diffraction de neutrons <i>in situ</i>	57
2.3.2.1.1 Dispositif	57
2.3.2.1.2 Traitement des diagrammes de diffraction	57
2.3.2.2 Diffraction de neutrons haute-résolution	59
2.4 Conclusions	60

2.1 Synthèse des composés métalliques

2.1.1 Préparation des matériaux

Dans le cadre de cette étude, nous utilisons les éléments lanthane, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, argent, rhénium, osmium, iridium et or. Les fournisseurs, la forme et la pureté de ces matériaux sont résumés dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Produits commerciaux utilisés pour la synthèse des composés réalisés lors de cette étude.

Élément	Fournisseur	Pureté	Forme
Lanthane	Santoku America Inc.	99.9%	pépites
Nickel	Pracair PRC	99,95%	barreaux
Nickel	Cerac	99.9%	poudre
Ruthénium	Chempur	99,9%	poudre
Rhodium	Chempur	99,9%	granulés
Palladium	CLAL	99,999%	fil
Argent	JMC Specpur	99,999%	barreaux
Rhénium	Alpha Aesar	99,997%	poudre
Osmium			
Iridium	Chempur	99,9+%	poudre
Or	Chempur	99,99%	granulés

Les échantillons sont préparés à partir de ces métaux de haute pureté, ceux-ci pouvant être sous forme massive (pépites, fils, barreau,...) ou sous forme de poudre. Dans le premier cas, les métaux sont limés afin de les débarrasser au maximum des traces d'oxydes. Le lanthane, très sensible à l'oxydation, est préparé en boîte à gant sous atmosphère d'argon. Dans le cas de poudres, une pastille est réalisée afin de faciliter la manipulation lors de la fusion. Les métaux sont pesés puis mélangés dans un mortier en agate avant d'être introduits dans le moule et compactés sous presse à 30 kN. Cette technique est particulièrement utile dans le cas d'éléments à haut point de fusion (rhénium, osmium) : les nombreux contacts entre les grains des deux éléments permettent de mieux amorcer la réaction chimique lors la fusion. En profitant de la chaleur de réaction, la synthèse peut alors se faire en dessous de la température de fusion de l'élément réfractaire. Dans notre cas, le lanthane doit systématiquement être utilisé massif afin de limiter au maximum son oxydation. La pastille est donc réalisée entre le nickel et l'élément réfractaire.

2.1.2 Élaboration dans un four à arc

Le fonctionnement du four à arc est simple (*cf* figure 2.1) : une électrode en tungstène est connectée à un générateur haute tension (un poste à souder commercial) alors qu'un creuset en cuivre est connecté à la masse. L'ensemble électrode-creuset est enfermé dans une enceinte

étanche et refroidie par un circuit d'eau. Les matériaux sont placés dans le creuset, l'enceinte est fermée pour y réaliser un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar grâce à une pompe à palette et une pompe à diffusion. Lorsque celui-ci est atteint, l'enceinte est remplie d'argon, gaz plasmagène qui permet la formation d'un arc électrique entre l'électrode et les échantillons, provoquant ainsi leur fusion. On s'assure de l'homogénéité de l'échantillon en réalisant au minimum cinq fusions et en retournant le bouton métallique entre chacune d'elle.



FIGURE 2.1 – Four à arc et ses principaux éléments

Cette méthode a l'avantage d'être très rapide et permet de travailler sur de petites quantités (de 500 mg à 5 g). La température de l'arc électrique étant par nature aux alentours de 3000°C , elle permet la fusion d'éléments à haut point de fusion. Elle est en revanche moins adaptée aux éléments présentant des pressions de vapeur élevées. Le choc thermique lors du contact entre l'arc et l'échantillon peut également provoquer son éclatement. Cela peut se révéler problématique lorsque le bouton n'est pas encore homogène, la stœchiométrie du composé étant alors modifiée.

Cette technique d'élaboration est la plus utilisée dans notre étude puisque, parmi les éléments utilisés, seul l'argent possède une tension de vapeur suffisamment élevée pour présenter un problème de distillation.

2.1.3 Élaboration dans un four à induction haute fréquence

Les éléments purs sont placés dans un creuset en cuivre non-inductif (segmenté), l'ensemble est recouvert d'un tube en silice. L'élément présentant le plus haut point de fusion et/ou la plus faible capacité inductive est placé sous les autres éléments. Avant fusion, le système est mis sous vide secondaire dynamique afin d'éliminer les molécules de gaz adsorbées (O_2 , H_2O ,...).

La fusion a lieu par effets inductifs : un courant alternatif circule dans la bobine entourant le creuset, créant ainsi un fort champ magnétique en son centre. Les composés sont alors parcourus par un courant induit qui, par effet Joule, provoque leur fusion. Le creuset est refroidi par circulation d'eau qui permet d'éviter toute contamination de l'échantillon. Cinq fusions sont réalisées. Entre chacune d'elles le bouton est retourné afin d'assurer l'homogénéisation des

éléments en phase liquide. Le vide secondaire peut être maintenu pendant la fusion tant que les éléments ne s'évaporent pas. Si c'est le cas, le tube est mis sous une faible pression d'argon.

Ce type de four est employé lorsque les éléments présentent une pression de vapeur élevée qui entraînerait une perte de masse importante au four à arc. Dans cette étude, il est utilisée dans la synthèse des composés substitués à l'argent. Cette technique est également utile dans le cas où les masses synthétisées sont supérieures à 5 g d'alliage et pour des recuits haute-température ($T > 1200^\circ\text{C}$, limite en température des fours de recuit). Un pyromètre optique est disponible lorsque la température nécessite d'être contrôlée.

2.1.4 Four de recuit

Après la synthèse au four à arc ou au four à induction, les échantillons ont besoin de subir un recuit afin de les homogénéiser et d'assurer la mise à l'équilibre des phases. Les boutons sont enroulés dans une feuille de tantale puis placés dans une ampoule en silice, le tantale évitant le contact direct entre l'échantillon et la silice. On réalise ensuite un vide secondaire dans l'ampoule avant de la sceller au chalumeau. Dans le cas d'éléments à pression de vapeur élevée, on préférera remplir l'ampoule d'argon afin de limiter la distillation. L'ampoule est introduite dans un four tubulaire à résistance dont la température maximale est limitée à 1200°C . La durée et la température du recuit varie selon les composés : dans notre étude, la plupart des recuits sont réalisés à 1000°C pendant une semaine.

2.2 Caractérisation des composés métalliques

2.2.1 Microsonde électronique

L'analyse microsonde nécessite en premier lieu une bonne planéité de l'échantillon. Dans l'emplacement cylindrique d'un porte échantillon en Dural, l'échantillon est enrobé par un alliage de Wood à bas point de fusion puis poli mécaniquement jusqu'à un quart de microns.

L'échantillon est ensuite placé sur une platine à déplacement horizontal dans l'enceinte de la sonde où l'on réalise un vide secondaire (*cf* figure 2.2). Bombardés par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques, les atomes de l'échantillon répondent à cette excitation en émettant un rayonnement X dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément considéré. De plus, l'intensité de la raie d'émission est affinée en fonction de la concentration en élément via une correction dite ZAF. Cet algorithme considère les différents phénomènes qui interfèrent sur la mesure idéale : la part des électrons retrodiffusés qui ne participent pas à la mesure, la perte d'énergie des électrons tout au long de leur parcours dans l'échantillon, l'absorption des rayons X entre leur émission et leur arrivée en surface du matériau ainsi que les effets de fluorescence produit par les rayons X. Les valeurs numériques qui caractérisent ces phénomènes sont fonctions des concentrations en éléments que l'on cherche à déterminer, la méthode ZAF est donc une méthode itérative qui affine successivement les concentrations et les valeurs numériques jusqu'à obtention de la convergence.

Le signal est observé par quatre spectromètres placés autour de la colonne, les monochromateurs qui les équipent travaillent dans des gammes de longueur d'onde complémentaires, permettant ainsi une analyse de la plupart des éléments (à partir du fluor). Afin d'obtenir une étude quantitative, des échantillons témoins sont analysés en même temps que l'échantillon. Ce sont généralement des éléments purs mais ils peuvent également être des composés binaires (dans le cas du lanthane, on utilise le composé LaNi_5 par exemple). La comparaison des intensités émises permet d'obtenir une précision relative de l'ordre de 1%. Le volume d'analyse, lié à la taille de la sonde et à la pénétration des rayons X dans la matière, est d'environ $1 \mu\text{m}^3$. En conséquence, si les microstructures présentent des dimensions égales ou inférieures à une dizaine de microns, les phases en présence seront difficilement analysables.

Comme un microscope électronique à balayage, la microsonde est également équipée de détecteurs en électrons secondaires et rétrodiffusés. Ils permettent de révéler la microstructure par les contrastes chimiques avant de choisir les pointés d'analyse à proprement parlé.

Cette technique est particulièrement utile pour observer l'homogénéité d'un composé, la présence éventuelle de phase secondaire et la stœchiométrie des différentes phases. Sur ces trois points, la microsonde de Castaing apporte un complément indispensable à la diffraction des rayons X.

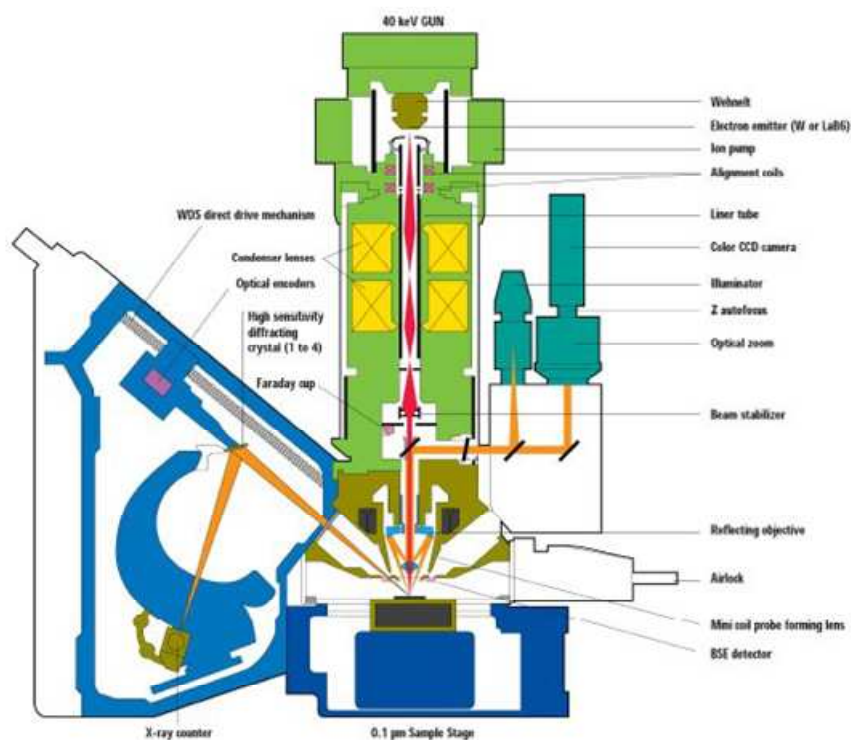


FIGURE 2.2 – Schéma technique de la microsonde électronique Cameca SX 100 utilisée au laboratoire. Source : Ets Cameca.

2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est la méthode indispensable à toute étude cristallographique. Elle permet de déterminer la nature des phases, leur proportion et surtout leurs paramètres structuraux. Elle sera utilisée systématiquement pour tous nos composés en parallèle de la microsonde de Castaing afin de déterminer les diagrammes de phases ternaires et les propriétés structurales des phases rencontrées.

2.2.2.1 Préparation de l'échantillon et paramètres expérimentaux

Un morceau de l'échantillon est réduit en poudre dans un mortier en agate. La poudre est ensuite déposée sur un plaqué en Altuglass recouverte d'un scotch double-face.

Le diffractogramme est obtenu grâce à un diffractomètre D8-Advance de Bruker à axe horizontal et à géométrie type Bragg-Brentano (*cf* figure 2.3). La radiation utilisée est celle de la double raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5405 \text{ \AA}$; $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5443 \text{ \AA}$). Un monochromateur arrière (monocristal de graphite) élimine le rayonnement de fluorescence. Le domaine angulaire, le pas et le temps de comptage peuvent être optimisés en fonction du temps disponible et de la statistique désirée. Dans la majorité des cas, les diffractogrammes présentés par la suite sont obtenus avec un domaine angulaire 2θ de 5° - 140° , un pas de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 15 secondes par point.

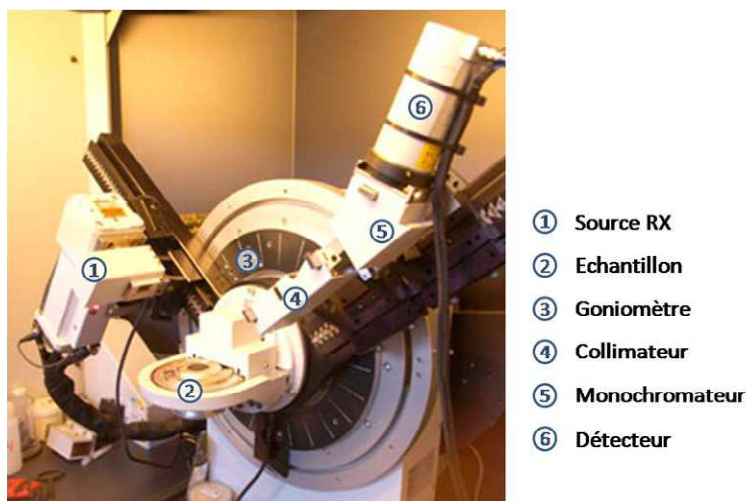


FIGURE 2.3 – Diffractomètre D8 Advance Bruker

2.2.2.2 Analyse du diagramme de diffraction

Une première étape consiste à identifier les phases en présence en comparant le diffractogramme expérimental avec ceux disponibles dans la littérature. Le logiciel Eva donne ainsi accès aux fiches de la base PDF et permet une détermination approchée des paramètres de mailles de la structure supposée.

Lorsqu'un modèle de structure a été établi par comparaison, le logiciel FullProff développé par J. Rodríguez-Carvajal [Rodríguez-Carvajal93] est utilisé pour appliquer la méthode de Rietveld. Celle-ci modélise le diagramme de diffraction à partir des différentes variables intervenant dans les équations de la diffraction. Les différents paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, taux d'occupation), le facteur d'échelle, le décalage de zéro, les coefficients définissant le bruit de fond et les paramètres décrivant la forme et la largeur des pics sont ajustés progressivement par une méthode des moindres carrés afin de rapprocher le plus possible le diagramme ainsi calculé du diagramme expérimental. L'équation servant à la minimisation s'écrit :

$$M_P = \sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \quad (2.1)$$

où $y_{i_{obs}}$ représente l'intensité observée et $y_{i_{calc}}$ l'intensité calculée au point i . Le terme ω_i représente la pondération attribuée à chacune des intensités. Dans la méthode standard, ω_i s'écrit $\frac{1}{\text{variance}(y_{i_{obs}})}$ cependant, il a été démontré [Antoniadis90] qu'en choisissant $\omega_i = \frac{1}{\text{variance}(y_{i_{calc}})}$, la pondération est déterminée par l'affinement et les poids sont itérativement remis à jour. La méthode des moindres carrés est alors équivalente à une méthode de maximum de vraisemblance. Les deux méthodes devraient conduire au même résultat final mais la seconde méthode donne souvent une meilleure convergence, en particulier lorsque le taux de comptage est faible. Pour un taux de comptage y_i , l'écart type est estimé à $\sqrt{y_i}$, puisque la variance correspond au carré de l'écart type. La pondération utilisée sera $\omega_i = \frac{1}{y_{i_{calc}}}$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution $y_{i_{calc}}$ est calculée par la formule :

$$y_{i_{calc}} = y_{b_i} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_k j_{\Phi k} \cdot Lp_{\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \quad (2.2)$$

avec :

- y_{b_i} l'intensité du bruit de fond au point i
- S_{Φ} le facteur d'échelle de la phase Φ
- $j_{\Phi k}$ la multiplicité de la réflexion k
- $Lp_{\Phi k}$ le facteur de Lorentz-polarisation
- $F_{\Phi k}$ le facteur de structure de la réflexion k .
- $\Omega_{i\Phi k}$ la fonction de profil

La première sommation s'applique à l'ensemble des phases Φ , la seconde sur les réflexions k observées au point i .

2.2.2.2.1 facteur de structure

Arrêtons nous quelques instants sur le facteur de structure $F_{\Phi k}$, ce terme contenant la majorité de l'information structurale et chimique. Il s'écrit :

$$F_{\Phi}(k) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp(i2\pi \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_j) \exp(-B \cdot \sin^2(\frac{\theta}{\lambda^2}))$$

où f_j est le facteur de diffusion de l'atome j . Dans le cas de la diffraction des rayons X, ce terme est proportionnel au numéro atomique de l'atome, c'est donc par lui que l'information chimique sera transmise. Le vecteur \vec{k} désigne la direction de diffraction et \vec{r}_j la position de l'atome j dans la maille élémentaire. Le terme exponentiel permet ainsi de déterminer le réseau de Bravais via les extinctions systématiques. Le terme noté B est le coefficient Debye Waller que nous détaillons dans le paragraphe suivant.

2.2.2.2.2 coefficients Debye-Waller

Dans un cristal ou une molécule, les atomes ne sont pas statiques. En raison de l'agitation thermique, ils vibrent autour de leur position cristallographique, introduisant ainsi un *désordre dynamique*. Par ailleurs, la mesure de diffraction expérimentale doit prendre en considération le fait que le cristal n'est pas parfait. A cause de la présence de défauts (microstructure, lacunes,...), les atomes sont répartis de façon désordonnés autour de leur position cristallographique. Ce *désordre statique*, de faible amplitude, représente l'écart à la périodicité parfaite du réseau. Le phénomène étant moyenné sur tout le cristal, cela a le même effet que la vibration thermique des atomes. Il n'est pas possible de distinguer les deux phénomènes sans réaliser des mesures à plusieurs températures.

Pour localiser un atome, il faut donc supposer qu'il sera toujours observé, en moyenne, de manière « floue » par le faisceau de rayons X. Pour modéliser cet effet, on considère le déplacement quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$, porté au carré pour exprimer l'amplitude moyenne de vibration U :

$$U = \langle x^2 \rangle$$

Le coefficient Debye Waller à proprement dit, noté B , s'écrit :

$$B = 8\pi^2 U$$

Exprimé ainsi, le coefficient Debye-Waller est isotrope. La vibration et/ou le déplacement statique peuvent également être anisotropes. L'atome n'est alors plus vu comme une sphère mais comme une élipsoïde dont il est possible de définir la forme et l'orientation à l'aide de 6 paramètres :

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= \frac{1}{4} B_{11} a^{*2} \\ \beta_{22} &= \frac{1}{4} B_{22} b^{*2} \\ \beta_{33} &= \frac{1}{4} B_{33} c^{*2} \end{aligned}$$

$$\beta_{12} = \frac{1}{4} B_{12} a^{*2} b^{*2}$$

$$\beta_{13} = \frac{1}{4} B_{13} a^{*2} c^{*2}$$

$$\beta_{23} = \frac{1}{4} B_{23} b^{*2} c^{*2}$$

2.2.2.3 Précision des résultats

La formule de calcul 1.2 n'est pas une fonction linéaire et, dans son algorithme, le programme de minimisation par moindres carrés utilise un développement en série de Taylor de cette fonction au premier ordre au voisinage des paramètres P_j à affiner. Ceci entraîne deux contraintes. D'une part, il faut connaître a priori un modèle structural dont les paramètres sont proches des paramètres réels, sinon le développement en série de Taylor sera d'autant plus imprécis. D'autre part, un test de convergence doit être appliqué pour déterminer la fin de l'affinement. Dans la pratique, le programme procède par itérations successives. A partir des paramètres P_j , la fonction 1.1 est différenciée par rapport aux dérivées partielles $\frac{\partial M_P}{\partial P_j}$ et on obtient alors un système de N équations à N inconnus qui est résolu par inversion de la matrice M_{jj} dans l'espace des paramètres P_j . Ce calcul, minimisant la fonction, calcule la correction δP_j et conduit à un nouveau jeu de paramètres $P'_j = P_j + \delta P_j$. Les cycles d'affinement se poursuivent jusqu'à ce que les corrections δP_j deviennent négligeables devant les écarts types σ_j des paramètres affinés.

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant le diagramme calculé et observé et en faisant leur différence. Plusieurs facteurs de qualité sont calculés afin de rendre compte de la qualité de l'affinement. On distingue :

- Le facteur de Bragg :

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

- Les facteurs de profil :

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

$$R_{\omega p} = 100 \times \left(\frac{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}})^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- Le facteur minimum espéré :

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

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes imposées.

A partir de ces deux derniers facteurs, il est possible de calculer un paramètre statistique, dénommé χ^2 , qui doit tendre vers l'unité :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\omega p}}{R_{exp}} \right)$$

Le facteur de Bragg représente la validité du modèle structural pour la phase considérée indépendamment du profil de raie, alors que les facteurs de profils caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble et tiennent compte 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 des facteurs et des phases considérées.

Dans la méthode des moindres carrés, les déviations standard sont estimées selon la formule :

$$\sigma_j = \left(\frac{\chi^2}{M_{jj}^{-1}} \right)$$

où M_{jj} représente l'élément diagonal du paramètre P_j dans la matrice inverse.

Un tel traitement mathématique n'a de sens que si les seules sources d'erreurs dans l'affinement Rietveld sont liées à la statistique de comptage. Il ne considère donc pas les erreurs systématiques telles qu'une forme de raie mal adaptée, un bruit de fond modulé ou la présence en très faible quantité de secondes phases mal cristallisées. En conséquence, les écarts types calculés par cette méthode sont sous-estimés et l'expérimentateur doit rester très vigilant quant à la véracité des résultats obtenus.

2.2.2.4 Conditions de dépouillement et discussion

2.2.2.4.1 Bruit de fond

Le bruit de fond est assez faible dans nos mesures, sa modélisation peut se faire par l'affinement d'un polynôme de degré 3 via ses quatre coefficients B0, B1, B2 et B3. Cependant, lorsque le bruit de fond est trop prononcé ou lorsque la convergence est difficile à atteindre (paramètres libres trop nombreux), il est préférable de définir le bruit de fond manuellement en réalisant une vingtaine de pointés tout au long du diagramme. Le programme réalise alors une interpolation linéaire entre ces points.

2.2.2.4.2 Décalage de zéro

Pour de multiples raisons (épaisseur de la plaquette, mauvaise calibration du goniomètre,...), il est nécessaire de repositionner le "zéro" du diagramme. Cela se fait par l'affinement d'un unique paramètre z .

2.2.2.4.3 Paramètres de maille

Les paramètres de maille a , b , c et les angles α , β et γ sont affinés ou fixés en fonction du réseau de Bravais étudié.

2.2.2.4.4 Facteur d'intensité

A chaque phase est attribué un facteur d'échelle qu'il est nécessaire d'affiner.

2.2.2.4.5 Facteurs de forme U , V , W , η

La forme de raie est calculée à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une raie lorentzienne et d'une raie gaussienne telle que $\Omega = \eta L + (1 - \eta)G$. Le coefficient η est ainsi affiné. La largeur à mi-hauteur H des raies est calculée d'après la fonction de Cagliotti $H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W$, U , V et W étant affinés.

2.2.2.4.6 Facteur Debye-Waller

Les facteurs de déplacement sont affinés. Si le déplacement est isotrope, un seul coefficient B est attribué à chaque type de site afin de réduire les degrés de liberté de l'affinement. Dans le cas où le déplacement est anisotrope, les six coefficients β_{ij} peuvent être affinés. Puisque l'élipsoïde modélisée doit respecter les symétries imposées par le groupe d'espace, les coefficients β_{ij} peuvent être dépendants les uns par rapport aux autres. L'attribution des paramètres d'affinement dépend donc du groupe d'espace et de la position de Wyckoff de l'atome considéré.

2.2.2.4.7 Taux d'occupation des sites

Comme nous le verrons en détail par la suite, les atomes de nickel occupent deux types de sites cristallographiques, la substitution du nickel peut donc avoir lieu sur l'une et/ou l'autre position. L'affinement des taux d'occupation des atomes métalliques est donc réalisé en "vase clos" : afin de rendre compte facilement de l'effet de substitution, la stœchiométrie totale de chaque espèce atomique est fixée en fonction des résultats de microsonde et la multiplicité du site cristallographique est maintenue à son maximum (absence supposée de lacunes). Dans ces conditions, un seul paramètre suffit pour affiner la répartition des deux espèces atomiques sur les deux types de sites.

2.2.3 Analyse quantitative

L'étude de systèmes binaires et ternaires conduit souvent à des composés polyphasés, il est alors important de déterminer les proportions de chacune des phases. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes distinctes.

2.2.3.1 Écriture des règles de conservation de la matière

Connaissant les proportions globales en éléments suite à la synthèse ainsi que la stœchiométrie des phases grâce aux résultats de microsonde électronique, il est possible de déterminer les proportions de chacune des phases, en écrivant simplement les lois de conservation de la

matière. Soient a , b et c les concentrations atomiques des trois éléments A, B et C dans le composé, obtenues directement par la synthèse. Soient a_i , b_i et c_i ces concentrations dans chacune des phases présentes, obtenues par la microsonde. Soit x_i la proportion atomique de la phase i .

Écrivons les règles de conservation de la matière pour chacun des éléments A, B et C :

$$x_1a_1 + x_2a_2 + x_3a_3 = a$$

$$x_1b_1 + x_2b_2 + x_3b_3 = b$$

$$x_1c_1 + x_2c_2 + x_3c_3 = c$$

Les proportions x_1 , x_2 et x_3 des trois phases sont obtenues par :

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Si x_1 , x_2 et x_3 sont compris entre 0 et 1, le point représentatif est bien dans un triangle caractéristique d'un domaine triphasé du diagramme ternaire A-B-C.

2.2.3.2 Quantification par DRX

En diffraction, l'intensité diffractée est proportionnelle à la quantité de matière mise en jeu. Le rapport des facteurs d'échelle pondéré par les masses et les volumes de maille des phases en présence permet d'obtenir les fractions massiques de chacune des phases. Ces valeurs sont directement calculées par le programme FullProf.

2.3 Synthèse et caractérisation des hydrures

Lorsque les composés intermétalliques sont caractérisés, nous pouvons synthétiser les hydrures métalliques. Nous utiliserons pour cela la méthode de Sievert qui permet de réaliser le chargement en hydrogène pas à pas et de façon contrôlée afin de caractériser les propriétés d'hydrogénation.

2.3.1 Synthèse des hydrures par réaction solide-gaz et caractérisation

Le banc d'hydrogénation se compose d'une série de volumes étalonnés et thermostatés à 25°C. Au centre du montage est placé un capteur de pression à jauges de contraintes relié à un boîtier de mesure permettant la conversion calibrée des valeurs de pressions/tensions. Selon la précision désirée et les propriétés d'hydrogénation du composé, les gammes de pressions étudiées peuvent atteindre 1, 10, 60 ou 100 bar. Le montage est relié à une pompe primaire qui permet d'évacuer l'air et l'hydrogène du système.

2.3.1.1 Principe de mesure

La mesure utilisée est dite volumétrique ou technique de Sievert : une certaine quantité d'hydrogène est introduite dans un volume connu à une température fixée. La mesure de la pression permet de connaître la quantité molaire de gaz introduit. Après mise à l'équilibre thermique, le gaz est détendu dans le porte échantillon. L'équilibre est atteint lorsque la pression ne varie plus. Connaissant les différents volumes, la variation de pression due à la détente peut être soustraite de la variation totale obtenue à l'équilibre pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbée par l'échantillon.

Dans un cas simple, où l'on utilise l'équation des gaz parfaits, si l'échantillon était préalablement mis sous vide, à la même température que le reste du montage, la quantité molaire absorbée, n , est donné par :

$$n = \frac{P_i V_i - P_f V_f}{RT}$$

avec

- V_i le volume dans lequel l'hydrogène est introduit initialement
- V_f le volume total mis en jeu lors de l'absorption
- P_i la pression initiale dans le volume V_i
- P_f la pression dans le volume V_f lorsque l'équilibre est atteint.

Par la suite, la capacité sera exprimée en nombre d'atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f), cette unité est très adaptée pour toute étude cristallographique des hydrures. Lorsque l'on souhaite discuter de capacité de stockage à proprement dit, la quantité d'hydrogène absorbable peut également être exprimée en capacité massique (%massique) afin de rendre compte de la part prise par la matrice métallique dans la masse du réservoir à hydrure.

2.3.1.2 Mesures de la quantité molaire de dihydrogène

La méthode volumétrique repose sur les équations des gaz qui permettent de connaître les quantités molaires à partir des volumes, des pressions et des températures. Il existe plusieurs modèles plus ou moins adaptés selon les gammes de pressions et de températures étudiées :

2.3.1.2.1 Modèle des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

avec P : pression du gaz (Pa), V : volume de l'enceinte (m^3), n : quantité de matière du gaz (mol), R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T : température (K)

Ce modèle considère qu'il n'y a pas de forces d'interaction entre les molécules du gaz. De plus, le volume occupé n'est pas corrigé du volume occupé par les molécules elles-mêmes.

2.3.1.2.2 Modèle de Van Der Waals :

$$(P + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

Ici, deux nouveaux paramètres interviennent : le terme $a \frac{n^2}{V^2}$ tient compte des forces d'interactions entre les molécules, et le terme nb , du volume propre des molécules.

Les valeurs des constantes a et de b pour l'hydrogène sont obtenues dans le Handbook of Chemistry and Physics :

$$a = 2,4758.10^{-2} m^6 . mol^{-2} Pa$$

$$b = 2,661.10^{-5} m^3 mol^{-1}$$

2.3.1.2.3 Modèle de Hemmes :

$$(P + a(P) \frac{n^\alpha}{V^\alpha})(V - nb(P)) = nRT$$

Hemmes [Hemmes86] a utilisé une forme modifiée de l'équation de Van Der Waals pour obtenir une expression qui rende compte des valeurs expérimentales de différents auteurs dans un très large domaine de températures (100 K-1000 K) et de pression (1 bar-10⁶ bar).

Les termes a et b dépendent de la pression et le terme α de la température. Ils s'expriment à l'aide d'expressions de la forme :

$$a(P) = exp(a_1 + a_2 \ln(P) - exp[a_3 + a_4 \ln(P)]) \text{ pour } P > 1 \text{ bar}$$

$$b(P) = \sum_{i=0}^8 b_i (\ln(P))^i \text{ pour } P > 100 \text{ bar}$$

$$= b(P = 100 \text{ bar}) \text{ pour } P < 100 \text{ bar}$$

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2$$

La résolution numérique de ces équations est obtenue par la méthode de Newton :

$$f(n) = (P + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) - nRT$$

$$g(n) = (P + a(P) \frac{n^\alpha}{V^\alpha})(V - nb(P)) - nRT$$

Il s'agit d'une méthode itérative, la valeur initiale de n étant prise égale à $n_0 = PV/RT$. Les valeurs suivantes sont calculées avec la relation $n_{i+1} = n_i - f(n_i)/f'(n_i)$ jusqu'à ce que la différence entre n_{i+1} et n_i soit suffisamment petite.

Dans notre étude, nous utiliserons le modèle de Hemmes parfaitement adapté pour l'hydrogène dans notre gamme de température et de pression.

2.3.1.3 Protocole expérimental

Une fraction de l'alliage massif (≈ 500 mg) est réduite grossièrement en poudre dans un mortier en agate. La poudre est pesée et introduite dans un porte échantillon étanche qui est branché sur le banc d'hydrogénation. La stabilité des composés étudiés permet de réaliser l'opération à l'air.

Cinq cycles d'absorption/désorption sont réalisés à la pression maximale permise par le banc et à 25°C , l'échantillon étant préalablement mis sous vide pendant une nuit. Ces premiers cycles permettent d'une part d'activer l'échantillon et de provoquer sa décrépitation [Didier-Laurent08], d'autre part de mesurer la capacité totale du composé.

L'isotherme est réalisée au sixième cycle : une faible quantité d'hydrogène (pression et volume réduits) est introduite dans le banc puis détendue dans le porte échantillon. La pression diminue jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On obtient ainsi un premier point de mesure, fonction de la pression d'équilibre et de la quantité absorbée calculée via les équations des gaz. Le porte échantillon est isolé et une quantité plus importante d'hydrogène est à nouveau introduite dans le banc puis détendue dans le porte échantillon. L'opération est ainsi répétée une trentaine de fois tout au long du cycle d'absorption/désorption afin de tracer la courbe PCT.

La désorption repose sur le même principe, à la différence que la pression dans le banc est cette fois-ci fixée à une valeur légèrement inférieure à la pression dans le porte échantillon.

2.3.2 Diffraction de neutrons

Si les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes, les neutrons interagissent avec leurs noyaux. Ainsi, alors que l'amplitude de diffusion des RX augmente avec le numéro atomique des éléments, il n'existe pas de relation entre le numéro atomique et la longueur de diffusion des neutrons. La diffraction de neutrons permet d'étudier les éléments légers et de distinguer souvent deux éléments voisins de la classification périodique. Cette technique est ainsi toute adaptée pour la caractérisation structurale des hydrures métalliques.

L'intensité de la diffraction des neutrons est en fait proportionnelle à la section efficace cohérente σ_{coh} des plans de diffraction, déterminée par une moyenne des longueurs de diffusion des atomes constituants. Cependant les neutrons sont également diffusés de manière incohérente, phénomène qui peut induire un fort bruit de fond. Comme on peut le constater dans le tableau 2.2, la diffraction des atomes d'hydrogène est fortement incohérente contrairement à celle de son isotope le deutérium. Afin de réduire le bruit de fond, il est donc préférable d'étudier la structure cristallographique des composés deutérés plutôt qu'hydrurés. Cependant, les propriétés d'absorption de l'hydrogène et du deutérium peuvent être différentes, il est donc préférable de caractériser au préalable les propriétés de deutération du composé.

Le caractère ondulatoire des neutrons induit des phénomènes de diffraction qui peuvent être traités par la méthode de Rietveld, de façon très similaire à la DRX. Nous n'étudierons que les interactions nucléaires qui permettent de déterminer les paramètres structuraux, les positions atomiques, les taux d'occupations et les facteurs Debye-Waller. Il est cependant possible

TABLE 2.2 – Sections efficaces de diffusion cohérentes σ_{coh} et incohérentes σ_{inc} des neutrons [10^{-28}m^{-2}] sur l’hydrogène et le deutérium.

Isotope	σ_{coh}	σ_{inc}
H	1,758	79,7
D	5,597	2,0

d’étudier les interactions magnétiques entre le spin du neutron et les moments magnétiques atomiques qui donnent une information sur la structure magnétique.

2.3.2.1 Diffraction de neutrons *in situ*

2.3.2.1.1 Dispositif

Les mesures ont été réalisées sur la ligne D1B de l’Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble sous la coordination d’Olivier Isnard. La détection est assurée par un multidétecteur courbe de rayon voisin à 1,5 m composé de 400 cellules de détection permettant l’observation sur un domaine angulaire de 80° . Le multidétecteur permet d’obtenir une bonne statistique pour un temps de comptage court, ce qui est bien adapté pour des expériences *in situ*. Dans notre cas, la longueur d’onde des neutrons est de 1,287 Å.

Le porte échantillon est constitué d’une ampoule de silice amorphe montée sur un système assurant l’étanchéité et le branchement sur le banc d’hydrogénation via un capillaire. L’ensemble est volumé avant d’y introduire l’échantillon réduit en poudre dans un mortier en agate jusqu’à la granulométrie de 60 μm . La masse d’échantillon est d’environ 5 g.

Les échantillons sont activés au préalable : ils subissent cinq cycles d’absorption-désorption au deutérium. Ils ne sont jamais mis en contact avec l’hydrogène afin d’éviter toute contamination.

L’ampoule en silice est fixée dans le faisceau de neutrons et reliée à un banc d’hydrogénation (*cf* figure 2.4). L’étude *in situ* est réalisée « étape par étape » : une faible quantité de deutérium est introduite afin d’atteindre la composition souhaitée. Lorsque l’équilibre d’absorption est atteint, trois acquisitions de cinq minutes sont enregistrées puis sommées afin d’obtenir le diagramme expérimental final.

2.3.2.1.2 Traitement des diagrammes de diffraction

Comme en diffraction des rayons X, les diagrammes sont traités par la méthode de Rietveld à l’aide du logiciel FullProf. Cependant, si la ligne D1B est particulièrement adaptée aux études *in situ*, la résolution de structure complexe peut être limitée :

- Afin de permettre l’étude *in situ*, il est nécessaire de privilégier un haut flux de neutrons, ce qui oblige à limiter la résolution.
- La ligne D1B a initialement été prévue pour étudier des structures magnétiques, travail qui ne demande qu’une étude de premiers pics à bas Q. La longueur d’onde de base de l’ap-



① : Banc volumétrique ; ② D_2 ; ③ Échantillon
④ faisceau incident ; ⑤ Détecteur

FIGURE 2.4 – Vue globale du montage de diffraction neutronique *in situ* réalisé à l'ILL.

pareillage est ainsi de 2,574 Å. Dans notre étude, nous voulions observer un grand nombre de pics de diffraction pour déterminer les structures cristallographiques. Nous avons donc choisi d'utiliser une longueur d'onde deux fois moindre de 1,287 Å. Le nombre de segments du détecteur étant fixé, cela conduit nécessairement à une réduction de l'échantillonnage des pics.

Dans ces conditions, pour la vingtaine de mesures réalisées au cours du cycle d'absorption-désorption, il est souvent difficile d'obtenir des affinements comparables entre deux mesures consécutives. Nous avons donc procédé de la façon suivante :

En raison du signal dû à l'ampoule de silice amorphe, il est nécessaire de pointer le bruit de fond manuellement et de l'ajuster deux à trois fois lors du traitement.

Dans le cas de composés monophasés, nous affinons les facteurs d'échelle, le zéro angulaire, les paramètres de mailles, les facteurs de forme (U , V , W et η), les facteurs Debye-Waller (un paramètre par type de site métallique et un pour tous les deutériums) et les taux d'occupation des sites d'insertion du deutérium.

Dans le cas de compositions biphasées, notre affinement se limite au zéro angulaire, aux facteurs d'échelle et aux paramètres de maille de chaque phase. Les autres paramètres restent identiques à leurs valeurs dans le composé monophasé le plus proche.

Dans tous les cas, nous ne pouvons pas affiner de manière récurrente les positions atomiques. Celles-ci sont obtenues à partir d'autres composés de structure identique observés dans la littérature.

2.3.2.2 Diffraction de neutrons haute-résolution

Quelques mesures complémentaires ont été réalisées sur la ligne 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (CEA- Saclay). Ce spectromètre deux axes est équipé d'un multidecteur à orientation variable, composé de 20 détecteurs ^3He espacés de 3° (domaine angulaire 57°). Il permet une mesure sur un domaine angulaire de 125° avec une excellente résolution obtenue par superposition des signaux de chaque détecteur au cours de la rotation. Le flux de neutrons thermiques est filtré par un monochromateur au germanium (plan 335), la longueur d'onde de travail est de 1.23 Å. Le temps d'acquisition sur nos composés est de 24 h.

En raison du temps d'acquisition élevé, il n'est pas possible de réaliser des mesures *in situ*. La composition des échantillons en deutérium doit être fixée par avance. En pratique, nous avons utilisé exactement les mêmes échantillons et porte-échantillons que lors de l'expérience sur D1B mais les composés sont chargés au préalable sur les bancs volumétriques du laboratoire.

Pour ces mesures, le traitement des diagrammes de diffraction est plus poussé que ceux réalisés *in situ*. Nous affinons encore une fois les facteurs d'échelle, le zéro angulaire, les paramètres de mailles, les facteurs de forme (U , V , W et η), les taux d'occupation des sites d'insertion du

deutérium et les facteurs Debye-Waller. Pour un coefficient isotrope, nous affinons un paramètre par type de site métallique et un pour tous les deutériums. Comme nous le verrons par la suite, certaines mesures nous ont conduit à utiliser des coefficient anisotrope, l'affinement est alors réalisé sur les coefficients β_{ij} , attribués à chaque atome selon sa position cristallographique et les symétries qui le concernent. Pour ces mesures, nous affinons également les positions atomiques. Les valeurs obtenues sont ici sans ambiguïtés et permettent de confirmer certaines valeurs issues des diagrammes de diffraction sur D1B.

2.4 Conclusions

Nous avons à notre disposition deux méthodes de synthèses complémentaires choisies en fonction de la masse totale de l'échantillon et de la tension de vapeur des éléments, ce qui nous offre la possibilité de synthétiser tous les composés ternaires visés dans notre étude. Les techniques de caractérisations fournissent une information chimique et structurale et permettent d'établir les diagrammes de phases des systèmes ternaires. La synthèse et la caractérisation thermodynamique des hydrures est facilement accessible au laboratoire et peuvent être complétées par des études structurales sur les grands instruments français.

Chapitre 3

Étude métallurgique

Dans ce chapitre sont présentés les résultats métallurgiques issus de la recherche de composés substitués $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{M}_x$ avec $\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}$. Différentes compositions ternaires ont été élaborées, au four à arc pour la plupart, et recuites à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une semaine. Elles ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structurale et chimique grâce aux techniques disponibles au laboratoire.

Le premier objectif de ces synthèses est de déterminer les limites de substitution du nickel par les différents éléments $4d$ et $5d$ dans le composé LaNi_5 afin d'étudier les propriétés d'hydrogénation de ces composés type CaCu_5 (*cf* chapitre suivant). Nous avons cependant étendu notre étude à la partie pauvre en lanthane des diagrammes de phases ternaires La-Ni-M, ces systèmes ternaires étant particulièrement peu référencés dans la littérature.

Sommaire

3.1	Détermination des diagrammes de phases	63
3.1.1	Le système La-Ni-Ru	63
3.1.2	Le système La-Ni-Rh	68
3.1.3	Le système La-Ni-Pd	71
3.1.4	Le système La-Ni-Ag	77
3.1.5	Le système La-Ni-Re	81
3.1.6	Le système La-Ni-Os	85
3.1.7	Le système La-Ni-Ir	87
3.1.8	Le système La-Ni-Au	91
3.2	Discussion	95
3.2.1	Diagrammes de phases	95
3.2.1.1	Prédiction des structures cristallographiques AB ₅	95
3.2.1.1.1	Limite de solubilité	97
3.2.2	Influence du substituant sur les paramètres structuraux des phases types CaCu ₅	97
3.3	Conclusions	103

Tous les échantillons mono- ou polyphasés ont été étudiés par microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X. Les différentes phases en présence ont donc été caractérisées du point de vue chimique et structural ce qui nous a permis de déterminer leur nature. Un regard tout particulier a été porté sur les composés monophasés de structure CaCu_5 dans le but d'observer ou non une corrélation entre les propriétés structurales du composé intermétallique et ses propriétés d'hydrogénation.

Intéressons-nous tout d'abord au système binaire lanthane-nickel. Le diagramme de phases La-Ni est présenté sur la figure 3.1. Le lanthane n'entre pas en solution solide dans le nickel, le nickel *cfc* étant en équilibre avec le composé intermétallique LaNi_5 de structure CaCu_5 . Notons que LaNi_5 présente un domaine d'existence plus large entre 1014°C et son point de fusion congruente à 1350°C . Ce domaine d'existence est rendu possible grâce à la substitution des atomes de lanthane par des doublets de nickel [Buschow72, Deyuan91].

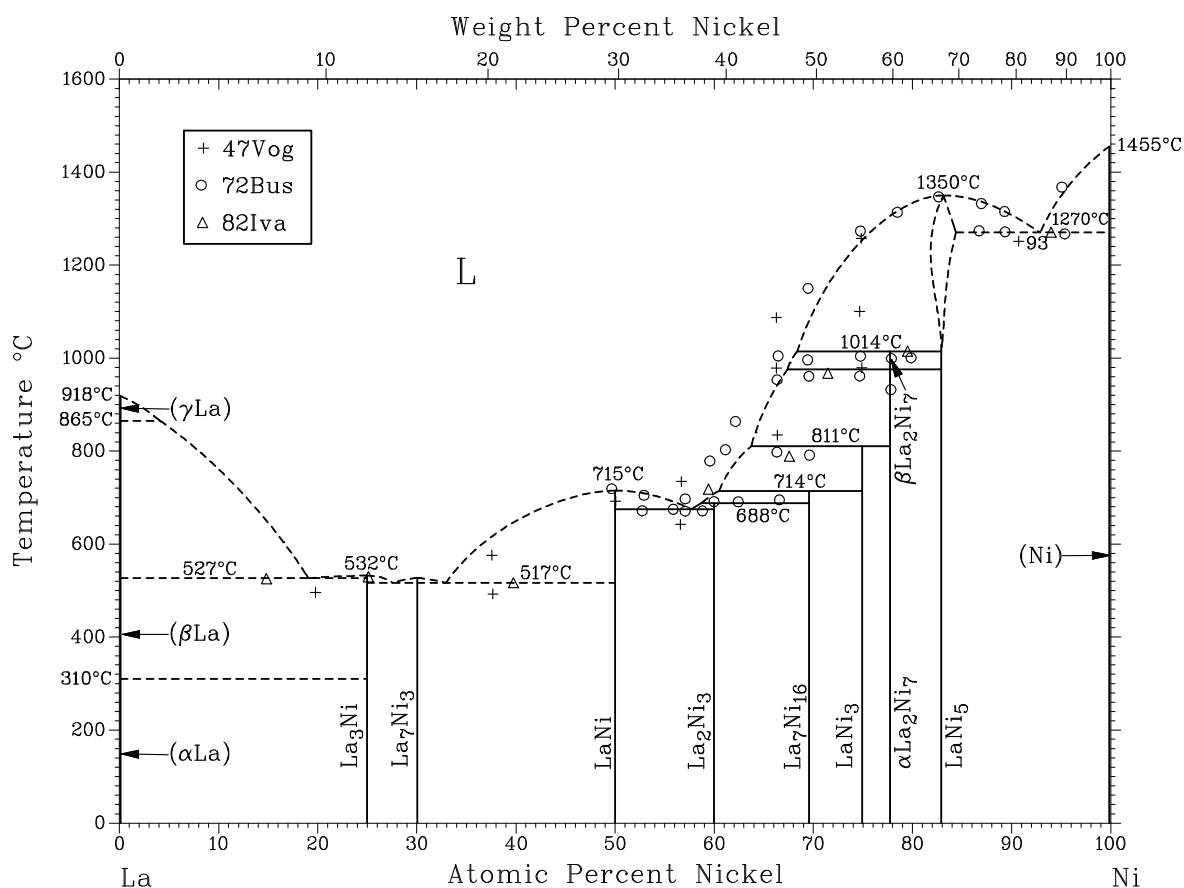


FIGURE 3.1 – Diagramme de phases binaire lanthane-nickel [Massalski90].

3.1 Détermination des diagrammes de phases

3.1.1 Le système La-Ni-Ru

Les diagrammes de phases binaire Ni-Ru et La-Ru sont présentés sur les figures 3.2 et 3.3.

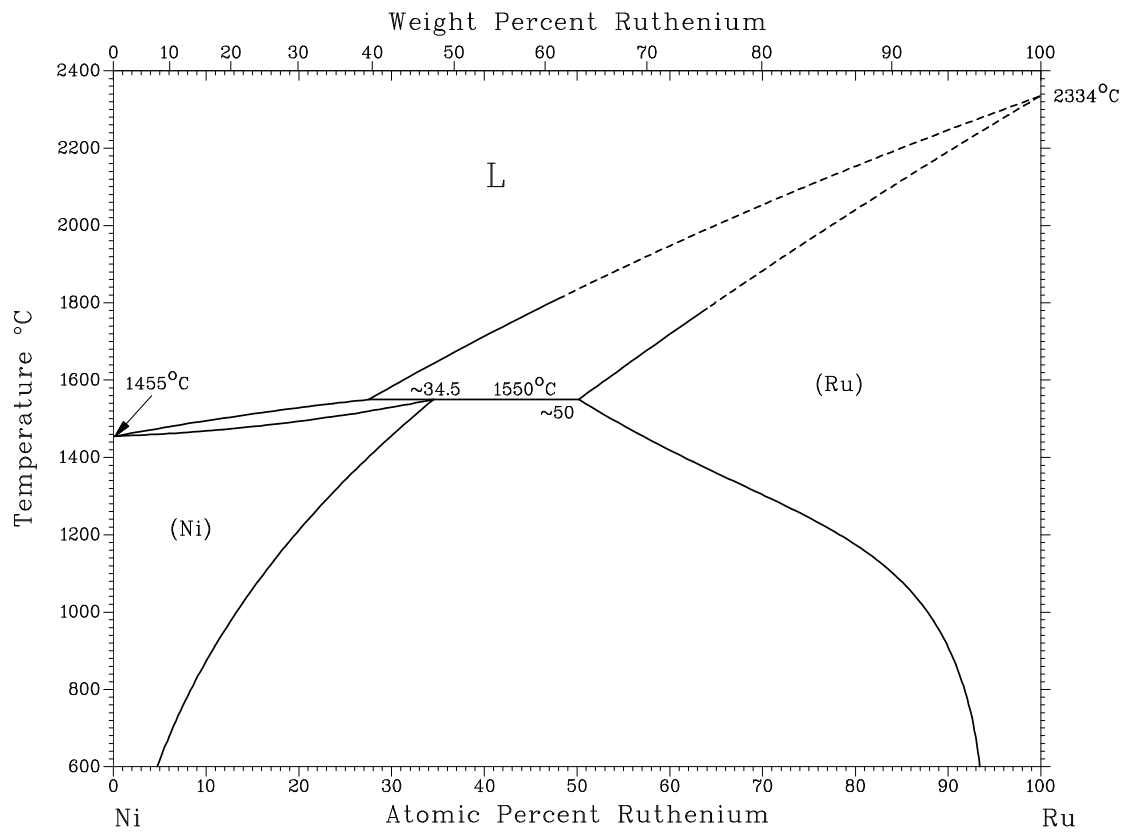


FIGURE 3.2 – Diagramme de phases binaire nickel-ruthénium [Kornilov64, Massalski90, Nash91a].

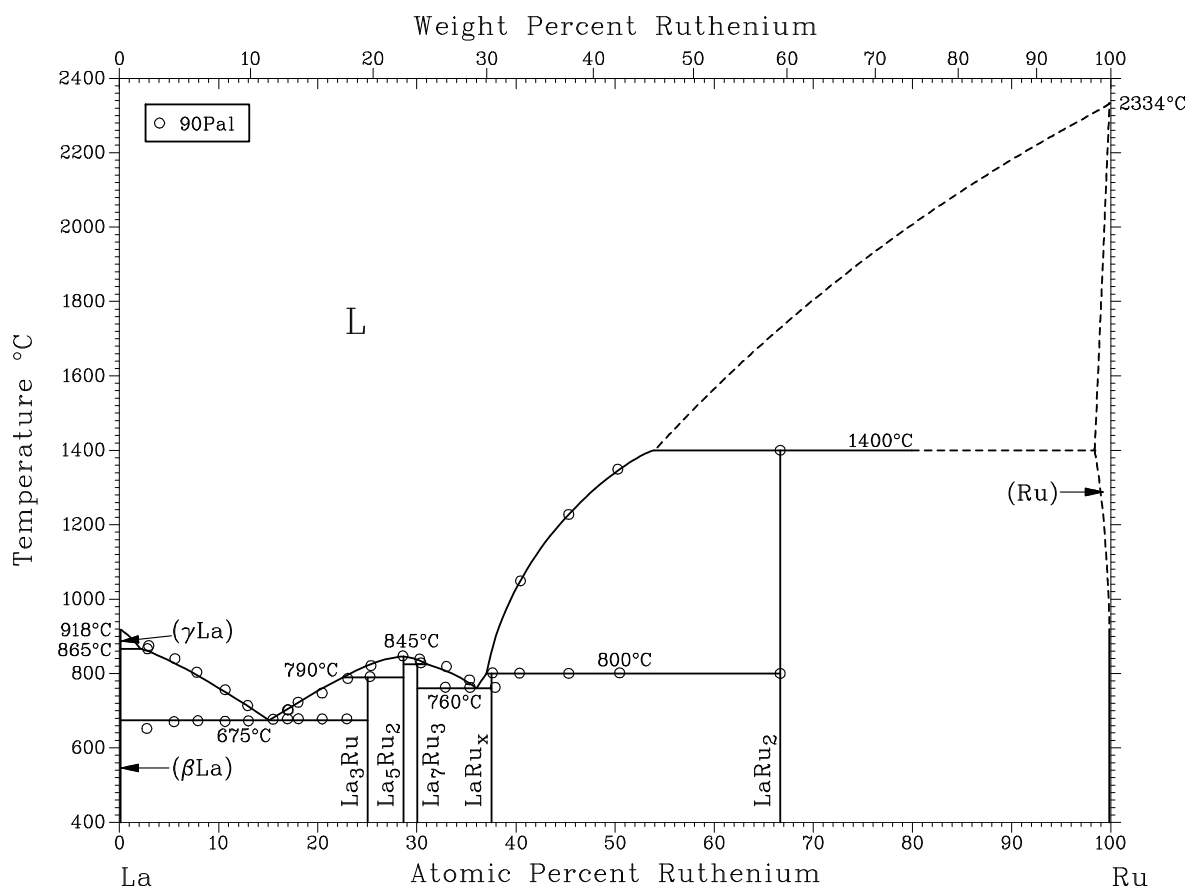


FIGURE 3.3 – Diagramme de phases binaire lanthane-ruhténium [Okamoto91b].

Afin d'étudier l'extension ternaire du composé LaNi_5 à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, la composition $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ru}_{0,5}$ a été synthétisée. Celui-ci est triphasé et met en évidence la limite de substitution du ruthénium dans LaNi_5 à la composition $\text{LaNi}_{4,56}\text{Ru}_{0,44}$. Cependant, les phases secondaires y sont trop minoritaires pour pouvoir être identifiées avec certitude. La composition LaNi_4Ru a donc été synthétisée afin de mieux analyser ces phases. Nous pouvons ainsi observer une phase de stœchiométrie $\text{La}_{1,992(9)}\text{Ni}_{5,81(1)}\text{Ru}_{1,20(1)}$ de structure type Gd_2Co_7 ($R\bar{3}m$), extension ternaire du composé La_2Ni_7 . L'autre phase secondaire est la solution solide terminale $\text{Ru}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$ de structure hc (type Mg) ($P6/mmc$). La phase majoritaire a pour composition $\text{La}_{1,005(9)}\text{Ni}_{4,567(9)}\text{Ru}_{0,42(1)}$ et présente une structure type CaCu_5 . La limite de substitution dans le système $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{Ru}_x$ est bien atteinte pour $x \approx 0,43$.

Dans le but de compléter la partie riche en nickel du diagramme de phases, la composition $\text{La}_7\text{Ni}_{71}\text{Ru}_{22}$ a été étudiée. La mesure microsonde révèle une structure très fine où les phases sont difficilement quantifiables : elle permet cependant de supposer la présence d'une phase de stœchiométrie $\text{LaNi}_{4,9}\text{Ru}_{0,1}$ ainsi que les solutions solides $\text{Ni}(\text{Ru})$ et $\text{Ru}(\text{Ni})$. La diffraction des rayons X confirme ces résultats puisque le diagramme révèle trois structures : l'une type CaCu_5 (extension ternaire de LaNi_5), la seconde cfc (solution solide de nickel) et la troisième hc (solution solide de Ru). Après affinement des paramètres de maille, les taux de substitution sont approximés dans ces trois phases à l'aide de la loi de Végard en prenant appui sur plusieurs points de référence : dans le cas de la phase type CaCu_5 , nous utilisons le composé LaNi_5 et le $\text{La}_{1,01}\text{Ni}_{4,56}\text{Ru}_{0,42}$ obtenu dans la présente étude. Pour les solutions solides $\text{Ni}(\text{Ru})$ et $\text{Ru}(\text{Ni})$, nous nous appuyons sur les différentes compositions reportées dans la littérature [Kornilov64, Raub61]. On obtient ainsi les limites suivantes pour le domaine triphasé : $\text{LaNi}_{4,91}\text{Ru}_{0,09}$ (structure type CaCu_5), $\text{Ni}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}$ (structure cfc) et $\text{Ru}_{0,89}\text{Ni}_{0,11}$ (structure hc). Les proportions massiques de ces trois phases dans le composé sont respectivement de 41,1%, 40,8% et 18,1%.

Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.1 et reportés dans le diagramme ternaire 3.4.

TABLE 3.1 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Ru synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%)	Structure type	Paramètres de maille (Å)
LaNi _{4,5} Ru _{0,5}	La _{1,003(3)} Ni _{4,559(5)} Ru _{0,438(3)}	≈ 100	CaCu ₅	a=5,0521(2) c=4,0017(2)
LaNi ₄ Ru	La _{1,0005(9)} Ni _{4,567(9)} Ru _{0,43}	62,3(9)	CaCu ₅	a=5,0523(2) c=3,9971(2)
	La _{1,99} Ni _{5,8} Ru _{1,20(1)}	24,1(5)	Gd ₂ Co ₇	a=5,1216(4) c=37,369(5)
	Ru _{0,95(2)} Ni _{0,05(7)}	13,6(3)	<i>hc</i>	a=2,7009(2) c=4,2756(8)
La ₇ Ni ₇₁ Ru ₂₂	La _{1,01(2)} Ni _{4,91(5)} Ru _{0,099(1)}	41,1(3)	CaCu ₅	a=5,0206(5) c=3,9895(5)
	Ni _{0,90(2)} Ru _{0,10(7)}	40,8(4)	<i>cfc</i>	a=3,5654(2)
	Ru _{0,89(9)} Ni _{0,11(6)}	18,1(2)	<i>hc</i>	a=2,6878(2) c=4,2629(4)

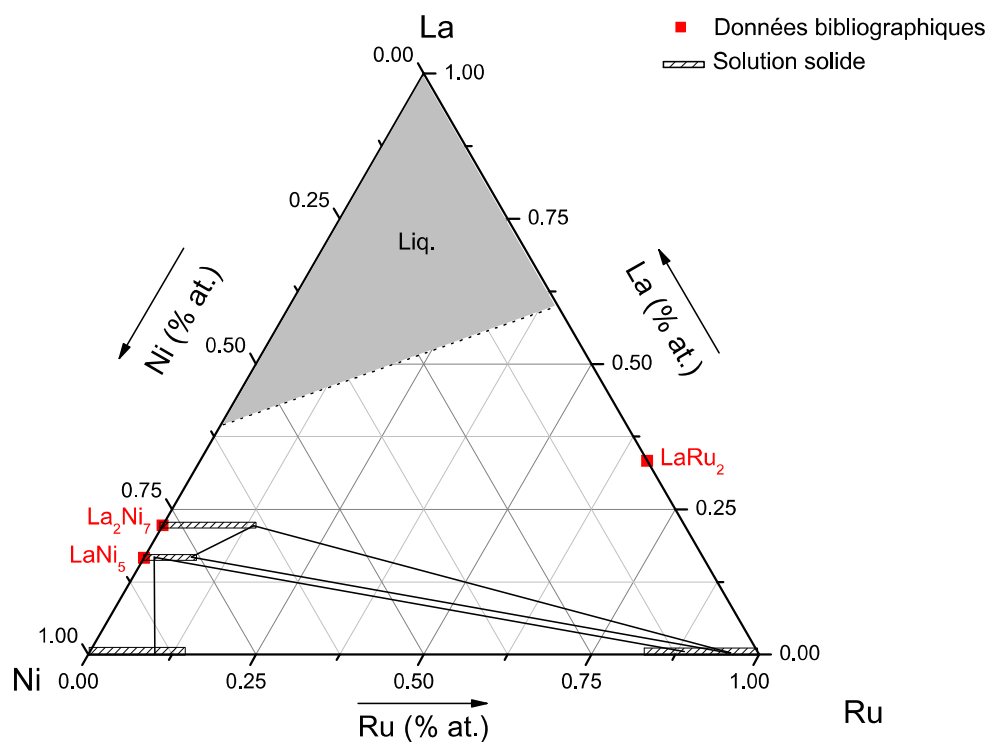


FIGURE 3.4 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases ternaire lanthane-nickel-ruthénium déterminée dans ce travail.

3.1.2 Le système La-Ni-Rh

Les diagrammes de phases binaires La-Rh et Ni-Rh sont présentés sur les figures 3.5 et 3.6. Remarquons qu'il n'y a pas de composé LaRh_5 reporté dans la littérature.

Les composés $\text{LaNi}_{4,5}\text{Rh}_{0,5}$, LaNi_4Rh , LaNi_3Rh_2 et LaNi_2Rh_3 ont été synthétisés et recuits à $1000\text{ }^\circ\text{C}$: ils sont monophasés de structure type CaCu_5 . La limite de solubilité est atteinte dans le composé triphasé LaNiRh_4 où l'on observe la phase $\text{La}_{0,994(8)}\text{Ni}_{1,35(1)}\text{Rh}_{3,651(9)}$ de structure type CaCu_5 . La phase majoritaire présente la composition $\text{La}_{1,9(2)}\text{Rh}_{5,97(3)}\text{Ni}_{1,1(2)}$ et la structure type Ce_2Ni_7 ($P6_3/mmc$). Elle montre ainsi la présence d'une extension ternaire de la phase binaire La_2Rh_7 . On notera que, dans le diagramme binaire La-Rh, cette phase est stable à une température supérieure à $1205\text{ }^\circ\text{C}$. La présence du nickel semble donc abaisser sa température de formation. La troisième phase présente est la solution solide $\text{Rh}_{0,743(3)}\text{Ni}_{0,255(2)}$ de structure *cfc*.

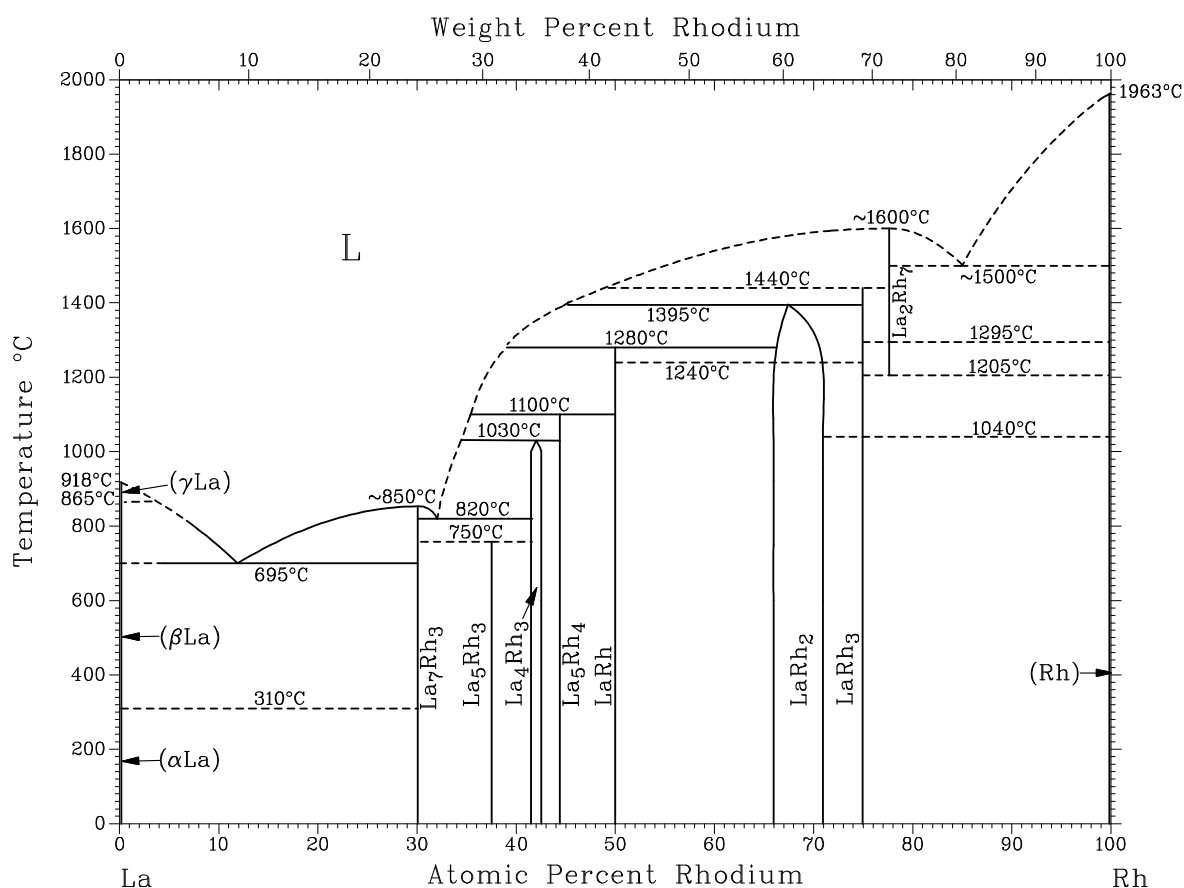


FIGURE 3.5 – Diagramme de phases binaire lanthane-rhodium [Okamoto96]

Le diagramme de phases ternaire La-Ni-Rh est présenté sur la figure 3.7

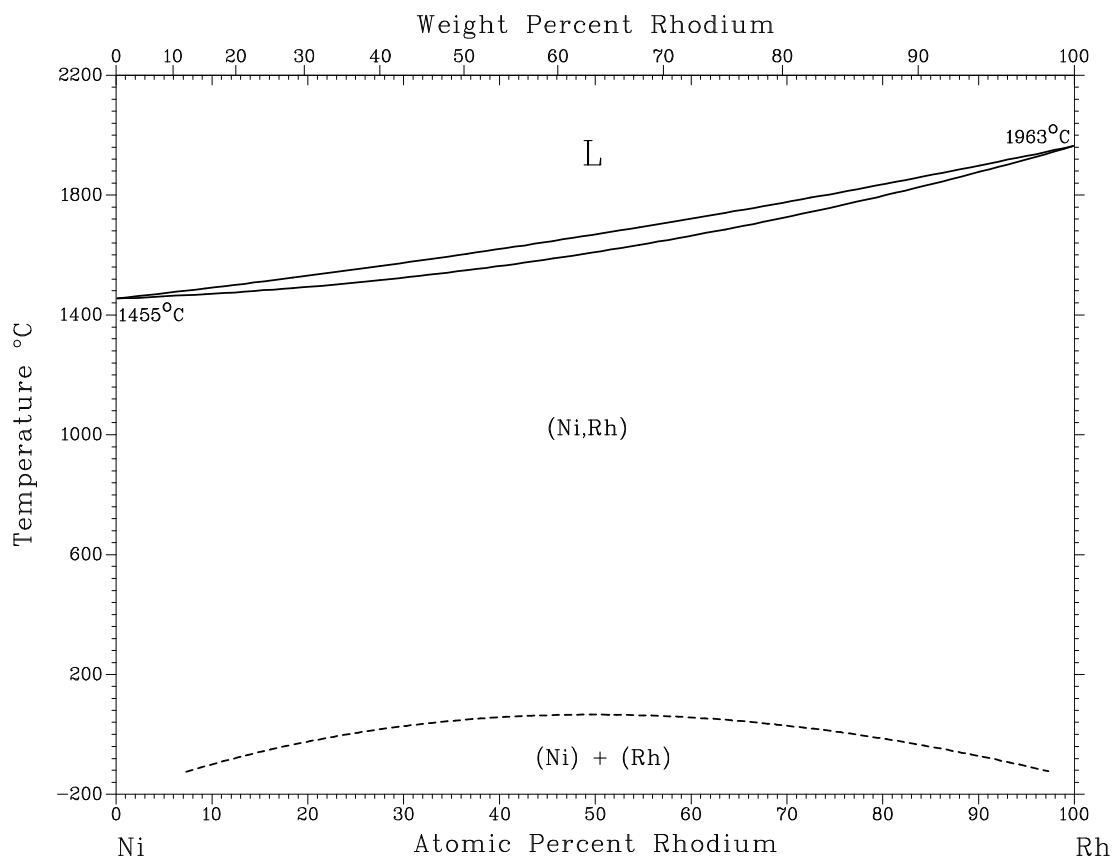


FIGURE 3.6 – Diagramme de phases binaire nickel-rhodium [Nash91b].

TABLE 3.2 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Rh synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%)	Structure type	Paramètres de maille (Å)
LaNi _{4,5} Rh _{0,5}	La _{0,99(2)} Ni _{4,48(3)} Rh _{0,529(9)}	100	CaCu ₅	a=5,0523(2) c=4,0017(2)
LaNi ₄ Rh	La _{1,990(2)} Ni _{4,006(9)} Rh _{1,004(5)}	100	CaCu ₅	a=5,0901(1) c=4,0165(2)
LaNi ₃ Rh ₂	La _{0,991(4)} Ni _{2,992(9)} Rh _{2,017(6)}	100	CaCu ₅	a=5,1663(2) c=4,0491(2)
LaNi ₂ Rh ₃	La _{0,99(1)} Ni _{2,01(1)} Rh _{3,00(9)}	100	CaCu ₅	a=5,2298(2) c=4,0988(2)
LaNiRh ₄	La _{0,99(2)} Ni _{1,35(6)} Rh _{3,65(4)}	18(1)	CaCu ₅	nd
	La _{2,01(1)} Rh _{5,81(2)} Ni _{1,17(1)}	69(2)	Ce ₂ Ni ₇	nd
	Rh _{0,74(3)} Ni _{0,26(8)}	12,1(3)	<i>cfc</i>	nd

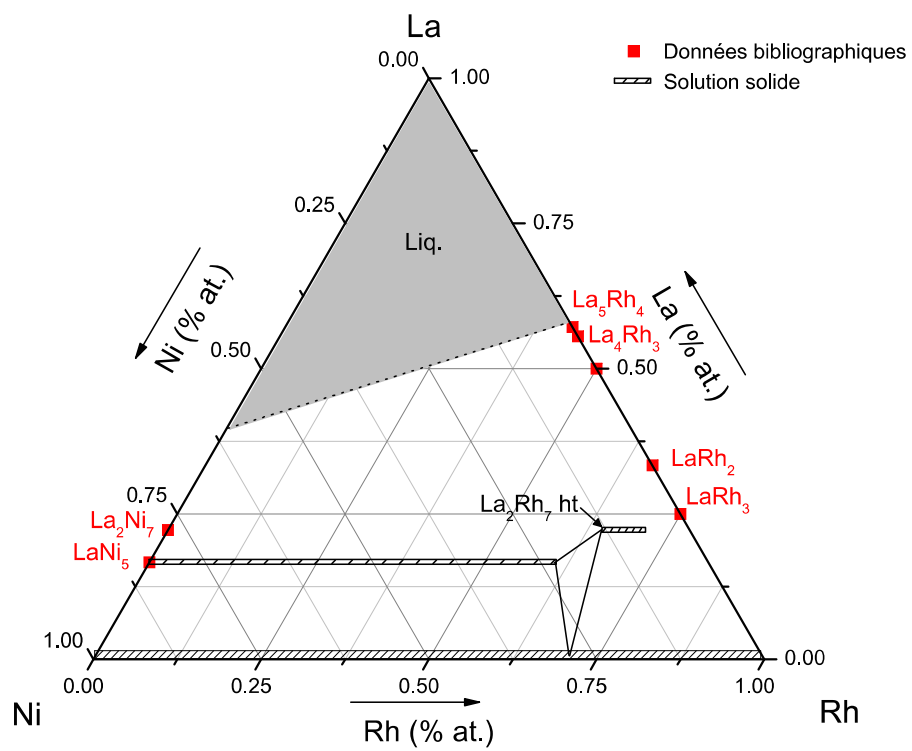


FIGURE 3.7 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases ternaire La-Ni-Rh déterminée dans ce travail.

3.1.3 Le système La-Ni-Pd

Le palladium et le composé LaNi_5 sont deux matériaux très étudiés pour leurs propriétés d'hydrogénation. Pourtant, rares sont les travaux concernant le système ternaire La-Ni-Pd.

Le diagramme de phases binaire Ni-Pd est clairement établi (figure 3.8) et montre une miscibilité totale de ces deux éléments. La solution solide Ni-Pd possède la structure *cfcc* dont les paramètres de maille suivent la loi de Végard.

Le diagramme de phases binaire La-Pd n'est pas disponible dans la littérature. Deux composés riches en palladium ont cependant été observés : le composé LaPd_3 est bien connu et présente une structure type AuCu_3 . Yuan-Tao et *coll.* [Yuan-Tao89] ont observé le composé LaPd_5 et ont analysé sa structure comme étant du type CaCu_5 .

A notre connaissance, le diagramme de phases ternaire La-Ni-Pd n'a jamais été étudié. Concernant l'extension ternaire de LaNi_5 , nous savons que Bushow [Buschow72] a synthétisé le composé LaNi_4Pd et étudié succinctement ses propriétés d'hydrogénation.

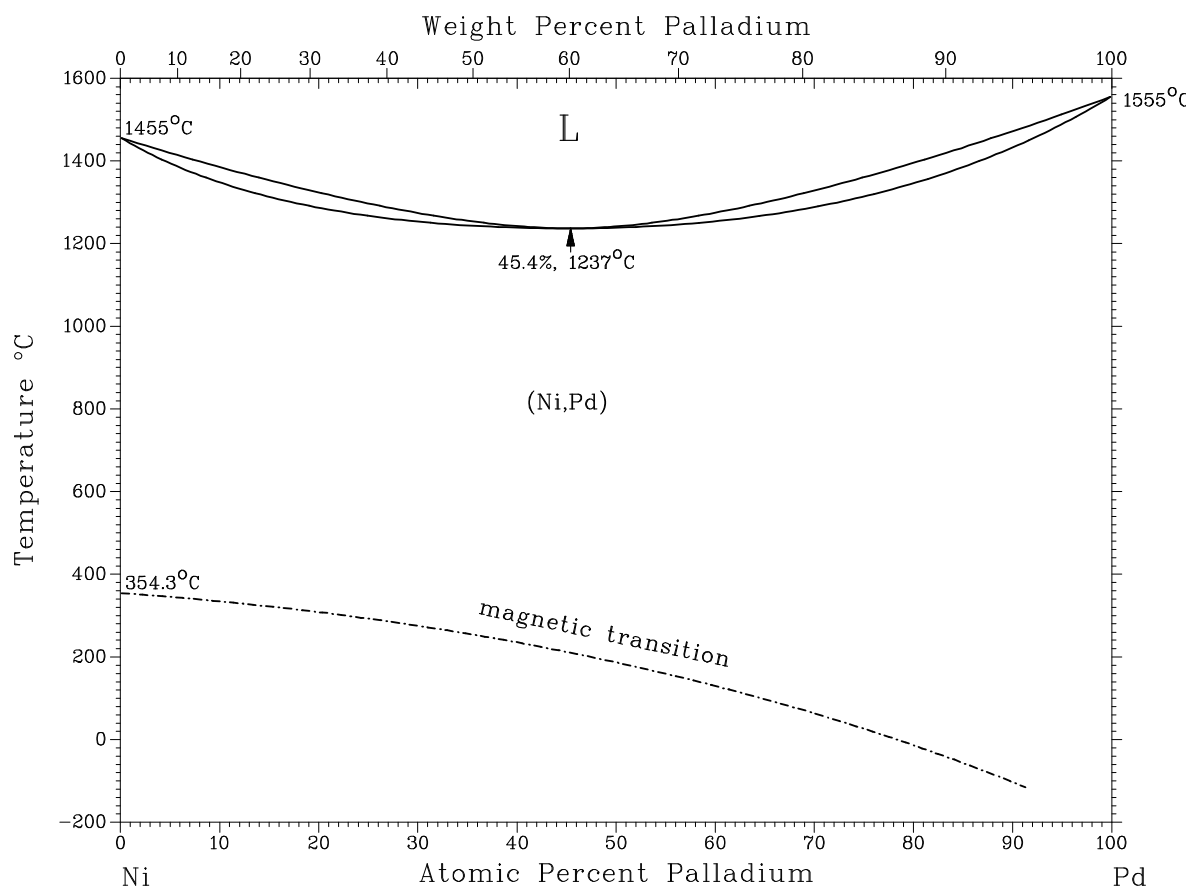


FIGURE 3.8 – Diagramme de phases binaire nickel-palladium [Nash91c].

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié la coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases La-Ni-Pd, en nous intéressant particulièrement à sa partie pauvre en lanthane, avec, pour principal objectif, de déterminer la limite de solution solide du palladium dans LaNi_5 . Différents échantillons $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 2; 4; 4,5; 5$) ont ainsi été synthétisés :

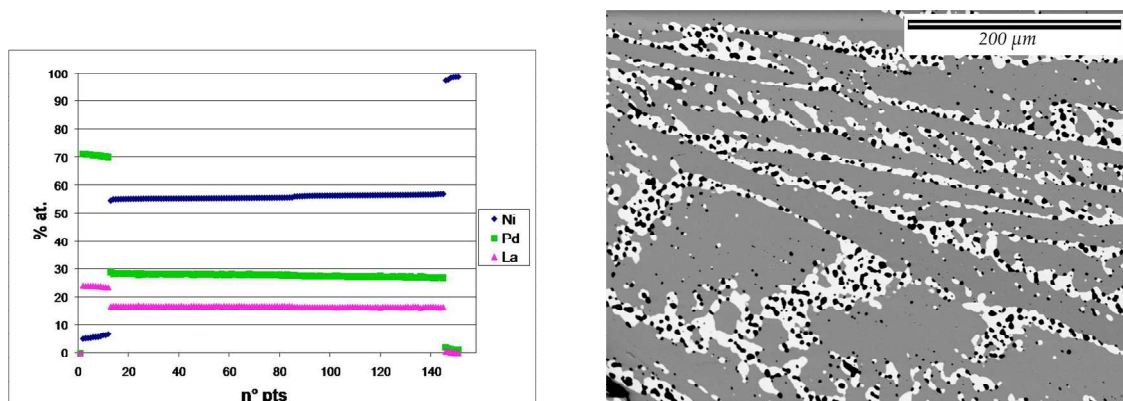


FIGURE 3.9 – Analyse microsonde de LaNi_3Pd_2 : les pointés microsonde sont choisis manuellement, le graphique présente la composition des différents pointés. Nous avons pris soin de les classer par taux de nickel croissant afin de mieux distinguer la composition des trois phases présentes. L’analyse en électrons rétrodiffusés distingue nettement la présence des trois phases : en gris la phase CaCu_5 , en blanc l’extension ternaire de LaPd_3 et en noir la solution solide *cfc* Ni-Pd.

Pour un taux de substitution allant jusqu’à $x=1,5$, les composés sont monophasés de structure type CaCu_5 . L’échantillon LaNi_3Pd_2 est, quant à lui, triphasé. L’analyse microsonde de cet échantillon est présentée figure 3.9 : la phase majoritaire (90% massique, phase grise en imagerie BSE) présente une composition $\text{La}_{1,00(3)}\text{Ni}_{3,34(9)}\text{Pd}_{1,66(7)}$ avec une structure type CaCu_5 . Cette phase marque la limite de substitution du nickel par le palladium dans LaNi_5 . La première phase secondaire appartient à une extension ternaire du composé LaPd_3 (structure type AuCu_3) présentant la composition $\text{La}(\text{Pd}_{0,93}\text{Ni}_{0,07})_3$ (phase blanche en imagerie BSE). La deuxième phase minoritaire est la solution solide *cfc* $\text{Ni}_{0,983(5)}\text{Pd}_{0,014(3)}$ (précipités noirs en imagerie d’électrons rétrodiffusés). Les proportions de ces deux phases sont respectivement de 9% massique et 1% massique.

Puisque nous avons atteint la limite de substitution du nickel par le palladium, nous avons étudié la substitution du palladium par le nickel dans le composé LaPd_5 . Nous avons commencé par synthétiser le composé LaPd_5 , déjà reporté dans la littérature comme présentant une structure CaCu_5 (Yuan-Tao et *coll.*). L’analyse microsonde de ce dernier montre bien une phase de stœchiométrie LaPd_5 avec quelques petits précipités de LaPd_3 .

Cependant, contrairement aux résultats de Yuan-Tao et *coll.*, notre diagramme DRX ne peut être affiné selon la structure type CaCu_5 . Précisons que ce composé présente une ductilité très importante et que ce comportement mécanique est très différent des phases de Haucke précédemment étudiées. Le broyage au mortier est difficile et il en résulte un écrouissage important de la structure. Les pics du diagramme de diffraction sont larges et le bruit de fond important.

Afin de limiter l’écrouissage de l’échantillon, le composé brut de fusion a été broyé puis aggloméré en pastille pour ensuite être recuit à 1000 °C pendant une semaine. Lorsque la pastille est cassée, il est alors possible de récupérer suffisamment de poudre non-écrouie pour effectuer une analyse DRX (*cf* figure 3.10). Une phase secondaire est présente, elle est identifiée

comme étant la phase LaPd_3 (structure type AuCu_3). En ce qui concerne la phase principale, les comparaisons réalisées avec la base JCPDS n'ont donné aucun résultats, tout comme nos investigations plus poussées fondées sur l'ensemble des phases de stœchiométries AB_5 reportées dans la littérature. Afin d'améliorer encore la qualité du diagramme, nous avons pu effectuer une mesure de diffraction synchrotron à l'ESRF. La détermination complète de la structure est en cours.

L'échantillon $\text{LaNi}_{0,5}\text{Pd}_{4,5}$ est biphasé. De composition $\text{La}_{0,95(6)}\text{Pd}_{4,58(0)}\text{Ni}_{0,47(3)}$, la phase majoritaire présente une structure identique à celle du « LaPd_5 » et reste encore indéterminée. La phase minoritaire est la solution solide $\text{Ni}_{0,37(7)}\text{Pd}_{0,62(2)}$ de structure *cfc*.

L'échantillon LaNiPd_4 est triphasé. La phase majoritaire est présente sous forme de gros précipités sphériques et a été identifiée comme étant du LaPd_3 . Entre ces précipités, une microstructure très fine, probablement issue d'une solidification à l'eutectique, montre la présence de deux phases. Comme la microstructure de la zone intergranulaire est plus fine que la résolution de la microsonde, la composition de ces deux phases a dû être extrapolée à partir des valeurs de compositions moyennes. On observe ainsi une phase de composition $\text{LaNi}_{0,5}\text{Pd}_{4,5}$ ainsi que la solution solide $\text{Ni}_{0,65}\text{Pd}_{0,35}$. La diffraction des rayons X montre que la phase de composition $\text{LaNi}_{0,5}\text{Pd}_{4,5}$ présente la même structure que celle observée pour le composé LaPd_5 . Malgré une composition approximative, elle semble donc marquer la limite de solubilité du nickel dans la phase LaPd_5 . Ce résultat est en accord avec les analyses concernant l'échantillon de composition nominale $\text{LaNi}_{0,5}\text{Pd}_{4,5}$

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 3.3. Nous avons ainsi pu construire une partie du diagramme de phases ternaire La-Ni-Pd, celui-ci est présenté sur la figure 3.11.

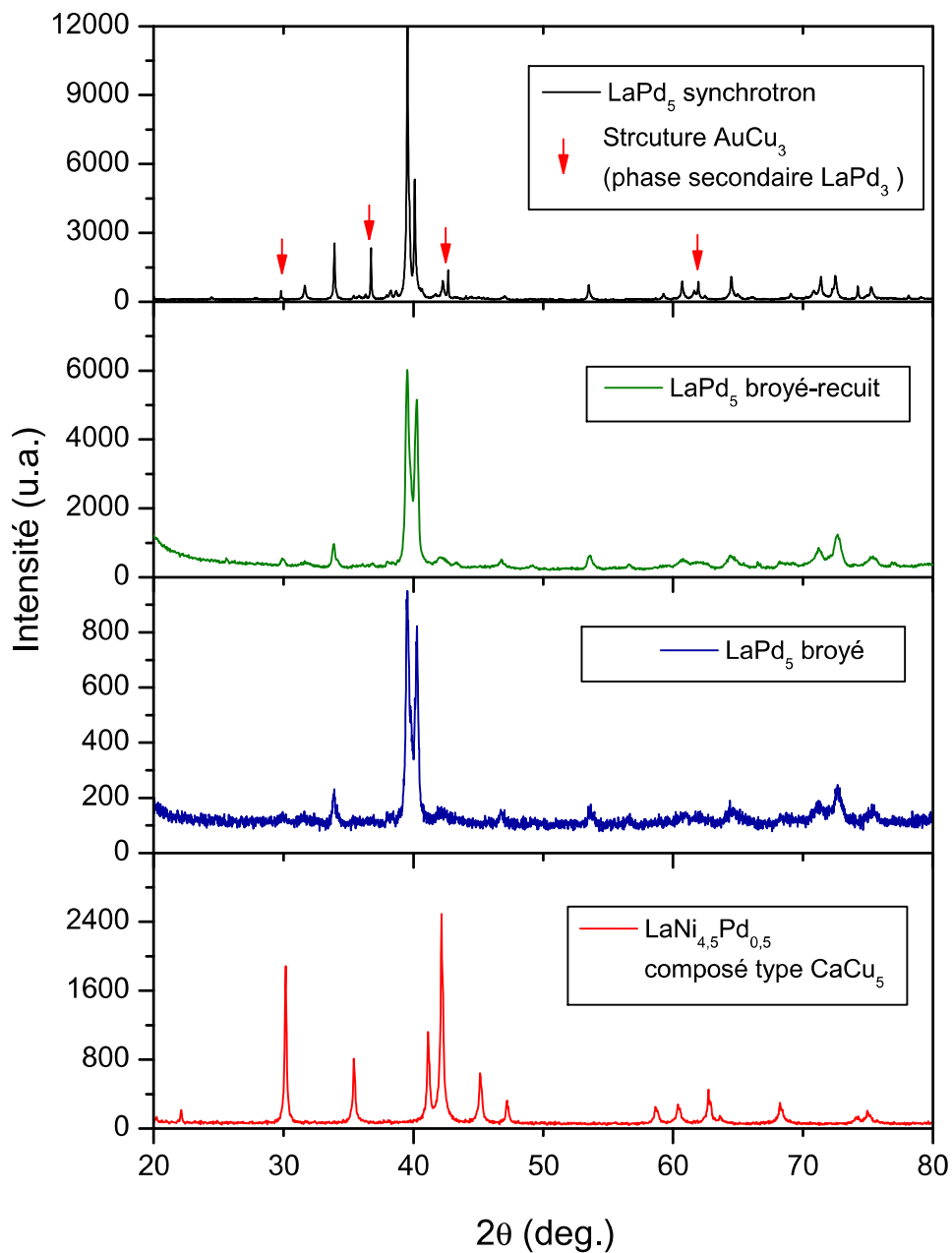


FIGURE 3.10 – Diffractogrammes des échantillons de LaPd_5 ayant subi différents traitements comparés à un diffractogramme typique de la structure CaCu_5 . Le diagramme synchrotron est mesuré à la longueur d’onde $\lambda = 0,62014 \text{ \AA}$, le diagramme présenté ici est rapporté à la longueur d’onde K_{α_1} du cuivre afin de permettre la comparaison.

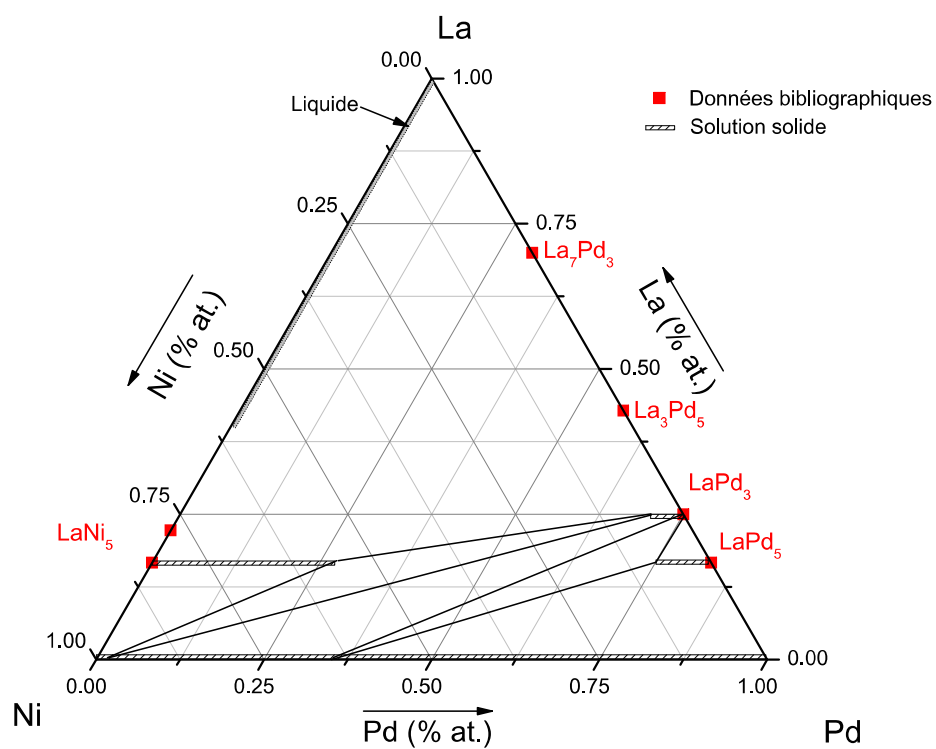


FIGURE 3.11 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases ternaire La-Ni-Pd déterminée dans ce travail.

TABLE 3.3 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Pd synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%massique)	Structure type	Paramètres de maille (Å)
LaNi _{4,75} Pd _{0,25}	La _{0,956(5)} Ni _{4,84(1)} Pd _{0,19(1)}	100	CaCu ₅	a=5,0382(1) c=3,9968(1)
LaNi _{4,5} Pd _{0,5}	La _{0,99(2)} Ni _{4,50(2)} Pd _{0,509(1)}	100	CaCu ₅	a=5,0612(3) c=4,0113(3)
LaNi _{4,25} Pd _{0,75}	La _{1,000(6)} Ni _{4,260(7)} Pd _{0,740(8)}	100	CaCu ₅	a=5,0852(1) c=4,0281(1)
LaNi ₄ Pd	La _{0,995(5)} Ni _{3,983(8)} Pd _{1,023(8)}	100	CaCu ₅	a=5,1086(3) c=4,0380(3)
LaNi _{3,75} Pd _{1,25}	La _{1,001(4)} Ni _{3,771(9)} Pd _{1,23(1)}	100	CaCu ₅	a=5,1284(2) c=4,0639(2)
LaNi _{3,5} Pd _{1,5}	La _{0,995(4)} Ni _{3,53(1)} Pd _{1,47(1)}	100	CaCu ₅	a=5,1429(2) c=4,0873(2)
LaNi ₃ Pd ₂	La _{1,00(3)} Ni _{3,34(9)} Pd _{1,66(7)}	90(1)	CaCu ₅	a=5,1531(2) c=4,1013(3)
	La _{0,946(7)} Pd _{2,81(1)} Ni _{0,24(2)}	8,9(2)	AuCu ₃	a=4,2150(3)
	Ni _{98,3(5)} Pd _{1,4(3)}	0,44(3)	<i>cfc</i>	a=3,5281(4)
LaNiPd ₄	Ni _{0,65(2)} Pd _{0,35(6)}	nd	<i>cfc</i>	a=3,705(2)
	La _{0,97(8)} Pd _{3,00(8)}	nd	AuCu ₃	a=4,2285(9)
	La _{0,95(2)} Pd _{4,58(7)} Ni _{0,47(1)}	nd	« LaPd ₅ »	nd
LaNi _{0,5} Pd _{4,5}	La _{0,956(1)} Pd _{4,58(1)} Ni _{0,47(1)}	nd	« LaPd ₅ »	nd
	Pd _{62,2(7)} Ni _{37,7(8)}	nd	<i>cfc</i>	nd
LaPd ₅	La _{0,94} Pd _{5,06}	100	« LaPd ₅ »	nd

3.1.4 Le système La-Ni-Ag

Le diagramme de phases binaire La-Ag est disponible dans la littérature [Heuman82, Delfino74, McMasters70] et est présenté sur la figure 3.12. Le composé LaAg_5 est stœchiométrique mais présente une structure dérivée de MgZn_2 ($P6_3/mmc$). Les atomes d'argent y occupent les sites $2a$ ($0; 0; 0$) et $6h$ ($0,830; 0,660; \frac{1}{4}$). Les sites $4f$ ($\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0,062$) sont occupés à 50% par le lanthane et 50% par l'argent.

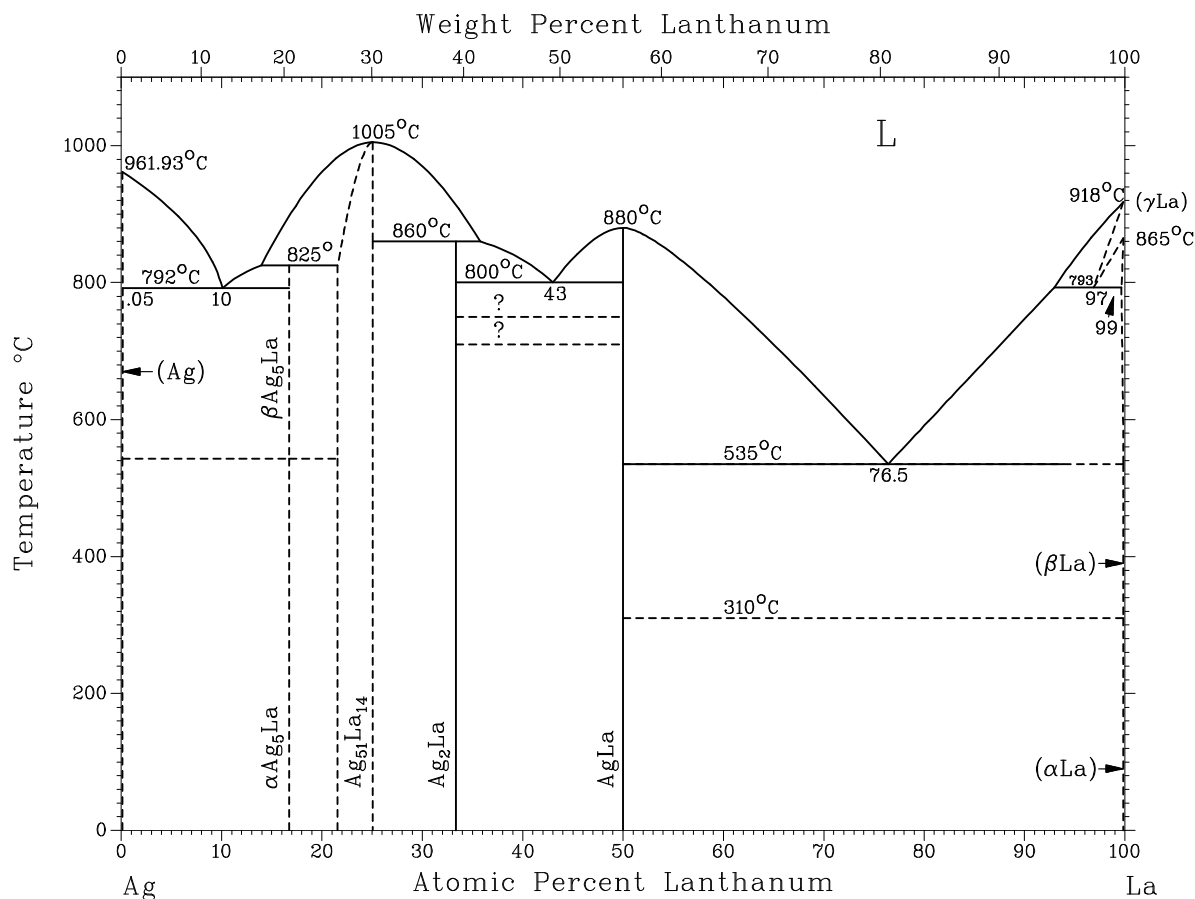


FIGURE 3.12 – Diagramme de phases binaire lanthane-argent [Heuman82, Delfino74, McMasters70].

Le diagramme de phases Ni-Ag (*cf* figure 3.13) ne montre aucun composé défini et l'argent et le nickel sont très peu miscibles l'un dans l'autre à 1000°C ($<3\%$ mol.).

Notons que Van Mal et Buschow [Van-Mal74] ont pu synthétiser le composé LaNi_4Ag de structure CaCu_5 et étudier ses propriétés d'hydrogénation.

Nous avons tout d'abord synthétisé les composés $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ag}_{0,5}$ et LaNi_4Ag au four à induction puis les avons recuits à 800°C sous argon pendant une semaine. Le choix de cette méthode de synthèse et de recuit est dû à la pression de vapeur importante de l'argent. Nous limitons de ce fait la distillation de cet élément au cours du processus.

Dans ces conditions, les deux échantillons sont biphasés avec une phase majoritaire type CaCu_5 de composition LaNi_5 et une phase de structure type MgZn_2 « substitué » de composition $\text{LaAg}_{4,75}\text{Ni}_{0,25}$. Les deux composés ont été refondus au four à arc et recuits à 1000°C sous argon

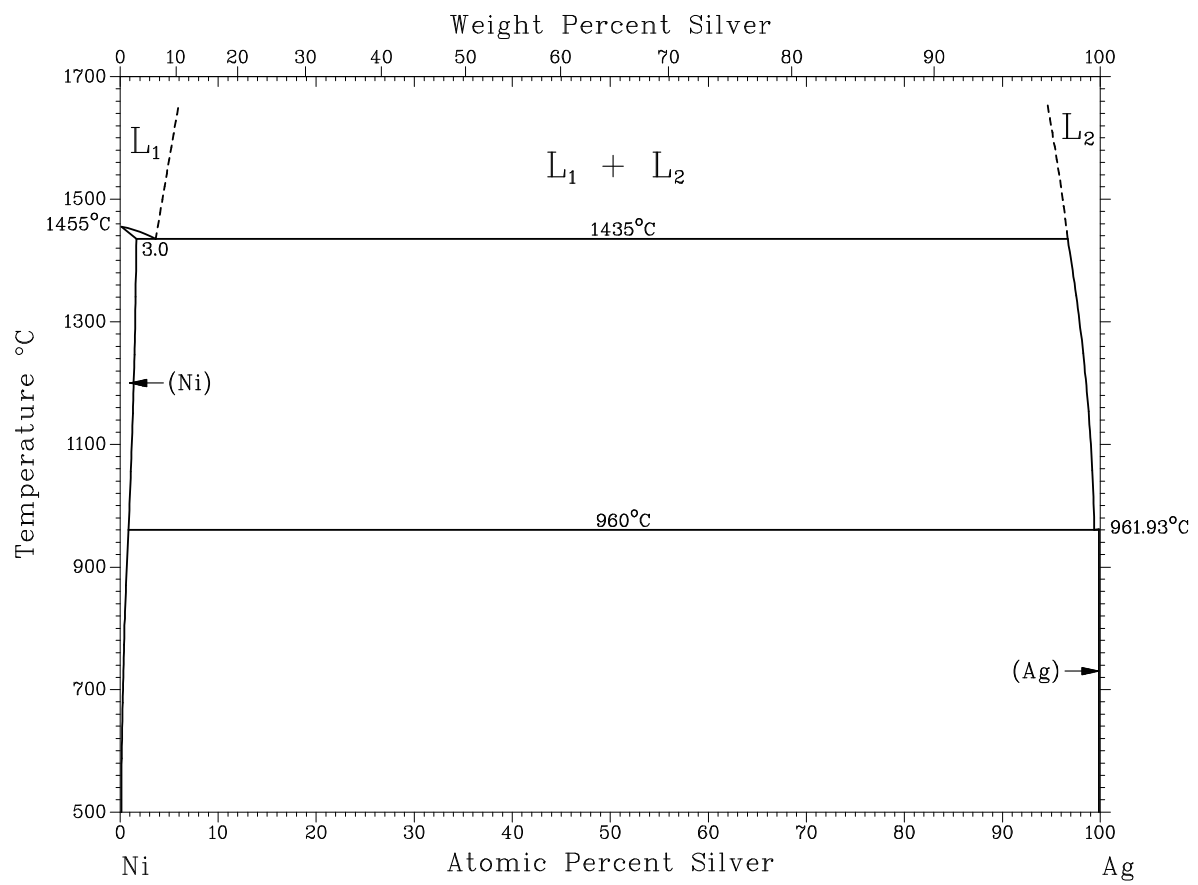


FIGURE 3.13 – Diagramme de phases binaire nickel-argent [Singleton90].

pendant 4 jours. Les résultats obtenus sont identiques aux précédents recuits du point de vue des phases en présence et de leur composition.

Un nouveau composé de stœchiométrie LaNi_4Ag a alors été synthétisé au four à arc puis recuit dans un four à induction à 1200°C pendant 8h. La diffraction RX montre que le composé est toujours biphasé avec une phase de structure type CaCu_5 et une phase minoritaire de structure type MgZn_2 substitué.

L'ensemble des ces résultats est présenté dans le tableau 3.4 ainsi que dans le diagrammes de phases pseudobinaire 3.14. Il semblerait que la substitution du nickel par l'argent soit très limitée. Elle varie peu avec la température et est atteinte pour la composition moyenne $\text{LaNi}_{4,78}\text{Ag}_{0,22}$. Ces résultats sont en contradiction avec les travaux de Buschow et *coll.* [Buschow72] et de Züchner et *coll.* [Züchner99] qui présentent les composés LaNi_4Ag et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ag}_{0,5}$ comme monophasés. Cependant, ces travaux ne présentent ni analyses microsonde, ni mesures par diffraction des rayons X des échantillons. De plus la synthèse de ces composés est réalisée au four à arc, il est donc très probable qu'une partie de l'argent ait distillée et que la concentration effective en argent y soit inférieure à la composition nominale.

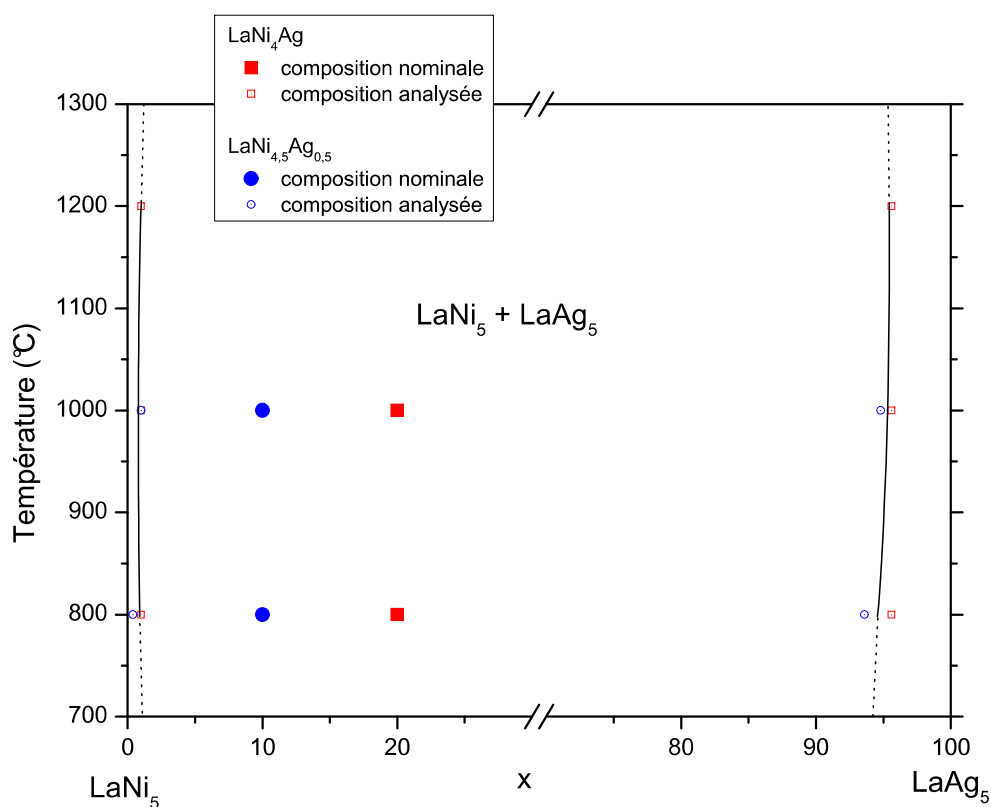


FIGURE 3.14 – Diagramme de phases pseudobinaire $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ag}_x$ déterminé dans cette étude. Les échantillons de composition nominale LaNi_4Ag et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ag}_{0,5}$ permettent de déterminer les limites du domaine biphasé.

TABLE 3.4 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Ag synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%)	Structure type	paramètres de maille (Å)
LaNi _{4,5} Ag _{0,5} 800 °C	La _{1,00} Ni _{4,95} Ag _{0,05}	96(1)	CaCu ₅	a=5,0231(3) c=3,9822(3)
	La _{1,05} Ag _{4,73} Ni _{0,22}	4,2(2)	MgZn ₂ substitué	a=5,48(1) c=9,38(3)
LaNi ₄ Ag 800 °C	La _{1,01} Ni _{4,97} Ag _{0,02}			
	La _{1,03} Ag _{4,68} Ni _{0,28}			
LaNi _{4,5} Ag _{0,5} 1000 °C	La _{1,015(5)} Ni _{4,937(5)} Ag _{0,048(3)}	98,8(9)	CaCu ₅	5,0243(2) 3,9832(2)
	La _{1,05(7)} Ag _{4,73(9)} Ni _{0,22(4)}	1,24(8)	MgZn ₂ substitué	5,506(5) 9,37(2)
LaNi ₄ Ag 1000 °C	La _{1,014(5)} Ni _{4,939(5)} Ag _{0,047(2)}	97(1)	CaCu ₅	5,0245(2) 3,9838(2)
	La _{1,05} Ag _{4,74} Ni _{0,20}	2,5(1)	MgZn ₂ substitué	5,542(4) 9,14(1)
LaNi ₄ Ag 1200 °C	La _{1,00} Ni _{4,95} Ag _{0,05}	96(1)	CaCu ₅	5,0244(1) 3,9838(1)
	La _{1,05} Ag _{4,73} Ni _{0,22}	4,2(2)	MgZn ₂ substitué	5,48(1) 9,38(3)

3.1.5 Le système La-Ni-Re

A notre connaissance, aucune étude a été effectuée concernant le système ternaire La-Ni-Re. Le diagramme de phases binaire lanthane-rhénium [Ageev68] (figure 3.15) ne présente aucun composé défini : ces deux éléments sont non miscibles, que ce soit en phase solide ou liquide. Le diagramme de phases binaire Re-Ni [Nash85] (figure 3.16) ne montre pas non plus de composés définis. Cependant, le rhénium de structure *hc* et le nickel de structure *cfc* sont partiellement miscibles l'un dans l'autre.

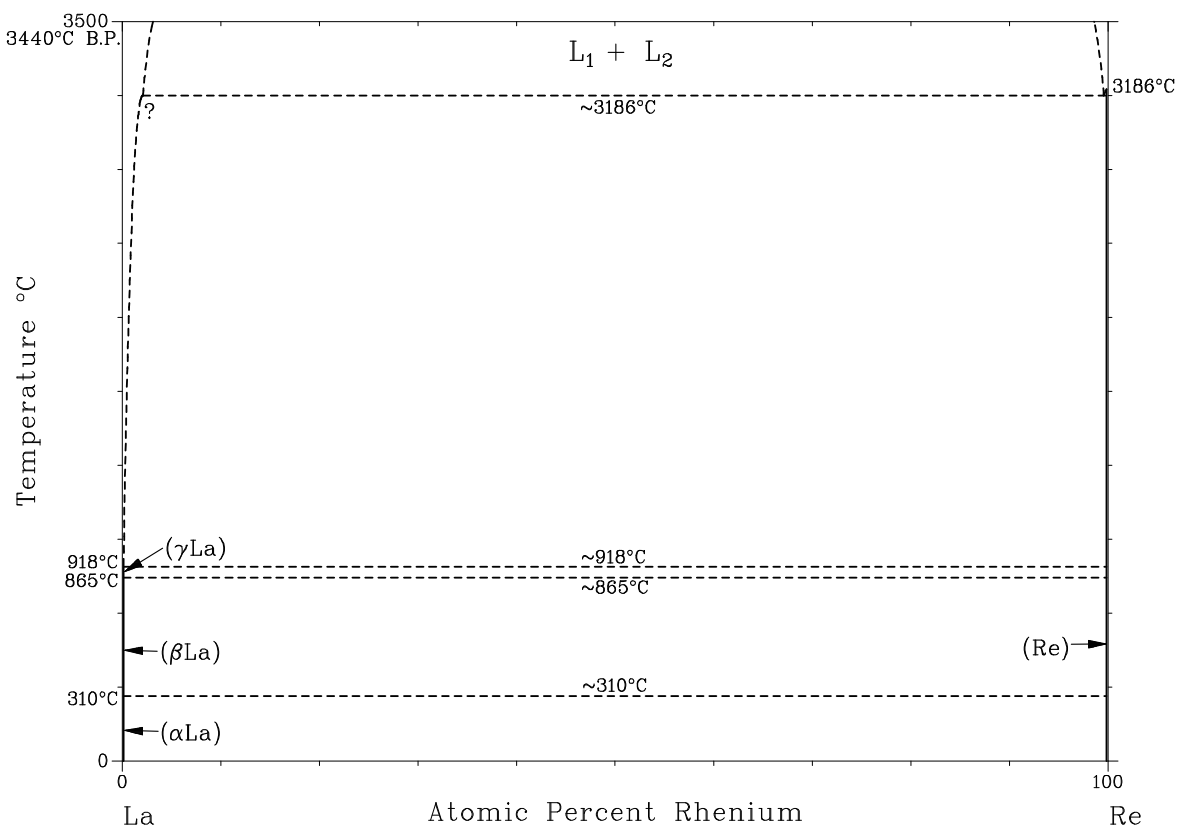


FIGURE 3.15 – Diagramme de phases binaire lanthane-rhénium [Massalski90].

Deux alliages de composition $\text{LaNi}_{4,5}\text{Re}_{0,5}$ et LaNi_4Re ont été élaborés et recuits à 1000 °C. Le rhénium étant un élément hautement réfractaire, il est tout d'abord aggloméré avec de la poudre de nickel. Grâce à la solubilité du rhénium dans le nickel, un alliage Ni-Re est obtenu par quatre fusions au four à arc. Le lanthane est ensuite ajouté et l'ensemble subit cinq fusions.

Dans le cas de l'échantillon $\text{LaNi}_{4,5}\text{Re}_{0,5}$, le composé est triphasé. Deux phases de composition moyenne $\text{Re}_{0,7(1)}\text{Ni}_{0,3(1)}\text{La}_{0,00(5)}$ et $\text{Re}_{10(3)}\text{Ni}_{0,88(1)}\text{La}_{0,02(3)}$ sont identifiées. Leurs structures sont respectivement *hc* et *cfc*, nous sommes donc en présence des solutions solides $\text{Re}(\text{Ni})$ et $\text{Ni}(\text{Re})$, dont les compositions correspondent avec le diagramme de phases Ni-Re. Le lanthane et le nickel forment une phase de structure type CaCu_5 , très pauvre en rhénium, de composition $\text{La}_{990(6)}\text{Ni}_{5,005(3)}\text{Re}_{0,005(5)}$. L'image en électrons rétrodiffusés (*cf* figure 3.17) montre que la solution solide de rhénium précipite en premier en formant des dendrites (en blanc). Précipite ensuite la solution solide de nickel (en noir) puis le composé LaNi_5 (matrice grise).

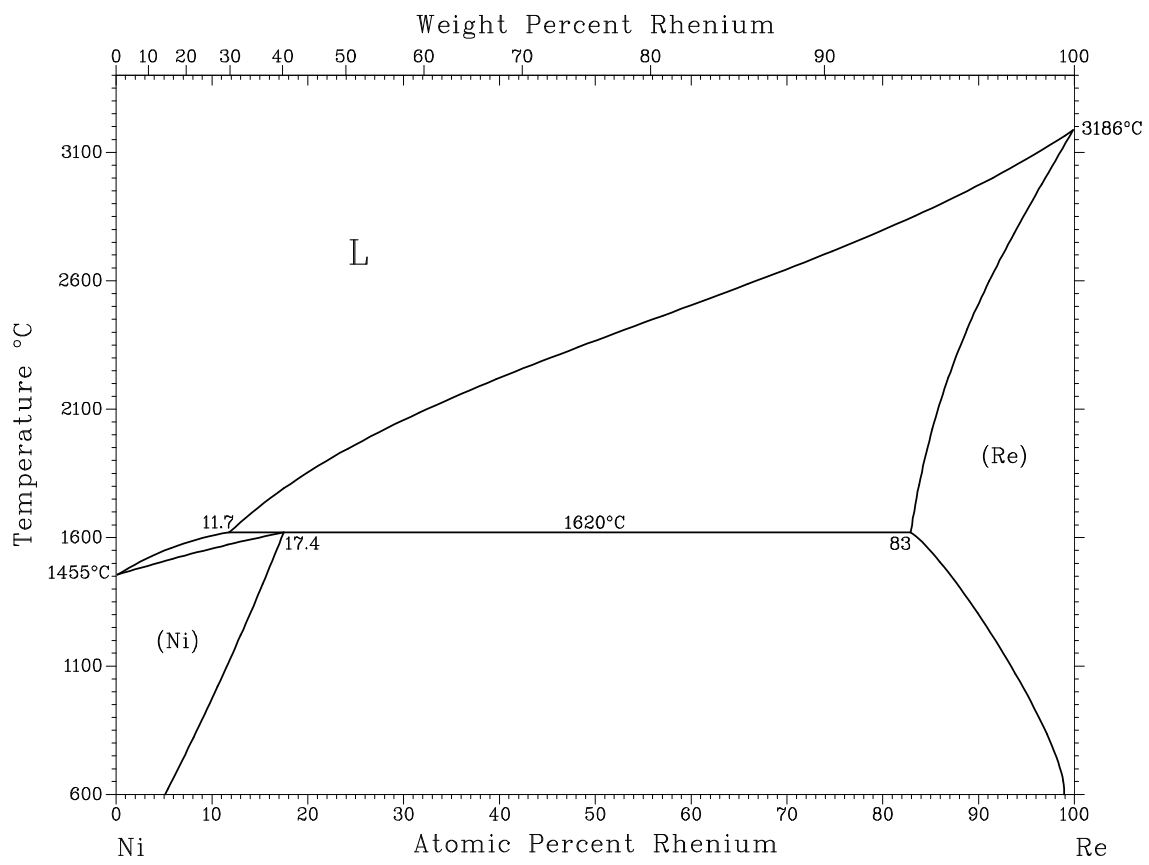


FIGURE 3.16 – Diagramme de phases binaire nickel-rhénium [Nash85, Okamoto92].

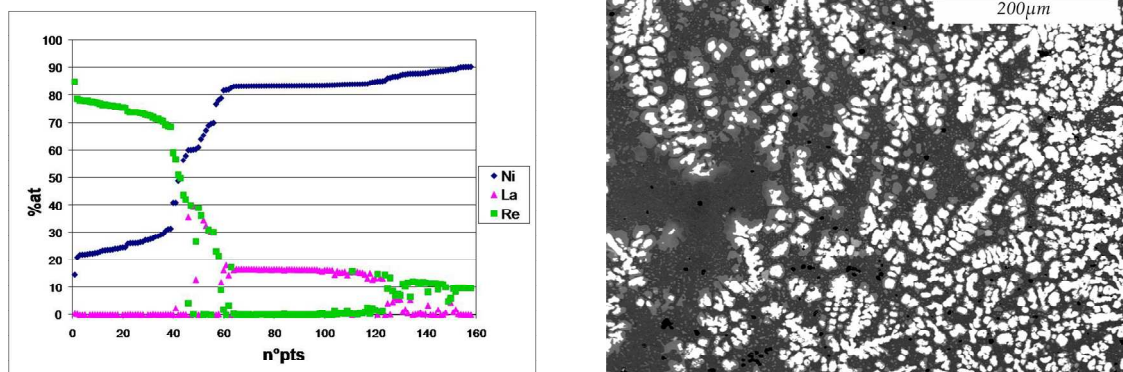


FIGURE 3.17 – Analyse microsonde de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Re}_{0,5}$: les pointés microsonde sont effectués manuellement, le graphique présente la composition des différents pointés que nous avons pris soin de classer par taux de nickel croissant afin de mieux distinguer la composition des trois phases présentes. L'image en électrons rétrodiffusés montre par contraste chimique la présence des trois phases : en gris la phase CaCu_5 , en blanc des dendrites de $\text{Re}(\text{Ni})$ et en noir la solution solide *cfc* $\text{Ni}(\text{Re})$

Les analyses DRX et microsonde de l'échantillon LaNi_4Re montrent la présence d'une phase CaCu_5 de composition binaire $\text{La}_{1,012(5)}\text{Ni}_{4,986(5)}\text{Re}_{0,003(3)}$ ainsi que des précipités de solution solide de rhénium *hc* de composition $\text{Re}_{0,94(2)}\text{Ni}_{0,06(1)}\text{La}_{0,01(1)}$. L'analyse microsonde montre encore la présence de deux phases binaires de compositions $\text{La}_{0,99(2)}\text{Ni}_{3,00(2)}\text{Re}_{0,000(1)}$ et $\text{La}_{31,2(5)}\text{Ni}_{68,7(4)}\text{Re}_{0,0(1)}$. Comme dans le cas de l'échantillon $\text{LaNi}_{4,5}\text{Re}_{0,5}$, le rhénium est très peu soluble dans les composés La-Ni.

Si cet échantillon prouve que la substitution du nickel par le rhénium est impossible, il présente néanmoins quatre phases et il est donc hors équilibre. Il semblerait que le refroidissement au four à arc ait mis en jeu un phénomène de solidification en cascade : tout d'abord la solution solide de rhénium (≈ 3000 °C) puis le composé LaNi_5 (≈ 1350 °C). Le liquidus a ensuite continué à se refroidir pour donner la phase LaNi_3 (≈ 800 °C), puis la phase de composition non stœchiométrique $\text{La}_{31}\text{Ni}_{69}$. L'existence de cette phase non stœchiométrique n'est pas aberrante : dans le domaine de composition LaNi_2 - LaNi_5 , de nombreux composés dont la structure est formées d'empilements de mailles LaNi_2 et LaNi_5 ont déjà été observés. C'est d'ailleurs le cas du composé LaNi_3 mais aussi des composés $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ et La_2Ni_7 . L'indexation de telles surstructures est complexe, particulièrement dans le cas présent où les phases sont dans un alliage à quatre phases. Elle n'a donc pas pu être conduite à son terme.

Le diagramme de phases ternaire est présenté sur la figure 3.19 : la composition $\text{LaNi}_{4,5}\text{Re}_{0,5}$ semble présenter un léger écart vis-à-vis de sa composition nominale et se situe par conséquent dans un domaine triphasé adjacent à celui attendu.

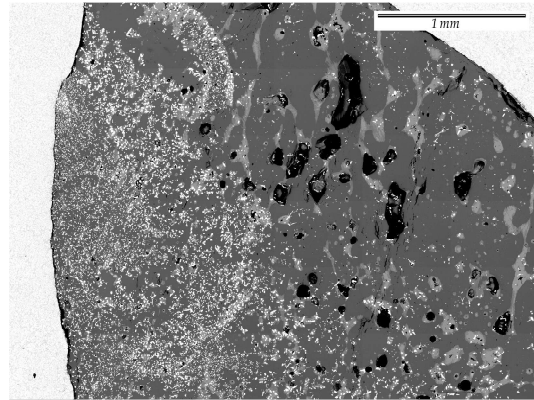
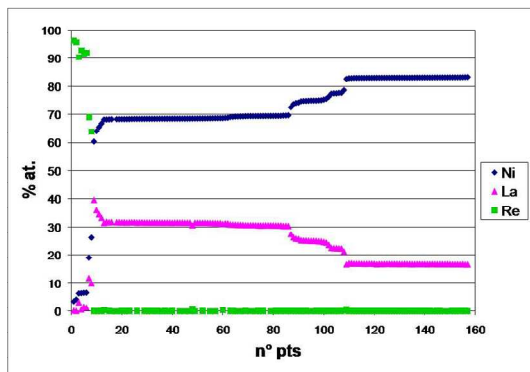


FIGURE 3.18 – Analyse microsonde de LaNi_4Re : les pointés microsonde sont effectués manuellement, le graphique présente la composition des différents pointés que nous avons pris soin de classer par taux de nickel croissant afin de mieux distinguer la composition des phases présentes. L'image en électrons rétrodiffusés montre par contraste chimique la présence des quatre phases : en gris foncé (matrice), la phase CaCu_5 ; en blanc des dendrites de $\text{Re}(\text{Ni})$. Les zones en gris clair regroupent les phases LaNi_3 et $\text{La}_{31}\text{Ni}_{69}$.

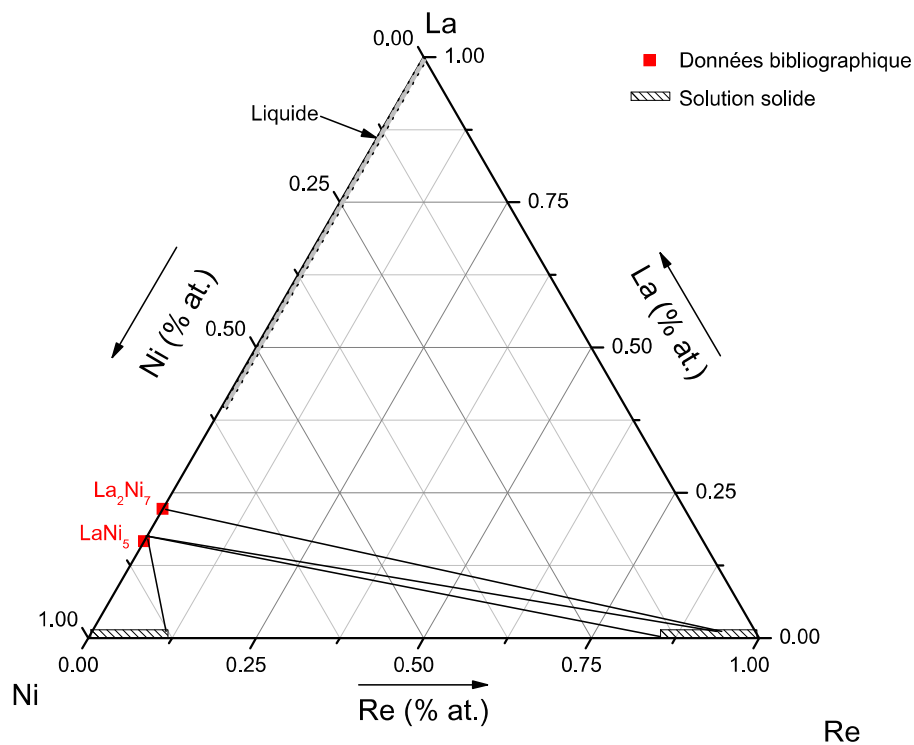


FIGURE 3.19 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases ternaire lanthane-nickel-rhénium déterminée dans ce travail.

3.1.6 Le système La-Ni-Os

Le diagramme de phases Ni-Os est présenté sur la figure 3.20. L'osmium est partiellement soluble dans le nickel. Le diagramme de phases La-Os n'est pas disponible dans la littérature mais deux composés intermétalliques ont pu être identifiés : La_3Os [Palenzona80, Sanjines-Zeballos80] et LaOs_2 [Compton59].

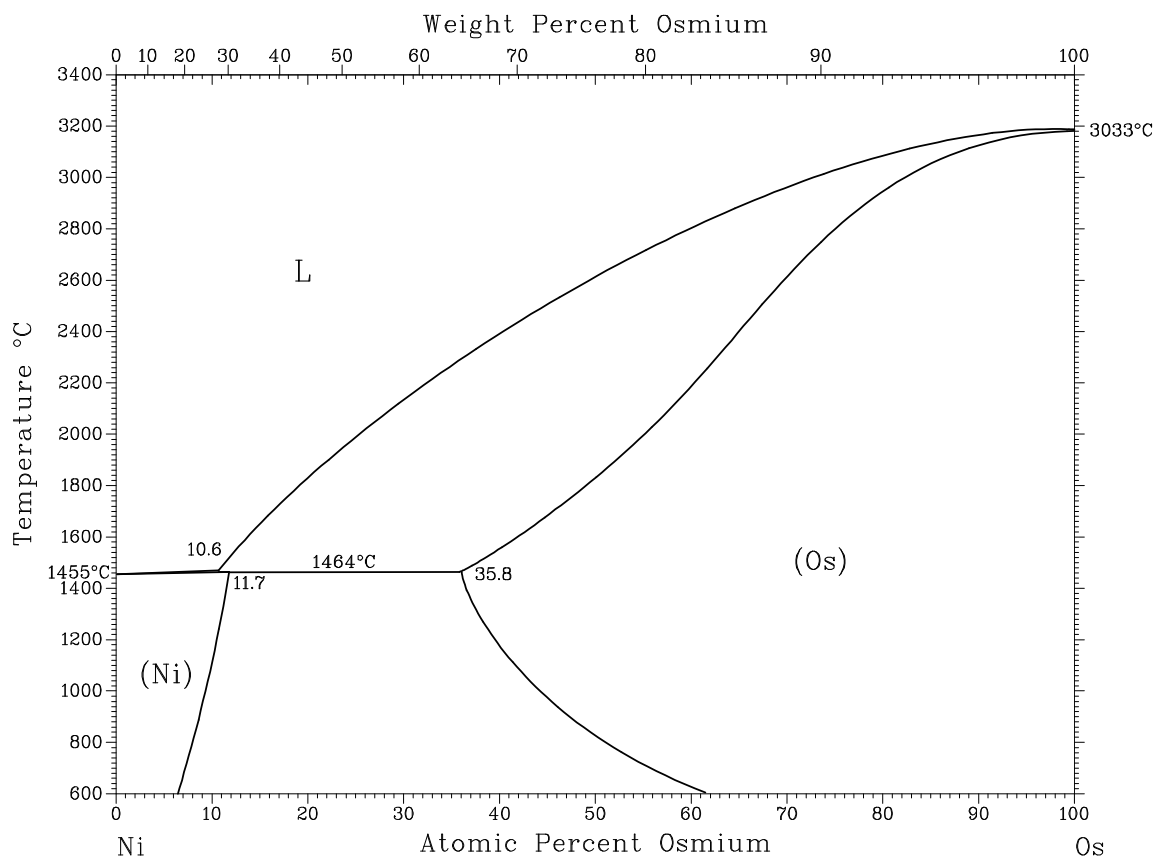


FIGURE 3.20 – Diagramme de phases binaire nickel-osmium [nio]

L'échantillon $\text{LaNi}_{4,5}\text{Os}_{0,5}$ a été synthétisé et recuit à 1000 °C. Il se révèle être triphasé. La substitution de l'osmium dans LaNi_5 est très limitée, la limite étant atteinte pour la stœchiométrie $\text{La}_{1,005(7)}\text{Ni}_{4,87(1)}\text{Os}_{0,121(9)}$. Sont également observées la solution solide Os(Ni) de composition $\text{Ni}_{0,11(3)}\text{Os}_{0,89(3)}\text{La}_{0,007(6)}$ ainsi qu'une phase de stœchiométrie proche de La_2Ni_7 , $\text{La}_{1,87(1)}\text{Ni}_{6,91(1)}\text{Os}_{0,228(6)}$, dont la structure n'a pu être déterminée.

La limite de substitution étant atteinte, aucun autre composé La-Ni-Os n'a été synthétisé. Le diagramme ternaire est présenté sur la figure 3.21 et le résultat des analyses résumé dans le tableau 3.5.

TABLE 3.5 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Os synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%)	Structure type	Paramètres de maille (Å)
LaNi _{4,5} Os _{0,5}	La _{1,005(7)} Ni _{4,87(1)} Os _{0,121(9)}	65,07	CaCu ₅	a=5,0306(6) c=3,9862(7)
	La _{1,87(1)} Ni _{6,91(1)} Os _{0,23(1)}	7,10	nd	nd
	Os _{0,89(2)} Ni _{0,11(3)}	28,02	hc	a=2,7280(4) c=4,309(1)

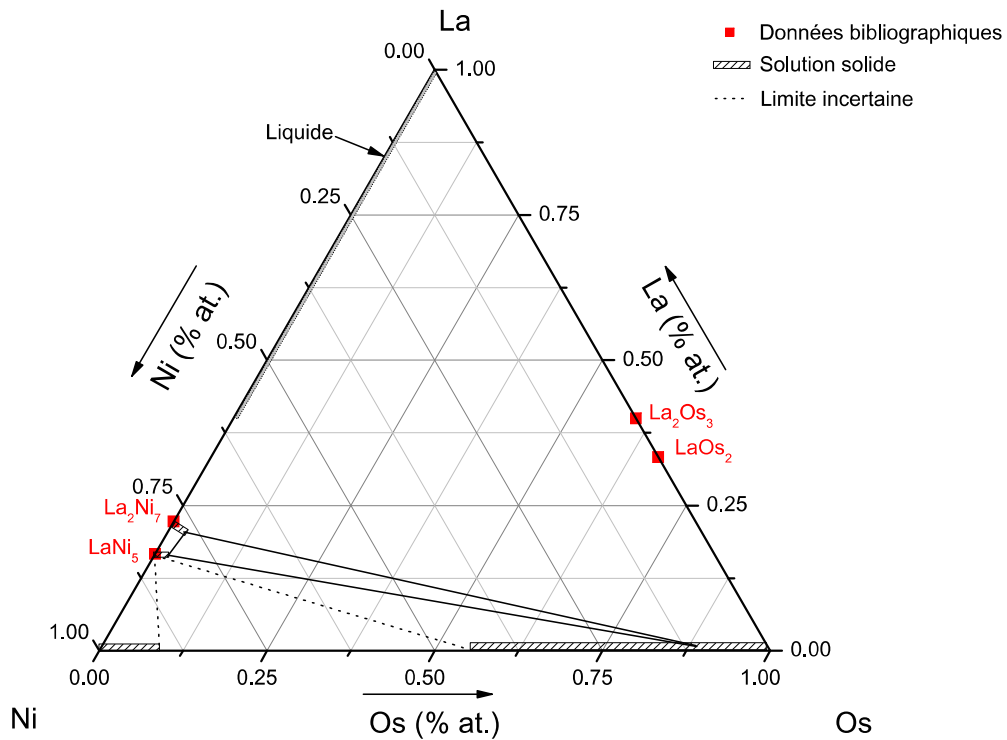


FIGURE 3.21 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phase ternaire lanthane-nickel-osmium déterminée dans ce travail.

3.1.7 Le système La-Ni-Ir

Les diagrammes de phases binaires La-Ir et Ni-Ir sont présentés sur les figures 3.22 et 3.23. Le composé LaIr_5 existe et cristallise dans la structure type CaCu_5 . Le système $\text{LaNi}_{(5-x)}\text{Ir}_x$ a d'ailleurs été étudié par Malani et *coll.* [Malani92] qui en ont déterminé le diagramme pseudobinaire : l'iridium se substitue au nickel dans LaNi_5 jusqu'à la composition $\text{LaNi}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}$. Une lacune de miscibilité est ensuite observée jusqu'au composé LaIr_5 et il n'y a pas de substitution du nickel dans LaIr_5 .

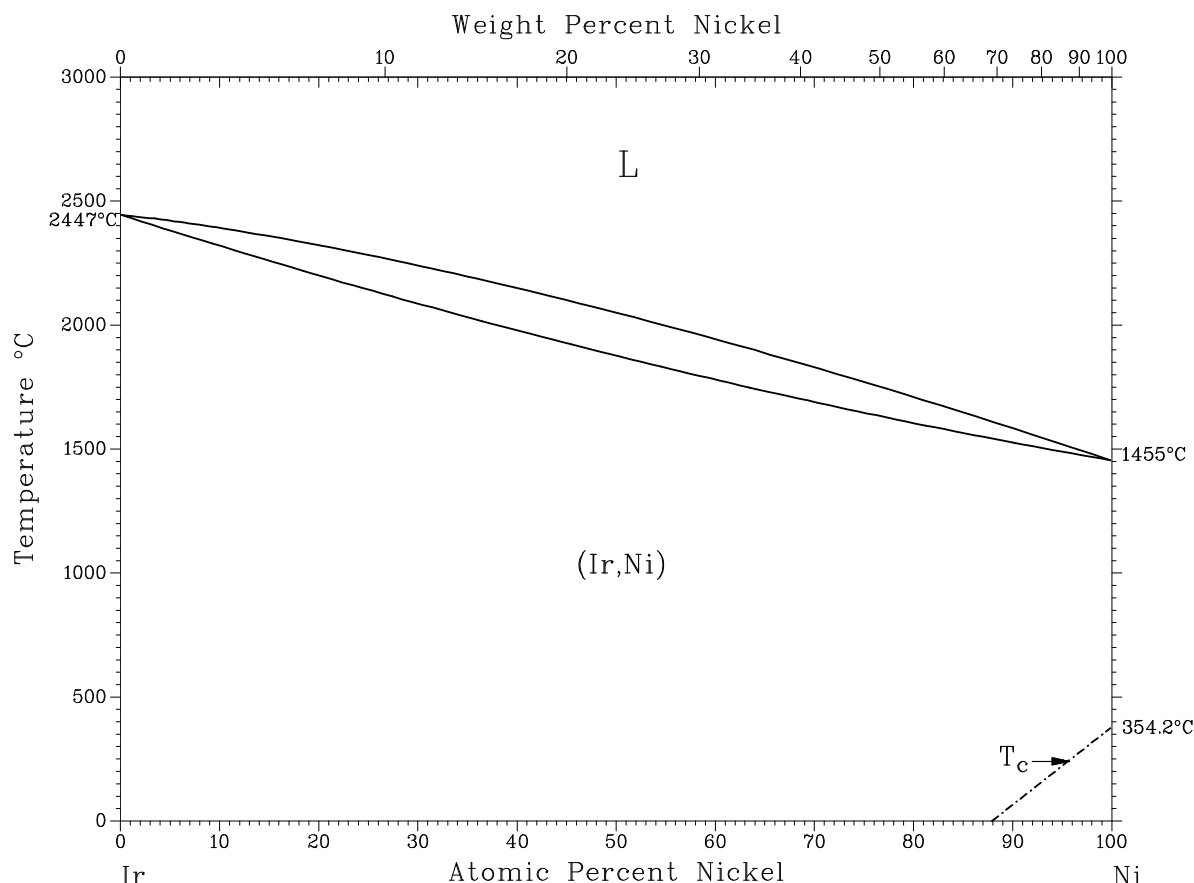


FIGURE 3.22 – Diagramme de phases binaire nickel-iridium [Yang91].

Dans le cadre de notre étude, nous avons synthétisé et recuits à 1000 °C les composés $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$ et LaNi_4Ir . $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$ est bien monophasé de structure type CaCu_5 (figure 3.6). LaNi_4Ir présente également une phase majoritaire de structure type CaCu_5 mais montre en plus une seconde phase résiduelle, sans doute due à un léger écart au niveau de la composition nominale. Cette seconde phase est identifiée comme étant la phase LaIr_2 , reportée dans le diagramme de phases binaire La-Ir. Il semblerait donc qu'un domaine biphasé $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ir}_x\text{-LaIr}_2$ borde le composé LaNi_4Ir . Nous n'avons cependant aucune autre information concernant les limites de ce domaine.

Les caractérisations structurales des phases CaCu_5 sont en accord avec les résultats de Malani et *coll.*

D'après ces auteurs, le nickel ne se substitue pas à l'iridium dans le composé LaIr_5 . Ils

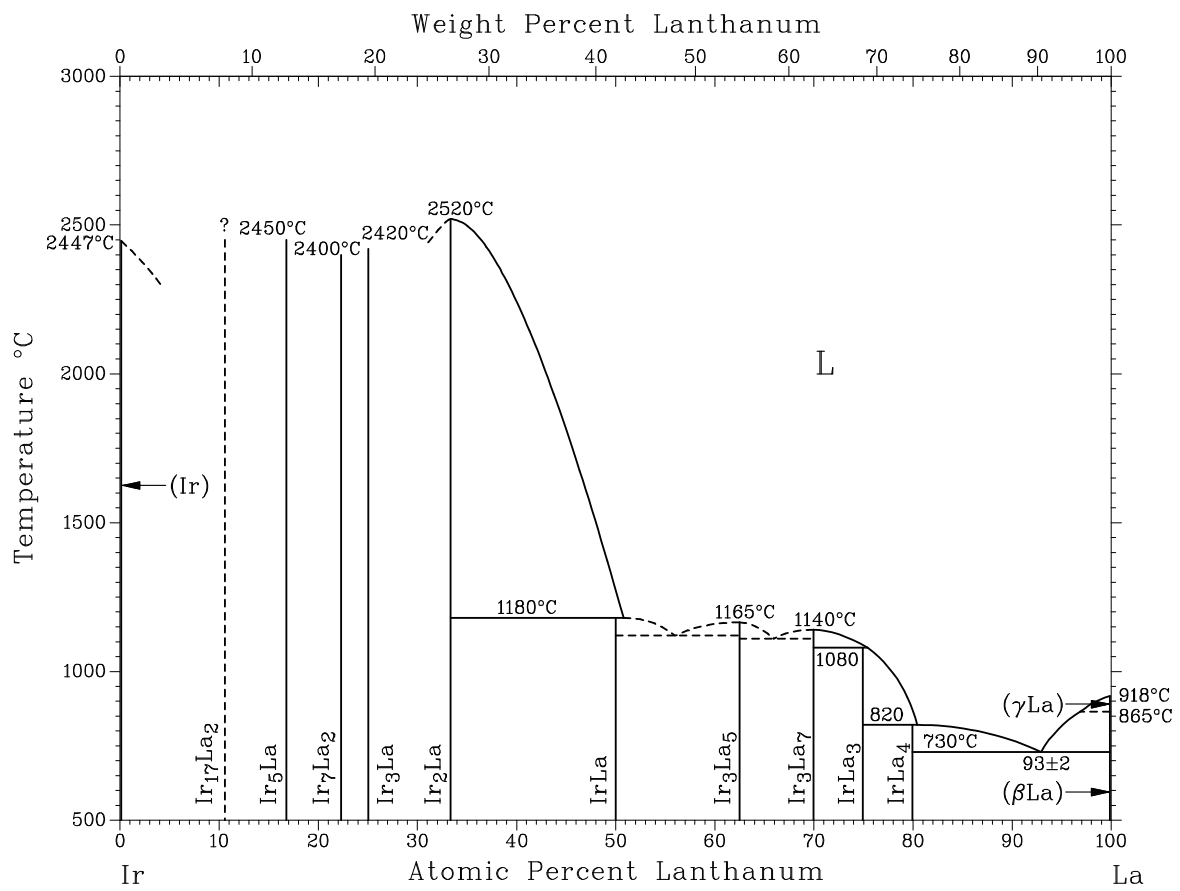


FIGURE 3.23 – Diagramme de phases binaire lanthane-iridium [Okamoto91a].

restent cependant très évasifs sur la nature des phases présentes. Nous avons donc synthétisé le composé LaNiIr_4 : triphasé, sa microstructure très fine rend difficile le dépouillement des analyses microsonde. Une partie des pointés montre une phase de composition LaIr_3 , en accord avec le diagramme de phases binaire La-Ir. Les autres pointés microsonde sont repartis sur une droite qui, une fois extrapolée, passe par les compositions $\text{Ni}_{0,37}\text{Ir}_{0,67}$ et $\text{LaIr}_{4,49}\text{Ni}_{0,51}$. La première composition pourrait correspondre à la solution solide Ir-Ni et la seconde à une extension ternaire de LaIr_5 . L'analyse DRX permet de caractériser clairement une phase type CaCu_5 qui correspondrait bien à une extension ternaire de LaIr_5 .

L'affinement de ses paramètres de maille nous permet d'extrapoler une composition *via* la loi de Vegard. Pour cela, nous nous appuyons sur les différents composés de structure CaCu_5 observés dans ce système (LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$ et LaNi_4Ir , caractérisés dans cette étude ; $\text{LaNi}_{3,75}\text{Ir}_{1,25}$, $\text{LaNi}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}$ et LaIr_5 [Malani92]) . Par cette méthode, nous obtenons une composition de la phase CaCu_5 légèrement différente de l'extrapolation microsonde, à savoir $\text{LaIr}_{4,1}\text{Ni}_{0,9}$. Cette dernière valeur nous semble plus justifiée en raison de la bonne définition des pics du diffractogramme. La phase *cf*, qui correspond à la solution solide Ni-Ir, est identifiée sur le diffractogramme mais l'affinement est impossible en raison de sa trop faible proportion. L'affinement de la phase LaIr_3 échoue lorsque nous la modélisons à partir de sa structure de référence type PuNi_3 .

Si nous n'avons pu déterminer avec précisions les limites de ce domaine triphasé, nous pouvons néanmoins affirmer qu'une extension ternaire de LaIr_5 existe, sa limite de solubilité étant proche de $\text{LaIr}_{4,1}\text{Ni}_{0,9}$. Ce résultat est en désaccord avec les observations de Malani et *coll.*

Le tableau 3.6 résume les analyses effectuées. La figure 3.24 présente le diagramme de phases ternaire La-Ni-Ir.

TABLE 3.6 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Ir synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%)	Structure type	Paramètres de maille (Å)
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$	$\text{La}_{1,01(2)}\text{Ni}_{4,51(2)}\text{Ir}_{0,479(8)}$	100	CaCu_5	a=5,0574(1) c=4,0044(1)
LaNi_4Ir	$\text{La}_{1,007(5)}\text{Ni}_{4,07(3)}\text{Ir}_{0,92(3)}$	100	CaCu_5	a=5,0960(2) c=4,0261(2)
	LaIr_2	<1%	MgCu_2	a=7,603(2)
LaNiIr_4	$\text{La}_{1,006(3)}\text{Ni}_{4,106(2)}\text{Ir}_{0,878(1)}$	99,5(7)	CaCu_5	a=5,3292(5) c=4,1701(4)
	$\text{Ni}_{0,38(2)}\text{Ir}_{0,62(6)}$	0,43(1)	<i>cf</i>	a=3,7755(9)
	LaIr_3	0,12(2)	PuNi_3	a=4,927(4) c=26,34(5)

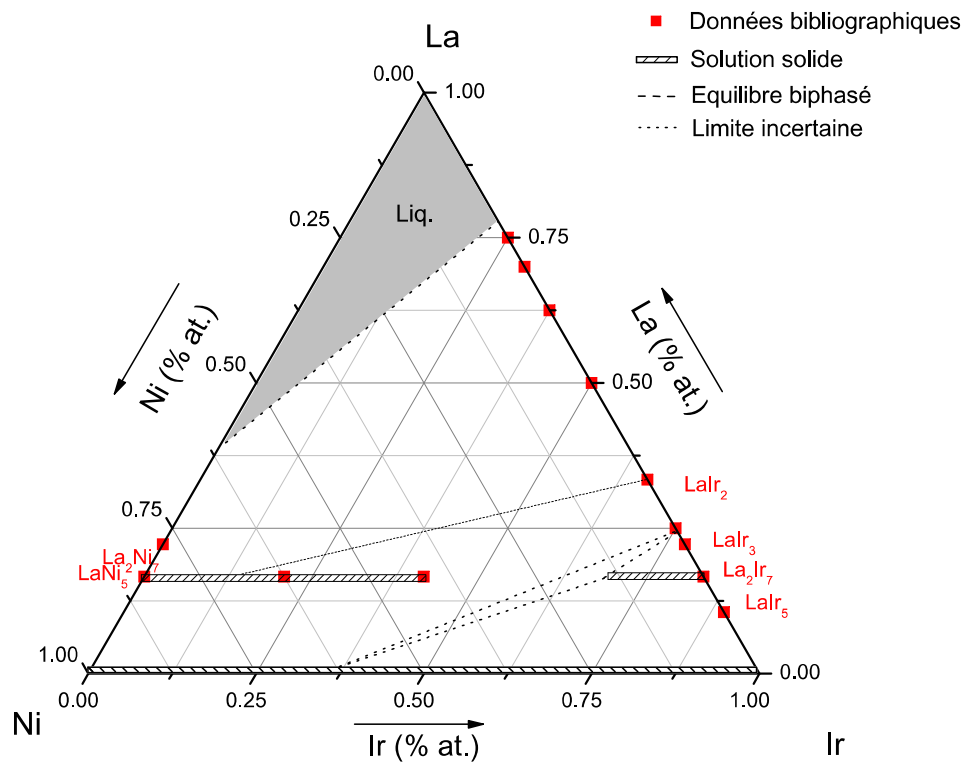


FIGURE 3.24 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases ternaire La-Ni-Ir déterminée dans ce travail.

3.1.8 Le système La-Ni-Au

Les diagrammes de phases binaires La-Au et Ni-Au sont présentés sur les figures 3.25 et 3.26. On notera qu'il n'existe pas de composé de stœchiométrie AB_5 dans le système La-Au mais les composés $La_{14}Au_{51}$ de structure $Ag_{51}Gd_{14}$ et $LaAu_6$ de structure Au_6Pr .

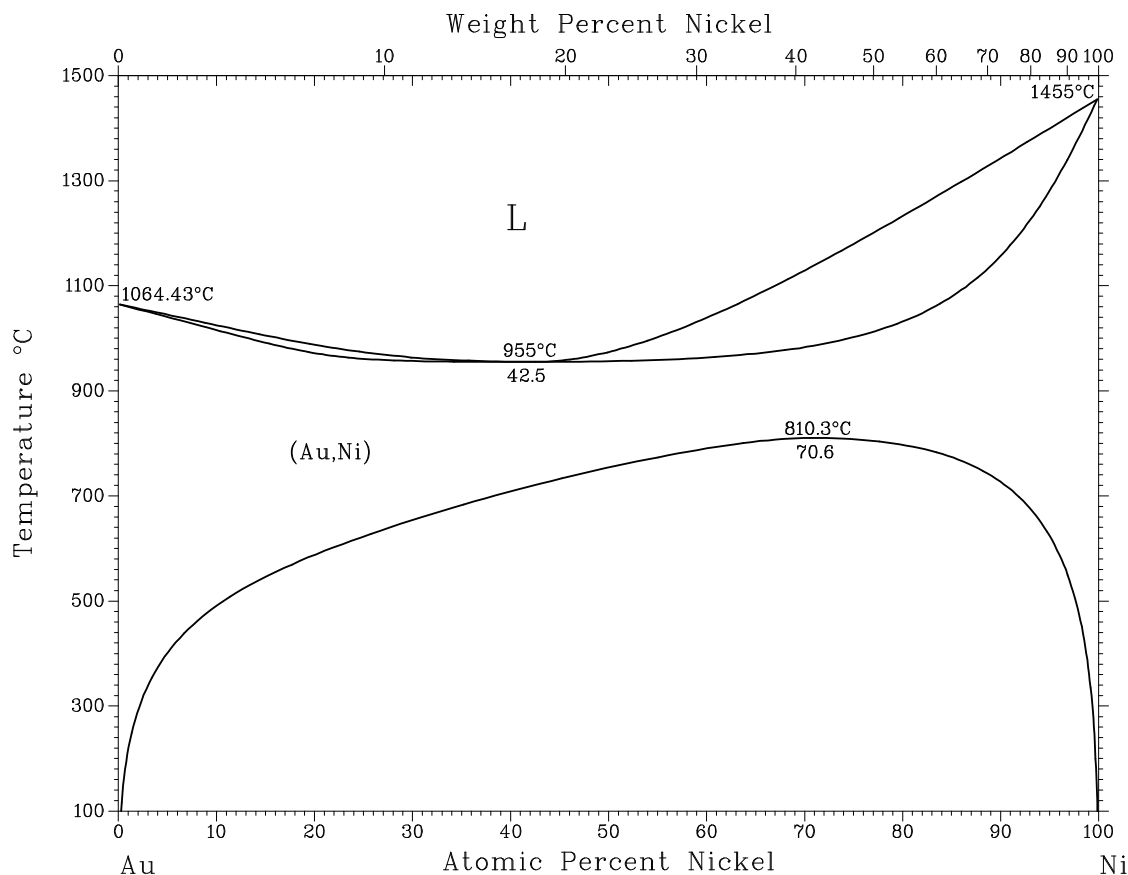


FIGURE 3.25 – Diagramme de phases binaire nickel-or [Gschneidner87]

Après un recuit à 1000 °C, les composés synthétisés jusqu'à $LaNi_4Au$ sont monophasés de structure type $CaCu_5$. Le composé $LaNi_3Au_2$ est biphasé : il présente une phase type $CaCu_5$ de stœchiométrie $La_{0,989(7)}Ni_{3,40(2)}Au_{1,61(2)}$ ainsi qu'une phase de structure type $AuBe_5$ de stœchiométrie $La_{0,99(2)}Ni_{2,225(8)}Au_{2,78(2)}$. La limite de substitution du nickel par l'or à 1000 °C est par conséquent atteinte pour $x=1,61$. La phase secondaire type $AuBe_5$ est propre au diagramme de phases ternaire La-Ni-Au puisqu'elle est absente des diagrammes de phases binaires La-Ni et La-Au. Un échantillon de composition $LaNiAu_4$ a été synthétisé et se révèle monophasé de structure type $AuBe_5$.

Le composé $LaNi_{0,5}Au_{4,5}$ est triphasé comme le montre l'image en électrons rétrodiffusés présentée sur la figure 3.27. Sa microstructure est très fine et la quantification est difficilement exploitable.

De plus, cet alliage présente une forte plasticité. Par conséquent, le broyage de l'échantillon en vue de la diffraction des rayons X sur poudre induit un écoulement important et le diagramme de diffraction montre des pics larges qui limitent l'affinement Rietveld. Il est néanmoins possible

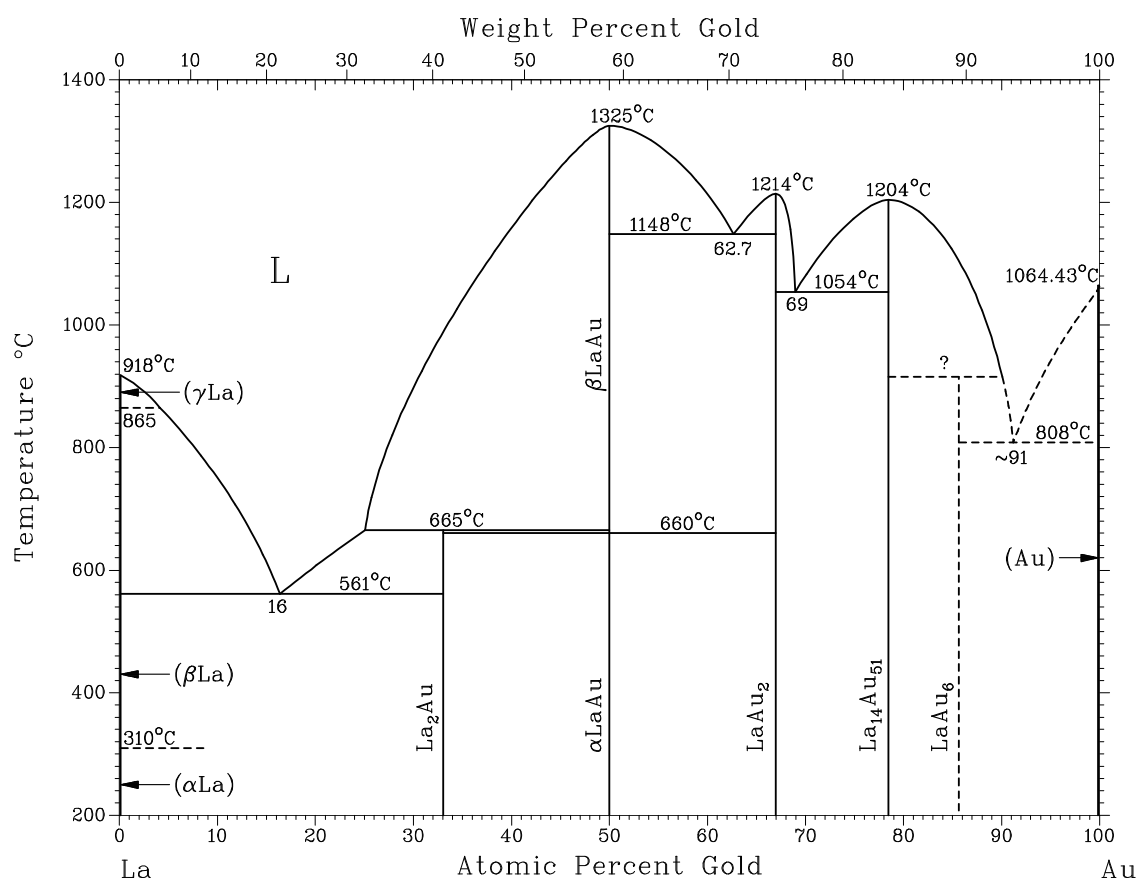


FIGURE 3.26 – Diagramme de phases binaire lanthane-or [Gschneidner87].

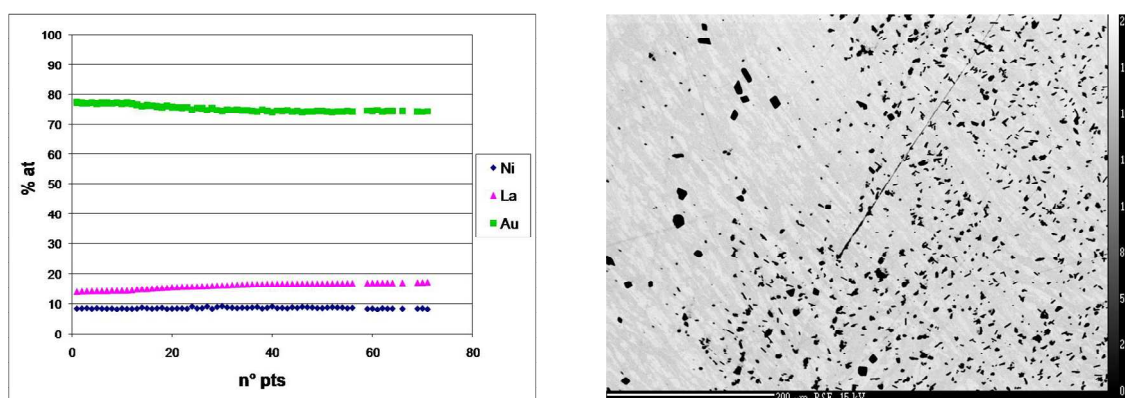


FIGURE 3.27 – Analyse microsonde de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Au}_{4,5}$: les pointés microsonde sont effectués manuellement, le graphique présente la composition des différents pointés que nous avons pris soin de classer par taux de lanthane croissant afin de mieux distinguer la composition des trois phases présentes. Sur l'image en électrons rétrodiffusés, la phase CaCu_5 est visible en gris. La phase blanche pourrait être la phase LaAu_6 ; la phase noire la solution solide *cfc* $\text{Ni}(\text{Au})$

de distinguer une phase majoritaire : elle présente les pics d'une structure type AuBe_5 dont le paramètre de maille affiné vaut $7,722 \text{ \AA}$. Si nous nous appuyons sur les paramètres de maille obtenus pour les phases de structure type AuBe_5 observées dans les échantillons LaNi_3Au_2 et LaNiAu_4 , il est possible d'extrapoler la composition de cette phase par la loi de Végard. Nous en déduisons une composition $\text{LaAu}_{4,48}\text{Ni}_{0,52}$ qui semble marquer la limite d'existence de la phase de structure AuBe_5 côté riche en or. La nature des autres phases n'a pu être déterminée mais, étant donnée les phases présentes dans le diagramme binaire La-Au, il est possible de rencontrer ici la phase LaAu_6 (phase blanche en imagerie BSE) et la solution solide $\text{Ni}(\text{Au})$ (précipités noirs en imagerie BSE).

TABLE 3.7 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Au synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%)	Structure type	Paramètres de maille (\AA)
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Au}_{0,5}$	$\text{La}_{0,990(6)}\text{Ni}_{4,521(7)}\text{Au}_{0,489(3)}$	100	CaCu_5	5,0810(1) 4,0323(1)
$\text{LaNi}_{4,35}\text{Au}_{0,65}$	$\text{La}_{0,989(5)}\text{Ni}_{4,373(5)}\text{Au}_{0,638(2)}$	100	CaCu_5	5,1007(1) 4,0467(1)
$\text{LaNi}_{4,20}\text{Au}_{0,80}$	$\text{La}_{0,980(5)}\text{Ni}_{4,241(5)}\text{Au}_{0,779(3)}$	100	CaCu_5	5,1174(1) 4,0624(1)
LaNi_4Au	$\text{La}_{0,993(8)}\text{Ni}_{4,01(1)}\text{Au}_{0,993(8)}$	100	CaCu_5	5,1443(2) 4,0829(2)
LaNi_3Au_2	$\text{La}_{0,989(7)}\text{Ni}_{3,40(3)}\text{Au}_{1,61(2)}$	60,0(7)	CaCu_5	5,2212(1) 4,1556(1)
	$\text{La}_{0,99(2)}\text{Ni}_{2,25(7)}\text{Au}_{2,78(2)}$	40,0(5)	AuBe_5	7,4456(2)
LaNiAu_4	$\text{La}_{0,97(2)}\text{Au}_{4,03(2)}\text{Ni}_{1,00(2)}$	100	AuBe_5	7,6488(3)
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Au}_{4,5}$	$\text{La}_{1,01(1)}\text{Au}_{4,47(1)}\text{Ni}_{0,52(1)}$	nd	AuBe_5	7,722(2)
	nd	nd	nd	nd
	nd	nd	nd	nd

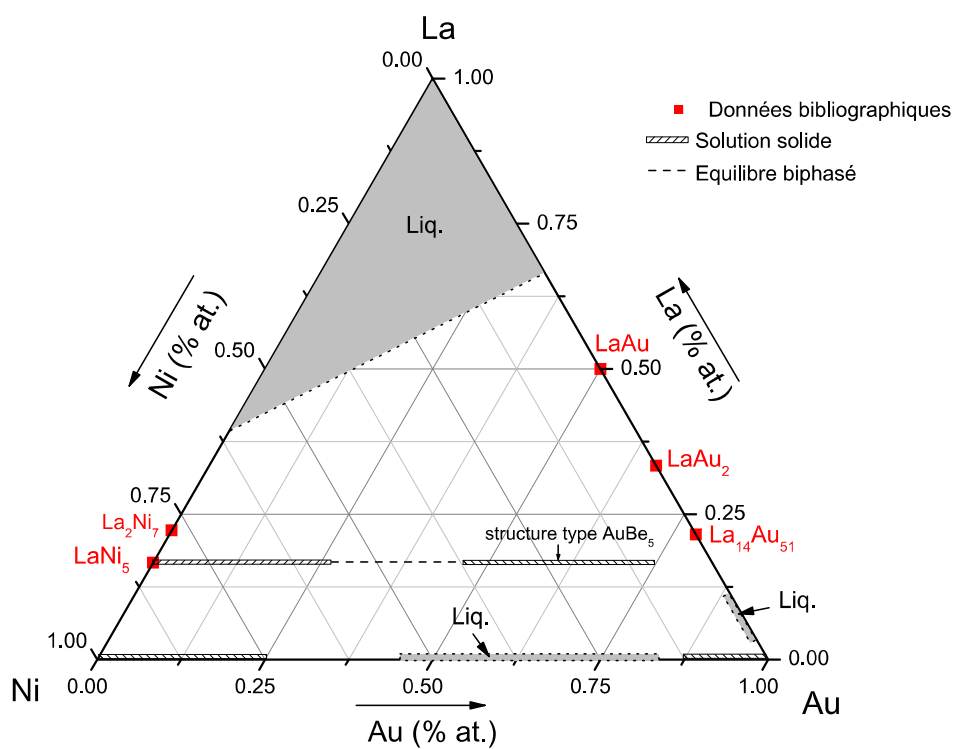


FIGURE 3.28 – Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme de phases ternaire La-Ni-Au déterminée dans ce travail.

3.2 Discussion

3.2.1 Diagrammes de phases

3.2.1.1 Prédiction des structures cristallographiques AB₅

Le travail de thèse de Laure Guénée [Guénée02, Guénée03] a mis en évidence trois facteurs qui influencent la formation des structures des composés de stœchiométrie AB₅ :

- Facteur géométrique : Comme dans la règle de Hume-Rothery sur les solutions solides, la différence de rayon atomique entre les éléments A et B est un facteur déterminant sur la structure cristallographique. A partir des rayons atomiques déterminés par Teatum et *coll.* [Teatum60], le rapport R_A/R_B est le premier facteur pris en considération. Dans le cas d'un composé ternaire AB_{5-x}B'_x, le rayon de B(B') est indexé sur le taux de substitution x :

$$R_A/R_B = \frac{R_A}{\frac{(5-x)R_B + xR_{B'}}{5}}$$

- Facteur différence d'électronégativité : l'électronégativité semble jouer un rôle dans le choix d'une structure particulière. Dans le cadre de ses cartographies, Guénée a utilisé l'électronégativité déterminée par Martynov et Batsanov [Martynov80], définie comme la racine carrée du potentiel d'ionisation moyen des électrons de valence. Notée $\Delta\chi$, elle est calculée pour les composés AB_{5-x}B'_x selon la formule :

$$\Delta\chi = \frac{2(\chi_A - \chi_{BB'})}{6} \quad \text{où} \quad \chi_{BB'} = \frac{(5-x)\chi_B + x\chi_{B'}}{5}$$

- Facteur valence électronique : la valence électronique moyenne, c'est-à-dire le nombre d'électrons de valence dans le composé intermétallique, influence la formation des structures des phases. Pour les composés substitués AB_{5-x}B'_x, elle est calculée selon la formule :

$$VEC = \frac{VE_A + (5-x)VE_B + xVE_{B'}}{6}$$

Avec VEC la valence électronique moyenne du composé et VE_M le nombre d'électrons de valence de l'élément M ($M = A, B$ ou B').

Ces travaux ont donné lieu à l'établissement de cartographies à trois dimensions permettant de définir les domaines de stabilité des différentes phases AB₅.

Dans le système LaNi_{5-x}Au_x, le changement structural de CaCu₅ à AuBe₅ concorde parfaitement avec les travaux de L. Guénée comme le montre la cartographie de la figure 3.29. Les phases type CaCu₅ et AuBe₅ sont clairement situées dans les domaines déterminées par L. Guénée en se basant sur les données de la littérature.

Les autres composés de structure CaCu₅ sont également en accord avec ces cartographies : chacune des compositions apparaît dans la zone des composés CaCu₅. Nous avons fait le choix de ne pas les représenter sur la figure 3.29 afin d'en faciliter la lecture. Notons néanmoins que les différents composés d'une même solution solide sont toujours alignés sur une même droite passant par le composé LaNi₅.

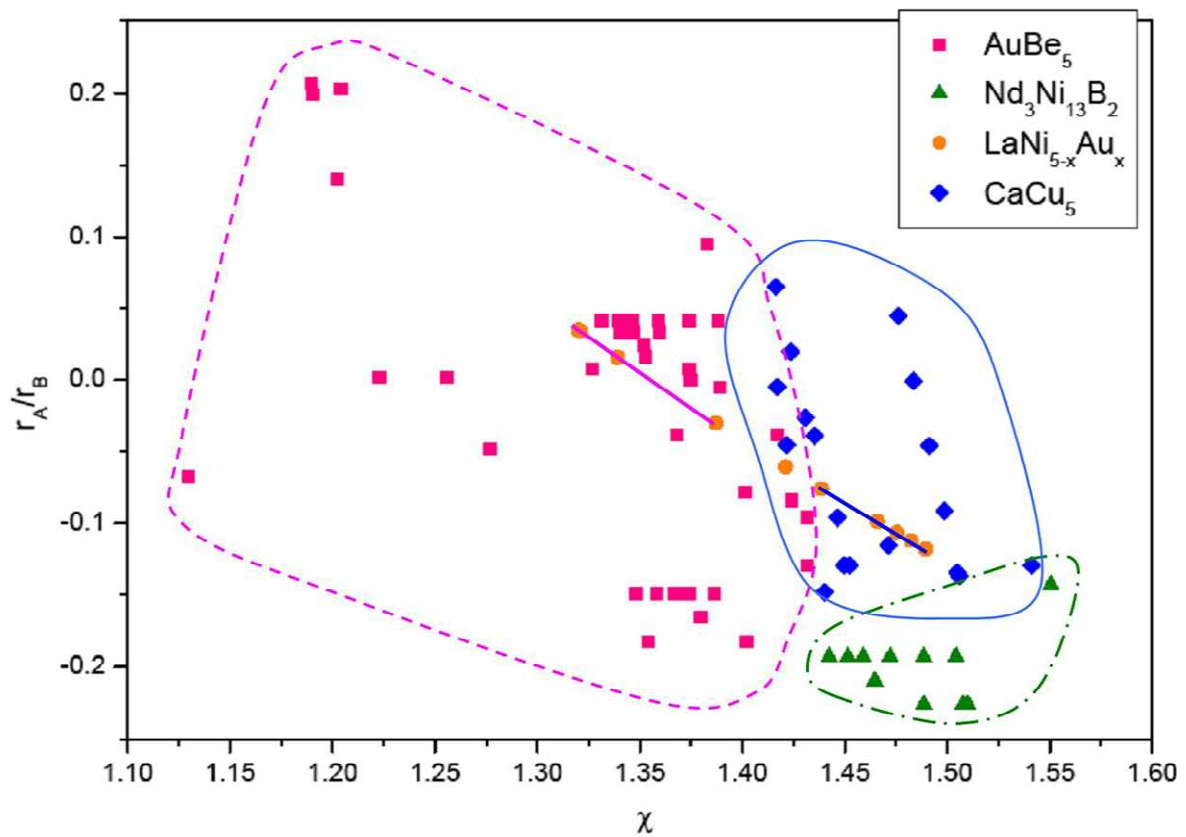


FIGURE 3.29 – Carte de stabilité structurale des composés $AB_{5-x}B'_x$ ($8,7 < \text{VEC} < 9,7$). Les compositions $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x$ sont représentées par des ronds oranges. Les traits pleins rappellent les structures analysées dans ces composés. Les traits en pointillés indiquent la structure des différentes phases reportées par L. Guénée.

Seuls les composés LaAg_5 et LaPd_5 n'entrent pas dans le modèle qui prédit pour ces deux compositions une structure type AuBe_5 . Or, LaAg_5 présente une structure MgZn_2 substituée qui n'est pas prise en compte dans les cartographies alors que la structure de LaPd_5 n'a pas été identifiée.

Le modèle de L. Guénée confirme la limite de solubilité de l'or dans LaNi_5 puisque ce système montre un équilibre entre les phases CaCu_5 et AuBe_5 , de stœchiométrie AB_5 . Il ne permet pas toutefois de discuter de la limite de solubilité des autres phases CaCu_5 vis-à-vis des autres composés intermétalliques présents dans le diagramme de phases ternaire.

3.2.1.1.1 Limite de solubilité

Nous avons montré que la limite de solubilité de l'élément substituant M (M=Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au) dans le composé de structure type CaCu_5 pouvait fortement varier selon l'élément considéré. L'argent, le ruthénium, le rhénium et l'osmium présentent de très faibles taux de substitution alors que des extensions ternaires de LaNi_5 sont observées pour le rhodium, le palladium, l'iridium et l'or. Ces quatre éléments présentent justement une solution solide totale avec le nickel alors que les quatre précédents ne montrent qu'une substitution partielle. Ainsi il est très intéressant de constater que la solubilité d'un élément dans LaNi_5 est fortement liée avec la solubilité de cet élément dans le nickel pur : plus l'élément est soluble dans le nickel, plus il sera soluble dans le composé LaNi_5 .

3.2.2 Influence du substituant sur les paramètres structuraux des phases types CaCu_5

Les différents composés de structure type CaCu_5 ont été caractérisés d'un point de vue structural. Grâce aux analyses DRX et l'affinement des paramètres de maille, nous avons tout d'abord mesuré le volume de maille des différents composés intermétalliques. Nous avons également étudié les taux d'occupation des substituants sur les sites $2c$ et $3g$ de la structure CaCu_5 . Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.8.

La substitution du nickel par un atome plus gros provoque un accroissement du volume de maille (figure 3.30). Cet accroissement est linéaire conformément à la loi de Vegard sur les solutions solides. On notera, que la plus forte augmentation de volume est obtenue dans le cas des substitutions par l'or, atome qui présente le plus grand rayon atomique parmi les éléments étudiés. Sur la figure 3.30, le volume de maille des composés est également reporté en fonction du rayon atomique moyen des atomes sur les sites $2c$ et $3g$ ($r_{moyen} = \frac{(5-x).r_{Ni}+x.r_M}{5}$). On observe alors que les valeurs obtenues pour les différents éléments se superposent : la variation du volume de maille est directement proportionnelle au rayon atomique et au taux de substitution du substituant.

Si la variation de volume est linéaire, les variations des paramètres a et c s'écartent légèrement de la linéarité (figure 3.31) : la dilatation est plus importante dans le plan basal que suivant l'axe c . Cela est très net si l'on observe l'évolution du rapport c/a en fonction du taux

TABLE 3.8 – Volume de maille et occupations des composés CaCu_5 étudiés

Composé	V (\AA^3)	Taux d'occupation	
		Site $2c$	Site $3g$
$\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$	87,86	-0,02(1)	0,27(1)
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$	88,99	0,04(1)	0,45(1)
$\text{LaNi}_{4,25}\text{Pd}_{0,75}$	90,21	-0,01(1)	0,76(1)
LaNi_4Pd	91,26	0,18(2)	0,82(2)
$\text{LaNi}_{3,75}\text{Pd}_{1,25}$	92,56	0,28(2)	0,97(2)
$\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$	93,62	0,39(1)	1,08(1)
$\text{LaNi}_{3,34}\text{Pd}_{1,66}$	94,32	0,36(2)	1,30(2)
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Au}_{0,5}$	90,15	0,058(5)	0,442(5)
$\text{LaNi}_{4,35}\text{Au}_{0,65}$	91,18	-0,024(6)	0,664(6)
$\text{LaNi}_{4,20}\text{Au}_{0,80}$	92,13	0,051(7)	0,749(7)
LaNi_4Au	93,57	0,024(9)	0,976(9)
$\text{LaNi}_{3,4}\text{Au}_{1,6}$	98,10	0,318(8)	1,282(8)
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Rh}_{0,5}$	88,46	0,16(2)	0,37(2)
LaNi_4Rh	90,12	0,16(2)	0,84(2)
LaNi_3Rh_2	93,60	0,13(3)	1,87(3)
LaNi_2Rh_3	97,08	0,59(2)	2,41(2)
$\text{LaNi}_{1,35}\text{Rh}_{3,65}$	104,81	nd	nd
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$	88,70	0,041(3)	0,541(3)
LaNi_4Ir	90,55	0,011(7)	0,989(7)
$\text{LaNi}_{3,75}\text{Ir}_{1,25}$ [Blazina89]	92,00	nd	nd
$\text{LaNi}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}$ [Blazina89]	96,47	nd	nd
LaIr_5 [Blazina89]	105,80	2	3
$\text{LaNi}_{4,57}\text{Ru}_{0,43}$	88,36	0,06	0,38
$\text{LaNi}_{4,87}\text{Os}_{0,12}$	87,33	nd	nd
$\text{LaNi}_{4,99}\text{Re}_{0,01}$	90,73	nd	nd

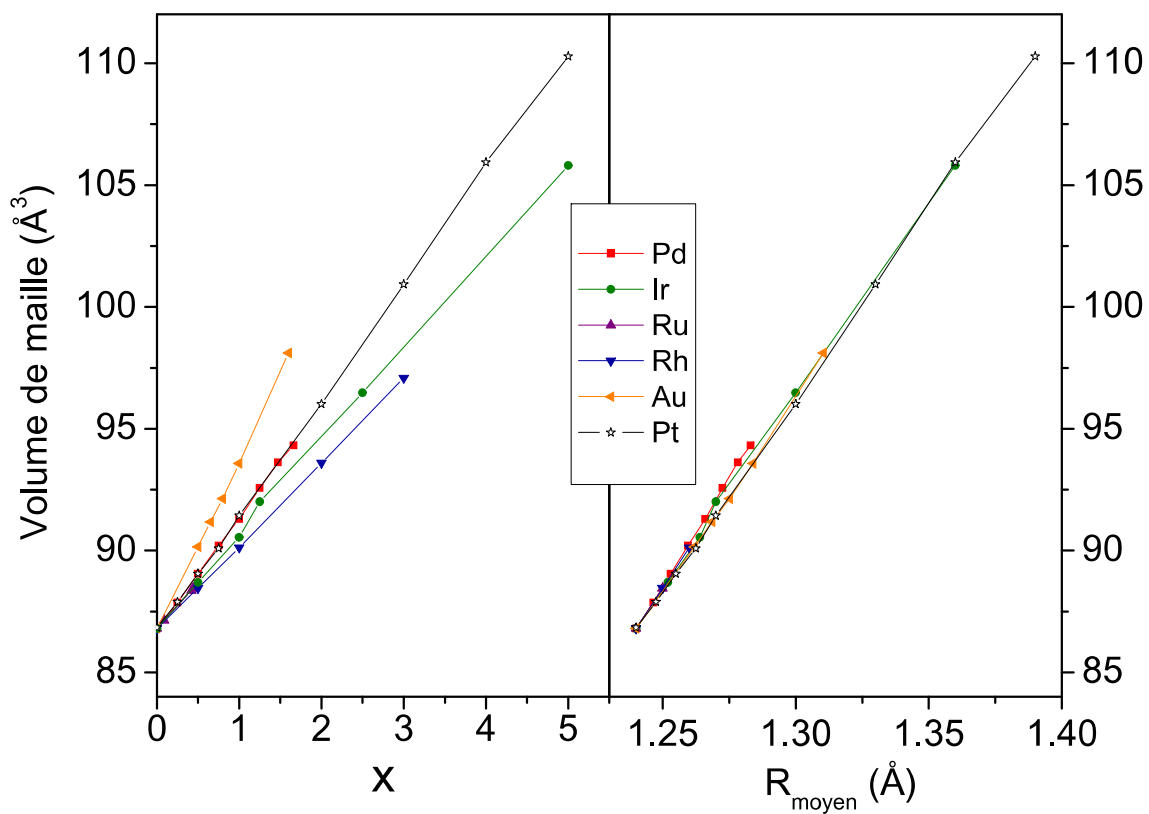


FIGURE 3.30 – Volume de maille des CIMs exprimé en fonction du taux de substitution et du rayon moyen des atomes $\text{Ni}_{5-x}\text{M}_x$. Les données des composés $\text{LaNi}_{3,75}\text{Ir}_{1,25}$, $\text{LaNi}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}$ et LaIr_5 sont issues des travaux de Malani et *coll.* [Blazina89]. Celles des composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$ proviennent des travaux de Joubert et *coll.* [Joubert03]

de substitution (*cf* figure 3.31) puisque les courbes forment un « V ».

Lundin et *coll.* ont mis cela en relation avec la géométrie de l'empilement entre les différents atomes [Lundin77, Magee81], en montrant que le paramètre a est plus sensible au rayon atomique moyen des atomes en position $3g$ alors que c dépend davantage du rayon moyen des atomes en position $2c$. De plus, dans la maille CaCu_5 les sites $3g$ sont plus volumineux que les sites $2c$. La substitution du nickel par des atomes plus volumineux doit ainsi avoir lieu de préférence sur les sites $3g$.

Pour vérifier cela, les taux de substitution en atomes métalliques sur les sites $2c$ et $3g$ sont obtenus lors de l'affinement Rietveld. Ils sont reportés sur la figure 3.32 en fonction du taux de substitution total x où ils sont comparés avec d'autres données obtenues dans la littérature. Les atomes substituant le nickel occupent de préférence les sites $3g$, ce qui est bien en accord avec l'évolution du rapport c/a et la taille plus importante des sites $3g$. La proportion d'atomes sur les sites $3g$ est nettement majoritaire dans le cas de l'iridium, du ruthénium et de l'or ainsi que pour le palladium lorsque le taux de substitution reste faible ($x < 1$). Dans le cas du rhodium et pour des taux de palladium $x \geq 1$, la répartition sur les deux types de sites est plus désordonnée, le rhodium montrant un comportement semblable au manganèse et la substitution par le palladium se rapprochant du cobalt.

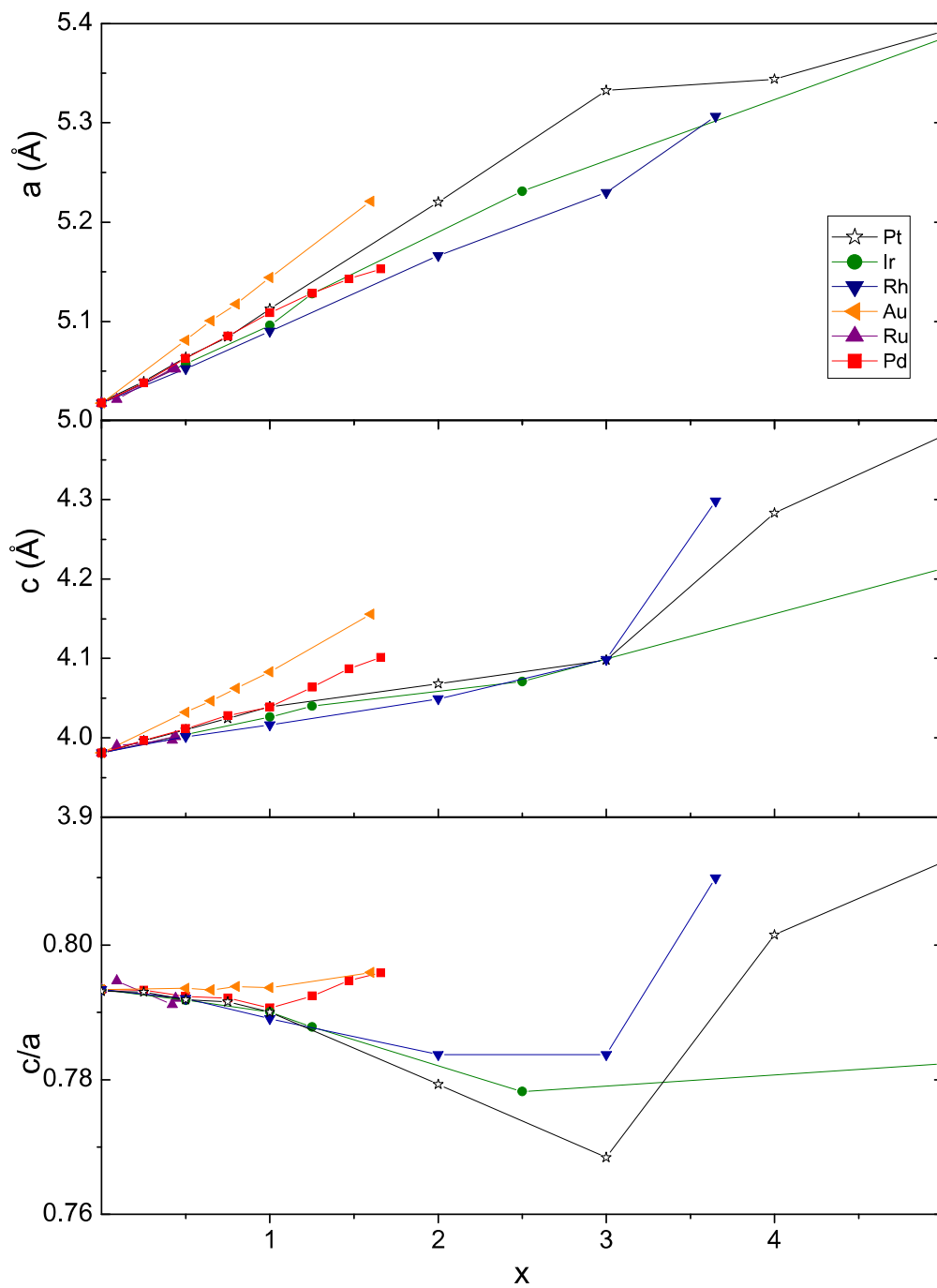


FIGURE 3.31 – Paramètres de maille des CIMS exprimés en fonction de x . Les données concernant le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$ sont issues des travaux de Joubert et *coll.* [Joubert03]. Celles des composés $\text{LaNi}_{3,75}\text{Ir}_{1,25}$, $\text{LaNi}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}$ et LaIr_5 sont issues des travaux de Malani et *coll.* [Blazina89].

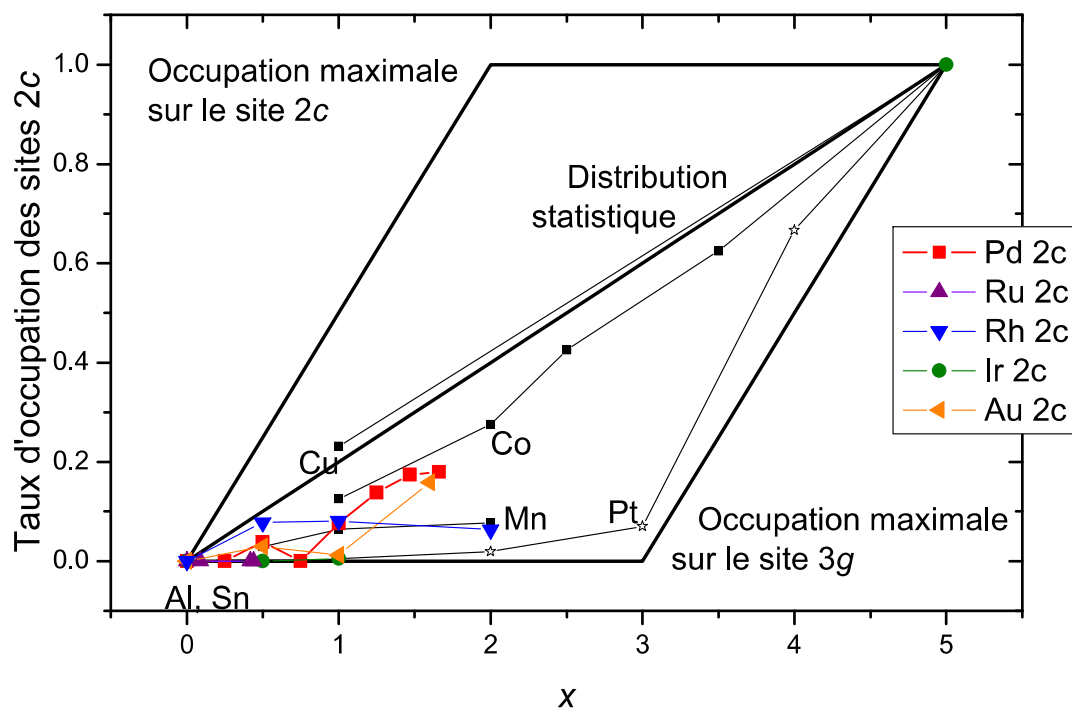


FIGURE 3.32 – Taux d'occupation des éléments de substitution sur les sites 2c de la maille CaCu₅. Les droites notées « occupation maximale » représentent les cas idéaux où la substitution est parfaitement ordonnée sur l'un des deux sites jusqu'à sa saturation complète. La droite médiane, notée « distribution statistique, » exprime le cas idéal où les sites 2c et 3g sont occupés indifféremment.

3.3 Conclusions

Les diagrammes de phases pseudobinaires $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ont été étudiés pour les éléments $\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$ et Au . La limite de substitution du nickel par M dans LaNi_5 dépend très fortement de l'élément substituant. Il semble également fortement relié à la solubilité de l'élément M dans le nickel pur : s'il existe une solution solide Ni-M continue, la substitution a lieu ; si la solubilité de M dans le nickel est faible ou nul, la substitution est très limitée. Ainsi, le ruthénium, l'argent, le rhénium et l'osmium se substituent très peu au nickel dans LaNi_5 . Au contraire, Le rhodium, le palladium, l'iridium et l'or présentent, quant à eux, des taux de substitutions supérieures à $x=1,5$.

Cela nous a permis, pour ces quatre éléments, d'étudier en détail l'évolution des propriétés structurales de la phase type CaCu_5 en fonction de la substitution. Le volume de maille augmente avec le taux de substitution, en accord avec la loi de Végard. Cette augmentation est d'ailleurs directement dépendante du rayon atomique et des proportions de l'élément substituant. La substitution du nickel par un atome plus gros se fait préférentiellement sur les sites $3g$ qui sont plus volumineux. En conséquence, si l'augmentation du volume est bien linéaire, la déformation est anisotrope : elle est plus importante dans le plan basal que selon l'axe c .

Dans le chapitre suivant, les propriétés d'hydrogénation des composés type CaCu_5 sont discutées en détail et confrontées aux propriétés structurales que nous venons d'identifier.

Chapitre 4

Propriétés d'hydrogénation et caractérisation des hydrures par diffraction de neutrons

Dans ce chapitre, les propriétés d'hydrogénation des composés monophasés de structure CaCu_5 sont étudiées par la méthode volumétrique de Sievert. Les quatre systèmes étudiés (substitution par Rh, Pd, Ir et Au) présentent tous des propriétés d'hydrogénation atypiques, particulièrement une augmentation de la pression de plateau avec le taux de substitution. Le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-H}_2$ a fait l'objet d'une étude approfondie par diffraction de neutrons afin de déterminer la nature des phases formées au cours de l'hydrogénation.

Sommaire

4.1	Introduction	107
4.2	Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$	107
4.3	Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ir}_x$	110
4.4	Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x$	111
4.5	Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$	113
4.5.1	Analyse des courbes pression-composition-température	113
4.5.2	Effets liés à l'hydrogénation	115
4.5.2.1	Étude et influence du second plateau d'absorption	115
4.5.2.2	Élargissement des pics de diffraction et propriétés mécaniques	118
4.5.2.3	Cinétique d'absorption	119
4.5.3	Diffraction de neutrons	119
4.5.3.1	Étude préalable	119
4.5.3.1.1	Préparation des échantillons	119
4.5.3.1.2	Propriétés d'absorption du deutérium	120
4.5.3.2	Nature des phases hydrures - Diagramme de phases	122
4.5.3.2.1	Identification des phases	122
4.5.3.2.2	Diagrammes de phases	122
4.5.3.3	Propriétés structurales des deutérides	124
4.5.3.3.1	Solution solide α	124
4.5.3.3.2	Cas de la solution solide $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{-D}_2$	126
4.5.3.3.3	Deutéride intermédiaire γ	128
4.5.3.3.4	Deutéride terminal β	129
4.5.3.3.5	Évolution des paramètres structuraux, volumes de maille	130
4.5.3.3.6	Comparaison absorption-désorption	137
4.5.3.3.7	Cas des solutions solides α	138
4.5.3.4	Occupation des sites d'insertion	138
4.5.3.5	Dimension des sites d'insertion	146
4.6	Discussion	149
4.7	Conclusions	152

4.1 Introduction

Au cours des trente dernières années, l'influence des substitutions du nickel a été beaucoup étudiée afin d'optimiser les propriétés d'hydrogénation. Puisque le problème majeur est d'améliorer la capacité massique des composés, les éléments de substitution considérés ont principalement été des éléments $3d$ (Mn, Fe, Co, Cu,...) et quelques éléments p (Al, Ge, Sn...). Malgré ces nombreuses études, peu de règles permettant de cerner les propriétés d'hydrogénation des composés intermétalliques ont été établies.

Nous retiendrons particulièrement deux lois empiriques auxquelles nous confronterons les résultats que nous allons obtenir :

- La pression d'équilibre semble fortement liée au volume initial de la maille CaCu_5 : plus le volume de la maille du CIM est important, plus la pression de plateau d'absorption/désorption diminue, ceci de façon quasi-équivalente pour les différents systèmes substitués. Ce critère géométrique connaît cependant quelques exceptions : Joubert et *coll.* [Joubert03] ont montré que la substitution du nickel par le platine accroît le volume de maille mais augmente également la pression de plateau. Van Mal et Buschow ont également publié une courbe PCT du composé LaNi_4Pd [Van-Mal74] où la pression de plateau augmente malgré un volume de maille du CIM plus important.
- La règle de la stabilité inverse est une règle thermodynamique déduite du modèle de Miedema pour le calcul des enthalpies de réaction : plus le composé intermétallique est stable, moins l'hydrure sera stable. Autrement dit, l'enthalpie de réaction d'hydruration dépend de l'enthalpie de formation du composé intermétallique. Ce modèle est assez bien suivi même si les mesures réalisées sur le composé $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ montrent que la substitution par l'aluminium tendait à stabiliser le composé intermétallique comme l'hydrure (A. Percheron-Guégan, communication privée). Ce modèle est avant tout tourné vers une approche thermodynamique et les phénomènes physico-chimiques qui influencent la stabilité sont encore peu compris : s'agit-il de phénomènes géométriques, élastiques ou électroniques ?

Les propriétés d'hydrogénation des composés monophasés de structure CaCu_5 sont étudiées par la méthode de Sievert qui permet le tracé des courbes pression-composition-température (PCT). Suite à l'étude métallurgique réalisée, nous étudierons les effets de la substitution par le rhodium, le palladium, l'iridium et l'or. En effet, parmi les huit éléments étudiés au chapitre 3, seuls ces éléments se substituent au nickel dans LaNi_5 dans des proportions suffisamment importantes pour permettre l'étude de plusieurs compositions ternaires de la phase type CaCu_5 . Selon les éléments et le taux de substitution, nous verrons que les propriétés d'hydrogénation peuvent être assez fortement modifiées et de manière souvent atypique comparée aux autres composés CaCu_5 répertoriés.

4.2 Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$

La figure 4.1 présente les courbes PCT du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$. Pour les taux de substitution $x=0,5$; 1 et 2, un seul plateau est observé. Une augmentation de la pression de plateau est

visible, ainsi qu'une légère diminution de la capacité totale. Le plateau est bien marqué ce qui confirme l'homogénéité du composé et nous permet de supposer qu'une seule phase hydrure se forme dans la gamme de pression 0-25 bar. Le phénomène d'hystérésis est important dans ces composés et même plus marqué que dans LaNi_5 .

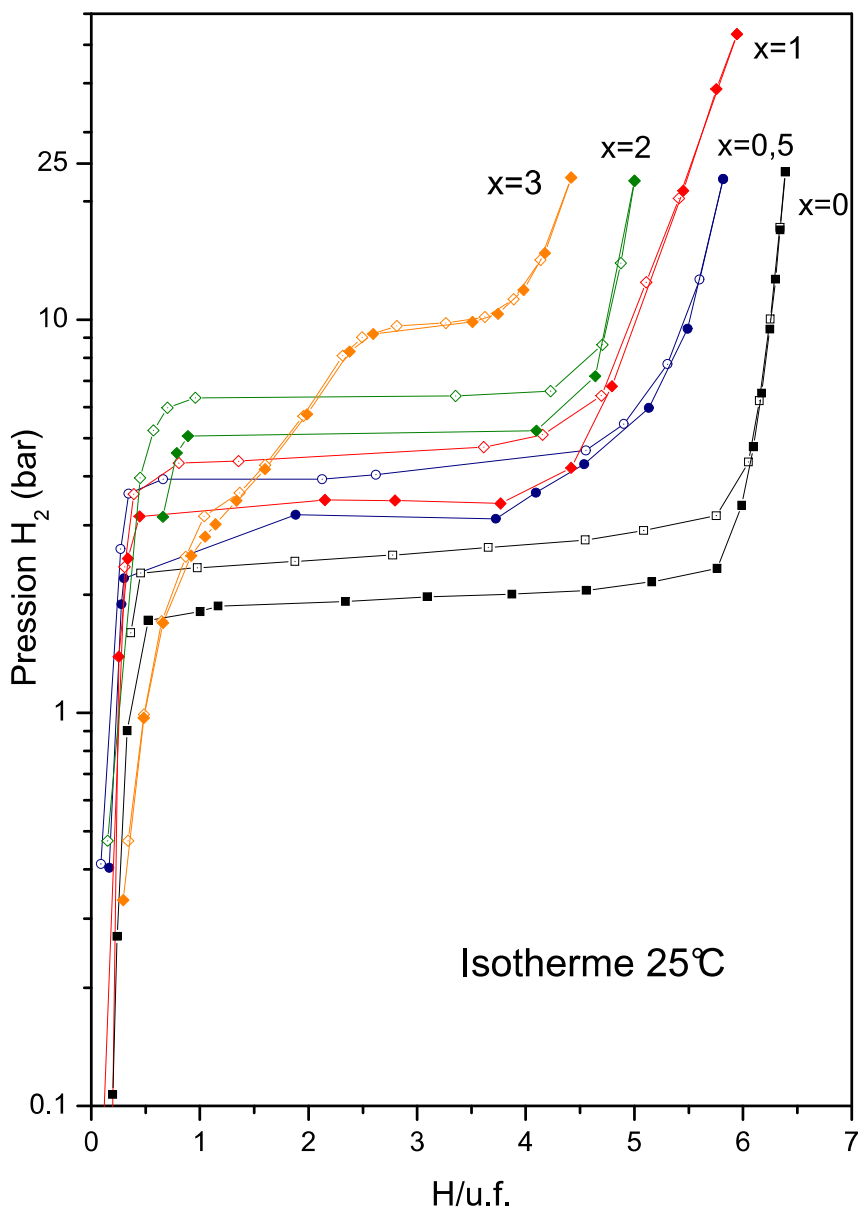


FIGURE 4.1 – Courbes PCT des composés monophasés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$ de structure type CaCu_5 mesurées à 25°C

Le composé LaNi_2Rh_3 présente un comportement assez inattendu. Jusqu'à 2,3 H/u.f., la courbe PCT ne montre pas de plateau mais un épaulement. Cela laisse supposer qu'il n'y a pas ici de transformation de phases mais une extension importante du domaine d'existence de la solution solide α . La seconde partie de la courbe PCT montre pourtant un plateau bien marqué et relativement plat dont la pression est supérieure à celle du LaNi_3Rh_2 . L'augmentation de la

pression de ce plateau avec le taux de substitution en rhodium évolue ainsi dans la continuité des échantillons précédents. Autre phénomène remarquable : l'hystérésis de ce plateau est quasiment nulle contrairement aux échantillons moins substitués. Ces deux observations peuvent être reliées si l'on considère que le phénomène d'hystérésis est dû aux contraintes élastiques plus importantes en absorption qu'en désorption. Le plateau est plus court à cause de la capacité importante de la phase α , la dilatation est plus faible lors du changement de phase, les contraintes sont réduites tout comme l'hystérésis.

4.3 Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ir}_x$

Le composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$ présente un seul plateau mais à une pression très supérieure à LaNi_5 ($P_{eq}=15,5$ bar) et avec une capacité totale réduite de moitié par rapport à LaNi_5 ($\approx 3,5$ H/u.f.). L'évolution importante de la pression avec le taux de substitution se rapproche beaucoup du composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pt}_{0,5}$ étudié par Joubert et coll [Joubert03]. Nous pourrions voir par la suite que cette capacité totale correspond à la fin du premier plateau de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$. Nous avançons l'hypothèse que l'hydrure formé ici est identique à celui formé dans ces composés substitués par le palladium et le platine mais cela devra être affirmé par une étude par diffraction de neutrons.

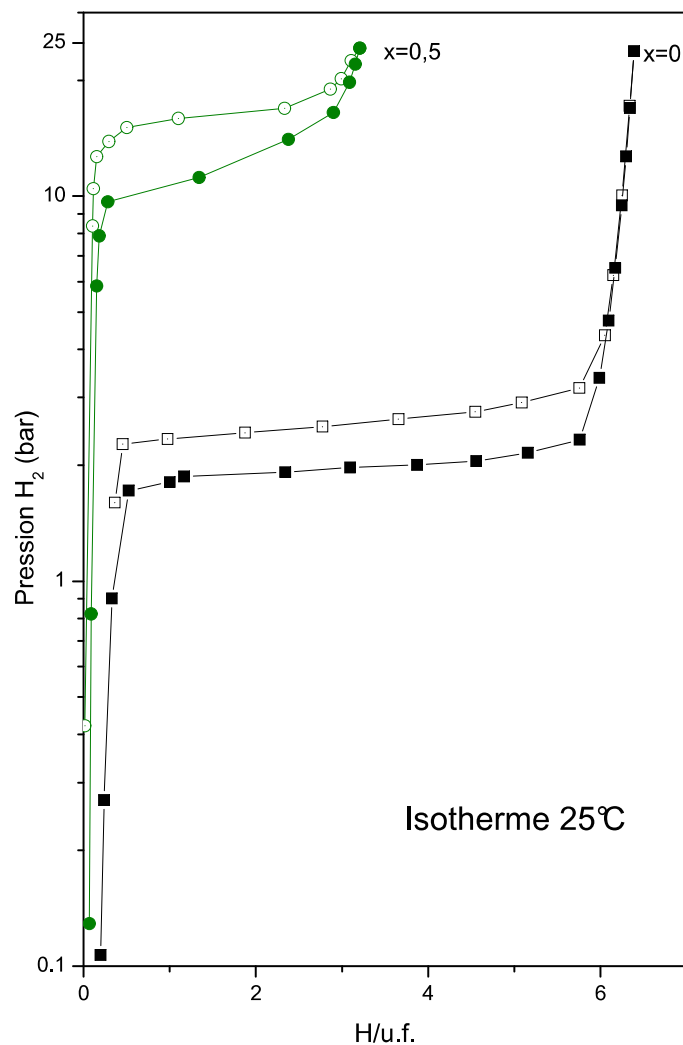


FIGURE 4.2 – Courbe PCT du composé monophasé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$ de structure type CaCu_5 mesurée à 25°C

4.4 Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x$

Les courbes PCT du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x\text{-H}_2$ sont présentées sur la figure 4.3. $\text{LaNi}_{4,5}\text{Au}_{0,5}$ possède deux plateaux. La pression du premier plateau (1,8 bar) est légèrement plus faible que celle de LaNi_5 et permet d'atteindre une capacité de 2,5 H/u.f. Le second plateau se situe à une pression de 3,7 bar et conduit à une capacité de 4 H/u.f. L'hystérésis est plus faible que dans le cas du LaNi_5 .

Le système $\text{LaNi}_{4,35}\text{Au}_{0,65}\text{-H}_2$ présente toujours un premier plateau bien marqué dont la pression d'équilibre est très légèrement abaissée par rapport au $\text{LaNi}_{4,5}\text{Au}_{0,5}$ (1,6 bar) et qui la capacité est alors de 1,6 H/u.f. Son hystérésis est plus faible que dans le cas du $\text{LaNi}_{4,5}\text{Au}_{0,5}$. Le second plateau à ≈ 7 bar est beaucoup moins marqué.

Le système $\text{LaNi}_{4,2}\text{Au}_{0,8}\text{-H}_2$ ne montre plus qu'un seul plateau conduisant à une capacité de 2 H/u.f. Les plateaux d'absorption et de désorption sont peu marqués et leur pression sont inattendues : si l'on considère le plateau de désorption, la pression d'équilibre est légèrement diminuée en accord avec les autres composés. Cependant, le plateau d'absorption présente une pression de 2 bar, c'est-à-dire plus élevée que celle du $\text{LaNi}_{4,5}\text{Au}_{0,5}$. En raison de cette différence de comportement entre absorption et désorption, l'hystérésis de ce composé est beaucoup plus importante que dans les autres échantillons substitués par l'or.

Le composé LaNi_4Au ne présente plus de plateau puisque la courbe PCT ne montre qu'une légère inflexion. Nous supposons qu'il n'y a pas ici de domaine biphasé et que l'absorption reste dans le domaine de solution solide α . Cet épaulement présente une inflexion à une pression inférieure à la pression de plateau de LaNi_5 et conduit à une capacité sous 10 bar de 2,6 H/u.f..

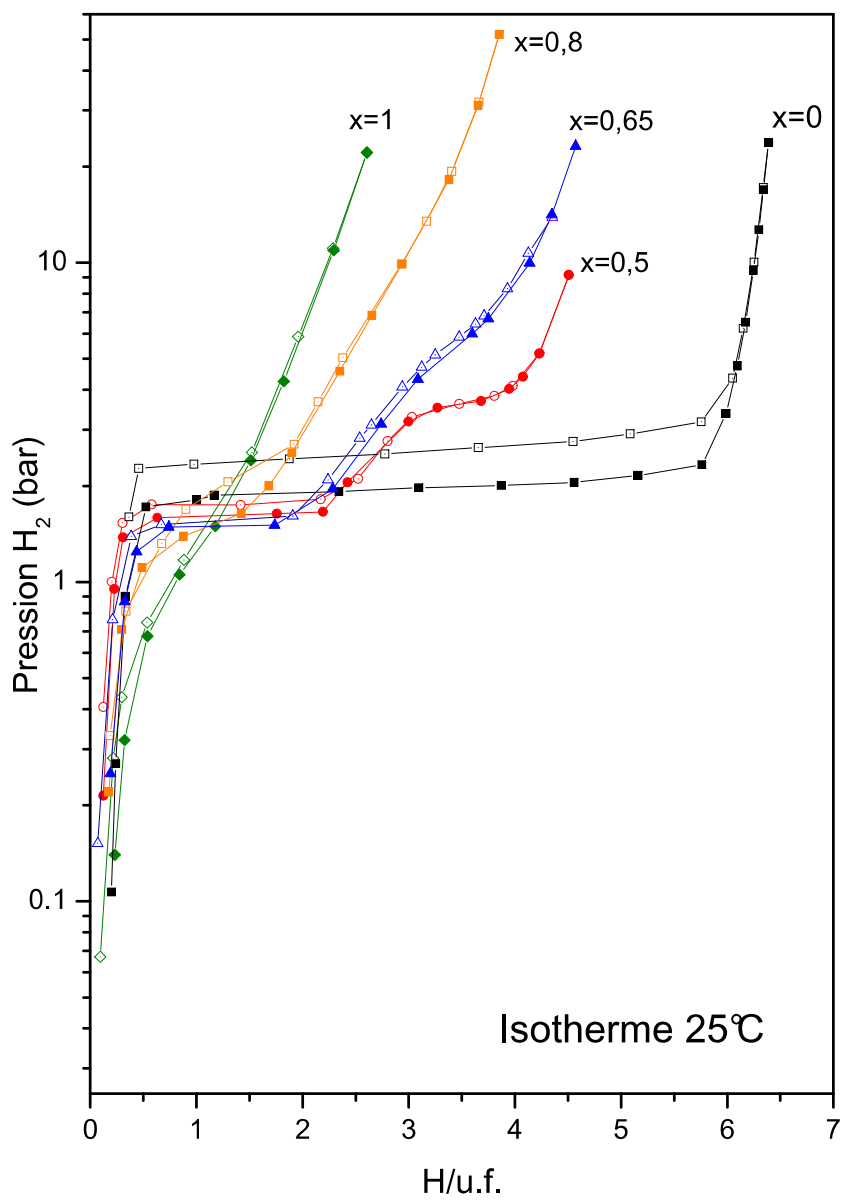


FIGURE 4.3 – Courbes PCT des composés monophasés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x$ de structure type CaCu_5 mesurées à 25°C

4.5 Cas du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$

Ce système est celui qui a été le plus étudié au cours de ce travail de thèse. Comme dans le cas des systèmes substitués par Rh, Ir et Au, l'étude des propriétés d'hydrogénation a été réalisée par la méthode de Sievert. De plus, cette étude a ici permis de mettre en évidence des phénomènes intéressants concernant l'activation des composés, les propriétés mécaniques et la cinétique d'absorption. Pour plus de clarté, nous présenterons tout d'abord les propriétés d'hydrogénation des composés, avant de détailler ces propriétés plus particulières.

De plus, le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ a été étudié par diffraction de neutrons grâce à des mesures *in situ* (ligne D1B de l'ILL) et haute résolution (ligne 3T2 du LLB). Elles ont permis de déterminer le diagramme de phases $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ et de discuter les propriétés d'hydrogénation du point de vue de la cristallographie des phases deutérées.

4.5.1 Analyse des courbes pression-composition-température

Les composés étudiés par la méthode de Sievert sont les alliages monophasés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$, $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pd}_{0,75}$, LaNi_4Pd , $\text{LaNi}_{3,75}\text{Pd}_{1,25}$, $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$ et LaPd_5 . Chaque composé a subi au moins 6 cycles absorption/désorption dans une gamme de pression de 0 à 60 bar au minimum. Les isothermes issues de cette activation sont présentées sur la figure 4.4. Comme on peut le constater, certains composés présentent deux plateaux d'absorption, d'autres un seul et le $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$ ne présente plus de plateau.

Puisque chaque plateau correspond à une transformation de phase, nous appellerons par la suite α la phase formée avant le premier plateau, γ la phase formée en fin de premier plateau et β celle formée en fin de second plateau.

Les composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ présentent deux plateaux distincts, le premier, situé à une pression de 2,5 bar équivalente à celle de LaNi_5 , conduit à une absorption en hydrogène de 3,5 H/u.f. Le second plateau est à une pression plus élevée, 3,9 bar pour $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et 8,5 bar pour $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$. Cette seconde lacune de miscibilité permet d'atteindre une capacité très légèrement inférieure à celle du LaNi_5 .

Le composé $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pd}_{0,75}$ présente également un premier plateau dont la pression est équivalente à celle du LaNi_5 et qui conduit à une capacité de 2,5 H/u.f., soit un premier plateau semblable à ceux des composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$. Cependant, il ne présente pas de second plateau à proprement dit : sa courbe PCT ne montre qu'une inflexion entre 4 et 5 H/u.f. avec des pressions allant de 16 bar à 45 bar.

Les composés LaNi_4Pd et $\text{LaNi}_{3,75}\text{Pd}_{1,25}$ ne présentent plus de second plateau, une seule transformation est observée dont la pression d'équilibre augmente avec le taux de palladium. La capacité en fin de plateau est d'environ 2,5 H/u.f., capacité équivalente à celle obtenue en fin de premier plateau des composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$.

Le composé $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$ ne présente plus de plateau à 25°C mais absorbe une quantité non négligeable d'hydrogène. S'agit-il d'une transformation continue de la phase α à la phase γ ? La phase α est-elle conservée tout au long de l'absorption? Sommes-nous sortis de la lacune de miscibilité de ce composé en réalisant la mesure au dessus de la température critique? Pour

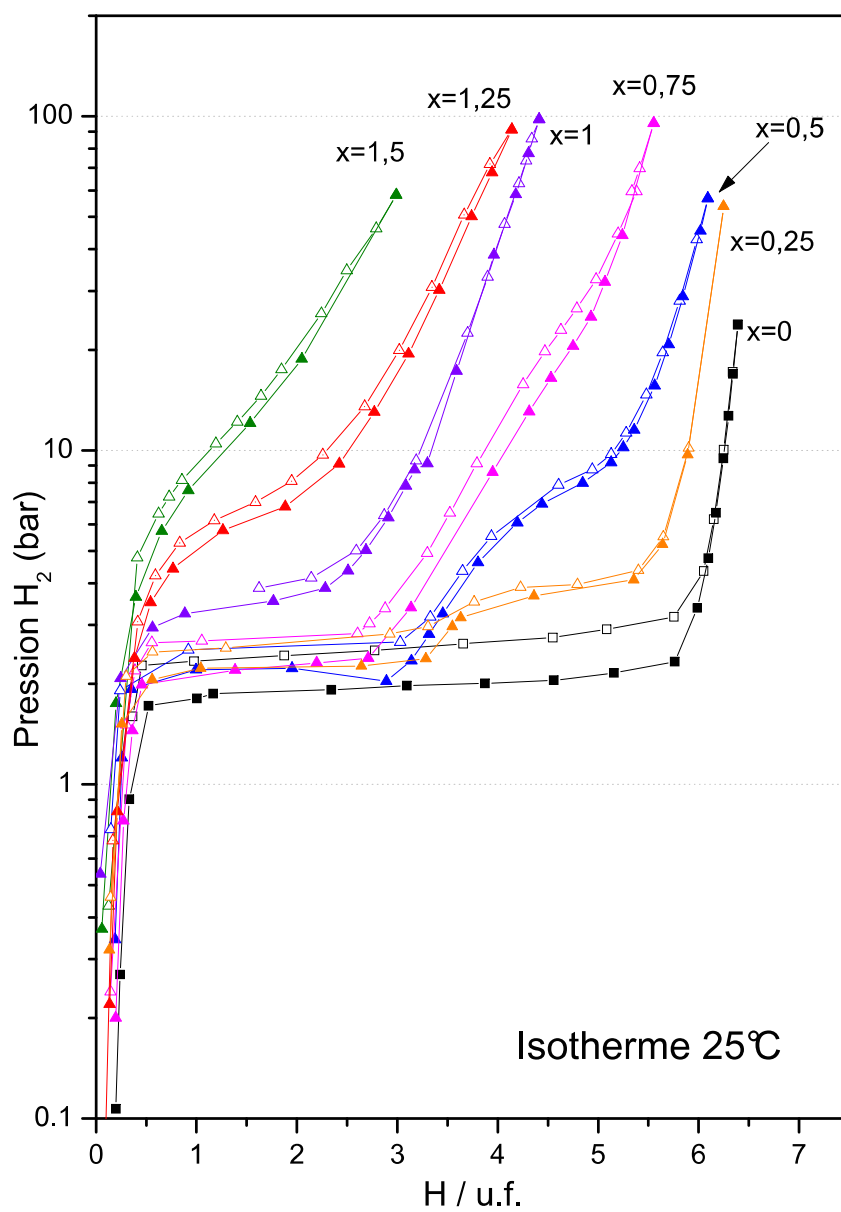


FIGURE 4.4 – Courbes PCT des composés monophasés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$ de structure type CaCu_5 réalisées à 25°C. Symboles vides : absorption ; symboles pleins : désorption.

apporter un élément de réponse à cette dernière hypothèse, nous avons réalisé une mesure à -25°C , pour déterminer la présence ou non d'un plateau. Au contraire, comme le montre la figure 4.5 l'isotherme montre toujours une inflexion marquée mais pas de plateau à proprement parlé. Le composé $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$ ne semble donc pas présenter de lacune de miscibilité dans une gamme de températures proche de l'ambiante. Notons qu'à cette température, la cinétique est très lente et qu'il est par conséquent difficile d'obtenir des points à l'équilibre thermodynamique. Dans ces conditions, une mesure à plus basse température deviendrait très difficile.

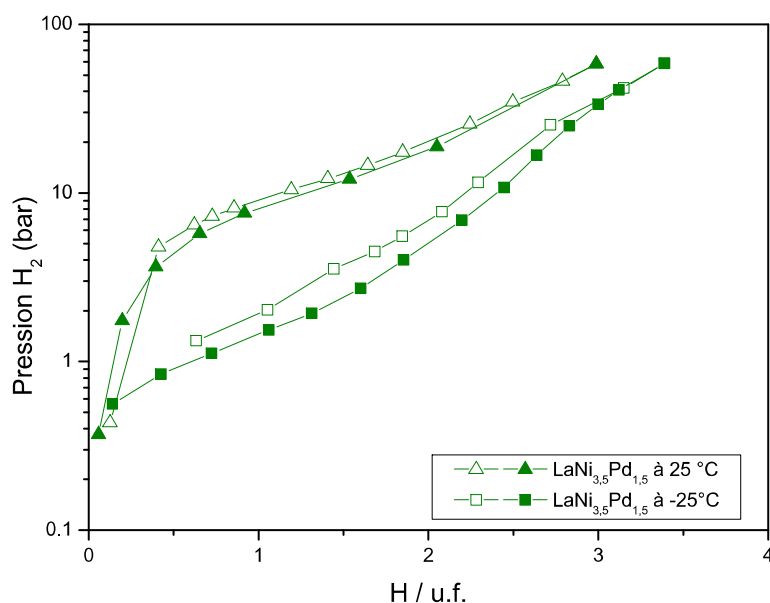


FIGURE 4.5 – Courbes PCT du composé $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$, réalisées à 25°C (Δ) et -25° (\square). Symboles vides : absorption ; symboles pleins : désorption.

Le composé LaPd_5 n'absorbe pas d'hydrogène à 25°C dans une gamme de pression 0-100 bar. Comme nous l'avons démontré, ce composé ne présente pas une structure CaCu_5 , les propriétés d'hydrogénation peuvent donc être très différentes des autres composés étudiés. Il est néanmoins surprenant que ce composé n'absorbe pas l'hydrogène alors qu'il est constitué de palladium et de lanthane, éléments connus pour former des hydrures stables à température et pression ambiante. Il pourrait être intéressant de l'étudier à plus haute pression en hydrogène.

4.5.2 Effets liés à l'hydrogénation

4.5.2.1 Étude et influence du second plateau d'absorption

Dans ce système substitué au palladium, la formation du second hydrure β est rapidement limitée par le taux de substitution en palladium, le second plateau disparaissant dès la composition LaNi_4Pd . On pourrait supposer que la substitution provoque une augmentation de la pression du second plateau, au point que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ survient pour une pres-

sion supérieure à 100 bar, au delà de la gamme de pression étudiée. Cela reste peu probable étant donné le rétrécissement progressif du plateau observé entre les composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ et $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pd}_{0,75}$, qui laisse plus à penser que la limite de la lacune de miscibilité est atteinte.

On notera également que, tant que le second plateau est présent, la pression du premier plateau reste égale à celle de LaNi_5 . Ce n'est que lorsque le second plateau s'est résorbé (LaNi_4Pd) que la pression du premier plateau augmente.

La présence de ce second plateau influence également l'activation du composé. Au début de l'étude du système $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$, nous nous sommes limité à une gamme de pression de 0-10 bar. Les pressions d'équilibre du premier plateau, le seul identifié à ce moment là, étaient alors de 3,36 bar en absorption et 2,76 bar en désorption. Entre 7 et 10 bar, la faible pente de la courbe PCT laissait deviner que le composé n'était pas encore saturé. Nous avons alors poursuivi l'absorption jusqu'à 100 bar et franchi ainsi le second plateau. Nous avons alors pu observer un phénomène inattendu : la pression d'équilibre du premier plateau avait diminué d'environ 1 bar tant en absorption (2,40 bar) qu'en désorption (2,07 bar). Elle était alors égale à la pression de plateau du système $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$.

Une étude de l'évolution de la pression de plateau en fonction du nombre de cycles a donc été réalisée (*figure 4.6*). Nous avons mesuré les pressions de plateau en absorption et en désorption en activant un nouvel échantillon du composé jusqu'à 10 bar du premier au sixième cycle (seul le premier plateau est franchi) puis de 0 bar à 60 bar du septième au neuvième cycle (hydrogénation sur le premier et le second plateau).

Lors de la toute première absorption, le plateau d'absorption présente une pression élevée due à l'activation du composé mais la première désorption, ainsi que les mesures sur les cycles 2 à 6, donnent des résultats identiques à ceux observés initialement dans la gamme 0-10 bar avec des pressions de plateau de 3,3 bar et 2,8 bar. Lorsque le second plateau est franchi pour la première fois (7^{ième} cycle), on constate que la pression de désorption est légèrement diminuée (2,47 bar), tout comme le plateau d'absorption du huitième cycle (3,00 bar). En fin d'absorption du huitième cycle, la pression est maintenue à 60 bar pendant 60 heures. Les pressions de plateau sont par la suite nettement diminuées et l'on retrouve les valeurs obtenues lors de la mesure de la courbe PCT dans la gamme 0-60 bar.

Ces mesures montrent que l'abaissement des pressions de plateau a bien lieu après avoir franchi le second plateau. Ce phénomène d'activation est, à notre connaissance, observé pour la première fois. En effet, dans chaque composé CaCu_5 , un phénomène d'activation est constaté sur les premiers cycles : la pression de plateau d'absorption est toujours plus élevée lors des premiers cycles, cela tant que le composé n'est pas saturé en hydrogène. Les phénomènes de décrépitation qui se produisent jusqu'à saturation créent de nouvelles surfaces et réduisent la taille des grains, limitant progressivement les contraintes plastiques jusqu'à l'obtention d'un régime statique (les contraintes élastiques demeurent et engendrent le phénomène d'hystéresis). Pourtant, l'activation observée ici ne touche pas que le plateau d'absorption comme c'est le cas lors de l'activation par décrépitation. L'abaissement simultané des plateaux d'absorption et de

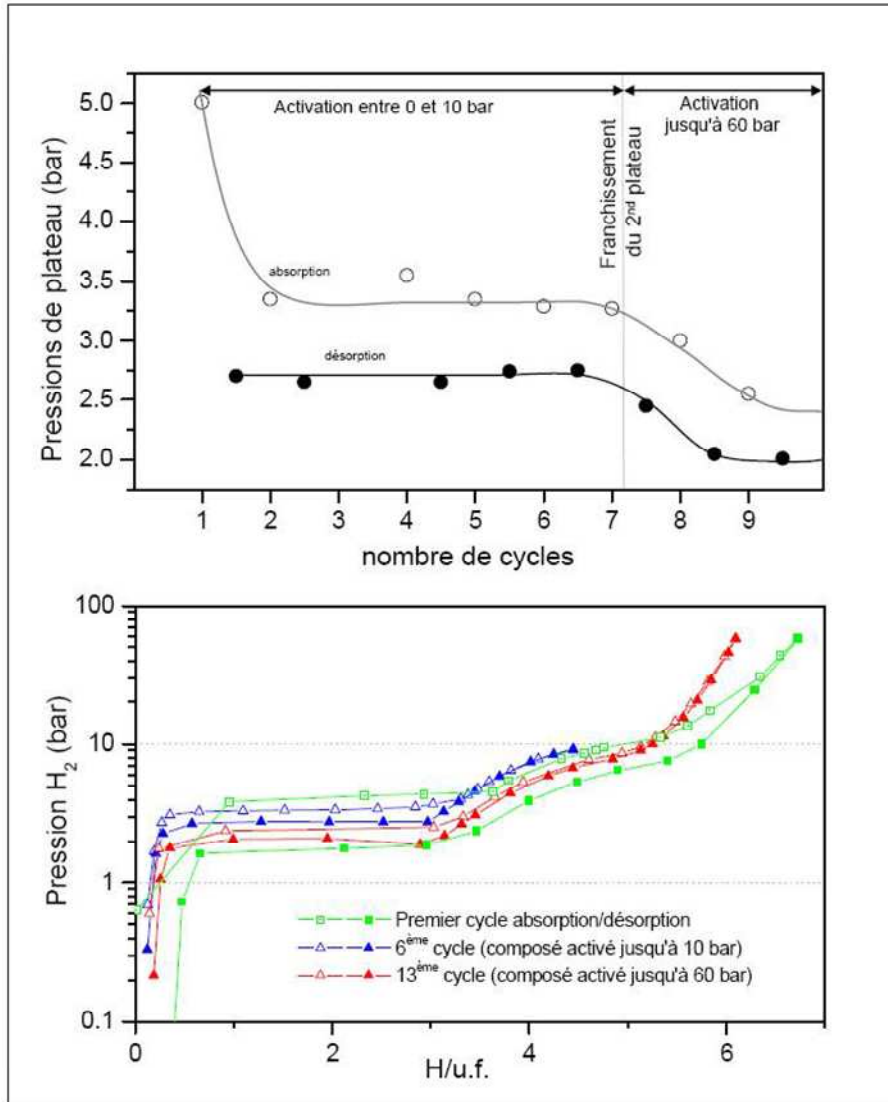


FIGURE 4.6 – (a) Évolution de la pression d'équilibre du premier plateau de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ en fonction du nombre de cycles. (b) Courbes PCT mesurées au premier cycle (vert), au sixième cycle ($P < 10$ bar) (bleu) et au treizième cycle ($P > 10$ bar) (rouge). Les courbes PCT au 6^{ème} et 13^{ème} cycles sont réalisées sur un premier échantillon ; la courbe PCT au premier cycle et le suivi de la pression de plateau en fonction du nombre de cycle, sur un second échantillon tiré du même composé intermétallique. Symboles vides : absorption ; symboles pleins : désorption.

désorption reste donc inexpliqué.

4.5.2.2 Élargissement des pics de diffraction et propriétés mécaniques

Après hydrogénation et désorption, le composé LaNi_5 montre un élargissement important des pics de diffraction [Percheron-Guégan80]. L'élargissement est réduit dans le cas de certaines substitutions du nickel (Al, Co,...) et est pratiquement absent dans le cas de l'alliage commercial $\text{LaNi}_{3,55}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$. Lorsqu'il est présent, l'élargissement apparaît lors de la transition entre la solution solide α et la phase hydrure β . Ce phénomène anisotrope a lieu préférentiellement pour les pics $hk0$. Il s'explique par l'importante augmentation du volume de maille lors de la première hydrogénation qui engendre la création de dislocations [Joubert02b]. Celles-ci sont localisées dans les plans de glissement $\frac{1}{3}\langle -2110 \rangle$ de la structure hexagonale.

L'échantillon $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ est analysé par diffraction des rayons X après avoir subi treize cycles d'hydrogénation franchissant les deux plateaux d'absorption (figure 4.7). Comparé aux mesures réalisées sur le CIM initial, le diffractogramme obtenu ne montre pas d'élargissement significatif des pics et laisse donc supposer un faible taux de dislocations. Le comportement de l'alliage est ainsi proche du cas de substitutions par l'aluminium [Cerny00].

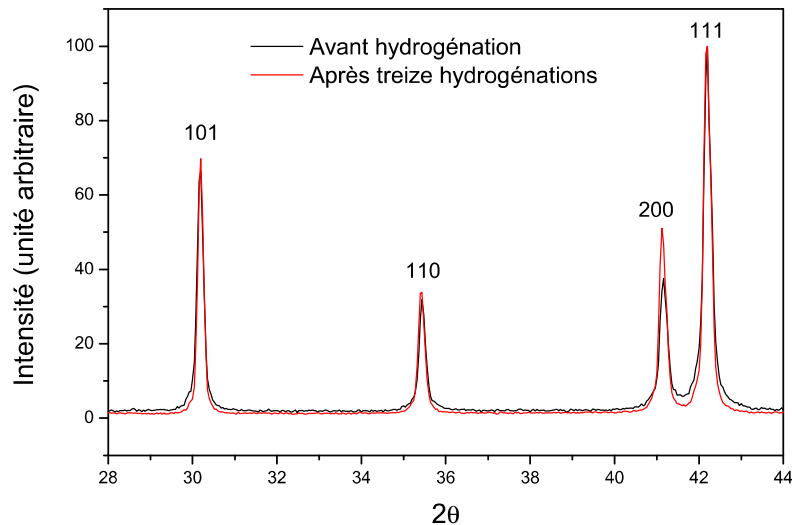


FIGURE 4.7 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$: en noir, le composé avant hydrogénation ; en rouge, le même échantillon ayant subi treize cycles d'hydrogénation. Les intensités sont normalisées en fonction du pic (111). Aucun élargissement des pics de plus forte intensité n'est constaté.

Cela met en évidence que la substitution du nickel par le palladium a une influence importante sur les propriétés mécaniques. La présence de l'hydrure intermédiaire peut expliquer la faible quantité de dislocations, sa présence réduisant significativement la dilatation locale lors du chargement. Les propriétés mécaniques des composés substitués au palladium nécessiteraient

peut-être une analyse approfondie. Les phénomènes mécaniques sont nombreux et doivent être différenciés. Par exemple, des mesures de micro et de nanoindentation qui permettraient d'obtenir les valeurs du module d'Young (déformation élastique), de la dureté (déformation plastique) et de la ténacité (résistance à la rupture) du matériau.

4.5.2.3 Cinétique d'absorption

Les cinétiques d'absorption à 25 °C semblent très rapides pour tous les composés substitués au palladium. Hors du plateau d'absorption, quelques dizaines de minutes suffisent pour atteindre un équilibre complet. Lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$, l'équilibre est atteint en une à deux heures. Le palladium est couramment utilisé comme catalyseur de la dissociation de l'hydrogène. Inséré dans la structure, il pourrait conserver cet effet catalytique. Une étude cinétique plus approfondie pourrait s'avérer pertinente.

4.5.3 Diffraction de neutrons

Nous venons de voir que les courbes d'hydrogénation des composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$ sont fortement influencées par le taux de substitution en palladium. Pour des faibles taux de substitution, il y a formation de deux hydrures. Lorsque le taux de palladium augmente, une disparition progressive du second puis du premier plateau est observée. Nous nous sommes alors interrogé sur la nature des phases formées, leur domaine d'existence et les liens éventuels entre les structures cristallographiques de ces phases et les propriétés thermodynamiques d'hydrogénation. Pour répondre à ces questions, c'est-à-dire pour identifier les phases hydrures et les caractériser du point de vue structural, la diffraction de neutrons sur poudre est la méthode la plus adaptée. Nous avons ainsi réalisé deux études complémentaires : une étude *in situ* sur la ligne D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL-Grenoble) qui nous a permis de déterminer le diagramme de phases $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ et de suivre l'évolution des structures des deutérures au cours du cycle d'absorption-désorption ; et une étude à haute résolution sur la ligne 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB- CEA Saclay) qui nous a permis d'approfondir les affinements Rietveld de certaines structures complexes de deutérures.

4.5.3.1 Étude préalable

4.5.3.1.1 Préparation des échantillons

Quatre échantillons ont été choisis en raison de leurs propriétés d'hydrogénation spécifiques :

- $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ présente deux plateaux d'absorption clairement marqués lors de l'absorption d'hydrogène.
- $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ présente également deux plateaux indiquant la présence de deux hydrures. Par rapport au $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$, le second plateau est plus réduit.
- LaNi_4Pd ne présente plus qu'un seul plateau correspondant au premier plateau des composés faiblement substitués.
- $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$ ne montre pas de plateau mais absorbe néanmoins l'hydrogène.

Pour effectuer les mesures de diffraction de neutrons, des échantillons de 5 g ont été synthétisés. La taille du four à arc limite les quantités pouvant être préparées. De ce fait, les métaux purs sont pesés selon les proportions souhaitées puis séparés grossièrement en deux lots. Chaque lot subit 5 fusions au four à arc puis sont cofondus par deux fusions au four HF. Les composés subissent un recuit sous vide secondaire à 1000°C pendant une semaine puis sont caractérisés par DRX et microsonde de Castaing. Ces résultats sont présentés dans le tableau 4.1. Les nouveaux composés sont bien monophasés de structure CaCu_5 , avec des compositions très proches de la première série d'échantillons.

TABLE 4.1 – Caractérisation des différents composés La-Ni-Pd synthétisés

Composition nominale	Composition analysée	prop. phase (%massique)	Structure type	Paramètres de maille
$\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$	$\text{La}_{0,97}\text{Ni}_{4,84}\text{Pd}_{0,19}$	100	CaCu_5	a=5,0380(2) c=3,9960(2)
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$	$\text{La}_{0,99}\text{Ni}_{4,50}\text{Pd}_{0,51}$	100	CaCu_5	a=5,0620(2) c=4,0115(2)
LaNi_4Pd	$\text{La}_{0,99}\text{Ni}_{3,98}\text{Pd}_{1,02}$	100	CaCu_5	a=5,1078(2) c=4,0426(2)
$\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$	$\text{La}_{0,99}\text{Ni}_{3,51}\text{Pd}_{1,50}$	100	CaCu_5	a=5,1462(2) c=4,0870(2)

4.5.3.1.2 Propriétés d'absorption du deutérium

La diffraction de neutrons nécessitant la substitution de l'hydrogène par le deutérium, des courbes PCT au deutérium sont mesurées sur des échantillons tests d'environ 500 mg et comparées aux propriétés d'absorption de l'hydrogène (figure 4.8). Du point de vue des capacités d'absorption, aucune différence n'est observée entre l'hydrogène et le deutérium. Cependant, la pression d'équilibre des plateaux est modifiée : la pression du premier plateau augmente alors que celle du second plateau diminue.

En raison de la grande différence de masse entre l'hydrogène et son premier isotope (le noyau du deutérium possède un neutron et un proton au lieu d'un unique proton pour l'hydrogène), les modes de vibrations locales et l'énergie de point zéro sont fortement perturbés. Des études thermodynamiques ont montré que ce phénomène est lié à la différence d'énergie de l'hydrogène et du deutérium lorsqu'ils sont en phase gazeuse et dans le métal. Une différence de pression de plateau entre les mesures en hydrogène et en deutérium est ainsi mesurée dans tous les composés à domaine biphasé. Certains composés présentent une augmentation, d'autres une diminution de pression.

L'effet qui diminue la pression de plateau est dit « effet direct ». Il a pu être observé dans des métaux purs (V, Nb, Ta [Sicking84, Wicke78, Wiswall72]) ainsi que dans plusieurs composés intermétalliques (LaNi_5 [Wiswall72, Lambert77]; ZrCr_2 [Andreev96], $\text{TiCr}_{1,5}\text{V}_{1,7}$ [Cho00]...).

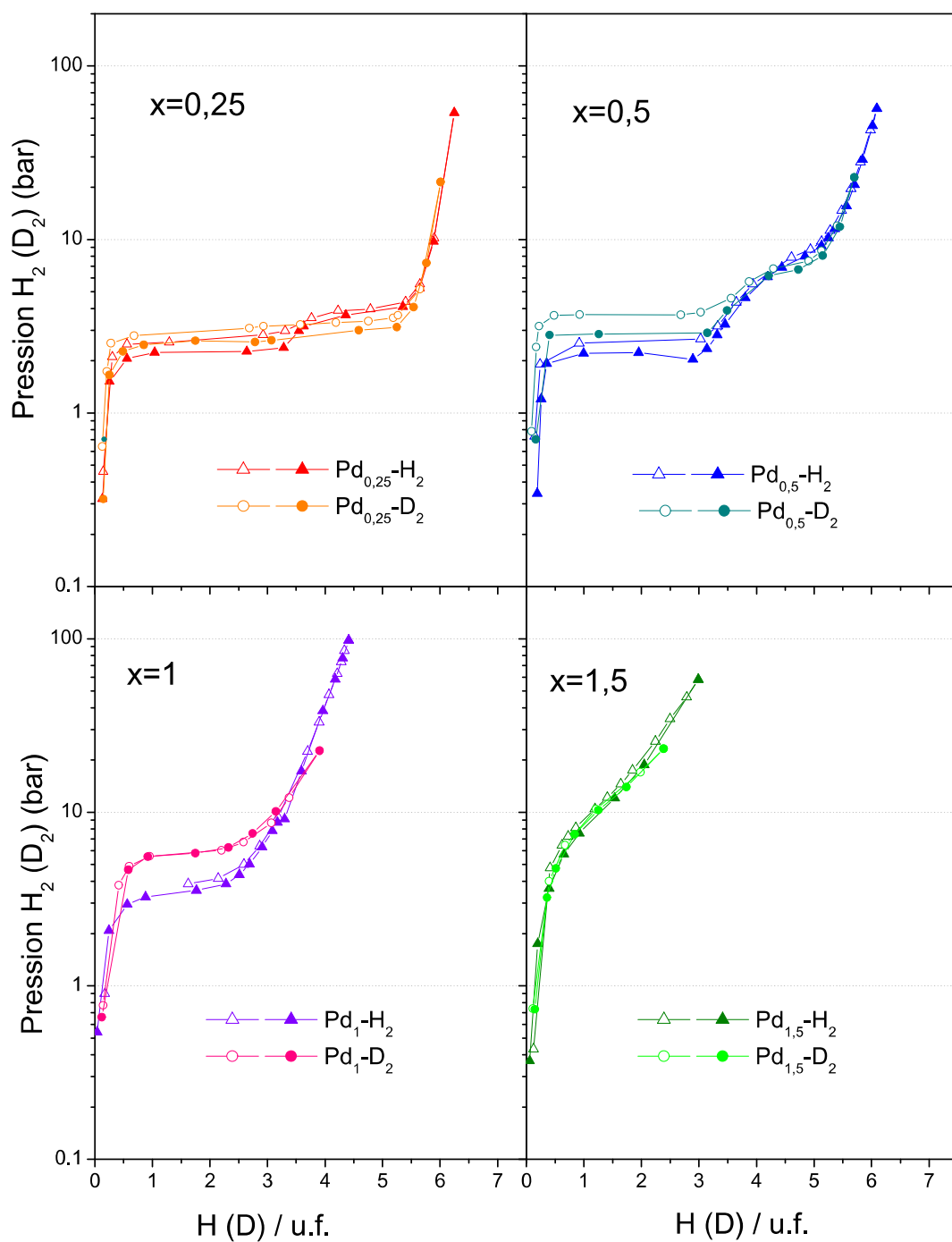


FIGURE 4.8 – Propriétés d'hydrogénation (Δ) et de deutération (\circ) des composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$. Symboles vides : absorption ; symboles pleins : désorption

L'effet qui, au contraire, augmente la pression de plateau lorsque l'hydrogène est remplacé par le deutérium, est appelé « effet inverse ». Il est présent dans différents métaux purs, en particulier pour le nickel et le palladium [Sicking84, Wicke78], ainsi que pour des composés intermétalliques (LaCo₅ [Ito06]; TiFe [Wiswall72], TiNi [Buchner77], Mg₂Ni [Yawny89]...).

On remarquera que les composés type CaCu₅ peuvent présenter l'effet normal ou l'effet inverse, cependant le système LaNi_{5-x}Pd_x est, à notre connaissance, le seul système présentant les deux effets simultanément. Faute de temps, nous n'avons pu nous attarder sur ce problème mais ces composés semblent des candidats parfaits pour une étude approfondie des effets isotopiques H/D dans les hydrures de composés intermétalliques.

En conséquence de ces effets isotopiques, les courbes PCT au deutérium du composé LaNi_{4,75}Pd_{0,25} ne présentent plus qu'un seul plateau d'absorption et deux plateaux de désorption peu distincts.

4.5.3.2 Nature des phases hydrures - Diagramme de phases

La figure 4.9 présente les courbes PCT réalisées *in situ* à l'ILL. A chaque point d'équilibre correspond un diagramme de diffraction mesuré sur la ligne D1B. Les diagrammes sont comparés les uns par rapport aux autres pour déterminer la présence ou non de deux phases. Cette comparaison peut, dans la majorité des cas, être effectuée visuellement, l'existence de deux phases dans des proportions proches se caractérisant nettement par la présence de deux séries de pics. Dans les cas limites où l'une des deux phases est en faible quantité, deux affinements sont réalisés, l'un considérant la phase majoritaire seule, l'autre considérant les deux phases. La présence de la seconde phase est exclue lorsque nous n'observons aucun pic de la phase secondaire aux positions déterminées par Fullprof.

4.5.3.2.1 Identification des phases

Parmi les quatre composés étudiés, trois phases deutériques ont pu être caractérisées :

- Pour une composition inférieure à 0,5 D/maille élémentaire, dans les composés LaNi_{4,75}Pd_{0,25}, LaNi_{4,5}Pd_{0,5}, LaNi₄Pd et sur tout le cycle d'absorption/désorption dans le composé LaNi_{3,5}Pd_{1,5}, une solution solide est observée. Elle sera appelée par la suite α .
- Pour une composition de ≈ 3 D/maille élémentaire, dans les composés LaNi_{4,75}Pd_{0,25} (en désorption uniquement), LaNi_{4,5}Pd_{0,5}, LaNi₄Pd, un hydrure appelé γ est présent.
- Pour une composition ≈ 6 D/maille élémentaire, dans les composés LaNi_{4,75}Pd_{0,25}, LaNi_{4,5}Pd_{0,5}, l'hydrure terminal β se forme.

4.5.3.2.2 Diagrammes de phases

La nature et les proportions de différentes phases hydrures étant identifiées pour chacun des quatre composés intermétalliques, nous avons pu construire les diagrammes de phases LaNi_{5-x}Pd_xD_y. Ils sont présentés en fonction du taux de palladium x et de la quantité de deutérium atteinte y en absorption (figure 4.10) et en désorption (figure 4.11). Les domaines monophasés et les lacunes de miscibilité sont déterminées grâce aux quatre échantillons analysés

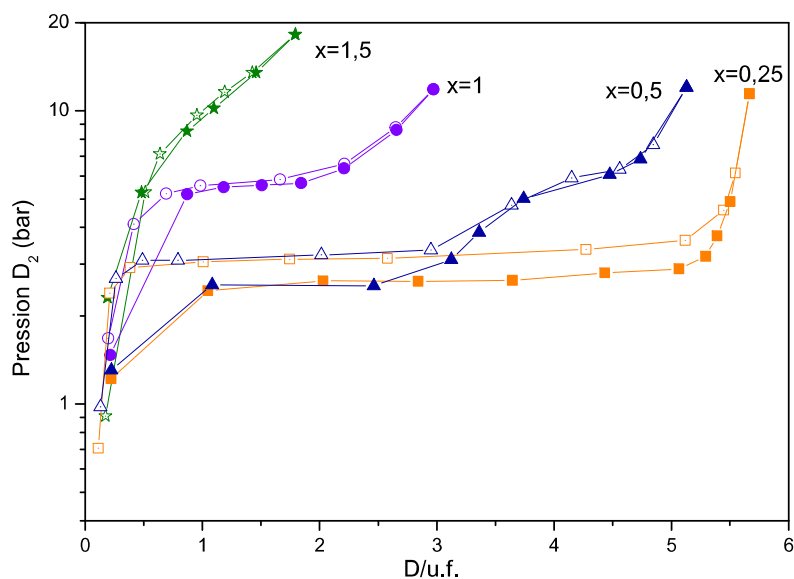


FIGURE 4.9 – Courbes PCT réalisées *in situ* sur la ligne D1B. Chaque point de mesure a été l’objet d’une mesure de diffraction. Les quantités de deutérium indiquées sont celles mesurées par méthode volumétrique.

par diffraction de neutrons mais quelques incertitudes persistent encore :

- Pour les compositions en palladium $x=0,5$ et $0,25$, une seule mesure a permis d’observer la phase γ seule. Les limites du domaine monophasé γ sont donc supposées entre être localisées ces compositions en deutérium et les mesures adjacentes situées dans les domaines biphasés.
- Puisque seulement quatre compositions de CIM ont été analysées, les limites des lacunes de miscibilité sont peu définies du point de vue de la composition en palladium. Les courbes PCT des composés $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pd}_{0,75}$ et $\text{LaNi}_{3,75}\text{Pd}_{1,25}$ mesurées uniquement en hydrogénation nous ont permis de mieux fixer les limites en fonction du taux de palladium.
- Le tracé des limites entre les domaines γ et β , d’une part, et γ et α , d’autre part, est délicat. Comme ces trois phases dérivent les unes des autres par une relation d’ordre-désordre (nous verrons dans le paragraphe suivant qu’il y a perte d’un élément de symétrie lors de la transition $\alpha - \beta$ et déplacement ordonné des atomes de nickel lors de la transition $\alpha - \gamma$), nous avons choisi de faire figurer le changement de nature de phases par une transition de deuxième ordre.

Les domaines biphasés α/γ et α/β correspondent donc à un cas particulier de lacunes de miscibilité où les deux phases en équilibre sont les configurations ordonnées et désordonnées d’une même structure.

Dans ce cas, les lacunes de miscibilité doivent se terminer par un point singulier et l’une des branches doit être tangente à la ligne de transition du deuxième ordre.

- Dans le composé $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$, la phase γ ne se forme pas lors de l’absorption du deuté-

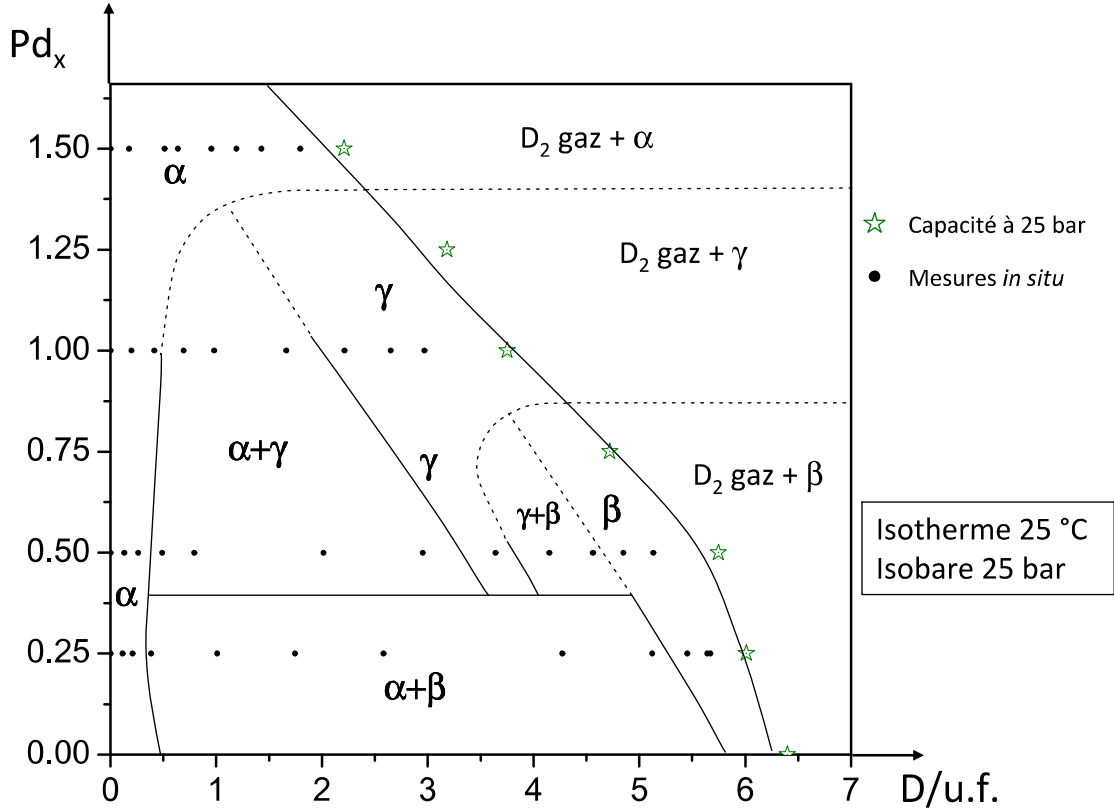


FIGURE 4.10 – Diagramme de phases en absorption $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_y$ à 25 °C et 25 bar

rium, cela en raison du double effet isotopique. En hydrogénation, le plateau est cependant bien défini en absorption comme en désorption. Le diagramme de phases en absorption sous hydrogène du système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{H}_y$ doit donc être semblable au diagramme en désorption sous deutérium.

4.5.3.3 Propriétés structurales des deutérides

4.5.3.3.1 Solution solide α

La phase α est affinée selon le groupe d'espace $P6/mmm$. Elle constitue le domaine de solution solide du deutérium dans le CIM et est rencontrée dans l'ensemble des composés étudiés. Sa structure cristallographique est présentée sur la figure 4.12. Il n'y a pas de mise en ordre des atomes de deutérium dans cette phase : les quatre sites tétraédriques D1 (Ni_4), D2 (La_2Ni_2), D3 ($\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^{2c}$) et D4 ($\text{LaNi}^{2c}\text{Ni}_2^{3g}$) sont occupés dans des proportions variables mais chacun de façon homogène.

Les tableaux 4.2 et 4.3 présentent deux affinements types de la phase α . Le premier tableau présente l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{D}_{0,26}$ mesuré sur la ligne D1B de l'ILL ; le second présente l'hydrure $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{D}_{1,91}$ mesuré sur la ligne 3T2 du LLB.

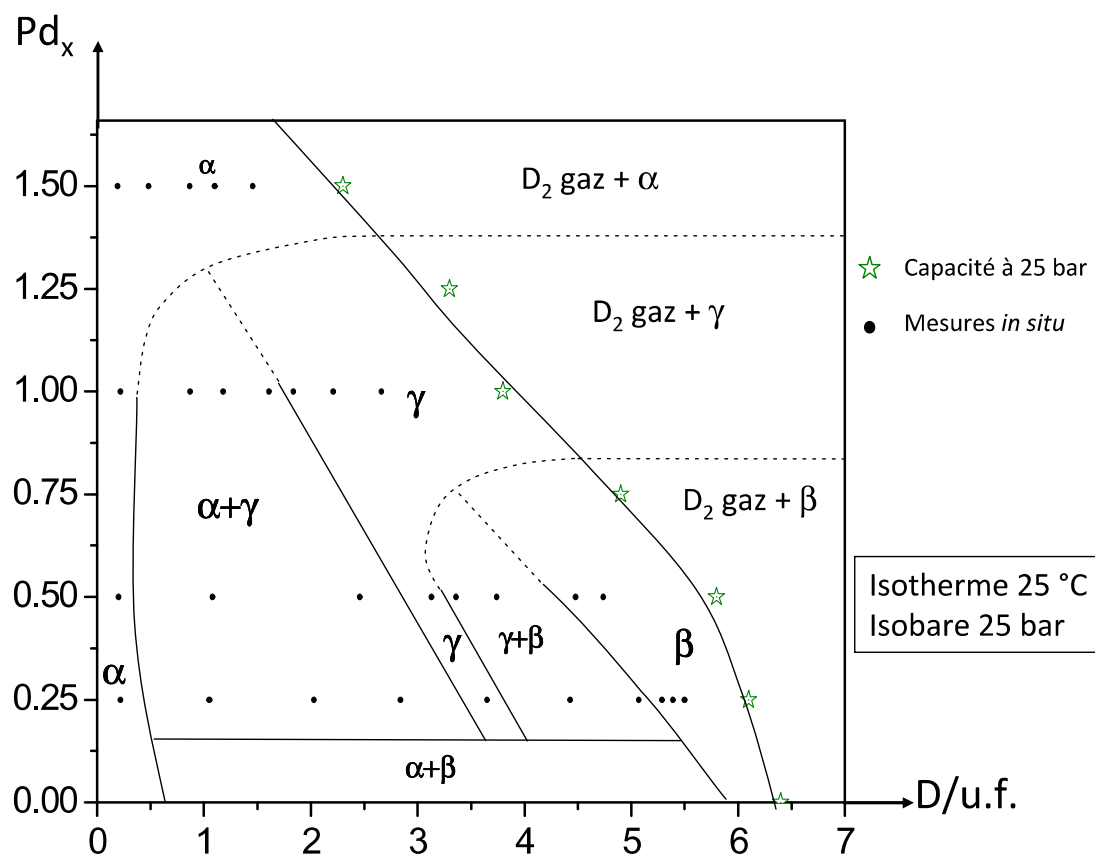


FIGURE 4.11 – Diagramme de phases en désorption $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_y$ à 25 °C et 25 bar

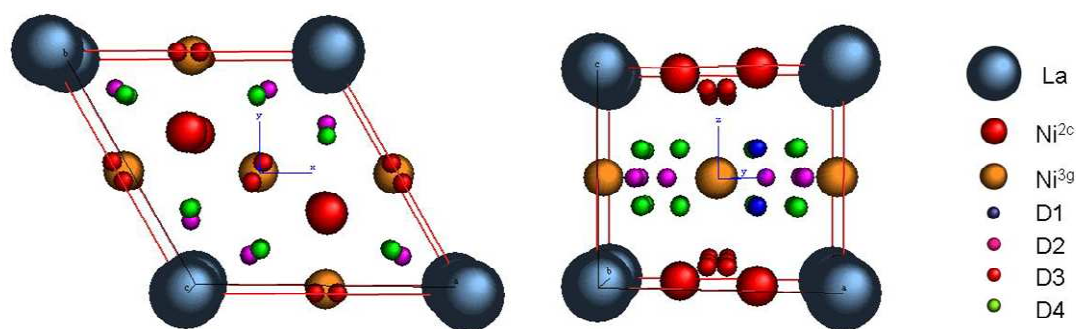


FIGURE 4.12 – Structure cristallographique de la phase α ($P6/mmm$) : vue dans le plan $(0; \vec{a}; \vec{b})$ et $(0; \vec{a}; \vec{c})$.

TABLE 4.2 – Affinement Rietveld du deutérure α de composition $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{D}_{0,26}$.

Ligne D1B (Institut Laue Langevin - Grenoble)

Composition nominale $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{D}_{0,26}$

Groupe d'espace $P6/mmm$

a (Å) ($\Delta a/a$ (%))	5,0712(3)	(+0,3%)
c (Å) ($\Delta c/c$ (%))	4,0062(3)	(+0,04%)
V (Å ³) ($\Delta V/V$ (%))	107.14(2)	(+22,1%)

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)	Occupation (atome/maille)
La	1a	0	0	0	0,79(8)	1
Ni	2c	1/3	2/3	0	1,39(5)	1,892
Pd						0,108
Ni	3g	1/2	0	1/2	0,93(4)	2,608
Pd						0,392
D1	4h	1/3	2/3	0.366	3,4(9)	0
D2	6m	0.145	2x	0,5	3,4(9)	0
D3	12n	0.465	0	0,101	3,4(9)	0,32(5)
D4	12o	0.173	2x	0,366	3,4(9)	0
D total (atome/u.f.)						0,32(5)
χ^2	5,69					
R _{Bragg} (%)	5,21					

L'affinement de l'occupation des sites D11, D32 et D41 est négatif. Les occupations sont fixés à 0.

4.5.3.3.2 Cas de la solution solide $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{-D}_2$

Les mesures haute-résolution sur ces composés ont permis de mettre en évidence des coefficients Debye-Waller anisotropes. Le phénomène est peu marqué pour les atomes de lanthane et les nickel/palladium en 3g. De fait, il est beaucoup plus important pour les sites « 2c », l'anisotropie semblant augmenter pour le composé plus fortement chargé. Le problème identifié, nous avons pu affiner à nouveau les diagrammes *in situ* en incluant ce phénomène. Cela permet une discussion qualitative du phénomène (cf figure 4.13) : on constate que l'anisotropie du déplacement des atomes métalliques en 2c augmente avec le taux de deutérium : les coefficients β_{11} et β_{22} augmentent alors que le coefficient β_{33} demeure constant.

Rappelons que ces coefficients rendent compte de la dispersion des noyaux atomiques autour de leur position cristallographique. Il est cependant impossible de différencier un déplacement statique d'un déplacement dynamique sans réaliser des mesures à différentes température. Il est cependant particulièrement intéressant de voir que ces déplacements sont plus importants dans le plan basal que suivant l'axe *c*. Ces atomes en position 2c se déplacent donc dans la même direction que dans le deutérure ordonné γ décrits pour le composé $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}$ par Joubert [Joubert03] et également observés dans la phase γ de nos composés substitués par le palladium (cf paragraphe suivant). Il semblerait donc que le deutérure $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{-D}_y$ tendent à se rapprocher de la mise en ordre observée pour la structure γ mais les atomes sont ici soit mobiles autour du site 2c, soit désordonnés à courte distance.

TABLE 4.3 – Affinement Rietveld de l'hydrure α de composition $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{D}_{1,91}$.

Ligne 3T2 (Laboratoire Léon Brillouin-CEA Saclay)

Composition nominale $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{D}_{1,96}$

Groupe d'espace $P6/mmm$

a (Å)	($\Delta a/a$ (%))	5,2624(1)	(+2,3 %)
c (Å)	($\Delta c/c$ (%))	4,14561(9)	(+1,4 %)
V (Å ³)	($\Delta V/V$ (%))	99,425(3)	(+6,20 %)

Atome	Site	x	y	z	$\beta_{11} = \beta_{22}$ (Å ²)	β_{33} (Å ²)	Occupation (atome/maille)
La	1a	0	0	0	0,041(1)	0,0097(9)	1
Ni	2c	1/3	2/3	0	0,086(1)	0,0164(6)	1,68(2)
Pd							0,32(2)
Ni	3g	1/2	0	1/2	0,0292(4)	0,0133(5)	1,82(3)
Pd							1,18(2)
					<u>B (Å²)</u>		
D1	4h	1/3	2/3	0,366	1,5(1)		-0,037(9)
D2	6m	0,145	2x	0,5	1,5(1)		0,72(2)
D3	12n	0,465	0	0,101	1,5(1)		1,01(2)
D4	12o	0,173	2x	0,366	1,5(1)		0,18(2)
D total (atome/u.f.)							1,91(06)
χ^2	7,01						
R _{Bragg} (%)	5,46						

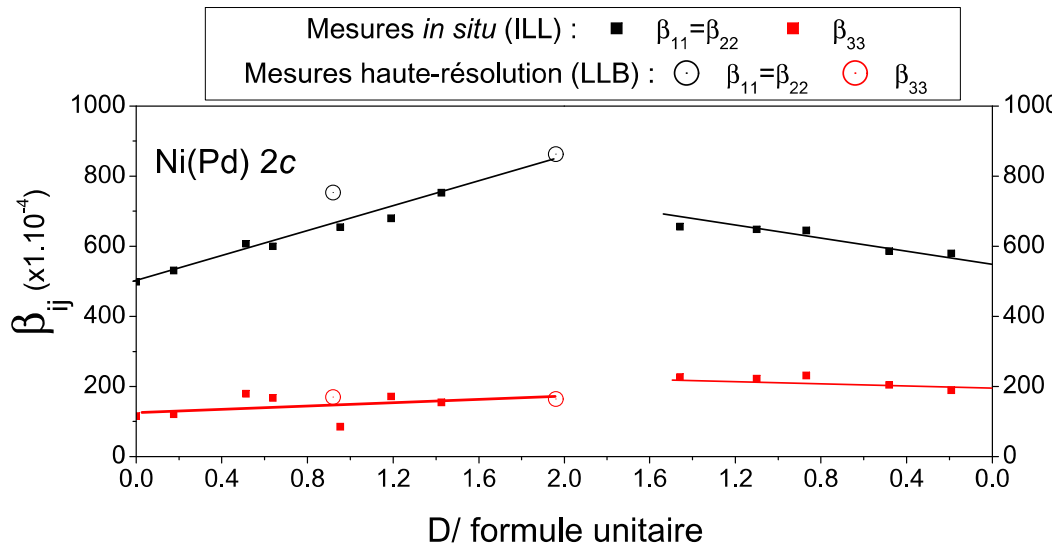


FIGURE 4.13 – Évolution des composantes radiales du coefficient Debye-Waller anisotrope des atomes en position 2c dans les composés $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{-D}_2$.

4.5.3.3.3 Deutéruce intermédiaire γ

Les diagrammes de diffraction de cette phase présentent des pics de surstructure caractéristiques (cf figure 4.14). Afin de prendre en compte ces raies de diffraction, il est nécessaire d'utiliser une maille orthohexagonale doublée selon l'axe c . Nous avons choisi le groupe d'espace $Ibam$, déjà utilisé par Joubert pour décrire le composé $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}\text{D}_{2,72}$ [Joubert02b], avec $a_{ortho} = \sqrt{3} \cdot a_{hexa}$, $b_{ortho} = a_{hexa}$ et $c_{ortho} = 2 \cdot a_{hexa}$ (cf figure 4.15).

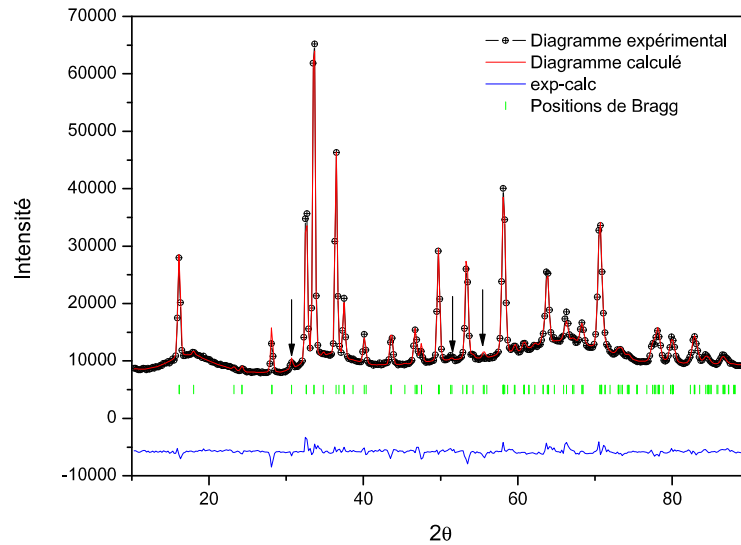


FIGURE 4.14 – Diagramme de diffraction du composé $\text{LaNi}_4\text{PdD}_{2,97}$ (LLB). Les pics de surstructure caractéristiques du sous-groupe $Ibam$ sont indiqués par des flèches.

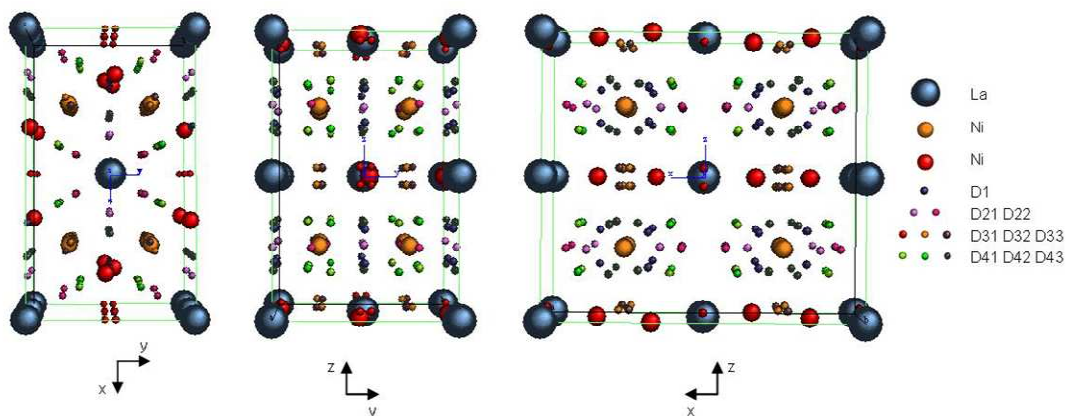


FIGURE 4.15 – Structure cristallographique de la phase γ ($Ibam$) : vue dans le plan $(0; \vec{a}; \vec{b})$, $(0; \vec{b}; \vec{c})$ et $(0; \vec{a}; \vec{c})$.

Cette rupture de symétrie est due à un déplacement des atomes de nickel en positions $2c$ qui quittent le plan (110) pour se déplacer légèrement dans le plan basal. Une mesure haute

résolution réalisée sur la ligne 3T2 du LLB nous a permis d'affiner les positions atomiques des atomes métalliques en $2c$ dans le composé $\text{LaNi}_4\text{PdD}_{2,72}$. Les valeurs obtenues sont d'ailleurs très proches de celles observées dans le composé $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}\text{D}_{2,61}$.

Le tableau 4.4 présente un affinement type de la phase γ : le deutérure $\text{LaNi}_4\text{PdD}_{2,72}$ mesuré sur la ligne 3T2 du LLB.

TABLE 4.4 – Affinement Rietveld de l'hydrure γ de composition $\text{LaNi}_4\text{PdD}_{2,72}$.

Ligne 3T2 (Laboratoire Léon Brillouin-CEA Saclay)
Composition nominale $\text{LaNi}_4\text{PdD}_{2,72}$
Groupe d'espace $lbam$

a (Å) $\Delta a/a$ (%)		9,1606(7)	(+3,6%)
b (Å) $\Delta b/b$ (%)		5,2962(4)	(+3,8%)
c (Å) $\Delta c/c$ (%)		8,2221(3)	(+1,8%)
V (Å ³) $\Delta V/V$ (%)		398,15(5)	(+9,3%)

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)	Occupation (atome/maille)
La	4c	0	0	0	2,43(9)	1
Ni	8j	0,3405(9)	0,0273(6)	0	2,30(7)	1,91(3)
Pd						0,09(3)
Ni	8e	3/4	1/4	1/4	1,7(1)	1,36(3)
Pd						0,64(3)
Ni	4b	1/2	0	1/4	0,8(1)	0,73(3)
Pd						0,27(3)
D1	16k	0,33	0	0,19	1,5(2)	-0,05(2)
D21	16k	0,43	0,29	0,25	1,5(2)	-0,01(4)
D22	8f	0,86	0	0,25	1,5(2)	0,99(4)
D31	16k	0,735	0,265	0,032	1,5(2)	0,50(6)
D32	16k	0,465	0	0,032	1,5(2)	0,46(4)
D33	16k	0,265	0,265	0,032	1,5(2)	0,54(6)
D41	16k	0,395	0,185	0,165	1,5(2)	0,32(4)
D43	16k	0,79	0,000	0,165	1,5(2)	0
D42	16k	0,173	2x	0,165	1,5(2)	0,50(5)
D total (atome/u.f.)						6,3(3)
χ^2	14,0					
R _{Bragg} (%)	6,31					

L'affinement de l'occupation du site D43 est négatif. La valeur est fixée à 0.

4.5.3.3.4 Deutérure terminal β

L'hydrure β se forme à partir de 6 D/u.f. dans les deux composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$. Il présente le groupe d'espace $P6mm$ (cf figure 4.16) : la perte du miroir de symétrie horizontal est due à la mise en ordre des atomes de deutérium de part et d'autre du plan $z=\frac{1}{2}$. Les sites D1, D3 et D4 sont ainsi séparés en deux sous groupes : lorsque des sites (x, y, z) sont occupés, leurs homologues en (x, y, -z) sont très peu occupés. Nous présenterons de façon quantitative les taux d'occupation dans la suite de ce chapitre.

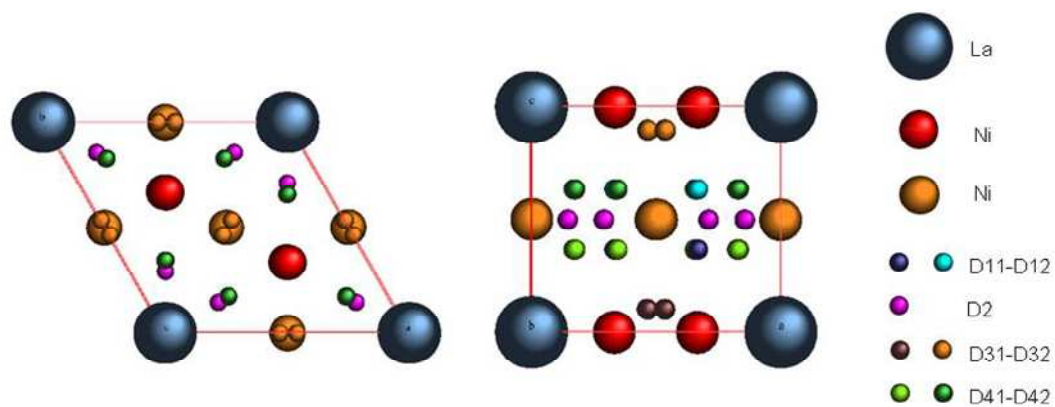


FIGURE 4.16 – Structure cristallographique de la phase β ($P6mm$) : vue dans le plan $(0; \vec{a}; \vec{b})$ et $(0; \vec{a}; \vec{c})$.

Le tableau 4.5 présente un affinement type de la phase β : l'hydrure $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}\text{D}_{5,67}$ mesuré sur la ligne D1B de l'ILL lors de l'expérience *in situ*.

4.5.3.3.5 Évolution des paramètres structuraux, volumes de maille

Les valeurs des paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld dans les différents hydrures des quatre composés sont présentées dans les tableaux 4.6 à 4.9.

TABLE 4.5 – Affinement Rietveld de l'hydrure β de composition $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}\text{D}_{5,67}$.

Composition nominale		$\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}\text{D}_{5,67}$						
Groupe d'espace		$P6mm$						
a (Å)	$\Delta a/a$ (%)					5.3873(2)	(+7,0%)	
c (Å)	$\Delta c/c$ (%)					4.2628(4)	(+6,7%)	
V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)					107.14(2)	(+22,1%)	

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)	Occupation (atome/maille)
La	1a	0	0	0	1,4(2)	1
Ni	2b	1/3	2/3	0	1,18(8)	1,913
Pd						0,087
Ni	3c	1/2	0	1/2	0,90(7)	2,837
Pd						0,163
D11	2b	1/3	2/3	0.366	3,1(3)	0
D12	2b	1/3	2/3	zD1,1	3,1(3)	0,73(4)
D2	6e	0.145	2x	0,5	3,1(3)	1,62(7)
D31	6d	0.465	0	0,101	3,1(3)	2,96(8)
D32	6d	0.465	0	-zD3,1	3,1(3)	0
D41	6e	0.173	2x	0,366	3,1(3)	0
D42	6e	0.173	2x	-zD41	3,1(3)	1.01(9)
D	total (atome/maille)	6,3(3)				

χ^2	4,12
R_{Bragg} (%)	4,42

Deuterium occupancy for sites D1, D2, D4 is refined negatively and is fixed to zero

TABLE 4.6 – Paramètres, volume de maille et capacité affinée des phases observées aux différentes compositions en deutérium mesurées dans le système $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}\text{-D}_2$.

points de mesure	capacité nominale	phase α ($P6/mmm$)			phase γ ($Ibam$)			phase β ($P6/mmm$)									
		% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
a0	0,00	100	5,0355(5)	3,9947(4)	87,7230(3)	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
a1	0,11	100	0,19(3)	5,0417(4)	3,9954(3)	87,9537(3)	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
a2	0,21	100	0,27(4)	5,0472(5)	3,9960(4)	88,1587(3)	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
a3	0,38	98,6(8)	0,27	5,0481(6)	3,9964(4)	88,1989(3)	0	-	-	-	-	0,2(4)	6,1	5,353(3)	4,240(3)	105,211(2)	
a4	1,01	88(1)	0,27	5,0485(9)	3,9958(6)	88,2018(5)	0	-	-	-	-	12,2(6)	6,1	5,353(3)	4,240(3)	105,211(2)	
a5	1,75	74(1)	0,27	5,0495(1)	3,9966(8)	88,2530(6)	0	-	-	-	-	26,2(7)	6,1	5,360(2)	4,239(2)	105,468(1)	
a6	2,58	56(1)	0,27	5,0503(2)	3,997(1)	88,2836(9)	0	-	-	-	-	43(1)	6,1	5,363(2)	4,234(2)	105,453(1)	
a7	4,27	21,6(4)	0,27	5,049(1)	3,9980(9)	88,2683(7)	0	-	-	-	-	78,4(7)	6,1	5,369(7)	4,2339(6)	105,7008(4)	
a8	5,12	5,3(3)	0,27	5,045(4)	3,998(3)	88,144(2)	0	-	-	-	-	94,7(7)	6,1	5,3710(6)	4,237(5)	105,8517(3)	
a9	5,45	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	100	6,1(2)	5,3749(5)	4,2443(4)	106,1888(3)	
a10	5,64	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	100	6,4(3)	5,3791(5)	4,2517(4)	106,5388(3)	
a11	5,67	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	100	6,3(3)	5,3873(6)	4,2628(4)	107,1440(3)	
d1	5,5	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	100	6,4(4)	5,3764(5)	4,2472(4)	106,3195(3)	
d2	5,39	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	100	6,1(3)	5,3718(5)	4,2385(4)	105,9222(3)	
d3	5,29	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	100	5,4(3)	5,3687(6)	4,2327(5)	105,6518(3)	
d4	5,07	0	-	-	-	-	10,3(4)	4,2	9,18(2)	5,289(8)	8,135(4)	89,7(7)	5,4	5,3663(6)	4,2282(5)	105,4480(3)	
d5	4,43	0	-	-	-	-	44,8(5)	4,2	9,167(5)	5,291(2)	8,123(1)	55,2(5)	5,4	5,3667(8)	4,2283(6)	105,4639(5)	
d6	3,65	0	-	-	-	-	100	4,2(9)	9,159(4)	5,288(1)	8,113(1)	0	-	-	-	-	
d7	2,84	23,1(6)	0,32	5,048(2)	4,001(2)	88,272(1)	77(1)	4,2	9,199(6)	5,275(2)	8,116(2)	0	-	-	-	-	
d8	2,03	48,8(7)	0,32	5,048(1)	3,998(1)	88,2493(8)	51,2(9)	4,2	9,197(6)	5,271(2)	8,111(2)	0	-	-	-	-	
d9	1,05	77,3(9)	0,32	5,0470(9)	3,9969(7)	88,1707(5)	22,7(6)	4,2	9,238(8)	5,249(3)	8,109(2)	0	-	-	-	-	
d10	0,22	100	0,32(5)	5,0438(5)	3,9958(4)	88,0337(3)	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	

TABLE 4.7 – Paramètres, volume de maille et capacité affinée des phases observées aux différentes compositions en deutérium mesurées dans le système $\text{LaNi}_{4.5}\text{Pd}_{0.5}\text{-D}_2$.

points de mesure	phase α ($P6/mmm$)				phase γ ($lbam$)				phase β ($P6mm$)							
	% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
a0	100	0	5,0562(3)	4,0047(3)	88,6621(2)	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
a1	0,13	100	0,17(4)	4,0055(3)	88,9829(2)	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
a2	0,26	100	0,3(5)	4,0062(3)	89,2262(2)	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
a3	0,49	92,2(7)	0,3	4,0065(3)	89,2743(2)	7,8(4)	3,5	9,189(7)	5,245(4)	8,132(5)	97,970(2)	0	-	-	-	-
a4	0,79	82,3(6)	0,3	4,0065(4)	89,2838(2)	17,7(4)	3,5	9,179(3)	5,257(2)	8,126(2)	98,026(1)	0	-	-	-	-
a5	2,01	39,1(5)	0,3	4,0061(6)	89,2602(4)	60,9(6)	3,5	9,172(2)	5,265(1)	8,129(1)	98,1466(5)	0	-	-	-	-
a6	2,95	8,5(4)	0,3	4,0073(2)	89,087(1)	91,5(9)	3,5	9,174(1)	5,269(1)	8,134(1)	98,2974(5)	0	-	-	-	-
a7	3,64	0	-	-	-	100	3,5(4)	9,215(2)	5,292(1)	8,180(1)	99,7202(5)	0	-	-	-	-
a8	4,15	0	-	-	-	43(2)	3,5	9,252(3)	5,313(1)	8,238(1)	101,2454(6)	57(4)	4,7	5,338(2)	4,149(1)	102,371(1)
a9	4,56	0	-	-	-	7,9(6)	3,5	9,287(8)	5,319(2)	8,301(3)	102,525(1)	92(3)	4,7	5,3504(7)	4,1751(5)	103,5054(4)
a10	4,85	0	-	-	-	0	0	-	-	-	-	100	4,7(5)	5,3608(4)	4,1980(4)	104,4786(2)
a11	5,13	0	-	-	-	0	0	-	-	-	-	100	4,9(4)	5,372(4)	4,2216(3)	105,4940(3)
d1	4,74	0	-	-	-	0	0	-	-	-	-	100	4,7(4)	5,3562(4)	4,1871(4)	104,0297(2)
d2	4,48	0	-	-	-	0	0	-	-	-	-	100	4,3(5)	5,3464(4)	4,1627(5)	103,0445(3)
d3	3,74	0	-	-	-	36(5)	3,6	9,192(3)	5,312(1)	8,194(1)	100,0342(8)	64(14)	4,3	5,324(2)	4,102(4)	100,680(2)
d4	3,36	0	-	-	-	70(15)	3,6	9,165(3)	5,294(1)	8,152(2)	98,8846(8)	30(22)	4,3	5,308(7)	4,08(1)	99,532(6)
d5	3,13	0	-	-	-	100	3,6(5)	9,142(2)	5,282(1)	8,1290(9)	98,1405(5)	0	-	-	-	-
d6	2,46	22,8(6)	0,24	4,006(2)	89,2841(9)	77,20(8)	3,6	9,122(3)	5,270(1)	8,112(1)	97,4790(7)	0	-	-	-	-
d7	1,08	80,3(8)	0,24	4,0066(5)	89,2403(3)	19,7(3)	3,6	9,115(5)	5,274(2)	8,110(1)	97,462(1)	0	-	-	-	-
d8	0,2	100	0,24(5)	4,0061(3)	89,0982(2)	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-

TABLE 4.8 – Paramètres, volume de maille et capacité affinée des phases observées aux différentes compositions en deutérium mesurées dans le système $\text{LaNi}_4\text{Pd-D}_2$.

points de mesure	capacité nominale	phase α ($P6/mmm$)				phase γ ($Ibam$)						
		% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	% phase	D affiné (u.f. AB5)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
a0	0,00	100		5,1035(4)	4,0389(3)	91,1022(2)	0	-	-	-	-	-
a1	0,20	100	0,29(5)	5,1127(4)	4,0397(3)	91,4479(2)	0	-	-	-	-	-
a2	0,42	100	0,41(5)	5,1260(4)	4,0444(4)	92,0322(2)	0	-	-	-	-	-
a3	0,69	91,5(8)	0,41	5,1379(4)	4,0481(4)	92,5464(3)	8,6(4)	2,4	9,012(8)	5,274(4)	8,131(6)	96,621(2)
a4	0,98	81,5(9)	0,41	5,1481(6)	4,0521(5)	93,0034(3)	18,6(5)	2,4	9,011(5)	5,263(2)	8,150(3)	96,632(1)
a5	1,66	25,9(6)	0,41	5,161(1)	4,059(1)	93,6161(7)	74,1(9)	2,4	9,049(3)	5,224(1)	8,155(1)	96,3783(7)
a6	2,21	0	-	-	-	-	100	2,4(6)	9,087(2)	5,2494(8)	8,1751(9)	97,4943(5)
a7	2,65	0	-	-	-	-	100	3,(6)	9,134(2)	5,2771(9)	8,2036(8)	98,8528(5)
a8	2,97	0	-	-	-	-	100	3,2(6)	9,166(2)	5,2957(9)	8,2268(7)	99,8313(5)
d1	2,66	0	-	-	-	-	100	2,9(6)	9,134(2)	5,2764(9)	8,2034(7)	98,8360(5)
d2	2,21	0	-	-	-	-	100	2,7(6)	9,080(2)	5,246(1)	8,1704(8)	97,2963(6)
d3	1,84	0	-	-	-	-	100	2,2(5)	9,047(3)	5,224(1)	8,15569(9)	96,3491(6)
d4	1,61	25,16(6)	0,3	5,1584(9)	4,057(1)	93,4832(7)	75(1)	2,2	9,051(3)	5,207(1)	8,15(1)	96,021(2)
d5	1,18	53,4(9)	0,3	5,1491(8)	4,0524(8)	93,0479(5)	46,6(9)	2,2	9,065(3)	5,192(2)	8,142(2)	95,8152(9)
d6	0,87	77(1)	0,3	5,1399(6)	4,0486(6)	92,6283(4)	23,3(7)	2,2	9,090(5)	5,188(3)	8,135(3)	95,908(1)
d7	0,22	100	0,3(5)	5,1129(4)	4,0405(4)	91,4737(2)	0	-	-	-	-	-

TABLE 4.9 – Paramètres, volume de maille et capacité affinée des phases observées aux différentes compositions en deutérium mesurées dans le système $\text{LaNi}_{3.5}\text{Pd}_{1.5}\text{-D}_2$.

		phase α ($P6/mmm$)					
	points de mesure	capacité nominale	% phase	D affiné (u.f. ABS)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
absorption	a0	0,00	100	-	5,1452(3)	4,0858(3)	93,6721(2)
	a1	0,18	100	0,0(8)	5,1537(4)	4,0887(3)	94,0503(2)
	a2	0,51	100	0,3(2)	5,1757(4)	4,1003(4)	95,1246(2)
	a3	0,64	100	0,46(6)	5,1877(4)	4,1072(4)	95,7236(2)
	a4	0,95	100	1,0(2)	5,2058(5)	4,1160(4)	96,6021(3)
	a5	1,19	100	1,2(1)	5,2195(4)	4,1229(4)	97,2713(2)
	a6	1,43	100	1,4(1)	5,2340(4)	4,1304(3)	97,9917(2)
désorption	a7	1,79	100	1,7(1)	5,2570(4)	4,1424(3)	99,1416(2)
	d1	1,46	100	1,4(1)	5,2362(4)	4,1314(3)	98,0972(2)
	d2	1,10	100	1,0(1)	5,2145(4)	4,1203(4)	97,0275(2)
	d3	0,87	100	0,7(1)	5,2011(5)	4,1136(4)	96,3699(3)
	d4	0,48	100	0,5(1)	5,1795(6)	4,1018(5)	95,2977(4)
	d5	0,19	100	0,1(3)	5,1634(7)	4,0939(6)	94,5254(4)

Comme on peut le constater sur les figures 4.17 et 4.18, les paramètres de maille évoluent fortement avec la capacité dans les domaines monophasés mais restent quasiment constants dans les domaines biphasés. Cela s'explique simplement par le fait que, dans les domaines biphasés, la concentration en hydrogène dans les phases demeure constante. Les légères variations observées dans les domaines biphasés peuvent être attribuées aux contraintes produites lors de la croissance d'une phase dans l'autre et à la cohérence partielle du réseau atomique entre les deux phases. On notera que seule la phase α du LaNi_4Pd voit ses paramètres continuer à évoluer dans le domaine biphasé α/γ . Cette évolution atypique reste cependant inexpliquée.

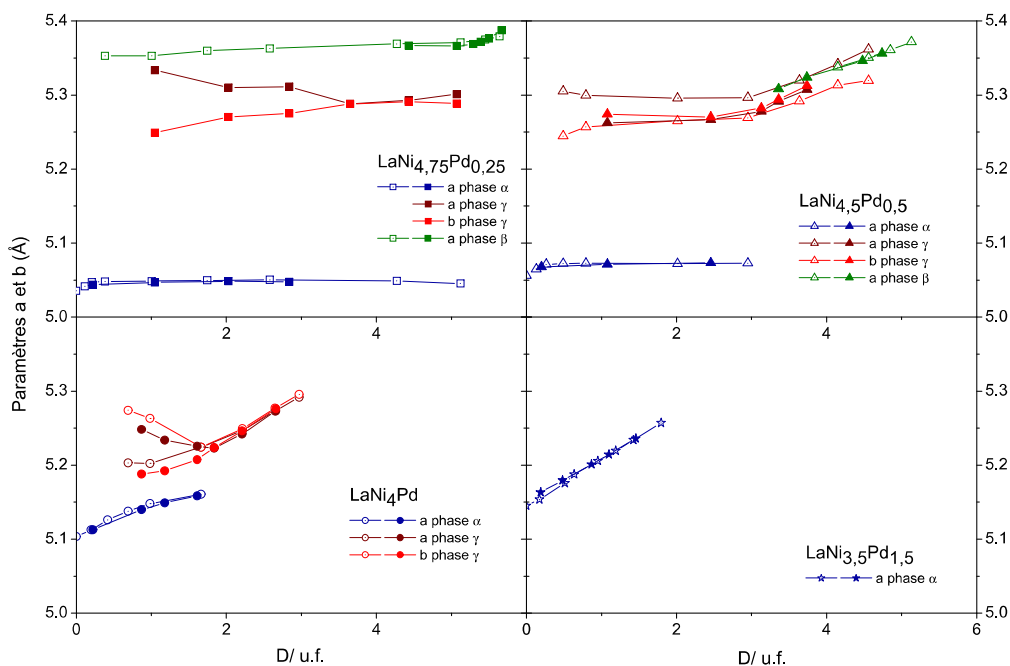


FIGURE 4.17 – Évolution des paramètres de maille a et b dans le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ ($x=0,25; 0,5; 1$ et $1,5$). Dans les phases α et β , $a=b$. Dans la phase γ , a est normalisé tel que $a = a_{ortho}/\sqrt{3}$. Symboles vides : absorption, symboles pleins : désorption.

Les paramètres de maille dans le deutériure $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{-D}_2$ évoluent linéairement avec le taux de deutérium. Cela démontre bien que l'absorption et la désorption dans ce composé se font en continu sans quitter le domaine de solution solide initiale.

La figure 4.19 présente l'augmentation du volume de maille dans les différents deutériures par rapport au volume initial des CIMs ($\Delta V = V - V_0$). Les volumes sont divisés par quatre dans le cas de la phase orthohexagonale γ afin de comparer les différents comportements. Tout comme les paramètres de maille, les volumes de maille sont constants dans les domaines biphasés à l'exception de la phase α du LaNi_4Pd dont le volume continue à augmenter légèrement. Dans les domaines monophasés, l'augmentation est linéaire en accord avec la loi de Végard. De plus, cette relation de proportionnalité entre dilatation de la maille et capacité absorbée est identique pour chacun des domaines monophasés : tous ces points de mesures sont alignés sur une même

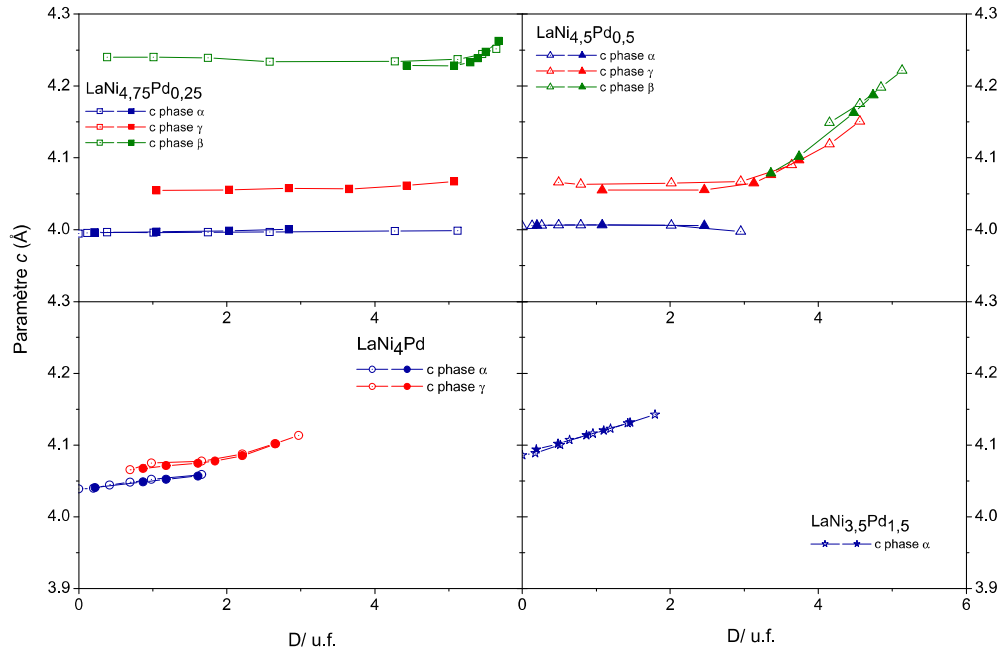


FIGURE 4.18 – Évolution du paramètre de maille c dans le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ ($x=0,25$; $0,5$; 1 et $1,5$). Dans la phase γ , c est normalisé tel que $c = c_{ortho}/2$. Symboles vides : absorption, symboles pleins : désorption.

droite de pente $3,05 \text{ \AA}^3 \cdot (\text{D/f.u.})^{-1}$ et passant par l'origine. Nous pouvons donc conclure que le volume de maille est directement proportionnel à la quantité de deutérium absorbé. Autrement dit, le volume occupé par un atome de deutérium est constant et vaut $3,05 \text{ \AA}^3$.

4.5.3.3.6 Comparaison absorption-désorption

Si les volumes de maille sont égaux dans les domaines monophasés, ils diffèrent dans les domaines biphasés : le volume en absorption est alors plus important que le volume en désorption. Ce phénomène est assez courant dans les systèmes présentant une hystérésis puisque les limites des plateaux, et donc la capacité et le volume des phases dans le domaine biphasé, sont légèrement différentes en absorption et en désorption.

Cependant, l'hystérésis est assez faible dans les systèmes étudiés. Nous pouvons donc également avancer l'hypothèse suivante pour expliquer ce phénomène : en absorption, la phase en formation apparaît d'abord en périphérie des grains, au contact de la phase gazeuse, là où la concentration en deutérium est la plus importante. Cela lui laisse ainsi la liberté d'atteindre son volume « réel ». Par contre, en désorption, la concentration en deutérium diminue d'abord en périphérie des grains, cela pour des raisons de diffusion. La phase de plus petit volume se forme alors autour de la phase de plus grand volume et viendrait ainsi la comprimer.

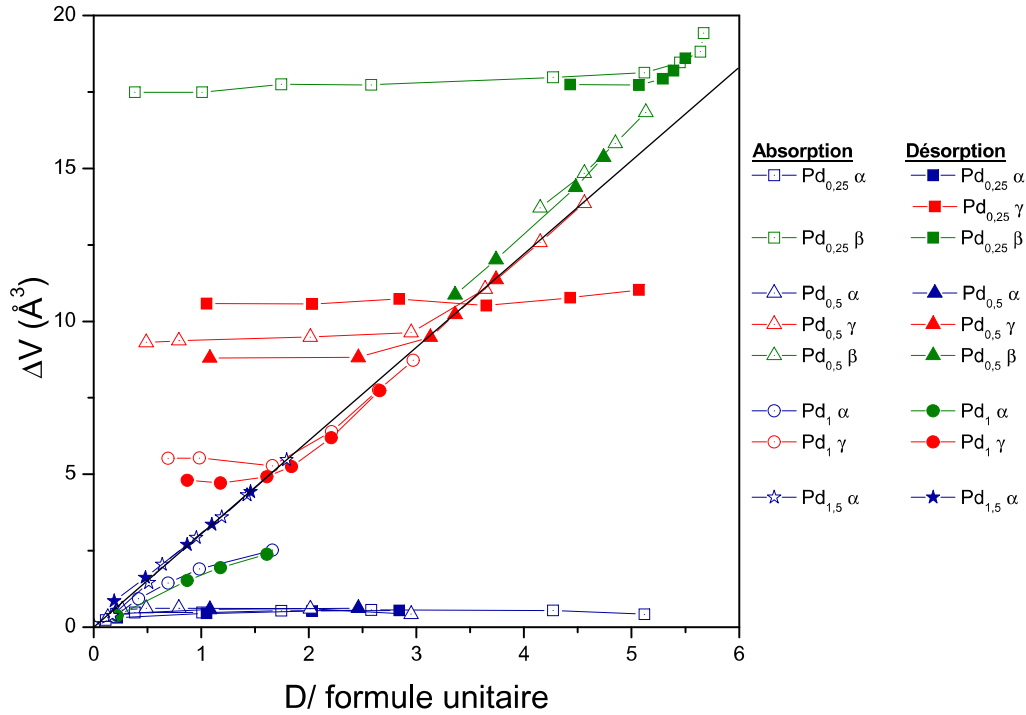


FIGURE 4.19 – Dilatation volumique de la maille des CIMs en fonction de la capacité en deutérium dans les composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-D}_2$ ($x=0,25$; $0,5$; 1 et $1,5$).

4.5.3.3.7 Cas des solutions solides α

Le volume de maille des solutions solides α de $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ présentent un volume constant dès l'apparition de la phase hydrure. Celui de $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{1,5}$ augmente linéairement avec la concentration en deutérium, en accord avec la loi de Végard, puisque ce composé ne forme pas de phases hydrures. Cependant, le volume de maille de la phase α de LaNi_4Pd continue à augmenter malgré la présence de la phase hydrure γ . Ce comportement est peut-être à mettre en relation avec la forme « courbée » du plateau observé sur la courbe PCT du LaNi_4Pd . Ce plateau peu défini et l'évolution du volume de la phase α semblent être des comportements intermédiaires entre $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ et $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$. le premier présente une transition α/γ bien marquée (plateau plat, volumes des phases hydrures constants dans les domaines biphasés), alors que le second absorbe l'hydrogène en continu sans lacune de miscibilité (pas de plateau, dilatation de la phase α proportionnelle à la capacité).

4.5.3.4 Occupation des sites d'insertion

Puisque les structures de ces trois hydrures sont dérivées du groupe d'espace $P6/mmm$, il est plus facile de nommer les types de sites indépendamment des positions de Wyckoff. Le tableau 4.10 résume les notations utilisées et les positions de Wyckoff correspondantes dans chacun des groupes d'espace.

Les tableaux 4.11 à 4.14 présentent l'occupation des différents sites d'insertion pour les

TABLE 4.10 – Tableau comparatif des positions de Wyckoff dans les différents sous-groupes de $P6/mmm$

Atome	Notation	coordinance	$P6/mmm$	$Ibam$	$P6mm$
La	La		$1a$	$4b$	$1a$
Ni(Pd)	Ni ^{2c}		$2c$	$8j$	$2b$
Ni(Pd)	Ni ^{3g}		$3g$	$8e$ $4b$	$3c$
D	D1	Ni ₄	D1 ($4h$)	D1 ($16k$)	D11 ($2b$) D12 ($2b$)
D	D2	La ₂ Ni ₂	D2 ($6m$)	D21 ($16k$) D22 ($8f$)	D2 ($6e$)
D	D3	LaNi ₃	D3 ($12n$)	D31 ($16k$) D32 ($16k$) D33 ($16k$)	D31 ($6d$) D32 ($6d$)
D	D4	LaNi ₃	D4 ($12o$)	D41 ($16k$) D42 ($16k$) D43 ($16k$)	D41 ($6e$) D42 ($6e$)

quatre échantillons étudiés. Nous ne présentons que les valeurs relevées dans les domaines monophasés. Dans les domaines biphasés, les taux d'occupation sont supposés constants et égaux à ceux observés dans les domaines monophasés. Cette approximation est nécessaire puisque l'affinement Rietveld de l'occupation des sites d'insertion dans deux phases conduit à une divergence de l'affinement. Elle se justifie par le fait que le volume de maille est constant dans les domaines biphasés, ce qui indique que le taux de deutérium dans chaque phase doit très peu varier lors de la transition de phase. Dans le cas du composé LaNi₄Pd, le volume de la solution solide α continue à évoluer en présence de l'hydrure γ . Dans ce cas particulier, l'approximation réalisée semble moins justifiée.

TABLE 4.11 – Occupation en deutérium des différents sites d'insertion dans les hydrures $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}\text{D}_2$. Les occupations de la phase γ sont divisés par 4 pour permettre la comparaison.

$\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$														
Phase α ($P6/mmm$)														
D1	$\Sigma D1$	D2	$\Sigma D2$	D3	$\Sigma D3$	D4	$\Sigma D4$	D total	D exp					
a	0	0	0	0,19(3)	0,19(3)	0	0	0,19(3)	0,11					
a	0	0	0	0,27(4)	0,27(4)	0	0	0,27(4)	0,21					
d	0	0,07(3)	0,07(3)	0,25(2)	0,25(2)	0	0	0,32(5)	0,22					
Phase γ ($Ibam$)														
D1	$\Sigma D1$	D21	D22	$\Sigma D2$	D31	D32	D33	$\Sigma D3$	D41	D42	D43	$\Sigma D4$	D total	D exp
p	0,17(4)	0,4(1)	1,1(1)	1,5(2)	1,2(2)	0,4(1)	0,4(2)	2,0(6)	0	0	0,60(8)	0,60(8)	3,8(8)	3,65
Phase β ($P6mm$)														
D11	$\Sigma D1$	D2	$\Sigma D2$	D31	D32	$\Sigma D3$	D41	D42	$\Sigma D4$	D total	D exp			
a	0	1,59(6)	1,59(6)	2,84(7)	0	2,84(7)	0	0,98(7)	0,98(8)	6,1(2)	5,45			
a	0	1,54(6)	1,54(6)	2,94(8)	0	2,94(8)	0	1,20(8)	1,20(8)	6,4(3)	5,64			
a	0	1,62(7)	1,62(7)	2,96(8)	0	2,96(8)	0	1,01(9)	1,01(9)	6,33(3)	5,67			
p	0,01(6)	1,52(6)	1,52(6)	2,82(9)	0,14(7)	3,0(1)	0	1,25(8)	1,25(8)	6,4(4)	5,50			
d	0	1,55(6)	1,55(6)	2,78(9)	0,04(6)	2,8(1)	0	1,05(8)	1,05(8)	6,1(3)	5,39			
d	0	1,37(6)	1,37(6)	2,58(9)	0,06(5)	2,6(1)	0	0,90(8)	0,90(8)	5,4(3)	5,29			

TABLE 4.12 – Occupation en deutérium des différents sites d’insertion dans les hydrures $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{-D}_2$. Les occupations de la phase γ sont divisés par 4 pour permettre la comparaison.

		Phase α ($P6/mmm$)																
		D1	Σ D1	D2	Σ D2	D3	Σ D3	D4	Σ D4	D total	D exp							
a	0	0	0	0	0,17(4)	0	0,17(4)	0	0,17(4)	0	0,17(3)	0,13						
a	0	0	0	0	0,32(5)	0	0,32(5)	0	0,32(5)	0	0,32(5)	0,26						
d	0	0	0	0	0,24(5)	0	0,24(5)	0	0,24(5)	0	0,24(5)	0,2						
		Phase γ ($Ibam$)																
		D1	Σ D1	D21	D22	D22	Σ D2	D31	D32	D33	D33	Σ D3	D41	D42	D43	Σ D4	D total	D exp
a	0,17(3)	0,918	0,31(7)	1,2(1)	1,08(7)	0,76(7)	0	1,8(1)	0	1,8(1)	0	1,8(1)	0	0	0,30(5)	0,30(5)	3,5(4)	3,64
d	0,12(4)	0,123	1,1(2)	1,2(3)	1,35(8)	0,51(7)	0	1,9(2)	0	1,9(2)	0	1,9(2)	0	0	0,40(7)	0,40(7)	3,6(5)	3,13
		Phase β ($P6mm$)																
		D11	D12	Σ D1	D2	Σ D2	D31	D32	Σ D3	D41	D42	Σ D4	D total	D exp				
a	-0,02(6)	0,30(7)	0,3(1)	1,37(7)	1,37(7)	2,6(2)	2,30(9)	0,29(5)	2,6(2)	0,05(7)	0,37(9)	0,4(2)	4,7(5)	4,85				
a	0,03(5)	0,36(6)	0,4(1)	1,31(6)	1,31(6)	2,41(9)	0,23(5)	2,6(1)	2,6(1)	0,01(6)	0,58(8)	0,6(1)	4,9(4)	5,13				
d	0	0,37(3)	0,37(3)	1,39(6)	1,39(6)	1,8(1)	0,7(1)	2,5(3)	2,5(3)	0	0,51(6)	0,51(6)	4,7(4)	4,74				
d	0	0,27(3)	0,27(3)	1,29(7)	1,29(7)	1,7(1)	0,6(1)	2,3(3)	2,3(3)	0	0,49(7)	0,49(7)	4,3(5)	4,48				

TABLE 4.13 – Occupation en deutérium des différents sites d’insertion dans les hydrures $\text{LaNi}_4\text{Pd}_{1-2}\text{D}_2$. Les occupations de la phase γ sont divisés par 4 pour permettre la comparaison.

		Phase α ($P\bar{6}/mmm$)												D total	D exp	
		D1	Σ D1	D2	Σ D2	D3	Σ D3	D4	Σ D4	D43	D42	D41	Σ D4			
a	0	0	0	0	0,29(5)	0	0,29(5)	0	0,29(5)	0	0,04(6)	0	0,21(7)	0,3(1)	2,4(6)	2,21
a	0	0	0	0	0,41(5)	0	0,41(5)	0	0,41(5)	0	0	0	0,34(5)	0,34(5)	3,0(6)	2,65
d	0	0	0	0	0,3(5)	0	0,3(5)	0	0,3(5)	0	0	0	0,34(5)	0,34(5)	3,2(6)	2,97
Phase γ ($Ibam$)														2,9(6)	2,66	
a	0,02(3)	0,02(3)	-0,12(8)	1,0(1)	0,5(1)	0,33(5)	0,5(1)	1,3(3)	0,5(1)	1,3(3)	0,04(6)	0	0,29(5)	0,29(5)	2,7(6)	2,21
a	0,03(3)	0,03(3)	0,1(1)	1,0(1)	0,5(1)	0,44(7)	0,7(1)	1,6(3)	0,5(1)	1,6(3)	0	0	0,30(8)	0,3(2)	2,7(6)	2,21
a	-0,02(3)	-0,02(3)	0,06(9)	1,1(1)	0,6(1)	0,50(6)	0,7(1)	1,8(3)	0,6(1)	1,8(3)	0	0	0,22(7)	0,3(1)	2,2(5)	1,84
d	0,01(3)	0,01(3)	0,1(1)	1,0(1)	0,4(1)	0,46(6)	0,7(1)	1,6(3)	0,4(1)	1,6(3)	0,04(7)	0	0,30(8)	0,3(2)	2,7(6)	2,21
d	-0,01(3)	-0,01(3)	0	0,91(6)	0,5(1)	0,39(8)	0,5(1)	1,4(4)	0,5(1)	1,4(4)	0,07(7)	0	0,22(7)	0,3(1)	2,2(5)	1,84
d	0,02(2)	0,02(2)	0	0,78(6)	0,4(1)	0,28(7)	0,5(1)	1,1(3)	0,4(1)	1,1(3)	0,07(7)	0	0,22(7)	0,3(1)	2,2(5)	1,84

TABLE 4.14 – Occupation en deutérium des différents sites d’insertion dans les hydrures $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}\text{-D}_2$. Les occupations de la phase γ sont divisés par 4 pour permettre la comparaison.

		Phase α ($P6/mmm$)										D total	D exp
		D1	Σ D1	D2	Σ D2	D3	Σ D3	D4	Σ D4				
a	-0,04(8)	-0,04(8)	0,0(2)	0,0(2)	0,3(2)	0,3(2)	0,3(2)	-0,2(3)	-0,2(3)		0,0(8)	0,18	
a	0,0(1)	0,0(1)	0,06(3)	0,06(3)	0,22(3)	0,22(3)	0,22(3)	-0,01(4)	-0,01(4)		0,3(2)	0,51	
a	0	0	0,13(3)	0,13(3)	0,33(3)	0,33(3)	0,33(3)	0	0		0,46(6)	0,64	
a	0,05(2)	0,05(2)	0,28(5)	0,28(5)	0,48(4)	0,48(4)	0,48(4)	0,19(6)	0,19(6)		1,0(2)	0,95	
a	-0,01(2)	-0,01(2)	0,38(4)	0,38(4)	0,65(4)	0,65(4)	0,65(4)	0,18(5)	0,18(5)		1,2(1)	1,19	
a	-0,01(2)	-0,01(2)	0,46(4)	0,46(4)	0,87(4)	0,87(4)	0,87(4)	0,05(5)	0,05(5)		1,4(1)	1,43	
a	-0,05(2)	-0,05(2)	0,58(4)	0,58(4)	1,03(4)	1,03(4)	1,03(4)	0,19(4)	0,19(4)		1,7(1)	1,79	
d	-0,06(2)	-0,06(2)	0,50(4)	0,50(4)	0,85(3)	0,85(3)	0,85(3)	0,07(4)	0,07(4)		1,4(1)	1,46	
d	-0,08(2)	-0,08(2)	0,36(4)	0,36(4)	0,69(4)	0,69(4)	0,69(4)	0,02(5)	0,02(5)		1,0(1)	1,10	
d	-0,08(2)	-0,08(2)	0,27(4)	0,27(4)	0,50(4)	0,50(4)	0,50(4)	-0,03(5)	-0,03(5)		0,7(1)	0,87	
d	0	0	0,18(5)	0,18(5)	0,34(5)	0,34(5)	0,34(5)	0	0		0,5(1)	0,48	
d	-0,14(5)	-0,14(5)	0,03(6)	0,03(6)	0,23(7)	0,23(7)	0,23(7)	-0,08(9)	-0,08(9)		0,1(3)	0,19	

La figure 4.20 présente l'occupation des différents types de sites d'insertion du deutérium (D1, D2, D3 et D4) pour chacune des mesures réalisées sur les quatre composés. Comme précédemment, les valeurs obtenues dans la maille quadruple de la phase γ sont normalisées : les taux d'occupation sont divisés par 4 pour permettre la comparaison avec les mailles simples. Les occupations en deutérium ne sont affines que dans les domaines monophasés, nous avons donc choisi de présenter ces valeurs pour une abscisse représentant les points de mesure au lieu de la capacité totale de l'échantillon, ceci afin de faciliter la lecture. Les valeurs utilisées pour la figure sont issues des tableaux 4.11 à 4.14).

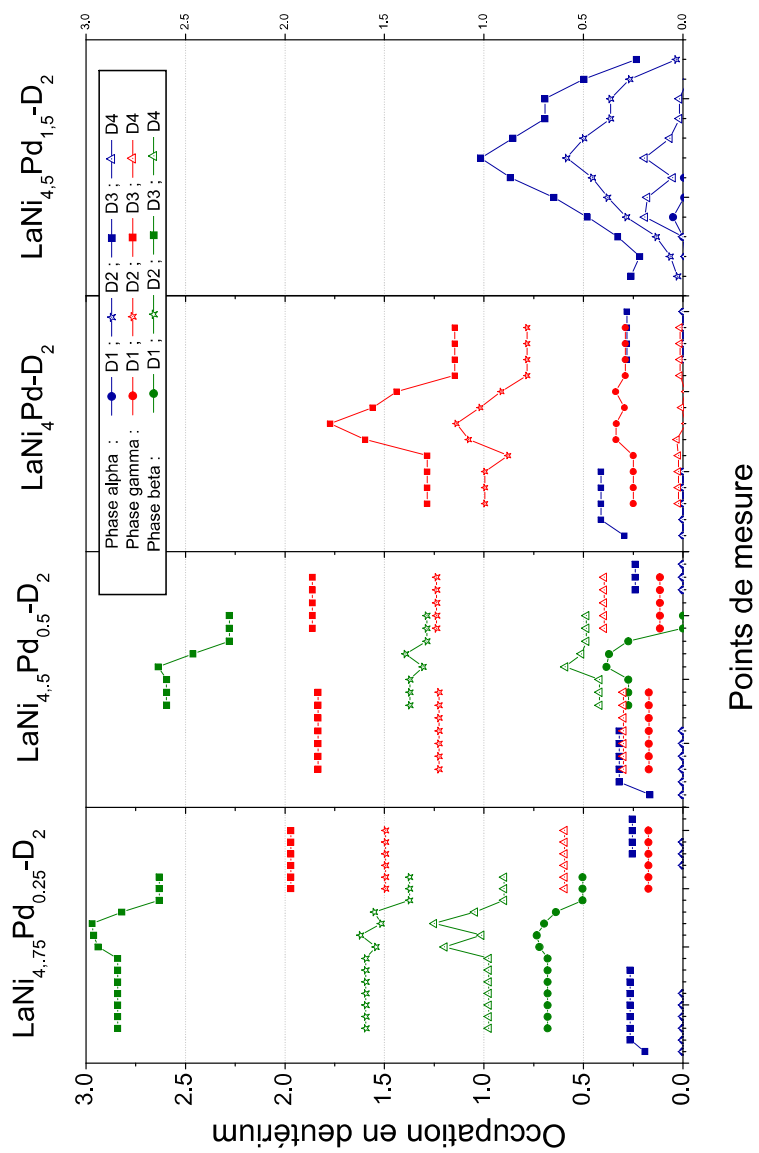


FIGURE 4.20 – Occupation en deutérium des différents types de sites d’insertion dans les hydrures rencontrés. Les taux d’occupation de la phase γ sont divisés par 4 pour permettre la comparaison

L'appréciation des taux d'occupation dépend fortement du choix fait pour les exprimer. Prenons par exemple les sites D2 et D3 dans la solution solide α : les sites D2 ont une multiplicité de 6 et les sites D3 une multiplicité de 12. Plaçons 3 atomes de deutérium sur chacun de ces sites : on pourra donc écrire que l'occupation de ces deux types de sites est égale mais l'on pourra également écrire que les sites D2 sont occupés à 50% et alors que les sites D3 ne sont occupés qu'à 25%, ce qui oriente déjà énormément la discussion. Rappelons maintenant que le critère de Switendick interdit que deux atomes de deutérium n'occupent des sites distants de moins de 2,1 Å. Or, les sites D3 sont regroupés par quadruplets autour des sites octaédriques $3f$ et séparés par des distances de l'ordre de 0,5 Å. Un seul de ces quatre sites peut donc être occupé : une occupation de 3 deutériums sur les sites D3 signifie donc une saturation de ces sites. De même, les sites D2 sont regroupés autour des arêtes verticales de la maille (axe c). Puisque les sites les plus proches sont à une distance de 1,28 Å, on ne pourra occuper qu'un site sur deux. Ainsi, une occupation de 3 deutériums sur les sites D2 signifie également une saturation de ces sites.

Suivant ce raisonnement, nous définissons une multiplicité effective des sites tenant compte du critère de Switendick. Elle est de 2 pour les sites D1 et de 3 pour les sites D2, D3 et D4.

La multiplicité effective des sites étant égale pour les principaux sites occupés (D3, D2 et D4), nous pouvons raisonner en nombre d'atomes de deutérium par formule unitaire. Ainsi, le site D3 est le site qui accueille le plus d'atomes de deutérium pour tous les composés et toutes les phases α , γ comme β . Dans les solutions solides α des composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$, $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ et LaNi_4Pd , il est même le seul site occupé. Viennent ensuite, par nombre d'atomes décroissant, les sites D2, D4 et D1. Cet ordre dans l'occupation préférentielle des sites étant respecté dans toutes les configurations rencontrées, composés comme structures hydrures. De ce point de vue, l'occupation des sites a ici le même comportement que les autres composés de structure type CaCu_5 , qu'il s'agisse de la solution solide α [Soubeyroux84], de la phase γ [Joubert03] ou de la phase β [Lartigue85, Joubert99].

4.5.3.5 Dimension des sites d'insertion

Nous avons observé l'évolution des paramètres de maille au cours de l'hydrogénation mais qu'en est-il des dimensions des sites d'insertion ? Bien qu'intrinsèquement liées, ces deux paramètres ne sont pas forcément directement proportionnelles.

Pour étudier la taille des sites d'insertion, nous considérons la sphère de plus grand rayon pouvant s'insérer dans le site interstitiel. Les rayons atomiques des atomes métalliques sont de 1,83 Å pour le lanthane, 1,24 Å pour le nickel et 1,37 Å pour le palladium. Pour rendre compte de la substitution du nickel par le palladium, les rayons atomiques des atomes sur les sites $2c$ et $3g$ sont calculés comme la moyenne entre les rayons du nickel et du palladium, pondérée par les taux d'occupation obtenus lors de l'affinement Rietveld du composé intermétallique.

La figure 4.21 présente la taille des sites en fonction de la quantité de deutérium insérée.

Si l'on compare ces résultats à la taille des sites dans LaNi_5 et $\text{LaNi}_5\text{D}_{6,5}$, on constate que la substitution par le palladium diminue la taille des sites D1 mais augmente celle des sites D2,

D3 et D4.

Le déplacement de l'atome de Ni^{2c} dans la phase γ entraîne une forte augmentation du rayon des sites D4. Ce déplacement augmente également la taille des sites D31 et D33 mais réduit celle des sites D32. En conséquence, la distance interatomique D32- Ni^{2c} est de 1,45 Å. Cette distance est anormalement courte puisque la plus courte distance Ni-H(D) relevée dans la littérature est de 1,47 Å, dans le composé Mg_2NiH_4 , où les entités NiH_4 sont justement connues pour être quasi-moléculaire.

les sites types D2 sont les sites les plus volumineux quelle que soit la phase hydrure. Les sites D3 viennent en second dans les phases α et β . Dans la phase γ le déplacement des atomes Ni^{2c} rend les sites D4 plus volumineux que les sites D3.

Nous pouvons ainsi remarquer que les sites les plus occupés ne sont pas forcément les sites les plus volumineux : les sites types D3 sont plus occupés que les sites D2 et D4. Cela prouve bien que la géométrie n'est pas le seul phénomène intervenant et que la coordinence, autrement dit l'environnement électronique, joue un rôle prépondérant dans la stabilisation des atomes de deutérium insérés dans la maille métallique.

La dimension des sites n'en est pas pour autant négligeable. Dans la phase γ , les sites D32 sont obstrués par le déplacement des atomes en $2c$ et sont également les sites les moins occupés parmi les sites D31, D32 et D33. On remarquera également que les sites D1 de coordination Ni_4 sont les plus petits sites d'insertion et qu'ils sont très peu occupés.

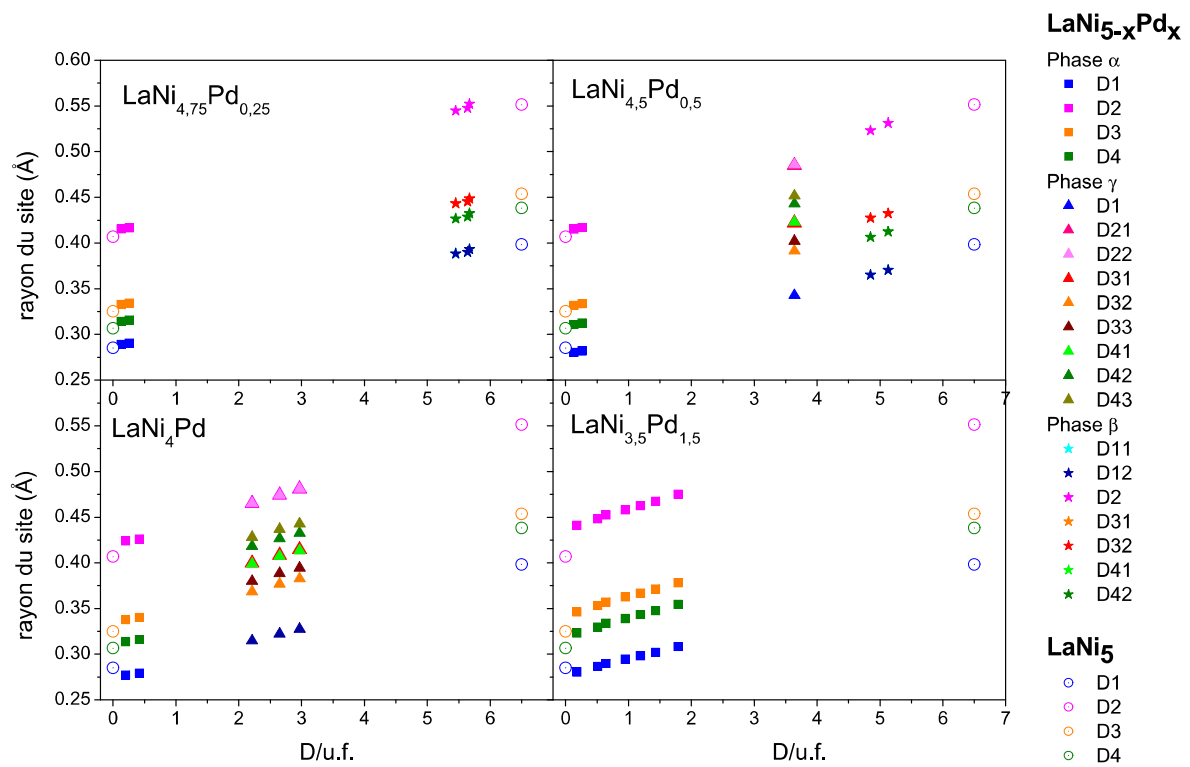


FIGURE 4.21 – Rayons des sites d’insertion des différentes phases hydrures (absorption) en fonction de la capacité expérimentale.

4.6 Discussion

La présence d'un second plateau dans les courbes PCT d'un composé type CaCu_5 est assez rare, du moins dans la gamme de pression 0-100 bar étudiée généralement. Seuls les composés CaNi_5 , YNi_5 et $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ présentent ce genre de chargement multiplateaux à 25°C même si l'absorption du LaNi_5 fait intervenir un hydrure intermédiaire à partir de 80°C. Le comportement multiplateau lors de la substitution par le palladium et l'or est donc en soit assez remarquable. L'évolution de ces plateaux avec le taux de substitution est encore plus atypique. Tout d'abord, le phénomène d'activation du composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$ nous montre que le comportement du composé lors des premiers cycles d'hydrogénation est complexe et ne dépend pas uniquement de la décrépitation du composé. D'autant que l'étude DRX après hydrogénation a montré que le composé n'a pas subi de déformations importantes de sa microstructure.

Autre observation intéressante, les lacunes de miscibilité dépendent très fortement du taux de substitution. Le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x$ voit ses deux plateaux disparaître dès la composition LaNi_4Au , le système substitué au palladium dès $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$. La substitution par le rhodium engendre un rétrécissement de la lacune de miscibilité pour favoriser le domaine d'existence de la solution solide α .

Le phénomène d'anisotropie des coefficients Debye-Waller observé dans le composé $\text{LaNi}_{3,5}\text{Pd}_{1,5}$, pourrait expliquer en partie cette instabilité. Dans ce composé, les déplacements (statiques ou dynamiques) des atomes $2c$ tendent à reproduire le déplacement ordonné des Ni^{2c} dans la phase γ . L'hypothèse suivante peut être ainsi avancée : la substitution préférentielle sur les sites $3g$ engendre une dilatation du site $2c$. Les atomes Ni^{2c} ont alors plus de liberté pour accommoder la présence des hydrogènes et la formation de la phase γ est stabilisée. À partir d'un certain taux de substitution ($x \approx 1,5$ dans le cas du palladium), la dilatation du site $2c$ est trop importante pour permettre un déplacement ordonné et, en conséquence, la phase α est favorisée vis-à-vis de la phase γ .

Dans le cas des composés substitués par l'or et le palladium, les hydrures formés en fin de premier plateau présentent des capacités proches. Le plateau observé dans le composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Ir}_{0,5}$ conduit lui aussi aux mêmes capacités. Rappelons d'autre part que la phase γ est observée dans le composé $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}$. Nous pouvons ainsi supposer que l'hydrure formé dans les composés substitués par l'or et l'iridium présentent eux aussi une structure orthorhombique *Ibam*. Cette hypothèse devra néanmoins être confirmée par des mesures de diffraction de neutrons.

L'évolution de la pression des plateaux avec le taux de substitution est également remarquable. Dans les composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Au}_x$, la pression du premier plateau diminue alors que celle du second augmente. Dans les composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$, le premier plateau est stable tant que le second plateau est présent et augmente dès sa disparition. Pourtant, comme l'ont montré les études par diffraction de neutrons, le premier plateau conduit à la formation de la phase γ *Ibam* quel que soit le composé. La pression de plateau n'est donc pas uniquement liée au volume du CIM.

Quel est d'ailleurs le comportement de nos composés vis-à-vis du modèle géométrique reliant

volume du composé intermétallique et pression de plateau ?

La figure 4.22 présente les valeurs de pression de premier plateau (en absorption) à 25°C en fonction du volume de maille des CIMs. Il est clair que les éléments *4d* et *5d* étudiés ne suivent pas le critère géométrique déterminé pour les éléments plus légers. Le cas des substitutions par l'or montre un comportement intermédiaire avec une pression de plateau légèrement abaissée mais pas autant que ne le laisserait attendre la dilatation importante du volume de maille de ces CIMs. La stabilité des hydrures semble donc partagée entre le critère géométrique stabilisant et un effet déstabilisant encore non-identifié.

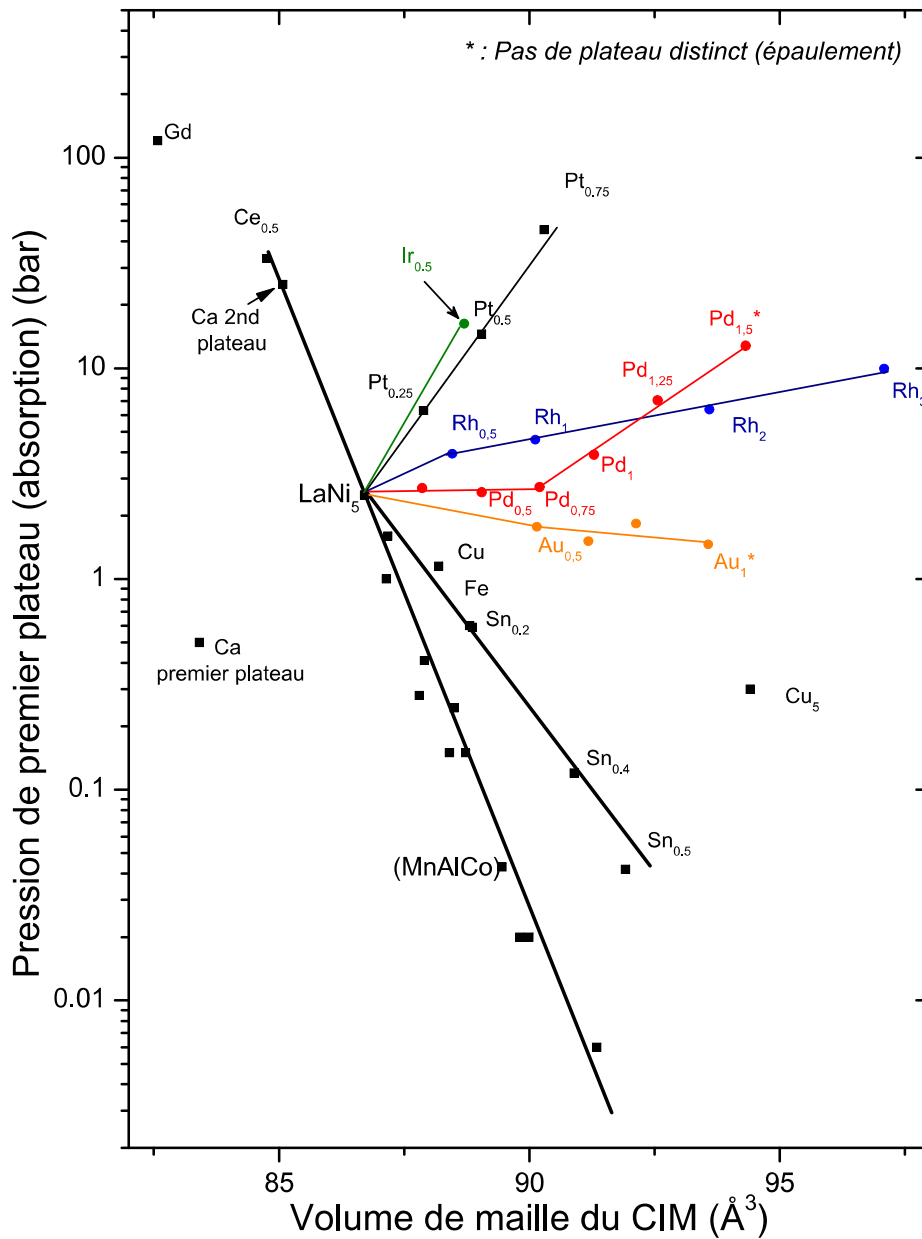


FIGURE 4.22 – Pression de plateau à 25°C en fonction du volume de maille des composés $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Ce}$; $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sn}$) [Joubert02b, Joubert03, Joubert99, Yoshikawa82]

4.7 Conclusions

Les propriétés d'hydrogénation des différents composés étudiés sont très atypiques. En effet, les substitutions par le palladium, le rhodium et l'or provoquent la formation d'un hydrure intermédiaire et d'une hydrogénation multiplateau. Les mesures approfondies sur les échantillons substitués par le palladium ont également montré des comportements originaux tels qu'un phénomène d'activation reproductible dépendant de la composition en deutérium ou encore un double effet isotopique entre propriétés d'hydrogénation et de deutération.

Il est également remarquable que le palladium, le rhodium et l'iridium provoquent, tout comme le platine, une augmentation de la pression de plateau et ce malgré une augmentation du volume de maille du CIM. Les substitutions par l'or présentent un cas intermédiaire, la pression de plateau diminuant très légèrement avec le taux de substitution.

L'étude *in situ* par diffraction de neutrons sur les composés substitués au palladium permet de déterminer la nature et les propriétés structurales des phases deutérures rencontrées pour les quatre compositions de CIM. Nous avons ainsi pu déterminer les diagrammes de phases et discuter les propriétés d'hydrogénation en fonction des propriétés structurales. Celles-ci révèlent que l'augmentation du volume de maille due à la substitution s'accompagne bien d'une augmentation de la taille des sites d'insertion, sauf dans le cas de la phase orthorhombique γ où le déplacement des atomes métalliques engendre des distances Ni-D anormalement courtes pour certains sites spécifiques.

Ainsi, si le volume de maille du CIM doit conserver une influence sur les propriétés d'hydrogénation, comme cela semble être le cas avec les substitutions par l'or, il est clair qu'un autre phénomène spécifique ou particulièrement important dans le cas d'éléments $4d$ et $5d$ vient déstabiliser la formation des hydrures.

Puisque ce phénomène déstabilisant ne semble pas d'origine stérique et puisque les structures cristallographiques des hydrures sont connues dans le cas des substitutions par le palladium, nous nous proposons d'étudier par calcul *ab initio* les propriétés électroniques et élastiques des composés intermétalliques et de leurs hydrures.

Chapitre 5

Étude de structures électroniques par méthode *ab initio*

Les structures cristallographiques des composés intermétalliques et des hydrures ont été étudiés expérimentalement. Afin de mieux comprendre les propriétés d'hydrogénation, nous avons également souhaité analyser l'influence du substituant sur la structure électronique des composés intermétalliques et des hydrures. Ainsi, nous présentons dans ce chapitre une étude théorique, basée sur nos données expérimentales, menée par calcul *ab initio*. Les propriétés d'hydrogénation peuvent ainsi être discutées *via* les diagrammes de densité d'états et les énergies de formation des composés.

Sommaire

5.1	Fondement des méthodes <i>ab initio</i>	155
5.1.1	Description quantique de la structure électronique	155
5.1.2	Conditions aux limites	156
5.1.3	Fonctions de Bloch	157
5.1.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	157
5.1.4.1	Approximation de la densité locale LDA	157
5.1.4.2	Approximation du gradient généralisé GGA	158
5.2	Différentes méthodes d'étude de la structure électronique du cristal	158
5.2.1	Méthode APW	158
5.2.2	Méthode des pseudopotentiels	162
5.2.2.1	Approche OPW	162
5.2.2.2	Méthodes des pseudopotentiels	163
5.3	Structure électronique des composés intermétalliques	166
5.3.1	Détermination de l'énergie totale	166
5.3.2	Densité d'états de LaNi_5	167
5.3.3	Substitution par le palladium	170
5.3.4	Substitution par le rhodium	173
5.3.5	Discussion	175
5.4	Structure électronique des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{H}_y$	176
5.4.1	Modélisation des hydrures	176
5.4.1.1	Cas de la phase γ	177
5.4.2	Densités d'états	179
5.4.2.1	Phase β	179
5.4.2.2	Phase γ	183
5.5	Structure électronique des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x\text{H}_y$	186
5.5.1	Densités d'états	186
5.5.1.1	Phase β	186
5.5.1.2	Phase γ	189
5.6	Enthalpies de formation	192

5.1 Fondement des méthodes *ab initio*

5.1.1 Description quantique de la structure électronique

La structure électronique d'un système est obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}_T \Psi_T = E_T \Psi_T \quad (5.1)$$

E représente l'énergie totale du système et Ψ la fonction d'onde. L'opérateur Hamiltonien pour la fonction d'onde totale, \mathcal{H}_T , s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_T = & - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \frac{\nabla^2}{M_k}}_{E_{\text{noyau}}^{\text{cinétique}}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}}_{E_{\text{noyau-noyau}}^{\text{répulsive}}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m}}_{E_{\text{électrons}}^{\text{cinétique}}} \\ & - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{E_{e^- \text{-noyau}}^{\text{attractive}}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{E_{e^- \text{-} e^-}^{\text{répulsive}}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

où h est la constante de Planck, M et m la masse du noyau et de l'électron, Z le numéro atomique de l'atome considéré, \vec{R} et \vec{r} les vecteurs donnant respectivement la position du noyau et de l'électron à partir d'une origine quelconque.

L'opérateur hamiltonien prend en compte les différentes interactions coulombiennes au sein de l'atome ainsi que les termes d'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

Lors de l'étude des propriétés électroniques, on utilise couramment l'approximation de Born-Oppenheimer : en raison de la grande différence de masse entre électrons et noyaux, ces derniers sont considérés comme immobiles vis à vis du mouvement des électrons. Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux puisque le terme $E_{\text{noyau}}^{\text{cinétique}}$ est nul et le terme $E_{\text{noyau-noyau}}^{\text{répulsive}}$ est constant. On obtient ainsi pour le Hamiltonien électronique :

$$\mathcal{H} = - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m}}_{\text{termes monoélectroniques } h_i} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{E_{e^- \text{-} e^-}^{\text{répulsive}}} \quad (5.3)$$

Pourtant, malgré cette simplification de l'opérateur hamiltonien, l'équation de Schrödinger pour un système à N corps comme un cristal métallique n'admet pas de solutions analytiques exactes puisque la fonction d'onde Ψ dépend de l'ensemble des électrons en présence.

La première approximation mise en place fut celle de Hartree qui décrit la fonction d'onde d'un système à N variables comme un produit de N fonctions spin-orbitales $\phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i)$ mono-

électroniques, où σ_i représente les variables de spin :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (5.4)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger repose sur le principe variationnel qui consiste à déterminer, pour chaque i , la fonction ϕ_i qui minimise l'énergie totale (ie $\forall \phi_i, \frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0$). Cela nous amène à résoudre les i équations de Schrödinger mono-électroniques :

$$\mathcal{H}_i^H \phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \epsilon_i \cdot \phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (5.5)$$

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

$$\mathcal{H}_i^H = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (5.6)$$

Cependant, les électrons sont des fermions et cette approximation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli. Le modèle de Hartree-Fock a donc été développé dans ce sens : la fonction d'onde à N variables est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater, c'est-à-dire comme le produit antisymétrisé de N fonctions monoélectroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p P \prod_{i=1}^N \phi_i \quad (5.7)$$

où P est un opérateur de permutation et p la parité de la permutation

Cette méthode fait apparaître, en plus des termes monoélectroniques h_i et des termes coulombiens J_i présents dans l'approximation d'Hartree, un terme « d'échange » purement quantique K_j qui rend compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\mathcal{H}_i^{HF} = h_i + \sum_{j \neq i} J_j - \sum_{j \neq i, \sigma_i = \sigma_j} K_j \quad (5.8)$$

5.1.2 Conditions aux limites

Dans toute résolution de l'équation de Schrödinger, il est nécessaire de déterminer les conditions aux limites. Dans le cas d'un cristal périodique, on utilise les conditions cycliques de Born-Von Karman. On écrit alors :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \text{ pour tout vecteur } \vec{a}_i. \quad (5.9)$$

avec \vec{a}_i les vecteurs de base de la maille élémentaire, N_i le nombre de maille dans la direction i .

Ces trois conditions conduisent à la quantification du vecteur d'onde \vec{k} .

5.1.3 Fonctions de Bloch

Dans le cas d'un cristal parfait, invariant par toute translation de vecteur \vec{R} de la maille de Bravais, chaque électron est soumis à un potentiel périodique. Ce potentiel s'écrit :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.10)$$

La fonction d'onde de l'électron doit satisfaire à la condition de Bloch :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{R})] \quad (5.11)$$

Le vecteur \vec{k} est défini à un vecteur translation du réseau réciproque près. Il est ainsi possible de restreindre l'étude des valeurs de \vec{k} aux seules valeurs contenues dans la première zone de Brillouin, maille élémentaire du réseau réciproque.

5.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée par Hohenberg et Kohn [Kohn64] et Kohn et Sham [Kohn65, Kohn66]. Dans cette approche, l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle unique de la densité électronique du cristal ρ .

Deux théorèmes sont ainsi énoncés :

- Fonctionnelle de la densité (DFT) : Soit N électrons dans un potentiel extérieur V_{ext} . L'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{E_c[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]}_{F[\rho(\vec{r})]} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (5.12)$$

- Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ donné, l'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de la fonctionnelle. La densité qui minimise cette fonctionnelle est la valeur exacte de la densité à l'état fondamental, $\rho^0(\vec{r})$.

En DFT, le point crucial repose sur le fait que la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue de façon exacte. Le problème peut être toutefois résolu de façon approchée en utilisant l'ansatz de Kohn et Sham [Kohn65] qui suppose que la densité exacte de l'état fondamental du système à N électrons est égale à celle d'un système d'électrons indépendants décrits par des fonctions monoélectroniques. La minimisation de la fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ par rapport aux fonctions monoélectroniques soumises à la contrainte d'orthonormalisation, conduit aux équations monoélectroniques de Kohn-Sham qui décrivent les électrons dans le champ moyen effectif dû aux autres électrons.

5.1.4.1 Approximation de la densité locale LDA

Dans le cas où la densité varie faiblement, Kohn et Sham ont montré que le terme d'échange et de corrélation s'écrit dans l'approximation locale de la densité (LDA) :

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \cdot d\vec{r} \quad (5.13)$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons de densité locale uniforme ρ .

5.1.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA

Dans le cas où la densité de charge varie fortement, l'énergie d'échange et de corrélation peut dévier significativement des résultats obtenus par LDA. La méthode GGA (Generalized Gradient Approximation) permet de corriger cette déviation en prenant en compte le gradient de la densité de charge dans l'expression de E_{XC} :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (5.14)$$

La paramétrisation de cette expression peut être semi-empirique ou théorique et est toujours discutée aujourd'hui. Pour plus de détails, on pourra se référer à l'ouvrage de Blakemore [Blakemore85] et aux travaux de Perdew et *coll.* [Perdew92].

5.2 Différentes méthodes d'étude de la structure électronique du cristal

La structure électronique peut être abordée par différents modèles, depuis les méthodes semi-empiriques (liaisons fortes), jusqu'aux approches *ab initio* fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, que nous utiliserons dans cette étude.

De nombreuses méthodes *ab initio* ont été développées dont les spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel, de la densité électronique et surtout des orbitales monoélectroniques.

Nous rappellerons ici le principe de la méthode des ondes planes augmentées (APW) qui utilise une base de fonctions dépendantes du potentiel et de l'énergie. La méthode FPLAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) à laquelle nous avons eu recours dans la présente étude est dérivée de ce modèle.

Nous présenterons également la méthode des ondes planes orthogonalisées qui a permis de développer les méthodes pseudopotentiels mises en oeuvre par le programme *VASP*, également utilisé dans cette étude.

5.2.1 Méthode APW

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [Slater37]. Cependant, les premiers calculs numériques n'ont été effectués qu'à partir du milieu des années 1960, avec le développement des stations de calculs.

Cette méthode repose sur une modélisation du potentiel dite de muffin-tin qui partage l'espace en deux types de zones :

- A l'intérieur de sphères de rayon S_ν , sans recouvrement, le potentiel, qui a un fort caractère atomique, est supposé à symétrie sphérique. On choisira couramment des rayons S_ν qui permettent de minimiser la discontinuité entre les potentiels au contact des sphères.
- Entre les sphères, le potentiel varie doucement. On peut supposer en première approximation qu'il est constant

La méthode APW permet de résoudre l'équation de Schrödinger en recherchant une fonction ϕ , combinaison linéaire de fonctions d'ondes planes augmentées $\chi_i(\vec{k} + \vec{K})$ affectées de coefficients c_i à déterminer. Le vecteur \vec{k} est un vecteur d'onde et \vec{K} un vecteur translation quelconque du réseau réciproque.

$$\phi = \sum_{i=1}^M c_i \chi_i \quad (5.15)$$

Ici, M est le nombre de vecteurs du réseau réciproque.

Soit une sphère de rayon S_ν autour du ν^{ieme} atome, repérée par \vec{r}_ν à partir d'une origine arbitraire O. On étudie l'électron repéré par \vec{r} depuis l'origine O ou bien par $\vec{\rho}$ depuis le centre de la sphère. Appelons $\hat{\rho}$ et ρ la partie angulaire et la norme de $\vec{\rho}$.

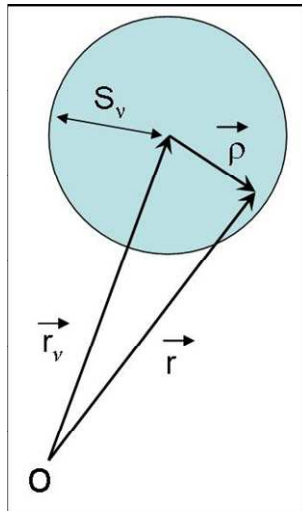


FIGURE 5.1 – Décomposition vectorielle du vecteur position \vec{r} pris à partir d'une origine quelconque O en fonction de la ν^{ieme} sphère de muffin-tin.

A l'intérieur des sphères, le potentiel possède une symétrie sphérique et les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent donc comme le produit d'harmoniques sphériques $Y_{lm}(\hat{\rho})$ par une partie radiale $R_l(\rho)$

$$\phi_{lm}(\vec{\rho}) = Y_{lm}(\hat{\rho}) \cdot R_l(\rho) \quad (5.16)$$

Puisque dans la sphère le potentiel est de symétrie radiale, $R_l(\rho)$ est solution de l'équation de Schrödinger radiale.

$$-\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_\nu(\rho) \right] R_l = E' R_l \quad (5.17)$$

avec $\vec{r} = \vec{r}_\nu + \vec{\rho}$ et $\hat{\rho}$ la partie angulaire de $\vec{\rho}$.

La partie radiale comprend le terme d'énergie cinétique. Par ailleurs, contenus dans le terme V_ν , nous retrouvons les interactions coulombiennes (électron-électrons et électron-noyaux) et le terme d'échange et de corrélation. Ainsi, le potentiel effectif V_ν s'écrit comme la somme de ces deux termes :

- Le terme d'interactions coulombiennes

$$V_{coul} = V_0 + \sum_{i \text{ voisins}} V_0(a_i, \vec{\rho}) \quad (5.18)$$

où V_0 est le potentiel coulombien d'interaction de l'atome ν considéré et $V_0(a_i, \vec{\rho})$ la contribution à symétrie sphérique du i^{eme} voisin situé à la distance a_i .

- Le terme d'échange et de corrélation V_{xc} , fonction de la densité de charge.

Dans la sphère, les fonctions APW s'écrivent alors comme une combinaison linéaire de ϕ_{lm} affectées de coefficients notés A_{lm} .

$$\chi(\rho) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} Y_{lm}(\hat{\rho}) R_l(\rho) \quad (5.19)$$

Dans la zone interatomique, où le potentiel est supposé constant, les fonctions APW sont des ondes planes.

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.20)$$

Les coefficients A_{lm} sont définis de manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à l'interface entre les deux zones. En utilisant le développement de l'onde plane $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ en un produit d'harmoniques sphériques et de fonctions de Bessel \mathcal{J}_ℓ , on obtient :

$$A_{lm} = 4\pi \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu)] \cdot (i^\ell) Y_{\ell m}^*(\hat{k}) \frac{\mathcal{J}_\ell(k S_\nu)}{R_\ell(S_\nu)} \quad (5.21)$$

Les fonctions APW ont donc la forme suivante :

- A l'intérieur de la sphère de rayon S_ν :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = 4\pi \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu)] \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} (i^\ell) \mathcal{J}_\ell(k S_\nu) Y_{\ell m}^*(\hat{k}) Y_{\ell m}(\hat{\rho}) \frac{R_\ell(\rho)}{R_\ell(S_\nu)} \quad (5.22)$$

- Entre les sphères :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.23)$$

De plus, la fonction ϕ est solution de l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\phi = E\phi \quad (5.24)$$

En introduisant $\phi = \sum_{i=1}^M c_i \chi_i$ dans l'équation précédente, on obtient :

$$E \sum_{i,j}^M c_i^* c_j \underbrace{\int_{I+II} (\phi^i)^* \phi^j d\Omega}_{\Delta^{ij}} = \sum_{i,j}^M c_i^* c_j \underbrace{\int_{I+II} (\phi^i)^* \mathcal{H} \phi^j d\Omega}_{\mathcal{H}^{ij}} - \frac{1}{2} c_i^* c_j \underbrace{\int (\phi_I^i + \phi_{II}^i)^* \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \phi_{II}^i - \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_I^i \right) dS}_{S^{ij}} \quad (5.25)$$

Où S^{ij} est un terme qui rend compte de la discontinuité de la dérivée de la fonction d'onde à l'interface entre les deux zones, Δ_{ij} est un élément de la matrice de recouvrement et \mathcal{H}^{ij} est un élément de matrice de l'opérateur Hamiltonien.

On obtient :

$$\sum_j^M (\mathcal{H}^{ij} + S^{ij} - E \Delta_{ij}) c_j = 0 \quad (5.26)$$

La résolution du déterminant séculaire $[\mathcal{H}^{ij} + S^{ij} - E \Delta_{ij}] = 0$ permet de déterminer les valeurs propres et les c_i qui minimisent l'énergie.

La forme la plus familière des éléments de matrice APW proposée par Slater [Slater37] s'écrit :

$$\mathcal{H}^{ij} + S^{ij} - E \Delta^{ij} = \Omega_0 (k_j^2 - E) \delta_{ij} - 4\pi \sum_{\nu} S_{\nu}^2 \exp(i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}_{\nu}) G_{\nu}^{ij} \quad (5.27)$$

avec

$$G_{\nu}^{ij} = (\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j - E) \mathcal{J}_1(k_{ij} S_{\nu}) / k_{ij} - \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_{\ell}(k_i \cdot k_j) \mathcal{J}_{\ell}(k_i S_{\nu}) \mathcal{J}_{\ell}(k_j S_{\nu}) R'_{\ell}(S_{\nu}) / R_{\ell}(S_{\nu}) \quad (5.28)$$

où Ω_0 est le volume de la maille élémentaire et P_{ℓ} un polynôme de Legendre.

Dans ces éléments de matrice, toute l'information concernant le potentiel du cristal est ainsi contenue dans le terme $R'_{\ell}(S_{\nu}) / R_{\ell}(S_{\nu})$, dérivée logarithmique de la fonction radiale à la surface de muffin-tin.

Il est à noter également que les éléments de matrice sont fonction de l'énergie du cristal. Les fonctions de bases sont solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour la seule énergie propre $E_{\vec{k}}$ de l'état considéré. La résolution du déterminant séculaire se fait donc sur une base qui change à chaque cycle de la résolution auto-cohérente. Puisque la base doit être redéfinie à chaque cycle, cela conduit à des calculs lourds qui dépassent rapidement les moyens informatiques dans le cas de structures complexes.

Une solution pour pallier ce problème a été proposée par Andersen, fondée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [Andersen75]. L'idée est de rajouter dans la construction de la

base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendantes au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Cette méthode offre une plus grande souplesse aux calculs : après avoir défini une seule fois les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham pour obtenir les valeurs propres de l'énergie. Il faut néanmoins souligner que les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de E_F) puisque leur dépendance non-linéaire vis-à-vis de l'énergie est alors négligée. Ces méthodes de linéarisation utilisant des bases fixes sont utilisées dans les méthodes LAPW, LMTO,...

La première méthode utilisée dans ce travail de thèse est la méthode FPLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plan Wave) dans laquelle le potentiel est construit sans approximations de forme : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères de muffin-tin et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FPLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons.

5.2.2 Méthode des pseudopotentiels

Le programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) offre la possibilité d'utiliser plusieurs pseudopotentiels. Après une brève présentation de la méthode des pseudopotentiels, nous nous intéresserons plus particulièrement à la méthode PAW (Projector Augmented Waves) dans l'approximation de la GGA (Generalized Gradient Approximation)

5.2.2.1 Approche OPW

Une autre méthode pour obtenir des oscillations rapides de la fonction d'onde dans la région de cœur et un comportement d'onde plane dans la région interstitielle est la méthode des ondes planes orthogonalisées (Orthogonalized Plane-Wave, OPW) développée par Herring [Herring40]. Il est en effet difficile d'utiliser un petit nombre d'ondes planes tout en conservant le comportement du cœur où les ondes ont des oscillations fortes. Herring a démontré que ce problème pouvait être résolu si l'on n'utilisait pas des fonctions d'ondes planes classiques mais des ondes planes orthogonalisées telles que :

$$\phi_{\vec{k}} = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \sum_c b_c \Psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (5.29)$$

où le second terme est une somme sur l'ensemble des fonctions de cœur, notés c . Les fonctions d'ondes de cœur $\Psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ sont supposées connues.

Les coefficients b_c sont choisis de sorte que la fonction d'onde $\phi_{\vec{k}}$ soit orthogonale à toutes les fonctions de cœur :

$$\int d\vec{r} \Psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (5.30)$$

Ce qui implique :

$$b_c = - \int d\vec{r} \Psi_k^{c*}(\vec{r}) \exp i\vec{k} \cdot \vec{r} \quad (5.31)$$

La fonction $\phi_{\vec{k}}$ a ainsi les propriétés désirées pour décrire les niveaux de valence : par construction, la fonction d'onde est orthogonale aux fonctions de cœur. Si les fonctions de cœur Ψ_k^c sont très localisées, leur contribution est faible dans la région interstitielle et la fonction d'onde $\phi_{\vec{k}}$ est donc très proche d'une onde plane simple.

Puisque les ondes planes $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ et les fonctions d'onde de cœur $\Psi_k^c(\vec{r})$ satisfont toutes deux aux conditions de Bloch, la fonction OPW $\phi_{\vec{k}}$ les satisfait également. La fonction d'onde totale peut ainsi être décrite sur la base de ces fonctions OPW :

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}} \quad (5.32)$$

5.2.2.2 Méthodes des pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels est directement issue de l'approche OPW. Elle repose sur le fait que seuls les électrons de valence sont efficaces dans les interactions interatomiques. N'étudier que ces électrons en considérant les noyaux et les électrons de cœur comme « gelés » semble donc une excellente approximation pour réduire les temps de calculs. Les électrons de valence évoluent alors dans un environnement constitué d'ions. Cependant, les électrons de cœur ont toujours un rôle implicite sur les électrons de valence, ne serait-ce que par l'orthogonalité imposée entre toutes les fonctions d'onde. La méthode des pseudopotentiels permet de travailler sur les électrons de valence tout en conservant l'information des électrons de cœur en utilisant le formalisme suivant :

Pour un niveau de valence, la fonction d'onde exacte Ψ_k^v est décrite comme une combinaison linéaire d'OPW. Soit ϕ_k^v la partie onde plane des fonctions OPW, définie telle que :

$$\phi_k^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \exp i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r} \quad (5.33)$$

La fonction d'onde propre aux électrons de valence s'écrit alors :

$$\Psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') \right) \Psi_k^c(\vec{r}) \quad (5.34)$$

Puisque la fonction Ψ_k^v est une fonction d'onde exacte pour les électrons de valence, elle satisfait l'équation de Schrödinger avec les valeurs propres des énergies des électrons de valence ϵ_k^v :

$$\mathcal{H} \Psi_k^v = \epsilon_k^v \Psi_k^v \quad (5.35)$$

Ce qui peut se développer sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') \right) \mathcal{H}\Psi_k^c(\vec{r}) = \\ \varepsilon_k^v \left[\phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') \right) \Psi_k^c(\vec{r}) \right] \end{aligned} \quad (5.36)$$

Notons maintenant que les fonctions d'onde des électrons de cœur Ψ_k^c satisfont elles aussi l'équation de Schrödinger pour leur valeur propre de l'énergie ε_k^c :

$$\mathcal{H}\Psi_k^c = \varepsilon_k^c \Psi_k^c \quad (5.37)$$

Il en résulte :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') \right) \varepsilon_k^c \Psi_k^c(\vec{r}) = \\ \varepsilon_k^v \left(\phi_k^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') \right) \Psi_k^c(\vec{r}) \right) \end{aligned} \quad (5.38)$$

Ce qui est équivalent à :

$$\mathcal{H}\phi_k^v(\vec{r}) + \sum_c \left[(\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c) \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*}(\vec{r}') \phi_k^v(\vec{r}') \right) \Psi_k^c(\vec{r}) \right] = \varepsilon_k^v \phi_k^v(\vec{r}) \quad (5.39)$$

C'est-à-dire :

$$(\mathcal{H} + V^R)\phi_k^v(\vec{r}) = \varepsilon_k^v \phi_k^v(\vec{r}) \quad (5.40)$$

avec V^R une fonctionnelle définie par :

$$V^R \chi = \sum_c \left[(\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c) \left(\int d\vec{r}' \Psi_k^{c*} \chi \right) \Psi_k^c(\vec{r}) \right] \quad (5.41)$$

Nous obtenons ainsi une équation de Schrödinger satisfaite par ϕ_k^v , la partie onde plane de la fonction de Bloch, qui peut elle-même être décrite comme une combinaison linéaire d'ondes planes.

De plus, le terme $\mathcal{H} + V^R$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H} + V^R = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{pseudo} \quad (5.42)$$

où le pseudopotentiel V_{pseudo} est défini comme la somme de V^R et du potentiel périodique attractif dans la région de cœur. Puisque les électrons de valence ont toujours une énergie plus élevée que les électrons de cœur, V^R est positif et annule partiellement la contribution attractive du potentiel dans la région de cœur. Le pseudopotentiel présente donc une variation beaucoup plus douce. L'équation de Schrödinger peut ainsi être résolue dans l'approximation des liaisons

faibles, comme si les électrons de valence ne voyaient des noyaux qu'un faible potentiel attractif. Autre avantage d'importance, le pseudopotentiel n'a besoin d'être calculé qu'une seule fois et non pas à chaque cycle du calcul auto-cohérent. C'est pourquoi l'on parle de modèle à « cœur gelé ».

Les pseudopotentiels peuvent être obtenus à partir de plusieurs méthodes. Dans notre étude, nous utilisons l'une des méthodes fournie par le programme VASP : la méthode « Projector Augmented Wave » (PAW), développée par Blöchl [Blöchl94]. Cette méthode utilise les principales idées des méthodes de pseudopotentiels que nous venons de décrire. Elle offre en outre la possibilité d'inclure des électrons des couches de semi-cœur en complément des électrons de valence, afin d'obtenir des résultats plus précis, rivalisant avec les méthodes « Full Potential ».

5.3 Structure électronique des composés intermétalliques

La modélisation de la maille nécessite l'utilisation de taux d'occupations entiers. Or, les taux d'occupations expérimentaux sur les sites $2c$ et $3g$ sont toujours non-entiers et non rationnels. Cela nous oblige à réaliser une approximation sur les taux d'occupation. Les taux de substitution des composés étudiés ici sont entiers, les taux d'occupations sont ainsi arrondis à l'unité. Dans certains cas, nous avons pu modéliser différentes configurations (occupation en $2c$ et/ou en $3g$) afin de comparer nos modèles aux taux d'occupations expérimentaux.

Nous utilisons ici la méthode FPLAPW. La modélisation du potentiel sous forme de Muffin-Tin demande de fixer le rayon des sphères délimitant les potentiels atomiques sphériques. Il est impératif que ces sphères ne se recouvrent pas.

La précision des résultats est liée au nombre de points \vec{k} échantillonnés dans la zone de Brillouin : pour un calcul simple de minimisation de l'énergie totale, nous effectuons un à deux calculs en échantillonnant la portion irréductible de la zone avec une grille de $6 \times 6 \times 8$ points [Monkhorst74]. Par la suite, un calcul avec $8 \times 8 \times 10$ points par zone de Brillouin assure une convergence de l'énergie totale à 10^{-4} Ry. Les densités d'états sont quant à elles obtenues à la suite d'un calcul avec $12 \times 12 \times 16$ points dans la zone de Brillouin.

Nous avons en premier lieu réalisé un calcul de minimisation de l'énergie totale des composés en faisant varier les paramètres structuraux. La structure de plus basse énergie a permis de calculer les diagrammes de densité d'états totales et leurs décompositions en ondes partielles autour des différents sites atomiques des composés.

5.3.1 Détermination de l'énergie totale

Un calcul de minimisation de l'énergie totale du cristal est réalisé à partir des paramètres de maille expérimentaux. Précisons que l'énergie totale est l'énergie nécessaire pour former le composé lorsque les atomes sont éloignés les uns des autres à l'infini, il ne s'agit donc pas de l'enthalpie de formation du composé à partir des métaux purs massifs. Le volume de maille mesuré est contracté de façon isotrope, puis de façon anisotrope, en faisant varier le rapport $\frac{c}{a}$, jusqu'à obtenir la structure de plus basse énergie. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 5.1.

Puisque la substitution peut avoir lieu sur les sites $3g$ ou $2c$, différentes configurations ont été calculées (cf tableau 5.1). Nous pouvons ainsi discuter de l'occupation préférentielle en position $3g$ observée expérimentalement :

Dans le cas du palladium, les configurations avec des atomes de palladium en position $3g$ sont plus stables que celles où le palladium est en position $2c$: la différence d'énergie entre la configuration $3g$ et $2c$ est de 7,7 mRy dans le cas de LaNi_3Pd_2 et de 6,0 mRy pour LaNi_2Pd_3 . Cet écart est assez faible et semble diminuer avec le taux de substitution. Puisque la limite de solubilité du palladium dans LaNi_5 est atteinte pour $x=1,66$, nous ne pouvons comparer directement ces résultats avec les données expérimentales. Ils peuvent être néanmoins reliés à la substitution préférentielle observée expérimentalement (cf chapitre 2) sur les sites $3g$ et à

TABLE 5.1 – Configurations modélisées, paramètres structuraux et énergie totale minimum issue de la minimisation.

	nb. Pd en 2c	nb. Pd en 3g	V (\AA^3)	a (\AA)	c (\AA)	E_{tot} (Ry)
LaNi ₅	0	0	78,9997	4,8627	3,8578	-32165,7236
LaNi ₄ Pd	0	1	84,8891	5,0031	3,9160	-39213,4264
LaNi ₃ Pd ₂ ^{2c}	2	0	90,2372	5,0543	4,0788	-46261,1275
LaNi ₃ Pd ₂ ^{3g}	0	2	89,4567	5,0564	4,0401	-46261,1339
LaNi ₂ Pd ₃ ^{3g}	0	3	94,5696	5,1511	4,1154	-53308,8453
LaNi ₂ Pd ₃ ^{2c}	2	1	95,5757	5,1015	4,2405	-53308,8392
LaPd ₅	2	3	104,5577	5,2641	4,3569	-67404,2731
LaNi ₅	0	0	78,9997	4,8627	3,8578	-32165,7236
LaNi ₄ Rh	0	1	83,7998	4,9519	3,9461	-38690,1681
LaNi ₃ Rh ₂ ^{2c}	2	0	87,9368	4,9802	4,0940	-45214,5769
LaNi ₃ Rh ₂ ^{3g}	0	2	87,8510	5,0680	3,9495	-45214,6106
LaNi ₂ Rh ₃ ^{3g}	0	3	91,1891	5,1356	3,9924	-51739,0571

l'augmentation du désordre pour des taux de substitution entre $x=1$ et $x=1,66$.

Dans le cas du rhodium, le composé LaNi₃Rh₂ a été modélisé de deux façons, en plaçant les atomes de rhodium sur les sites 2c ou sur les sites 3g situés sur les faces de la maille. La configuration en 3g est de 3 mRy plus stable que la configuration en 2c. Cette différence est faible mais est en accord avec l'occupation préférentielle observée expérimentalement.

5.3.2 Densité d'états de LaNi₅

De par les approximations utilisées par les différentes méthodes *ab initio*, les résultats obtenus présentent systématiquement de légères variations. Puisque les systèmes LaNi_{5-x}Pd_x et LaNi_{5-x}Rh_x ne sont pas référencés dans la littérature, l'étude du LaNi₅ constitue notre seule référence pour comparer nos résultats aux autres études disponibles dans la littérature.

La densité d'états totale et les densités d'états partielles de LaNi₅ sont présentées sur la figure 5.2. La figure représente les densités d'états rapportées par atome : la densité totale est divisée par 6, les densités partielles sont divisées par la multiplicité des atomes (2 atomes Ni^{2c}, 3 atomes Ni^{3g}). De cette façon, la densité d'états totale est ici une densité moyenne par atome. La comparaison avec les densités partielles permet ainsi de mieux rendre compte de l'importance que prend chaque élément dans la structure de bande totale. De plus, cela permettra par la suite de mieux visualiser les états des atomes substituants vis à vis des états des atomes de nickel, en s'affranchissant du facteur d'échelle lié à la stoechiométrie.

La bande de conduction, située entre -8 eV et 0 eV, est largement dominée par les états du nickel. Entre -8 et -4 eV, les états *s* des atomes de nickel en 2c et les états *p* des atomes de nickel en 3g sont hybridés avec les états *p* et *d* du lanthane. Cependant la grande majorité des états occupés sont observés entre -4 eV et 0 eV avec de fortes interactions entre les états *d* des

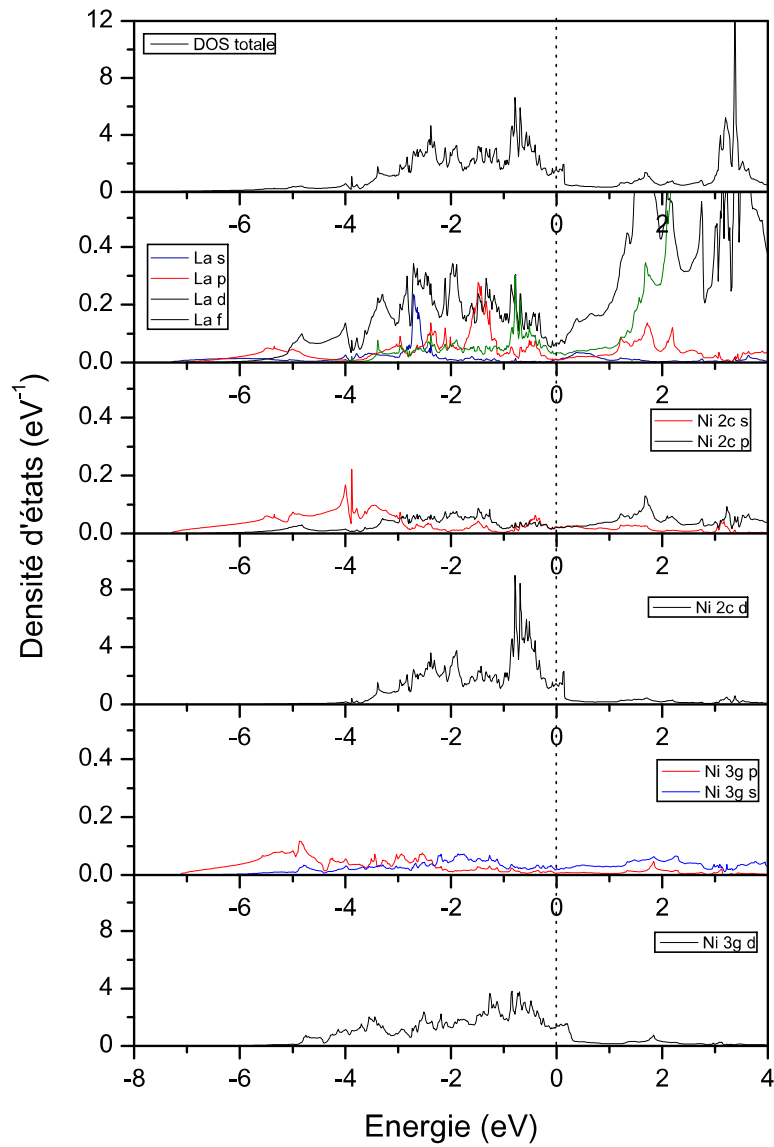


FIGURE 5.2 – Diagramme de densité d'états totale, exprimées par atome, du composé LaNi_5 et diagrammes de densités d'états partielles de chaque site représentées par atome. Le niveau de Fermi est fixé à 0.

Ni^{2c} et Ni^{3g} et une faible contribution des états d du lanthane.

Les densités d'états des atomes de nickel en $2c$ et en $3g$ sont différentes en raison de l'environnement géométrique spécifique de chacun de ces deux sites : les états liés aux Ni^{3g} sont répartis de façon assez homogène entre -5 et 0 eV alors que les états liés au Ni^{2c} situés entre -4 et 0 eV sont un peu plus localisés avec un pic principal entre -1 et 0 eV.

Le niveau de Fermi étant fixé à 0 eV, on constate que les états d du nickel ne sont pas totalement remplis. La densité d'états totale au niveau de Fermi est ainsi de $9,2 \text{ états.eV}^{-1} \cdot (\text{u.f.})^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec les mesures expérimentales de chaleurs spécifiques électroniques ($\gamma_{exp} = 42,6$ [Ohlendorf80] ; $36,5 \text{ mJ} \cdot (\text{mol LaNi}_5)^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ [Chung80]) et de la susceptibilité magnétique ($\chi_p = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ emu.g}^{-1}$ [Schlapbach81]). Les états $4f$ du lanthane sont inoccupés et localisées à environ de +3 eV au dessus du niveau de Fermi.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont en très bon accord avec les résultats obtenus par Crivello et *coll.* en utilisant la méthode LMTO [Crivello05].

5.3.3 Substitution par le palladium

Les diagrammes de densité d'états totales et partielles du composé LaNi_4Pd sont présentés sur la figure 5.3. Pour réaliser ce calcul, nous avons placé l'atome de palladium en position $3g$, afin de se rapprocher au mieux des observations expérimentales. Comme précédemment, les densité d'états sont rapportées par atome (2 atomes Ni^{2c} , 2 atomes Ni^{3g} , 1 atome Pd^{3g}).

Comme dans le cas de LaNi_5 , les états occupés sont dominés par les états d du nickel. La principale différence est observée au niveau de la localisation des bandes d du palladium : une nouvelle structure située entre -5 eV et -2 eV apparaît alors que les bandes d des atomes de nickel se situent, comme dans le cas de LaNi_5 , entre -4 et 0 eV.

Malgré une limite de solubilité du palladium dans LaNi_5 atteinte pour un taux de substitution $x=1,66$, nous avons modélisé les composés LaNi_3Pd_2 , LaNi_2Pd_3 et LaPd_5 dans le but d'observer l'évolution de la structure électronique au cours de la substitution. Le fait que ces compositions ne soient pas accessibles dans le diagramme de phases, d'autres phases étant plus stables dans les conditions expérimentales, n'empêche en rien de comparer différentes configurations théoriques parmi nos composés. Cela nous permettra par exemple de discuter l'occupation préférentielle sur les sites $3g$.

Les densités d'états totales sont à nouveau présentées sur la figure 5.4 pour les différentes compositions et configurations calculées. Pour chaque composé, nous présentons ici la densité d'états des atomes de palladium afin de voir quelle est la part réelle prise par les éléments de substitution sur la structure électronique.

On peut ainsi observer que les états d du palladium, localisés en dessous de -3 eV pour des faibles taux de substitutions, forment une bande plus large lorsque la quantité de palladium augmente.

Alors que la majorité des états de LaNi_5 sont localisés dans les 4 eV sous le niveau de Fermi, la densité d'états occupés de LaPd_5 est répartie de façon plus homogène de -6 eV à E_F .

La densité d'états au niveau de Fermi diminue avec le taux de substitution en palladium (tableau 5.2) ; plus rapidement, remarque-t-on, dans le cas des substitutions sur les sites $3g$ que les sites $2c$.

TABLE 5.2 – Densités d'états totales au niveau de Fermi des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$, présentés selon le taux et le site de substitution.

x	Site de substitution	N(E _f) (eV ⁻¹)
0	-	9,26
1	3g	8,17
2	3g	7,33
2	2c	8,27
3	3g	6,44
5	-	5,67

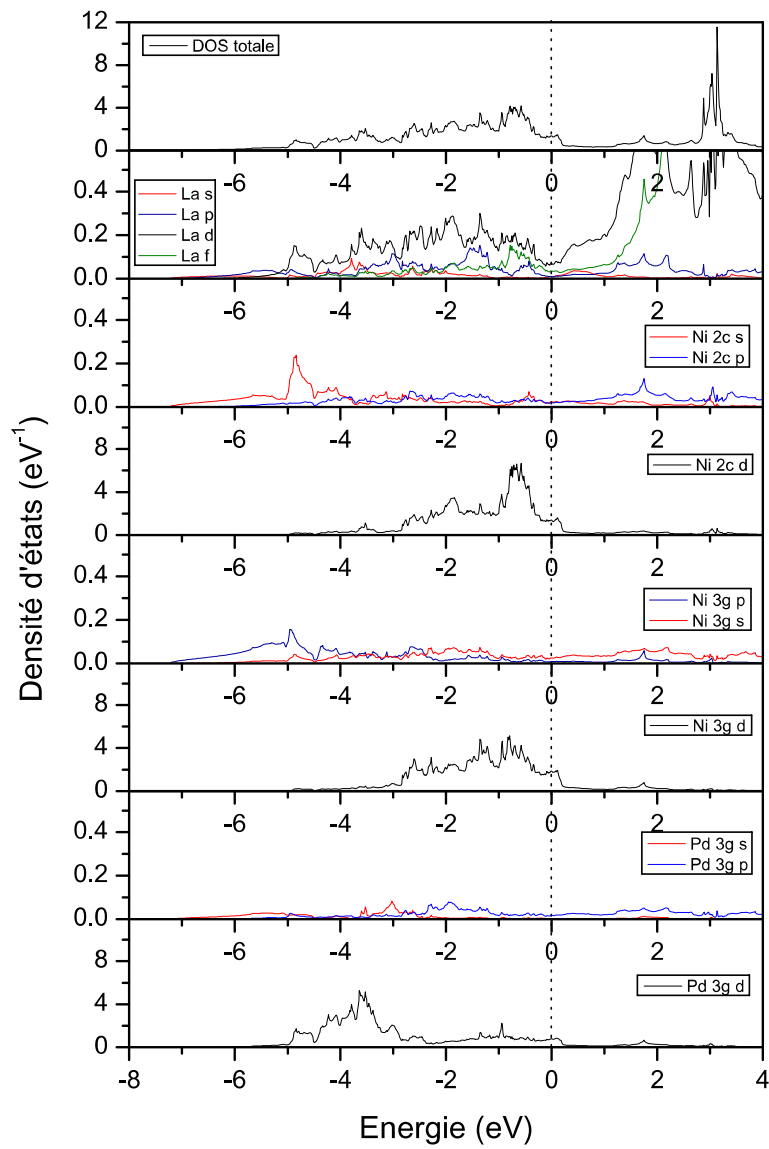


FIGURE 5.3 – Diagramme de densité d'états totale, exprimées par atome, du composé LaNi_4Pd et diagrammes de densité d'états partielles de chaque site représentées par atome. Le niveau de Fermi est fixé à 0.

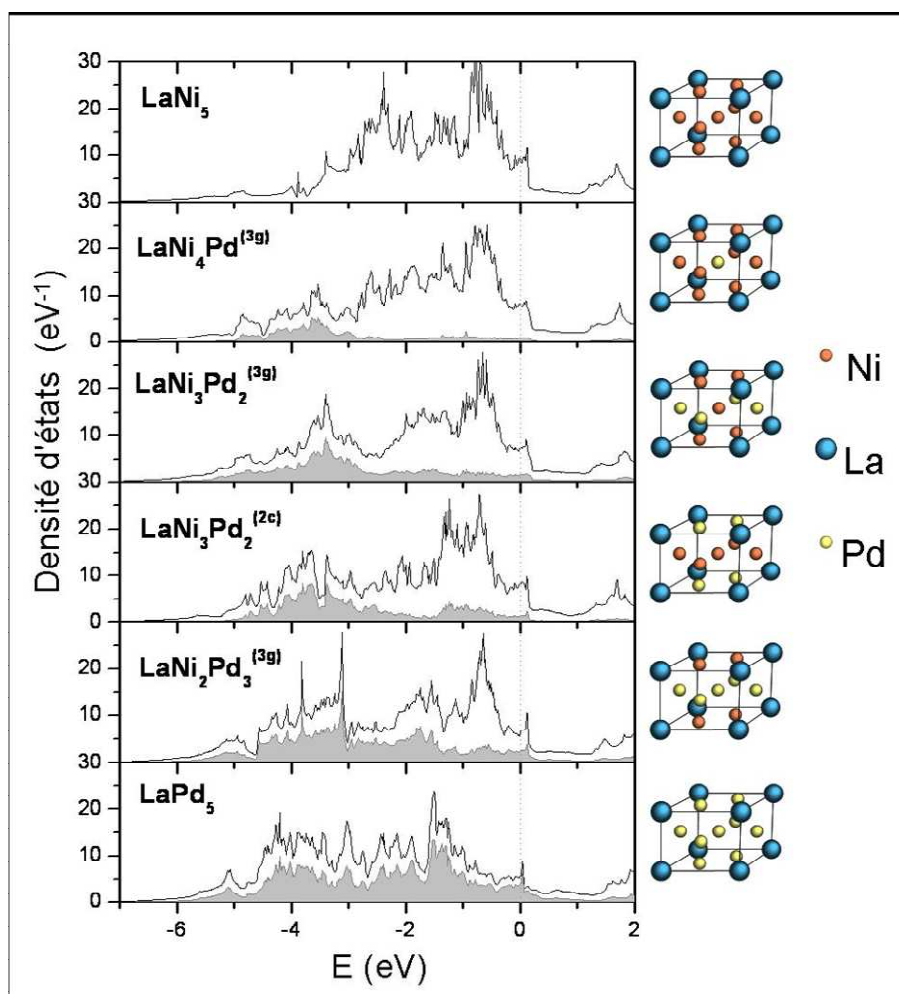


FIGURE 5.4 – Diagrammes de densité d'états totales des composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$ dans les différentes configurations modélisées. En gris sont indiquées les densités d'états des atomes de palladium. Le niveau de Fermi est fixé à 0.

5.3.4 Substitution par le rhodium

Les diagrammes de densité d'états totale et partielles du composé LaNi_4Rh sont présentés sur la figure 5.5. Pour réaliser ce calcul, nous avons placé l'atome de rhodium en position $3g$, en accord avec les observations expérimentales. Comme précédemment, les densités d'états sont rapportées par atome (2 atomes de Ni^{2c} , 2 atomes Ni^{3g} , 1 atome Rh^{3g}).

Les états occupés sont dominés par les états d du nickel et du rhodium. Les densités d'états totales de LaNi_4Rh et LaNi_5 sont très semblables. Comparée au LaNi_5 , le composé LaNi_4Rh montre une densité d'états légèrement plus importante entre -5 et -3 eV, principalement due aux interactions entre les états s et p des nickel en $2c$ et $3g$ avec les états d du lanthane.

La densité d'états chute au niveau de Fermi (6,52 états/eV). On remarque que les états d du rhodium, situés entre -5 et 1 eV, sont beaucoup moins localisés que ceux des atomes de nickel. Par conséquent, la forme de la bande de valence est fortement modifiée et il est alors très difficile d'anticiper l'évolution de la densité d'états au niveau de Fermi. La bande de valence est ici moins remplie puisque le rhodium possède un électron de moins que le nickel. Si la présence du rhodium n'entraînait pas une délocalisation des états, la densité d'états au niveau de Fermi devrait donc augmenter.

Nous avons également modélisé le composé LaNi_3Rh_2 selon deux configurations : en plaçant les atomes de rhodium en position $2c$ et en position $3g$. Les diagrammes de densités d'états totales des différents composés substitués par le rhodium sont reportés sur la figure 5.6.

Lorsque le taux de substitution augmente, les états d des atomes de rhodium sont observés à partir de -5 eV pour LaNi_4Rh et $\text{LaNi}_3\text{Rh}_2^{2c}$, et à partir de -6 eV pour $\text{LaNi}_3\text{Rh}_2^{3g}$. La densité d'états à proximité du niveau de Fermi diminue pour LaNi_4Rh et $\text{LaNi}_3\text{Rh}_2^{3g}$. Pour $\text{LaNi}_3\text{Rh}_2^{2c}$, une interaction entre les états d des Ni^{3g} et des Rh^{2c} crée des pics à proximité de E_F . En conséquence, la densité d'états au niveau de Fermi diminue lors de substitutions sur les sites $3g$ mais augmente dans le cas du composé $\text{LaNi}_3\text{Rh}_2^{2c}$ (tableau 5.3).

TABLE 5.3 – Energie au niveau de Fermi des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$, présentés selon le site de substitution.

x	site de substitution	N(E _f) (eV ⁻¹)
0	-	9,26
1	3g	6,52
2	3g	5,95
2	2c	10,36

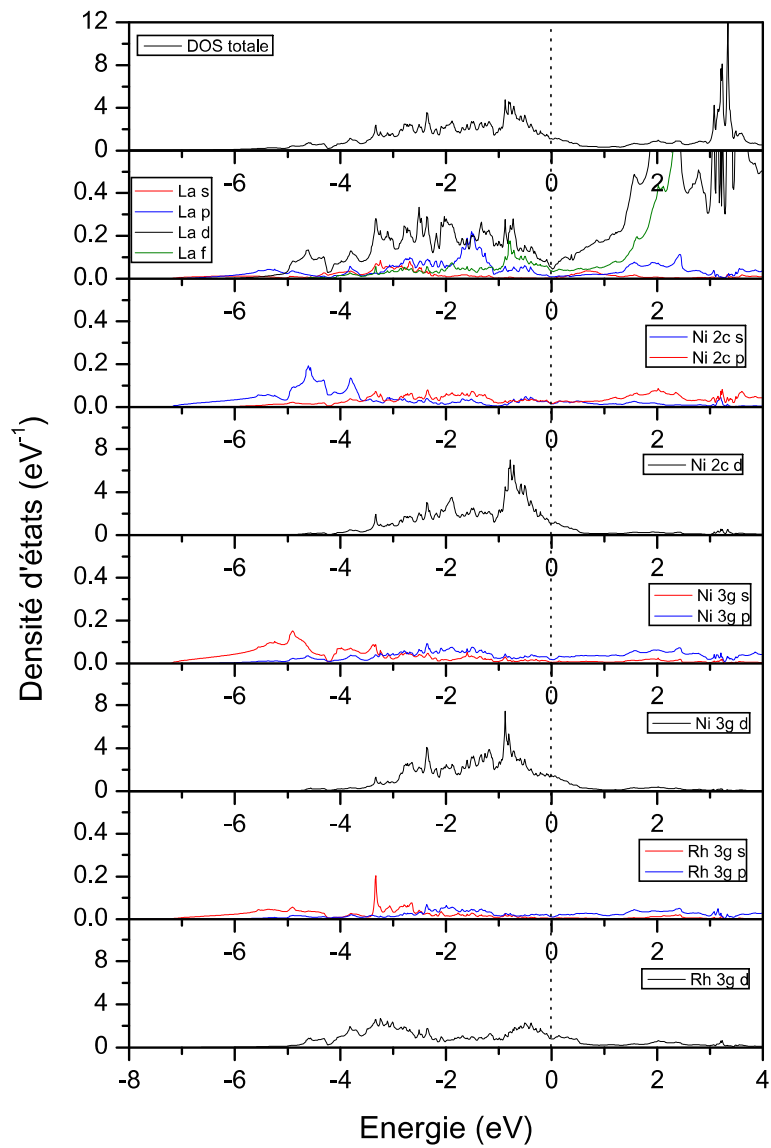


FIGURE 5.5 – Diagramme de densité d'états totale, exprimées par atome, du composé LaNi_4Rh et diagrammes de densités d'états partielles de chaque site représentés par atome.

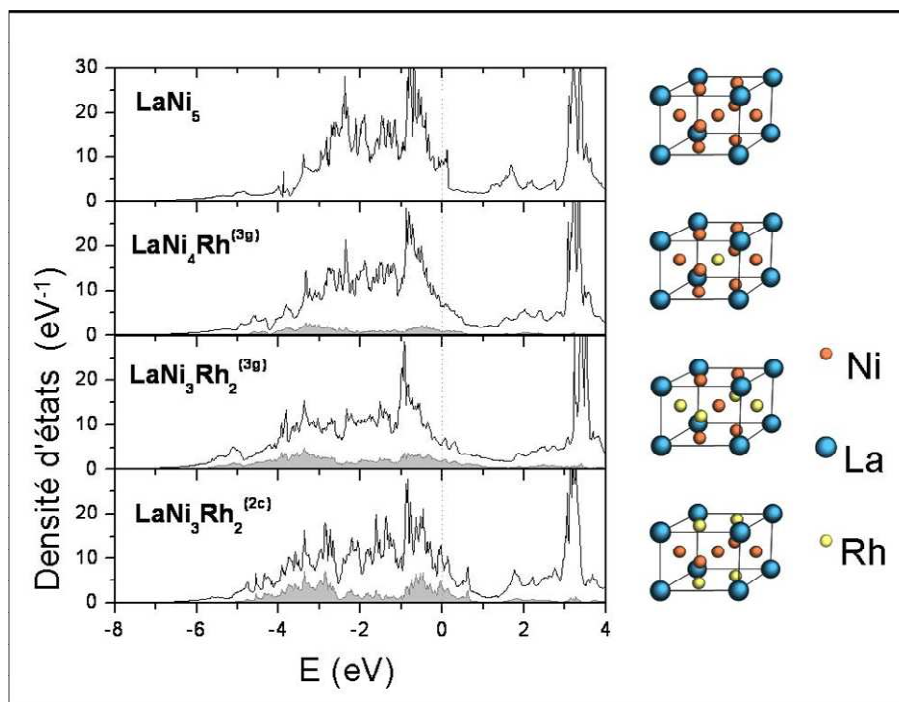


FIGURE 5.6 – Diagrammes de densité d'états totales des composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$ dans les différentes configurations modélisées. En gris sont indiquées les densités d'états des atomes de rhodium.

5.3.5 Discussion

Comme il a été reporté à de nombreuses reprises, la majorité des états occupés dans LaNi_5 et ses dérivés substitués est dû aux états d des éléments de transition, même si une faible contribution des états s et p de ces atomes et des états s , p et d du lanthane est observée.

Bien que le palladium et le nickel présentent le même nombre d'électrons de valence, la substitution de Ni par Pd a une influence importante sur la structure électronique des composés. Cela est en grand partie dû au fait que les états d du palladium sont situés en dessous des états d du nickel et sont plus délocalisés.

Au sein du composé substitué, les états d du rhodium sont moins localisés que les états d du palladium. Ils sont également situés à une énergie légèrement plus élevée, en accord avec l'évolution observée dans le cas des métaux de transition $3d$.

Les différentes configurations modélisées permettent de comparer les composés substitués préférentiellement en $2c$ et en $3g$. Les composés substitués en $3g$ sont toujours plus stables que les composés substitués en $2c$, en accord avec la substitution préférentielle mesurée expérimentalement. La différence d'énergie totale entre ces deux configurations est faible, cela pourrait expliquer le fait que, expérimentalement, la substitution n'est pas parfaitement ordonnée et que l'occupation sur les sites $2c$ tende même à augmenter avant la saturation des sites $3g$.

5.4 Structure électronique des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{H}_y$

5.4.1 Modélisation des hydrures

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les hydrures de composés intermétalliques peuvent présenter différentes structures cristallographiques (mise en ordre ou non des atomes d'hydrogène, déplacements des atomes métalliques,...). Puisque la coordinence des atomes et, par conséquent, la densité électronique sont intimement liées à la structure cristallographique du composé, il serait très approximatif de calculer sa structure électronique sans posséder des informations structurales exactes. Nous nous sommes donc limités, dans ce travail, aux hydrures de composés substitués par le palladium, hydrures dont nous connaissons précisément les paramètres structuraux (paramètres de mailles, coordonnées et taux d'occupation des atomes...) grâce aux mesures par diffraction de neutrons.

Si nous connaissons les valeurs expérimentales des taux d'occupations des atomes de palladium et des hydrogène/deutérium, il n'en demeure pas moins que le calcul exige des taux d'occupations entiers. En ce qui concerne les atomes métalliques, nous devons, à l'instar des calculs réalisés sur les CIMs, arrondir les valeurs expérimentales des taux d'occupation. Dans le cas du composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$, la maille élémentaire est multipliée selon l'axe c pour travailler sur le composé $\text{La}_2\text{Ni}_9\text{Pd}$.

En raison du critère de Switendick, il est physiquement impossible pour les atomes d'hydrogène d'occuper entièrement un type de site cristallographique. Il est donc nécessaire de s'affranchir de la multiplicité des sites d'insertion pour n'occuper que certains sites particuliers. Imposer un modèle cristallographique est alors assez complexe :

Prenons l'exemple de l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{D}_{5,13}$: en raison du taux de substitution en palladium, nous allons tout d'abord doubler la maille selon l'axe c et placer un atome de palladium sur une seule et unique position $3g$ parmi les 6 sites à disposition (le choix de la position $3g$ au lieu de la position $2c$ est en accord avec les mesures expérimentales et les résultats des calculs sur les CIMs).

Passons maintenant aux atomes de deutérium et prenons l'exemple des sites D42. L'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de ce composé nous donne, pour ce site, un taux d'occupation de 0,58 atomes/u.f., soit 1,16 atomes lorsque la maille est, comme ici, doublée. Nous devons donc arrondir cette occupation à l'entier le plus proche, ici 1, mais également choisir un seul et unique site D41 parmi les 12 disponibles (la multiplicité des sites D41 est de 6 dans la maille élémentaire de groupe d'espace $P6mm$ propre à la phase β).

Si ce choix est simple dans le cas d'un seul atome, cela devient beaucoup plus compliqué lorsque l'on place les autres atomes de deutérium. Dans notre exemple, nous devons alors placer ponctuellement 10 atomes de deutérium en respectant au mieux les taux d'occupations expérimentaux, mais également, en prenant soin de respecter le critère de Switendick ($d_{D-D} > 2,1 \text{ \AA}$). Nous avons également essayé de répartir de façon la plus homogène possible les atomes de deutérium dans la maille.

Le choix d'un modèle ne se fait pas sans de lourdes conséquences sur la symétrie de la maille. Dans notre exemple, choisir une seule et unique position pour placer l'atome D42 parmi les 12 sites possibles nécessite obligatoirement une rupture de symétrie totale et une représentation selon le groupe d'espace $P1$. La maille à modéliser, $\text{La}_2\text{Ni}_9\text{Pd}_1\text{D}_{10}$, présente 22 atomes indépendants au lieu de 4 dans le calcul du composé intermétallique LaNi_4Pd_1 et cela alourdit considérablement les calculs. Nous avons ainsi été obligés de délaissier la méthode FPLAPW pour utiliser la méthode des pseudopotentiels VASP, moins gourmande en ressources informatiques.

Notons qu'il existe plusieurs modèles possibles pour chaque hydrure. Cependant, les temps de calculs pour chaque modèle sont très longs, cela malgré l'utilisation de la méthode des pseudopotentiels PAW fournie par le programme VASP. Nous nous sommes donc limité à un seul modèle par hydrure. Ceux-ci sont présentés dans les tableaux 5.4 et 5.5.

5.4.1.1 Cas de la phase γ

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, les coordonnées des atomes de deutérium D32 obtenues par les mesures de diffraction de neutrons conduisent à des distances Ni-D inférieures à $1,5 \text{ \AA}$. Cette distance est ici problématique puisque les calculs nous montrent que, dans ces conditions, la répulsion est très importante entre ces deux espèces. Les coordonnées obtenues par diffraction de neutrons semblent donc être une position moyenne mais qui ne peut être occupée physiquement. Cependant, la position réelle des atomes D32 ne nous est pas accessible et il serait malencontreux de l'extrapoler « manuellement ». Lors de la première étape où l'énergie est minimisée, il est nécessaire de relaxer les paramètres de maille et les coordonnées atomiques afin d'obtenir la structure de plus basse énergie.

TABLE 5.4 – Modèle utilisé pour le calcul de l'hydrure γ $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$. Les paramètres de maille et les taux d'occupations sont issus de l'affinement Rietveld du composé $\text{LaNi}_4\text{PdD}_{2,93}$. Les coordonnées des atomes sont issues du composé $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}\text{D}_{2,61}$ mesurés par Joubert [Joubert03].

a=9,1658 Å			
b=5,2957 Å			
c=8,2268 Å			
atome	x	y	z
La	0	0	0
La	1/2	1/2	0
La	0	0	1/2
La	1/2	1/2	1/2
Ni2c	0,34149	0,02776	0
Ni2c	0,65851	0,97224	0
Ni2c	0,84149	0,47224	0
Ni2c	0,15851	0,52776	0
Ni2c	0,84149	0,52776	1/2
Ni2c	0,34149	0,97224	1/2
Ni2c	0,65851	0,02776	1/2
Ni2c	0,15851	0,47224	1/2
Ni3g	1/4	1/4	1/4
Ni3g	3/4	3/4	3/4
Ni3g	3/4	1/4	3/4
Ni3g	1/4	3/4	3/4
Ni3g	3/4	3/4	1/4
Ni3g	1/4	3/4	1/4
Ni3g	3/4	1/4	1/4
Ni3g	1/4	1/4	3/4
Pd3g	1/2	0	1/4
Pd3g	1/2	0	3/4
Pd3g	0	1/2	1/4
Pd3g	0	1/2	3/4
D22	0,14	0	1/4
D22	0,36	1/2	1/4
D22	0,64	1/2	1/4
D22	0,86	0	1/4
D31	0,25033	0,26448	0,03205
D31	0,24967	0,23552	0,53205
D32	0,4973	0,95407	0,95174
D32	0,9973	0,54593	0,95174
D33	0,24723	0,73708	0,47549
D33	0,75277	0,26292	0,47549
D33	0,74723	0,76292	0,52451
D42	0,21	0	0,835

TABLE 5.5 – Modèle utilisé pour le calcul de l’hydrure β $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{H}_5$. Les paramètres de maille et les taux d’occupations sont issus de l’affinement Rietveld du composé $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{D}_{5,13}$.

a=b=5,37175 Å			
c=8,4431 Å			
Atome	x	y	z
La	0	0	0
La	0	0	1/2
Ni2c	1/3	2/3	0
Ni2c	1/3	2/3	1/2
Ni2c	2/3	1/3	0
Ni2c	2/3	1/3	1/2
Ni3g	1/2	0	1/4
Ni3g	1/2	0	3/4
Ni3g	0	1/2	1/4
Ni3g	0	1/2	3/4
Ni3g	1/2	1/2	1/4
Pd3g	1/2	1/2	3/4
D2	0	0,855	1/4
D2	0,145	0,855	0,75
D31	0,465	0	0,0505
D31	0,535	0,535	0,0505
D31	0	0,535	0,0505
D31	0,465	0	0,5505
D31	0,535	0,535	0,5505
D31	0	0,535	0,5505
D42	2/3	1/3	0,317
D42	2/3	1/3	0,817

5.4.2 Densités d’états

5.4.2.1 Phase β

Les densités d’états totales et partielles de l’hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{H}_5$ sont tracées sur la figure 5.7.

La densité d’états totale de cet hydrure montre deux structures bien distinctes. Entre -10 eV et -5,8 eV, la première structure, présentée en détail figure 5.8, est occupée par 10 électrons. Elle correspond à l’interaction des états s des atomes d’hydrogènes avec les états du nickel : de -10 à -7 eV, les interactions ont principalement lieu avec les états s et, dans une plus faible proportion, avec les états p et d du nickel. De -7 à -5,8 eV, la tendance s’inverse : les interactions se font majoritairement avec les états d puis avec les états p et enfin s du nickel.

Le palladium comme le lanthane ne montre qu’une faible contribution aux états liants métal-hydrogène. Afin de permettre la comparaison entre espèces sans être influencé par les proportions de chaque élément, les échelles des DOS partielles de la figure 5.8 sont choisies proportionnellement à la composition de chaque espèce atomique. Nous pouvons ainsi comparer les interactions de l’hydrogène avec les espèces métalliques, alors rapportées par atome indépendamment de la composition. En comparant un atome de nickel et un de palladium, on note que l’interaction des états s de l’hydrogène se fait principalement avec les états du nickel alors que les interactions avec le palladium sont environ deux fois moins importantes. Le lanthane interagit peu avec l’hydrogène et l’on n’observe qu’une faible contribution de ses états p et d à

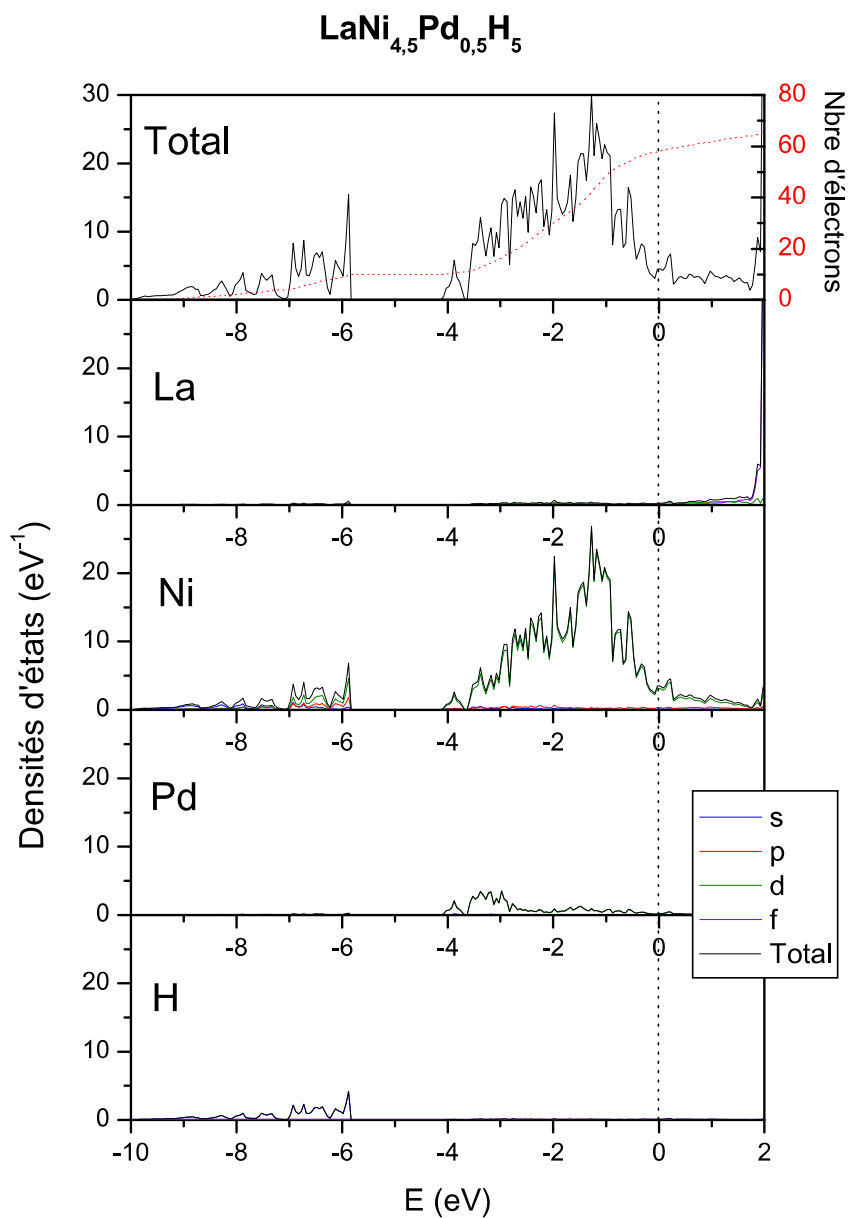


FIGURE 5.7 – Diagrammes de densités d'états totale et partielles de l'hydrure β LaNi_{4,5}Pd_{0,5}H₅. Le niveau de Fermi est fixé à 0. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire LaNi_{4,5}Pd_{0,5}H₅. Les pointillés rouges indiquent le nombre d'électrons en fonction de l'énergie.

la liaison métal-hydrogène.

Une seconde structure de la densité d'états, séparée de la première par un gap de 1,71 eV, est observée entre -4,3 eV et +0,3 eV, on retrouve une structure typique due aux interactions métal-métal, tout à fait comparable à celle observée dans le cas du composé LaNi_4Pd .

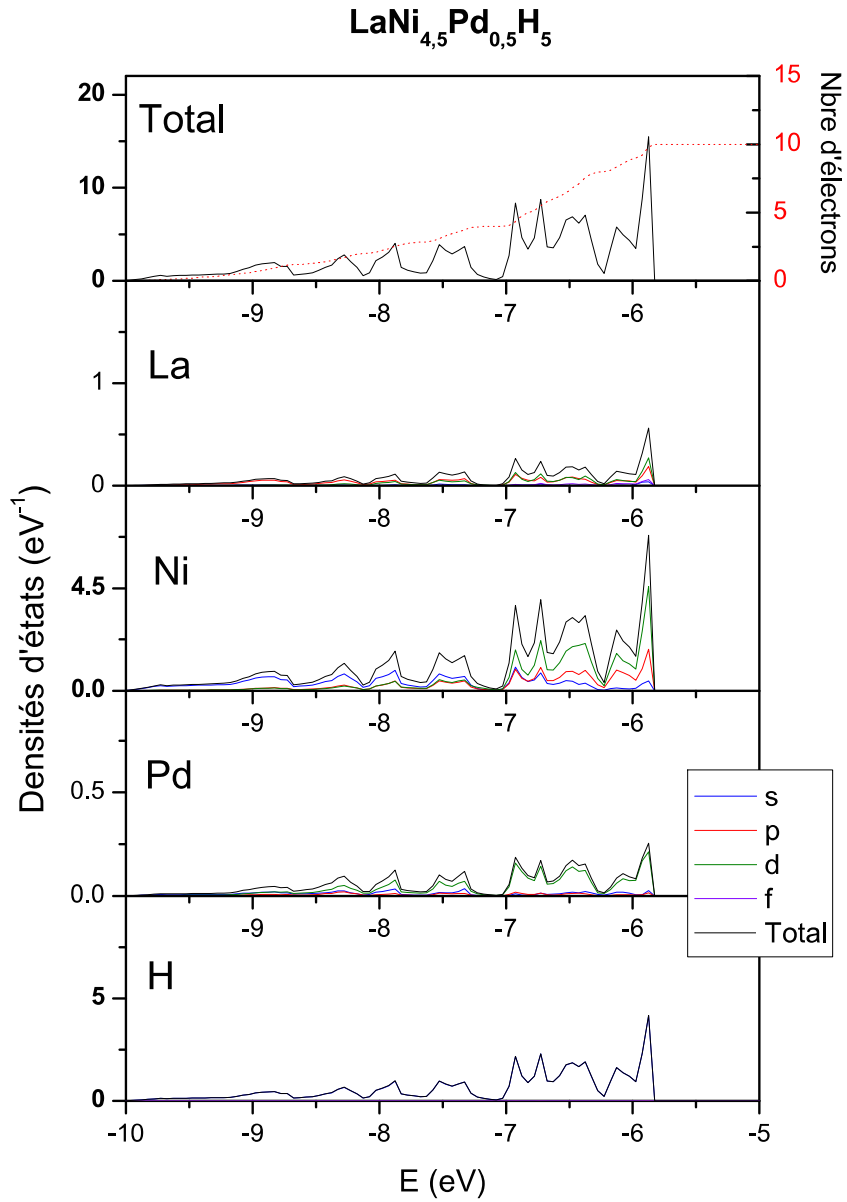


FIGURE 5.8 – Densités d'états totale et partielles des bandes liantes métal-hydrogène pour l'hydrure β LaNi_{4,5}Pd_{0,5}H₅. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire LaNi_{4,5}Pd_{0,5}H₅. Les échelles choisies pour les axes des DOS partielles sont proportionnelles à la quantité de chaque espèce atomique.

5.4.2.2 Phase γ

Les densités d'états totale et partielles de l'hydrure $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$ sont présentées sur la figure 5.9.

Si l'on compare la densité d'états totale de l'hydrure avec celle du composé intermétallique, on voit qu'une nouvelle structure apparaît entre -9,2 et -5 eV. Comme précédemment, cette structure, présentée en détail figure 5.10, est due aux interactions métal-hydrogène et est occupée par 6 électrons. Les interactions ont lieu principalement entre les états du nickel et les états s de l'hydrogène : de -9,2 à -7,1 eV, ce sont les états $\text{Ni}s$ qui dominent, de -7,1 à -5,5 eV, les états d et, de -5,5 à -5 eV, les états p . La contribution du palladium et du lanthane à cette structure est faible. Comme précédemment, les échelles des DOS partielles sont choisies pour permettre la comparaison par atome, sans être influencé par les différentes proportions en élément. La contribution d'un atome de nickel est approximativement deux fois plus importante que celle de l'atome de palladium.

Les interactions métal-métal sont localisées de -5 eV au niveau de Fermi (E_F est fixé à 0 eV). Il n'y a donc pas de gap entre les bandes liées aux interactions métal-hydrogène et métal-métal. Cette dernière bande est légèrement plus étroite que dans le cas du CIM en raison de la dilatation de la maille qui affaiblit les liaisons métal-métal. On notera que, comme dans le cas du CIM, les états d du palladium sont situés à plus basse énergie que ceux du nickel (respectivement de -5 à -2,2 eV et de -4,6 à E_F).

Grâce aux électrons apportés par les atomes d'hydrogène, de nouveaux états métalliques de plus haute énergie sont occupés. Ainsi, la densité d'états au niveau de Fermi est fortement abaissée. Elle est ici de $4,4 \text{ eV}^{-1}$ au lieu de $8,17 \text{ eV}^{-1}$ dans le CIM. Les bandes $3d$ du nickel ne sont cependant pas complètement remplies.

Nous avons vu que la contribution du nickel aux états liants métal-hydrogène est systématiquement plus importante que la contribution du palladium et du lanthane. Cela s'explique simplement par le fait que le nickel est en proportion très majoritaire dans la maille. Cependant, ces interactions rapportées par atome montrent toujours une interaction localisée majoritairement entre le nickel et l'hydrogène alors qu'un atome de palladium contribue environ deux fois moins à la bande métal-hydrogène qu'un atome de nickel. Il serait tentant de penser que le palladium forme des liaisons avec l'hydrogène moins importantes que le nickel. Cependant, n'oublions pas qu'un atome d'hydrogène est en moyenne toujours plus proche d'un atome de nickel que d'un palladium. D'autant que les interactions entre atomes n'ont pas lieu qu'à courte distance : il ne s'agit pas ici de clusters isolés mais d'un cristal métallique infini... Rappelons d'autre part que, dans nos modèles, les atomes sont ordonnés. Il serait donc intéressant de tester plusieurs configurations et de les comparer. Faute de temps et de ressources informatiques, nous n'avons pu pousser plus avant ces investigations.

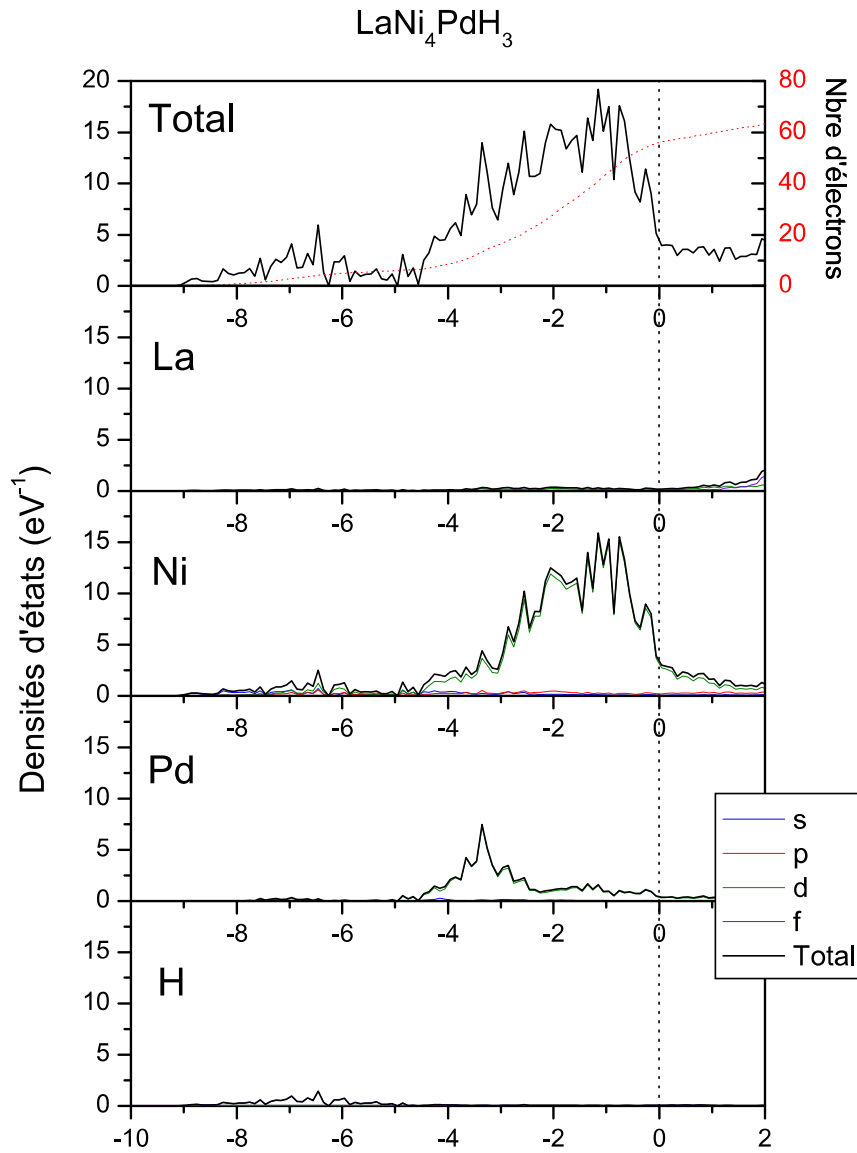


FIGURE 5.9 – Diagrammes de densités d'états totale et partielles de l'hydrure γ $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$. Le niveau de Fermi est fixé à 0. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$. Les pointillés rouges indiquent le nombre d'électrons en fonction de l'énergie.

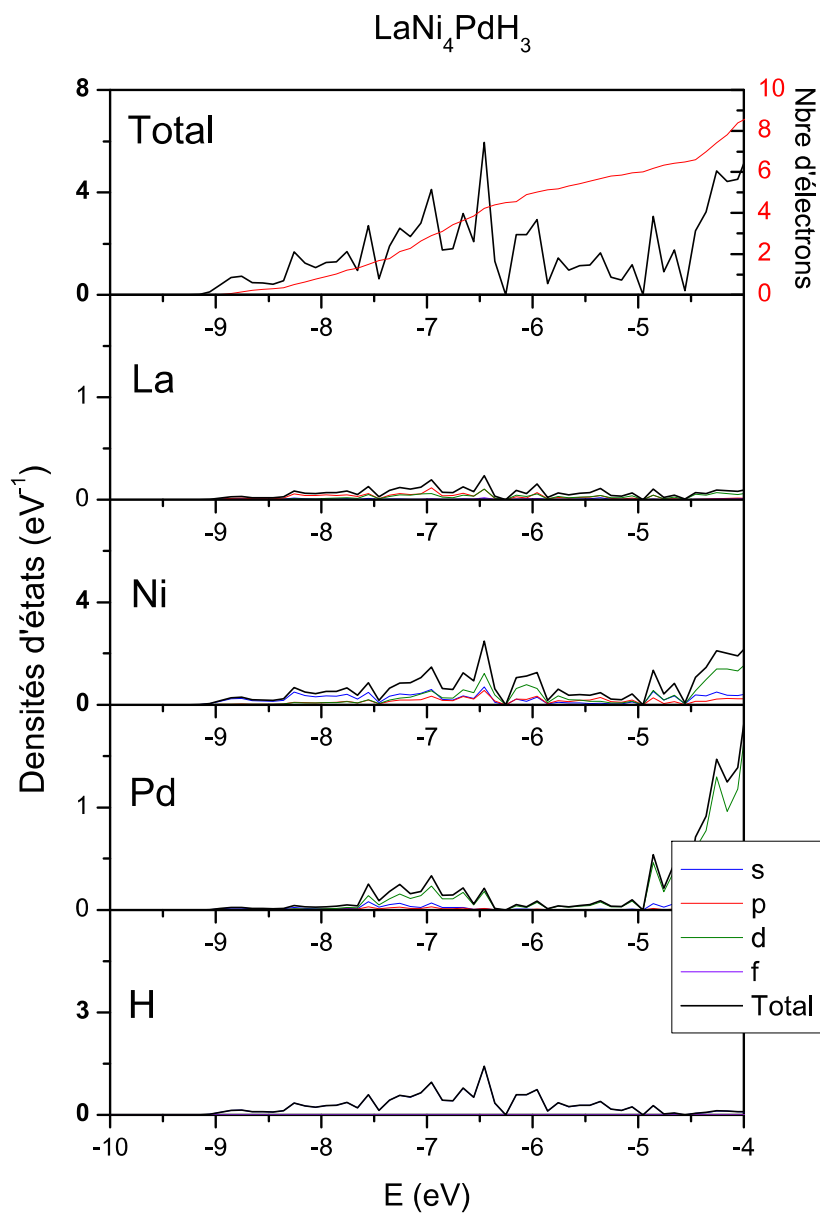


FIGURE 5.10 – Densités d'états totale et partielles des bandes liantes métal-hydrogène pour l'hydrure γ $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$. Les échelles choisies pour les axes des DOS partielles sont proportionnelles à la quantité de chaque espèce atomique.

5.5 Structure électronique des hydrures $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x\text{H}_y$

Les phases hydrures formées dans les composés substitués par le palladium et le platine sont très semblables. Les modèles utilisés pour les hydrures $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{H}_5$ et $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$ ont ainsi été utilisés pour réaliser des calculs préliminaires sur les hydrures $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pt}_{0,5}\text{H}_5$ et $\text{LaNi}_4\text{PtH}_3$.

5.5.1 Densités d'états

5.5.1.1 Phase β

Les densités d'états totale et partielles de l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pt}_{0,5}\text{H}_5$ sont présentées sur la figure 5.11. Elles présentent de nombreuses similitudes avec celles de l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{H}_5$ calculées précédemment. La structure métal-hydrogène est située de -10,0 eV à -5,8 eV et est occupée par 10 électrons. Cette structure est présentée en détail sur la figure 5.12. De -10 eV à -7 eV, les états s de l'hydrogène sont en interaction avec les états s du nickel. Les états p et d du nickel participent également aux interactions dans cette gamme d'énergie et leur contribution devient prédominante entre -7 eV et -5,8 eV.

Comme précédemment, les échelles choisies pour la figure 5.12 permettent de comparer la contribution des atomes de nickel et de platine en nous affranchissant de la stœchiométrie du composé. Nous constatons dès lors que la participation du platine à la bande métal-hydrogène est quasiment égale à celle du nickel. Le platine contribue donc plus que le palladium aux états métal-hydrogène.

La structure métal-hydrogène est séparée de la structure métal-métal par un gap de 1,3 eV. Dans cette dernière, les états d du platine sont observés de -4,5 eV à -2,8 eV et se situent en dessous des états du nickel. La structure de bandes métal-métal est légèrement plus large que dans le cas de la substitution par le palladium, cela en raison de la plus forte délocalisation des éléments $5d$ par rapport aux éléments $4d$. Jusqu'au niveau de Fermi, elle reste néanmoins dominée par les états d du nickel, en raison de la forte concentration de cette espèce par rapport au platine.

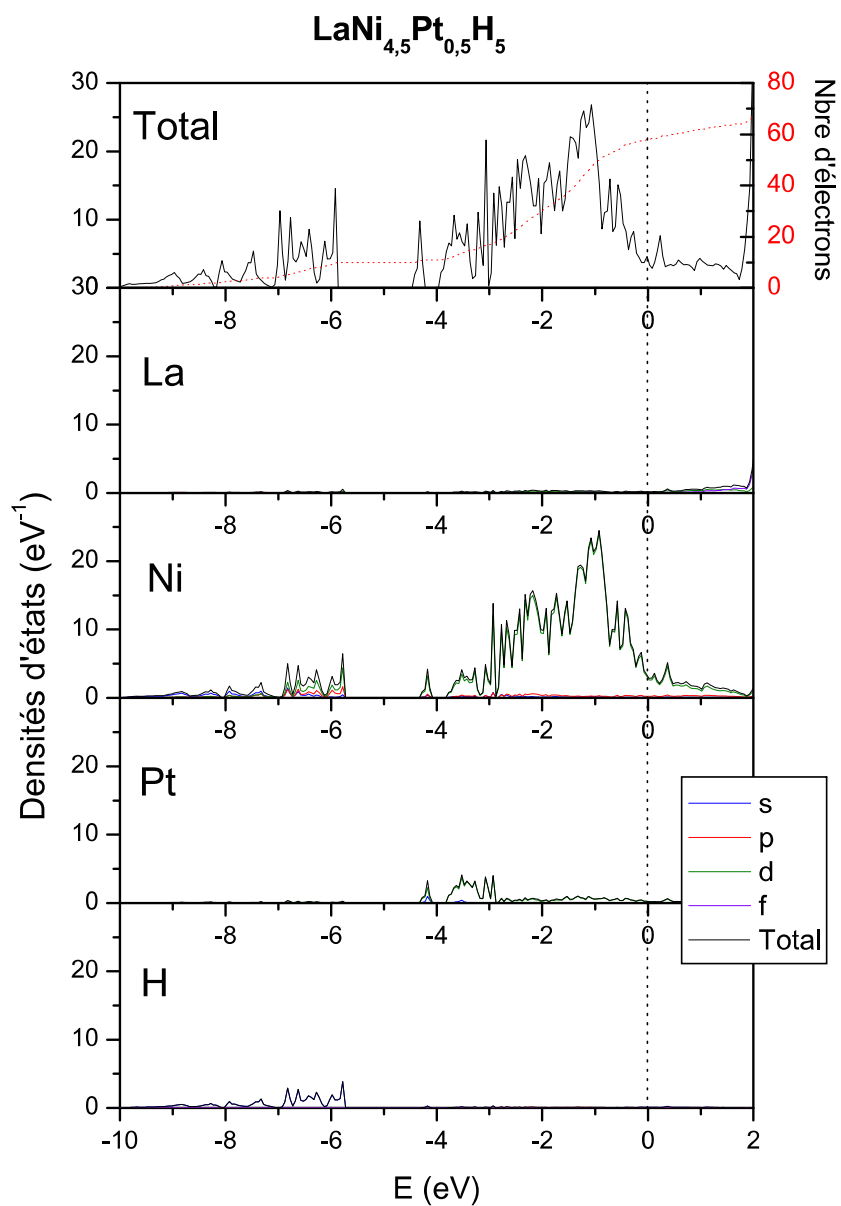


FIGURE 5.11 – Diagrammes de densités d'états totale et partielles de l'hydruire β LaNi_{4,5}Pt_{0,5}H₅. Le niveau de Fermi est fixé à 0. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire LaNi_{4,5}Pt_{0,5}H₅. Les pointillés rouges indiquent le nombre d'électrons en fonction de l'énergie.

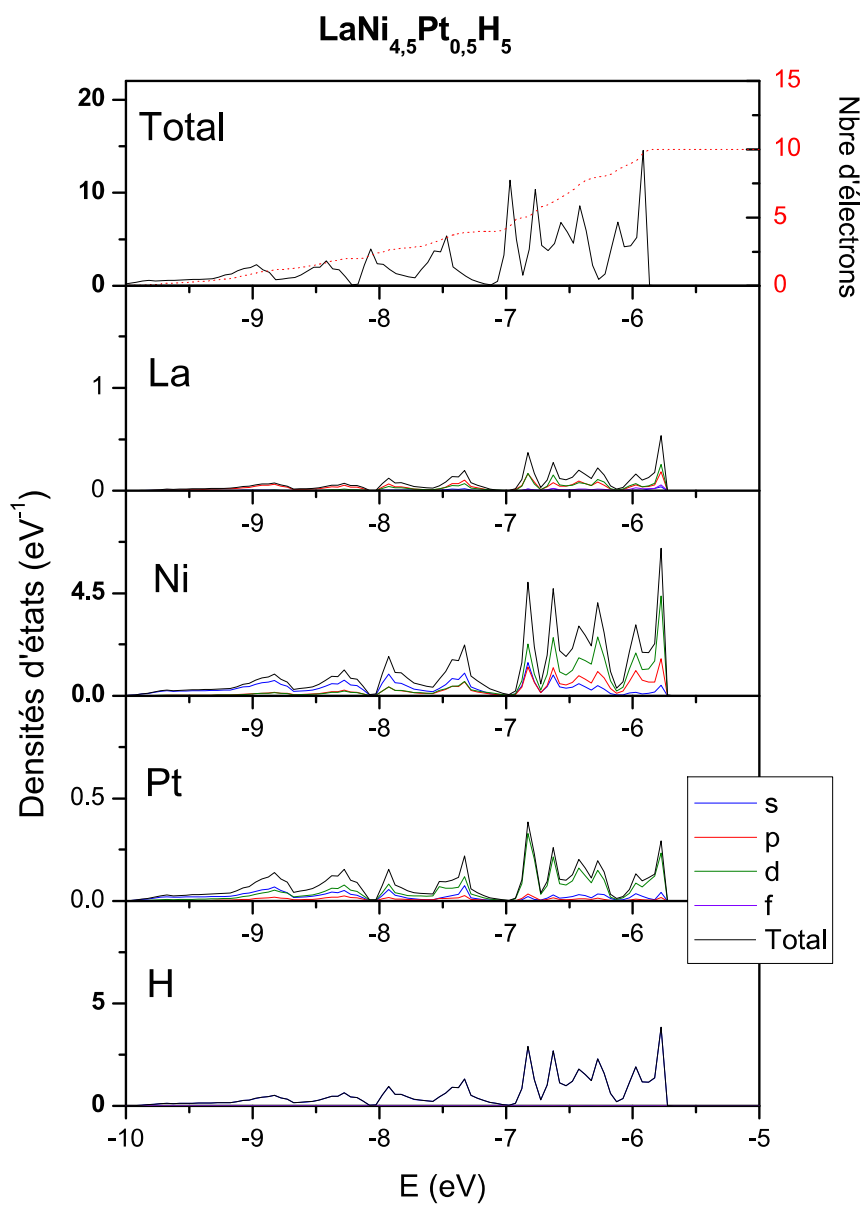


FIGURE 5.12 – Densités d'états totale et partielles des bandes liantes métal-hydrogène pour l'hydrure β LaNi_{4,5}Pt_{0,5}H₅. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire LaNi_{4,5}Pt_{0,5}H₅. Les échelles choisies pour les axes des DOS partielles sont proportionnelles à la stoechiométrie des espèces atomiques.

5.5.1.2 Phase γ

Les densités d'états totales et partielles de l'hydrure γ $\text{LaNi}_4\text{PtH}_3$ sont présentées sur la figure 5.13.

Les états métal-hydrogène ne sont pas séparés énergétiquement des états métal-métal. La structure M-H est présentée en détail sur la figure 5.14. Les états s de l'hydrogène sont localisés de -9,5 eV à -4,8 eV. Ils sont en interactions avec les états s et p du nickel. Les interactions avec le platine existent mais restent très minoritaires en raison de la stoechiométrie. Cependant, si l'on rapporte ces densités par atome, les interactions de l'hydrogène avec le nickel et le platine sont équivalentes, comme dans le cas de l'hydrure β . Il semblerait donc que le platine participe plus aux interactions avec l'hydrogène que ne le fait le palladium.

La structure métal-métal est située de -5,4 eV à E_F , elle est dominée par les états $\text{Ni}d$ et $\text{Pt}d$. Les états d du platine sont localisés principalement de -5,4 eV à -2,2 eV alors que les états d du nickel sont situés à plus haute énergie, de -4,4 eV au niveau de Fermi.

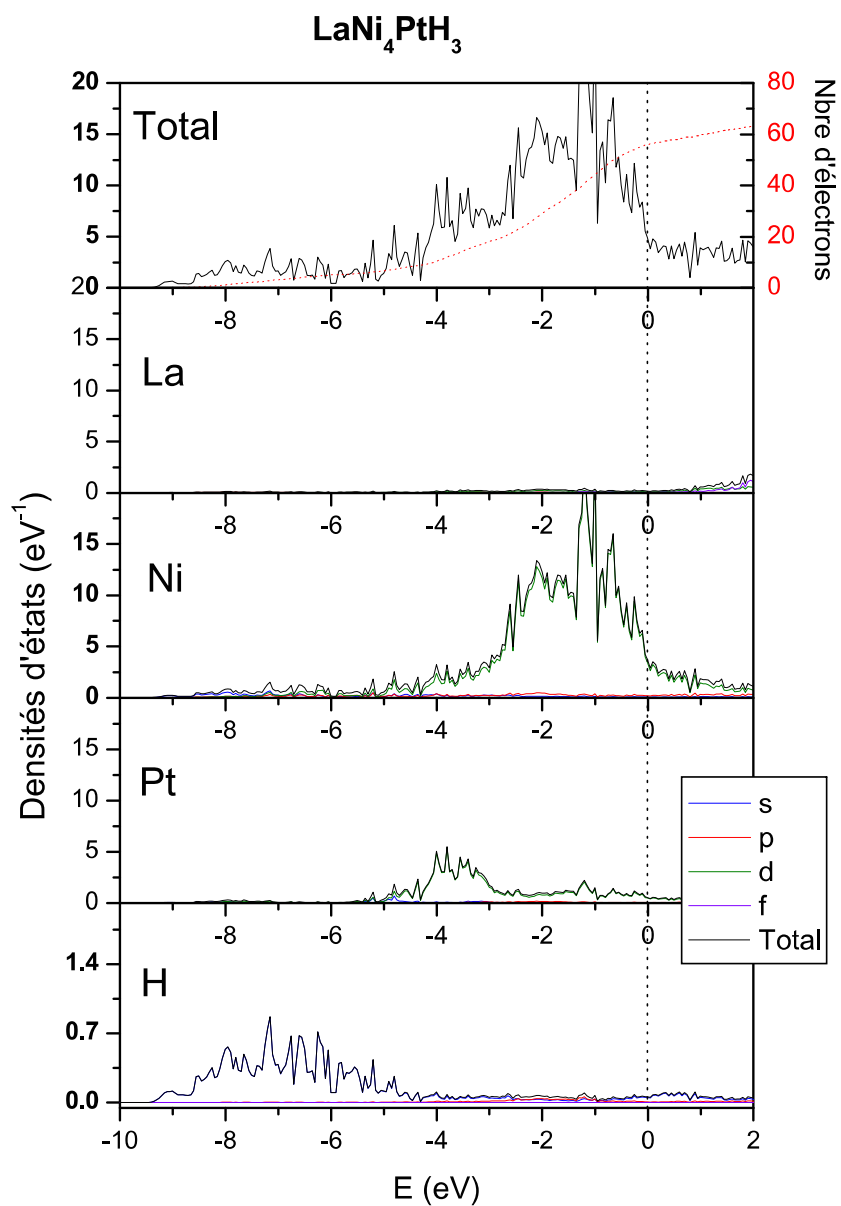


FIGURE 5.13 – Diagrammes de densités d'états totale et partielles de l'hydrure γ LaNi₄PtH₃. Le niveau de Fermi est fixé à 0. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire LaNi₄PtH₃. Les pointillés rouges indiquent le nombre d'électrons en fonction de l'énergie.

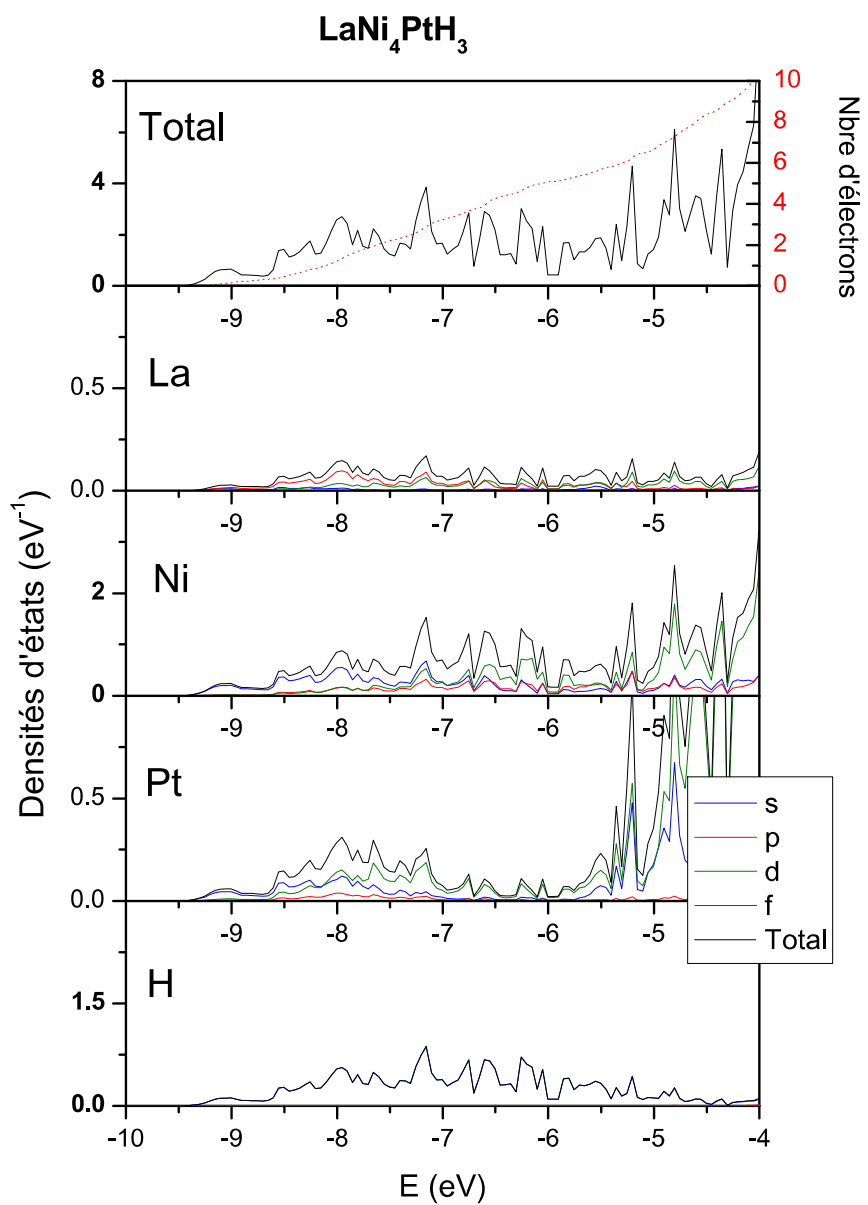


FIGURE 5.14 – Densités d'états totale et partielles des bandes liantes métal-hydrogène pour l'hydruire γ LaNi₄PtH₃. Toutes les courbes sont exprimées par unité formulaire LaNi₄PtH₃. Les échelles choisies pour les axes des DOS partielles sont proportionnelles à la quantité de chaque espèce atomique.

5.6 Enthalpies de formation

Il est difficile d'aborder la stabilité de l'hydrure uniquement à partir des diagrammes de densités d'états. Il existe, dans le calcul de l'énergie totale, des termes complexes qui ne peuvent être appréhendés qu'à travers les valeurs des énergies totales. Nous pourrions cependant remarquer que la substitution par le palladium ou le platine fait apparaître, dans la densité d'états, une nouvelle structure en dessous des états d du nickel. Cela participe à la stabilisation du CIM lorsque le taux de substitution augmente. Dans le cas de l'hydrure en revanche, l'énergie gagnée par un électron du CIM venant occuper les états M-H est plus importante lorsqu'il occupait initialement des états de haute énergie. Le transfert d'électrons depuis la bande métal-métal est donc moins stabilisant lorsque celle-ci est déjà abaissée en énergie par l'introduction du palladium ou du platine dans la maille.

Les énergies totales des composés intermétalliques et des hydrures modèles sont minimisées par la variation des paramètres de maille et des positions atomiques. Puisque que les hydrures ont été étudiés par les méthodes pseudopotentiels, les énergies totales des CIM ont dû être recalculés selon la même méthode, cela afin de permettre la comparaison. Faute de temps, nous n'avons pas pu réévaluer le cas de la substitution par le rhodium et nous ne présentons ici que les composés substitués par le palladium et le platine.

L'enthalpie de formation des composés intermétalliques est déterminée selon l'équation :

$$\Delta H_f^{LaNi_{5-x}M_x} = E_{tot}(LaNi_{5-x}M_x) - (E_{tot}(La) + (5-x)E_{tot}(Ni) + xE_{tot}(M))$$

L'enthalpie de formation des hydrures $LaNi_{5-x}M_xH_y$ (M=Pd, Pt), notée $\Delta H_f^{hydrure}$, est calculée de la façon suivante :

$$\Delta H_f^{hydrure} = E_{tot}(LaNi_{5-x}M_xH_y) - E_{tot}(LaNi_{5-x}M_x) - \frac{y}{2}E_{tot}(H_2)$$

Les valeurs $E_{tot}(LaNi_{5-x}M_xH_y)$ et $E_{tot}(LaNi_{5-x}M_x)$ représentent les énergies totales calculées respectivement pour l'hydrure de capacité y et le composé intermétallique correspondant. L'enthalpie de formation du dihydrogène gazeux, $E_{tot}(H_2)$, est une valeur calculée.

Le tableau 5.6 présente les enthalpies de formation des CIMs et de leurs hydrures.

Les enthalpies de formation des hydrures sont de moins en moins négatives lorsque le taux de substitution augmente. Cela confirme l'augmentation de la pression de plateau avec le taux de substitution en palladium et en platine observée expérimentalement. De plus, la règle de la stabilité inverse de Miedema est vérifiée : les composés intermétalliques sont stabilisés lorsque le taux de substitution augmente. Ainsi, plus le composé intermétallique est stable, plus l'hydrure est instable.

TABLE 5.6 – Enthalpie de formation des composés intermétalliques et de leurs hydrures. Les données expérimentales qui nous servent ici de référence sont issues des travaux de Pasturel et *coll.* [Pasturel82].

CIM	ΔH_f^{CIM}	Hydrure	$\Delta H_f^{Hydrure}$
LaNi ₅ exp.	-159 kJ.(mol u.f.) ⁻¹	LaNi ₅ H ₆ exp.	-30,5 kJ.(mol H ₂) ⁻¹
LaNi ₅	-170 kJ.(mol u.f.) ⁻¹	LaNi ₅ H ₇	-40 kJ.(mol H ₂) ⁻¹
LaNi _{4,5} Pd _{0,5}	-188 kJ.(mol u.f.) ⁻¹	LaNi _{4,5} Pd _{0,5} H ₅	-35,4 kJ.(mol H ₂) ⁻¹
LaNi ₄ Pd	-218 kJ.(mol u.f.) ⁻¹	LaNi ₄ PdH ₃	-33 kJ.(mol H ₂) ⁻¹
LaNi _{4,5} Pt _{0,5}	-219 kJ.(mol u.f.) ⁻¹	LaNi _{4,5} Pt _{0,5} H ₅	-28 kJ.(mol H ₂) ⁻¹
LaNi ₄ Pt	-273 kJ.(mol u.f.) ⁻¹	LaNi ₄ PtH ₃	-24,6 kJ.(mol H ₂) ⁻¹

Chapitre 6

Discussion sur l'effet géométrique et ses anomalies

Ce chapitre a pour objectif de discuter le critère géométrique vis à vis des anomalies que nous avons rencontrées lors de cette étude. Nous rappellerons tout d'abord en quoi consiste ce modèle ainsi que les observations s'y opposant. Nous chercherons ensuite à déterminer l'origine de ces anomalies en nous appuyant sur les différentes approches possibles pour expliquer la stabilité des hydrures des composés intermétalliques dérivés de LaNi_5 .

Sommaire

6.1	Le modèle géométrique	197
6.1.1	Rappel sur le modèle	197
6.1.2	Les anomalies au modèle	197
6.2	Vers l'identification des effets déstabilisants	199
6.2.1	Chimie du substituant	199
6.2.2	Structure du composé intermétallique	201
6.2.3	Structure de l'hydrure	202
6.2.4	Structure électronique	203
6.2.5	Règle de la stabilité inverse	203
6.3	Conclusions	204

6.1 Le modèle géométrique

6.1.1 Rappel sur le modèle

Commençons tout d'abord par rappeler ce qui a amené à concevoir ce modèle géométrique :

- La substitution du lanthane ou du nickel par un élément de rayon atomique différent modifie le volume de maille. En accord avec la loi de Végard, pour chaque élément substituant, il existe ainsi une relation linéaire entre le volume de maille du CIM et le taux de substitution.
- Chaque substituant modifie les propriétés d'hydrogénation du CIM : le logarithme de la pression de plateau est proportionnel au taux de substitution. De plus, le logarithme de la pression de plateau est directement relié à l'enthalpie de formation de l'hydrure par la loi de Van't Hoff, si l'on considère que la variation d'entropie entre différents composés est négligeable.

Ces deux observations ont amené à étudier l'évolution du logarithme de la pression de plateau en fonction du volume de maille du CIM. Une relation de proportionnalité entre ces deux paramètres est alors apparue dans le cas de la substitution par Ce, Gd, Mn, Al et Co [Bobet98, Lartigue80b, Adzic97, Diaz79]. Il est particulièrement intéressant de constater que l'ensemble de ces composés substitués sont réunis par une unique relation linéaire (*cf* figure 6.1). Le modèle géométrique a alors été établi : plus le volume de maille augmente, plus les sites interstitiels sont grands. L'insertion de l'hydrogène est ainsi favorisée : l'hydrure est stabilisé et son enthalpie de formation est abaissée. Cette proposition fonctionne à l'inverse : si le substituant est plus petit, la maille se contracte et l'hydrure est déstabilisé.

Les composés substitués par Fe, Cu et Sn, sont eux aussi réunis par une unique relation de proportionnalité, même si elle est légèrement différente de celle établie pour les composés précédents. Cette faible différence peut être attribuée à l'existence de phénomènes non identifiés qui joueraient un rôle de second ordre sur la stabilité, tandis que le critère géométrique resterait le principal facteur à gouverner la stabilité des hydrures.

Afin de faciliter la discussion, nous appellerons par la suite « première branche » la droite regroupant la série Ce, Gd, Mn, Al et Co et « seconde branche » la série Fe, Cu et Sn.

6.1.2 Les anomalies au modèle

Néanmoins, les cas du composé CaNi_5 et, à plus forte raison, tous les composés substitués par le platine [Joubert03] viennent complètement contredire le modèle, puisque la pression de plateau y évolue dans le même sens que le volume de maille. Le cas du platine a constitué le point de départ de notre étude. En étudiant l'effet de la substitution d'éléments voisins du platine, nous avons pu constater que les composés substitués par le rhodium, le palladium et l'iridium présentaient eux aussi une augmentation de leur pression de plateau, cela malgré une augmentation du volume de maille du CIM. Les composés substitués par l'or présentent quand à eux une très légère diminution de leur pression de plateau mais restent loin des autres substituants respectant le modèle géométrique.

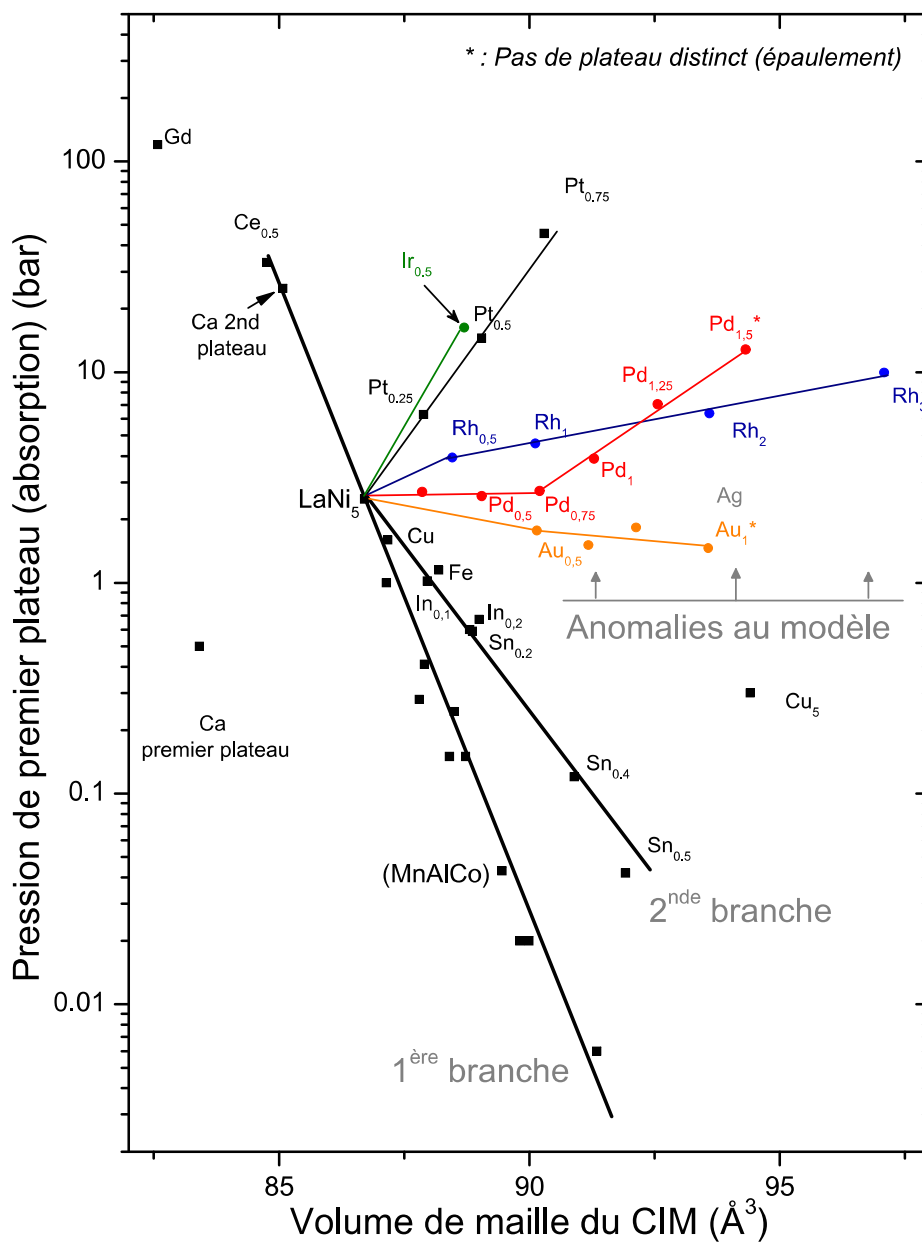


FIGURE 6.1 – Pression de plateau à 25°C en fonction du volume de maille des composés $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_{5-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sn}$) [Joubert02b, Joubert03, Joubert99, Yoshikawa82]. Le modèle géométrique est respecté dans le cas des composés substitués par Ce, Gd, Al, Co et Mn (première branche) et Cu, Fe et Sn (seconde branche). Les composés substitués par Rh, Pd, Ir, Pt et Au contredisent le modèle.

Ainsi, cinq substituants $4d$ et $5d$ (Rh, Pd, Ir, Pt, Au) présentent une augmentation de leur pression de plateau. De plus, cette augmentation est complètement différente entre les substituants. Remarquons également que les composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x$ et $\text{LaNi}_{5-x}\text{Rh}_x$ ne présentent plus la linéarité entre $\ln(P)$ et le taux de substitution.

Malgré ces anomalies, le modèle géométrique ne peut être totalement démenti et plusieurs arguments plaident toujours en sa faveur :

- Les deux relations de linéarité regroupant les composés substitués Ce, Gd, Mn Al, et Co d'une part, et Fe, Cu et Sn d'autre part, sont bien marquées et il serait étrange qu'elles ne soient dues qu'au hasard.
- La grande majorité des hydrures sont stabilisés lorsque le volume de maille du CIM augmente. Encore une fois, il est peu probable que cela ne soit dû qu'au hasard. Ce modèle est cependant assez simpliste puisqu'il ne considère l'hydrure qu'à travers un empilement de sphères dures. Il est donc très probable que d'autres effets (électroniques, mécaniques, ...) interviennent sur la stabilité de l'hydrure et puissent venir s'opposer au critère géométrique.
- Le cas de l'or est particulièrement intéressant avec une décroissance très lente de $\ln(P)=f(V)$. Rappelons que l'or possède un grand rayon atomique et que nous avons montré qu'il provoquait la plus grande augmentation du volume de maille parmi les substituants étudiés. Cela nous amène à supposer que le critère géométrique y est suffisamment important pour contrer en partie le(s) effet(s) déstabilisant(s).

6.2 Vers l'identification des effets déstabilisants

Puisque nous conservons l'hypothèse que l'augmentation du volume de maille du composé intermétallique est un facteur stabilisant pour la formation de l'hydrure, nous allons tenter d'identifier les phénomènes inconnus qui s'opposent à ce modèle. Établissons pour cela une liste des effets possibles et discutons les en fonction de nos observations. Les phénomènes discutés ici sont résumés dans le tableau 6.1.

6.2.1 Chimie du substituant

Commençons par examiner si la valence est un facteur déterminant. Du manganèse ($Z=25$) au cuivre ($Z=30$), cela semble peu probable : Mn et Co sont sur la branche la plus basse du modèle (1^{ère} branche) alors que Fe et Cu sont sur l'autre branche (2^{nde} branche). Aucun lien ne peut être établi lorsque l'on passe du rhodium au palladium puis à l'étain. Notons cependant que l'étain est un métal $5p$, il faut donc rester prudent lorsque l'on souhaite le comparer aux métaux $4d$ que sont Rh et Pd. De l'iridium au platine puis à l'or, on constate que la pente des droites $\ln(P)=f(V)$ diminue progressivement. Y a-t-il ici un effet dû à la valence du substituant ? Il est assez difficile de conclure. Dans tous les cas, cela ne semble pas un facteur de premier ordre.

TABLE 6.1 – Tableau récapitulatif des différents paramètres discutés pour vérifier le modèle géométrique. En rouge sont indiqués les phénomènes anormaux.

Substituant	Taux de substitution étudié	Accord au modèle géométrique	Pente de la droite $\log(P)=f(V_{CM})$ (décades.Å ⁻³)	Chimie du substituant	Enthalpie de formation de l'hydrure MH _x (kJ/mol H)	Groupe d'espace de l'hydrure <i>1^{er} hydrure</i> (<i>2^e hydrure</i>)	Variation du module de rigidité par rapport à celui de LaNi ₅	Respect de la règle de la stabilité inverse
Al	$x < 1,3$	1 ^{ère} branche	-0,61	$3s^2 3p$	-4	<i>P6/mmm</i>	↓	Non
Ca	$x = 1$	Non	0,35	$4s^2$	-94	<i>Ibam</i>	↓	Oui
Mn	$x < 2,1$	1 ^{ère} branche	-0,61	$3d^5 4s^2$	-8	<i>P6/mmm</i>	-	Oui
Fe	$x < 1,2$	2 ^e branche	-0,34	$3d^6 4s^2$	+10	<i>P6/mmm</i>	-	Oui
Co	$0 < x < 5$	1 ^{ère} branche	-0,61	$3d^7 4s^2$	+15	<i>Cmmm</i> (<i>P6/mmm</i> , <i>P6mm</i>)	-	Oui
Ni	-	-	-	$3d^8 4s^2$	-4	<i>P6mm</i> (<i>P6₃mc</i>)	-	-
Cu	$0 < x < 5$	2 ^e branche	-0,34	$3d^{10} 4s^1$	-	<i>Pmma</i>	↓	Oui
Rh	$0 < x < 3,65$	Non	0,11 ; 0,05	$4d^8 5s$	+10	-	-	Oui
Pd	$x < 1,5$	Non	0,01 ; 0,18	$4d^{10}$	-20	<i>Ibam</i> (<i>P6mm</i>)	↓	Oui
In	$x < 0,2$	1 ^{ère} branche	-0,61	$5s^2 5p^1$	-	-	-	-
Sn	$x < 0,2$ $0,2 < x < 0,5$	2 ^e branche	-0,34	$5s^2 5p^2$	-	<i>P6mm</i> <i>P6/mmm</i>	↓	-
Ir	$0 < x < 2,5$	Non	0,41	$5d^9$	-	-	-	-
Pt	$x = 0,25$ $x = 0,75$	Non	0,35	$5d^9 6s$	-	<i>P6mm</i> <i>Ibam</i>	-	Oui
Au	$x < 0,8$	Cas limite	-0,04	$5d^{10} 6s$	-	-	-	-
Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,75}	-	1 ^{ère} branche	-0,61	-	-	<i>P6/mmm</i>	↓	Oui

Regardons maintenant l'évolution de la pente de $\ln(P)=f(V)$ lorsque l'on descend les colonnes de la classification périodique : dans la colonne (Co, Rh, Ir), il y a clairement une augmentation de la pente, tout comme lorsque l'on passe de Pd à Pt et de Cu à Au. Les effets déstabilisant se manifestent de plus en plus lorsque l'on passe de la série $3d$ à la série $4d$ puis $5d$.

Quelles sont alors les différences entre ces éléments pourtant isoélectroniques ? La contraction des lanthanides, qui se manifeste par des rayons atomiques très proches entre les éléments $4d$ et $5d$ d'une même colonne, est peut-être à prendre en considération dans le sens où, l'augmentation du volume de maille est ici moins importante que l'augmentation du nombre d'électrons.

Nous pouvons également examiner l'affinité de chaque élément pur avec l'hydrogène. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1 (*cf* figure 1.2), le nickel et les autres métaux $3d$ ont peu d'affinité avec l'hydrogène et leurs hydrures présentent des enthalpies de formation élevées. Il en va de même pour la grande majorité des éléments $4d$ et $5d$ à l'exception du palladium. Ce dernier est d'ailleurs bien connu pour ses bonnes propriétés de stockage de l'hydrogène puisqu'il forme des hydrures stables à des températures et des pressions faibles. L'idée initiale de déstabiliser l'hydrure formé par le lanthane en l'associant à des éléments présentant une faible affinité pour l'hydrogène, éléments tels que le nickel, fonctionne mais l'affinité du substituant avec l'hydrogène semble peu intervenir sur la stabilité de l'hydrure du CIM. Les éléments $3d$ Mn, Fe, Co, Ni, Cu et les éléments Rh, Os, Ir et Au présentent des enthalpies proches et, la plupart du temps, supérieures de l'enthalpie du nickel (*cf* tableau 6.1, on pourra aussi se référer à la figure 1.2 présentée au chapitre 1). Pourtant, si on les utilise comme substituant du nickel, les éléments $3d$ stabilisent l'hydrure quaternaire alors que les $4d$ et $5d$ le déstabilisent. Le cas du palladium est particulièrement intéressant puisque, par son affinité avec l'hydrogène, il devrait stabiliser l'hydrure du composé intermétallique, ce qui n'est bien entendu pas le cas.

6.2.2 Structure du composé intermétallique

Existe-t-il une différence entre les structures obtenues pour les différents composés substitués ?

Du point de vue de l'évolution du volume de maille avec le taux de substitution, rien d'anormal n'est à relever. Tous les composés respectent la loi de Végard et nous avons montré que, si chaque élément avait sa propre relation $V=f(x)$, ces relations se trouvaient réunies en une seule relation linéaire lorsque l'on considérait le rayon atomique moyen des atomes.

Si l'on regarde maintenant l'occupation préférentielle sur les sites $3g$, il n'y a encore une fois rien de remarquable. Le cobalt et le cuivre sont très fortement désordonnés, le platine, l'aluminium et l'étain sont parfaitement ordonnés sur les sites $3g$. Les autres substituants sont faiblement ordonnés. En somme, nous ne relevons que des différences de comportement complètement indépendantes de l'évolution de la pression de plateau.

En ce qui concerne la structure du CIM, il ne semble y avoir aucun lien avec l'effet déstabilisant.

6.2.3 Structure de l'hydrure

La structure des hydrures est-elle déterminante quant à la pression de plateau ?

La grande majorité des hydrures ne montrent pas de mise en ordre des atomes d'hydrogène et conserve le groupe d'espace $P6/mmm$ du composé intermétallique. C'est le cas des composés substitués par le fer [Lamloumi82], le manganèse [Lartigue80a] et l'aluminium [Du03], ainsi que pour les composés $\text{LaNi}_{4,6}\text{Sn}_{0,4}\text{H}_{5,8}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_{5,2}$ [Joubert99]. Cette structure désordonnée est également observée dans le composé $\text{LaNi}_4\text{CoH}_{4,4}$ [Latroche95]

Comme on peut déjà le constater, cette structure d'hydrure est rencontrée pour des composés alignés aussi bien sur la première que sur la seconde branche du modèle géométrique.

L'hydrure ordonné de structure $P6mm$ est celui rencontré pour LaNi_5H_5 . Cette structure est également observée pour le composé $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}\text{H}_{6,1}$ [Joubert99] mais aussi pour $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pt}_{0,25}\text{D}_{5,23}$ [Joubert03]. Elle est également celle identifiée pour la phase β des composés substitués par le palladium. Rappelons que le composé $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}\text{H}_{6,1}$ suit le modèle géométrique alors que ceux substitués par le platine et le palladium le contredisent complètement.

La structure très ordonnée $P6_3mc$ dérive directement de la structure $P6mm$. On l'observe dans les composés LaNi_5H_7 et $\text{LaNi}_4\text{CoH}_{6,1}$.

Ces deux structures types ne sont pas discriminantes pour discuter les anomalies du critère géométrique puisqu'on les retrouve à la fois dans LaNi_5 , dans des composés de la première et de la seconde branches et dans les composés qui contredisent le modèle.

La structure orthorhombique $Ibam$ est observée dans les composés $\text{LaNi}_{4,25}\text{Pt}_{0,75}$ [Joubert03] et dans CaNi_5 [Yoshikawa82]. Dans nos composés substitués par le palladium, cette structure a été identifiée comme étant celle de la phase γ .

Il est très intéressant de noter que cette structure n'est observée que dans des composés s'opposant au modèle géométrique. Nous ne connaissons malheureusement pas les structures des hydrures des composés substitués par Ir, Rh et Au, il est donc impossible de généraliser le problème. Par ailleurs, nous savons maintenant que cette structure γ se caractérise par un déplacement des atomes métalliques en position $2c$ et que ce déplacement encombre certains sites $\text{LaNi}_2^c\text{Ni}_1^{3g}$ (les sites que nous avons appelé D32, cf chapitre IV). De ce point de vue, la mesure par diffraction de neutrons haute résolution donne une position pour l'atome de deutérium D32 qui conduit à une distance $\text{Ni}^{2c}\text{-D}$ inférieure à 1,5 Å. Cette distance est extrêmement courte pour un hydrure et les calculs *ab initio* ont justement montré que cette position ne peut être tolérée du point de vue de la structure électronique : la répulsion est beaucoup trop importante. La position déterminée expérimentalement est donc une valeur moyenne et les positions réelles des atomes D32 restent indéterminées.

Pourtant, les sites D32 sont influencés par l'augmentation du volume de maille : ils présentent un volume plus important que dans le CIM et sont occupés par une quantité non négligeable de deutérium. Attribuer l'augmentation de la pression de plateau à cet effet géométrique particulier semble donc difficile.

Remarquons enfin que les hydrures β , de groupe d'espace $P6mm$, observés dans les composés $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pd}_{0,25}$ et $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}$, ainsi que le composé $\text{LaNi}_{4,75}\text{Pt}_{0,25}$, présentent eux aussi une augmentation de leur pression de plateau. Dans les composés substitués par le palladium, cette phase se forme à partir de la phase γ . Si la courte distance $\text{Ni}^{2e}\text{-D}$ est la cause de l'instabilité, la phase β , dont la structure est tout à fait semblable aux autres phases hydrures de groupe d'espace $P6/mmm$, sans distances interatomiques anormales, devrait être plus stable. Or, ce n'est pas le cas : le second plateau qui caractérise la transition $\gamma \rightarrow \beta$ voit sa pression augmentée avec le taux de substitution. De plus, la pression du premier plateau $\alpha \rightarrow \gamma$ augmente très peu pour les composés possédant un second plateau $\gamma \rightarrow \beta$.

6.2.4 Structure électronique

L'insertion du rhodium, du palladium et du platine dans le composé intermétallique apporte des états d plus délocalisés situés à plus basse énergie que ceux du nickel. Cependant, cela ne constitue pas un facteur discriminant puisque la substitution par le cuivre engendre elle aussi la création de nouveaux états à plus basse énergie [Crivello05].

Dans les diagrammes de densités d'états des hydrures des composés substitués par le palladium et le platine comme dans le cas des substituants Mn, Fe, Co, Cu, Al et Sn, une nouvelle structure, attribuée aux états liants métal-hydrogène, apparaît en dessous des états métal-métal. Si l'on tente de quantifier la différence d'interactions de l'hydrogène avec le nickel et le palladium, on observe que les interactions sont plus importantes avec le nickel qu'avec le palladium. Encore une fois, cette différence n'est pas significative puisqu'elle peut être attribuée à un effet de voisinage. Dans le cas de la substitution par le platine, les interactions Ni-H et Pt-H sont néanmoins équivalentes.

6.2.5 Règle de la stabilité inverse

La règle de la stabilité inverse, exprimée par Miedema, considère que l'enthalpie de la réaction de l'hydrure est inversement proportionnelle à l'enthalpie de formation du composé intermétallique. Ainsi, plus le CIM est stable, plus l'hydrure est instable. Grâce aux calculs *ab initio* réalisés au cours de cette étude, nous avons pu calculer l'enthalpie de formation des CIM substitués par le palladium et le platine, ainsi que celles de leurs hydrures. Il apparaît que la substitution par Pd et Pt stabilise significativement le composé intermétallique. Puisque le composé intermétallique est stabilisé, l'enthalpie de la réaction de formation des hydrures augmente, ce qui correspond bien à l'augmentation de pression de plateau observée pour ces composés. Il existe cependant une exception avérée de la règle de la stabilité inverse. Dans le cas de substitution par l'aluminium, le composé intermétallique est fortement stabilisé [Diaz79]. Pourtant les hydrures de composés $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ sont également stables et la substitution par l'aluminium diminue la pression de plateau par rapport à LaNi_5 .

6.3 Conclusions

Il est difficile de déterminer la nature des effets intervenant sur la stabilité des hydrures. Le critère géométrique semble toujours effectif malgré les anomalies que nous avons pu mettre en évidence. Le cas des substitutions par l'or nous conforte dans cette idée.

Parmi les paramètres que nous venons d'examiner, la période de l'élément substituant est déterminante puisque tous les systèmes substitués « anormaux » sont des éléments $4d$ et $5d$. La structure de l'hydrure semble également importante, particulièrement la présence de l'hydrure de groupe d'espace *Ibam*. Ce point reste néanmoins à confirmer à l'aide d'études par diffraction de neutrons sur les hydrures des composés substitués par Rh, Ir et Au. La règle de la stabilité inverse s'applique également pour les systèmes étudiés dans cette étude.

Notons que dans tous les cas évoqués ici, un ou plusieurs contre-exemples existent. Les différents phénomènes mis en jeu semblent jouer des rôles opposés et assez indépendants les uns des autres. Il est par conséquent difficile de conclure sans de plus amples informations.

Conclusion générale

Les effets de la substitution du nickel par des éléments $3d$ et des éléments p dans le composé LaNi_5 ont beaucoup été étudiés durant ces trente dernières années. Les composés substitués respectent la loi de Végard et leur volume de maille évolue proportionnellement avec le taux de substitution. Du point de vue de leurs propriétés d'hydrogénation, une règle empirique s'est dégagée : le logarithme de la pression de plateau décroît proportionnellement lorsque le volume du composé intermétallique augmente. Cette règle, appelée modèle géométrique, est vérifiée dans le cas où le nickel est substitué par Mn, Al et Co mais aussi lors de la substitution du lanthane par Ce et Gd. Dans le cas de la substitution du nickel par Fe, Sn et Cu, la décroissance est plus faible et cette différence de comportement, bien que respectant toujours le modèle, n'a jamais été expliquée. Dans le cas de la substitution par le platine, l'effet est totalement inversé : la pression de plateau augmente malgré une augmentation du volume de maille. La substitution par le platine contredit donc le modèle établi. Il était par conséquent nécessaire de recueillir plus d'informations afin d'émettre une conclusion sur les phénomènes qui dirigent les propriétés d'hydrogénation. La substitution par d'autres éléments $4d$ et $5d$, voisins du platine et isoélectroniques des éléments $3d$, ont jusqu'ici été très peu étudiés. L'objectif de ce travail de thèse était ainsi d'étudier pour la première fois, de façon systématique, l'influence, sur les propriétés d'hydrogénation, de la substitution du nickel par des éléments platinoïdes $4d$ et $5d$ tels que Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir et Au.

Les systèmes ternaires $\text{LaNi}_{5-x}M_x$ ($M=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir et Au}$) ont été très peu étudiés. A l'exception du diagramme pseudo-binaire $\text{LaNi}_5\text{-LaIr}_5$, aucunes données sur les diagrammes de phases ternaires n'ont été établies, certains diagrammes de phases binaires La-M n'étant même pas disponibles. La première étape de cette étude consistait donc à déterminer une partie des diagrammes de phases La-Ni-M autour de la phase CaCu_5 et à mesurer la limite de substitution de l'élément M dans LaNi_5 . Nous avons ainsi synthétisé puis recuit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ différents composés ternaires au four à arc ou au four à induction haute fréquence. Les phases en présence ont été analysées chimiquement par des mesures de microsonde électronique et caractérisées cristallographiquement par diffraction des rayons X. Nous avons montré que LaNi_5 présente une extension ternaire conséquente dans le cas de substitution par le rhodium, le palladium, l'iridium, l'or et, dans une plus faible mesure, dans le cas du ruthénium. A $1000\text{ }^\circ\text{C}$, les limites de solubilités de ces éléments sont ainsi atteintes pour les compositions $\text{LaNi}_{4,56}\text{Ru}_{0,44}$, $\text{LaNi}_{1,35}\text{Rh}_{3,65}$, $\text{LaNi}_{3,34}\text{Pd}_{1,66}$, $\text{LaNi}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}$ et $\text{LaNi}_{3,40}\text{Au}_{1,60}$. Au contraire, nous avons également montré que l'argent, le rhénium et l'osmium ne se substituent pas au nickel dans LaNi_5 .

Ainsi, la substitution semble uniquement possible si l'élément M est soluble dans le nickel : plus le domaine de solution solide est important dans le diagramme de phases binaire Ni-M, plus grande est l'extension ternaire $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ dans le diagramme de phases ternaire La-Ni-M.

Les structures cristallographiques des composés de structure CaCu_5 ont été étudiées en détail. Le volume de maille augmente linéairement avec le taux de substitution et suit la loi de Végard. Il est même directement proportionnel au rayon atomique moyen des atomes sur les sites du nickel. La substitution par ces atomes, plus gros que le nickel, se produit de préférence sur les sites $3g$, connus pour être plus volumineux que les sites $2c$. En conséquence de cette occupation préférentielle, la dilatation de la maille est anisotrope et le paramètre de maille a augmente plus rapidement que le paramètre c .

Les phases CaCu_5 ont été étudiées du point de vue de leurs propriétés d'hydrogénation par la méthode volumétrique de Sievert qui permet d'établir les courbes Pression-Composition-Température. Les composés faiblement substitués par le palladium ($x < 0,75$) présentent deux plateaux (de 0,5 à 3,5 H/u.f. et de 3,5 à 5 H/u.f.) qui montrent la formation d'un hydrure intermédiaire γ à 3,5 H/u.f. Lorsque la quantité de palladium augmente ($0,75 < x < 1,25$), l'hydrure terminal β à 5 H/u.f. ne se forme plus et seul le premier plateau existe. Ces deux plateaux sont observés à des pressions supérieures à celle de LaNi_5 . Les composés substitués par l'or ont un comportement semblable. Deux plateaux sont observés pour des taux de substitution faibles et disparaissent progressivement lorsque la quantité d'or augmente. Ce système a la particularité de voir la pression de son premier plateau diminuer et celle du second augmenter avec le taux de substitution. Les composés substitués par le rhodium et l'iridium ne montrent qu'un seul plateau dont la pression augmente également avec le taux de substitution.

Ainsi, comme dans le cas de la substitution par le platine, ces quatre systèmes présentent tous une augmentation de leurs pressions de plateau, cela malgré un volume de maille du composé intermétallique plus grand grâce à la substitution. Un effet déstabilisant semble ainsi s'opposer au fait que les sites interstitiels offrent plus de place pour insérer l'hydrogène. Absent, ou peu présent dans le cas de substitutions par des éléments $3d$, cet effet déstabilisant semble prépondérant dans le cas des éléments $4d$ et $5d$.

Pour mieux comprendre la nature des hydrures formés, des mesures par diffraction de neutrons *in situ* et haute résolution ont été effectuées sur le système $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x/\text{D}_2$. Elles ont permis d'établir les diagrammes de phases isobares et isothermes du système, déterminant ainsi le domaine d'existence des deux lacunes de miscibilité, en absorption et en désorption. La variation de volume de chaque phase est proportionnelle à sa capacité en hydrogène. Le volume occupé par un atome d'hydrogène est identique dans chacune des phases et vaut $3,05 \text{ \AA}^3$. Les structures cristallographiques des deux hydrures ont été déterminées. L'hydrure « intermédiaire » γ ($D \approx 3$) se caractérise par un déplacement des atomes métalliques situés en position $2c$. L'hydrure terminal ($D \approx 6$) montre une mise en ordre des atomes d'hydrogène de chaque côté du plan $z = \frac{1}{2}$. Dans les deux hydrures et quel que soit le taux de substitution en palladium,

les atomes d'hydrogène s'insèrent préférentiellement dans les sites tétraédriques $\text{LaNi}_2^c\text{Ni}_1^{3g}$ et La_2Ni_2 . Nous n'avons pas observé de liens significatifs entre la géométrie des sites d'insertion et leur occupation, ce qui tend à démontrer que l'effet déstabilisant n'est pas lié à la géométrie de la maille.

Les calculs *ab initio* nous ont permis d'étudier la structure électronique des composés intermétalliques substitués par le rhodium et par le palladium. Comme dans le cas de LaNi_5 , les états liants des composés substitués sont dominés par les états *d* des éléments de transition de la série *3d* et *4d*. Comparé au nickel, le rhodium et le palladium créent une nouvelle structure de bandes à plus basse énergie. Aidées par ce phénomène, les enthalpies de formation des composés intermétalliques diminuent avec le taux de substitution.

Les hydrures des composés substitués par le palladium ont été modélisés en accord avec les résultats de diffraction de neutrons. Comme dans les autres hydrures métalliques, une nouvelle structure caractéristique des états liants métal-hydrogène apparaît en dessous de la structure principale, liée aux états métal-métal. Dans l'hydrure $\text{LaNi}_4\text{PdH}_3$, les deux structures sont contigues alors qu'un *gap* les sépare dans l'hydrure $\text{LaNi}_{4,5}\text{Pd}_{0,5}\text{H}_5$. Sur la base des composés substitués par le palladium, nous avons également étudié les hydrures des composés substitués par le platine. Les structures électroniques de ces deux systèmes substitués sont très semblables. Bien qu'il soit difficile de quantifier les interactions hydrogène-métal, il semblerait néanmoins que celles-ci soient plus importante dans le cas du nickel et du platine que dans le cas du palladium.

Nous avons calculé l'enthalpie de formation des hydrures et déduit l'enthalpie de réaction. Celle-ci augmente pour les composés substitués par le palladium, ce qui est bien en accord avec l'augmentation de pression de plateau observée expérimentalement. La stabilité des hydrures suit donc la « règle de la stabilité inverse » de Miedema : plus le composé intermétallique est stable, plus l'hydrure est instable.

L'étude métallurgique avait pour principal objectif de déterminer la limite de l'extension ternaire de LaNi_5 . Nous avons donc laissé beaucoup de zones inexplorées dans les diagrammes de phases ternaires qu'il serait bon de compléter. Nous avons également été confronté au problème de la détermination de la structure de LaPd_5 et de certaines phases type La_2Ni_7 , LaNi_3 ,... qui sont des structures complexes, difficiles à déterminer si elles ne sont pas en quantité majoritaire. Nous possédons, grâce à une méthode de synthèse particulière, un diagramme exploitable de LaPd_5 qui, de plus, est mesuré à l'aide du rayonnement synchrotron de l'ESRF de Grenoble. La détermination complète de la structure est en cours.

L'étude des propriétés d'hydrogénation est assez complète. Seuls les composés substitués par l'iridium nous ont posé problème puisque leur étude nécessiterait des bancs d'hydrogénation travaillant au dessus de 100 bar dont nous ne disposons pas au laboratoire. Cependant, des études par diffraction de neutrons sur les systèmes substitués par l'or et le rhodium pourraient justement compléter nos observations et apporter des explications sur ces propriétés originales (absorption multiplateau, augmentation des pressions d'absorption,...). Comme nous l'avons

également signalé, il reste quelques incertitudes dans les diagrammes de phases $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{-H}_2$, particulièrement en ce qui concerne les transitions du second ordre séparant les domaines monophasés. Ce système a d'ailleurs montré, au-delà de ses propriétés d'absorption à proprement dites, des phénomènes étonnants que nous n'avons pas eu le temps d'approfondir. Si des effets isotopiques entre hydrogène et deutérium ont été observés à plusieurs reprises, l'un augmentant la pression, l'autre la diminuant, ces composés présentent les deux effets simultanément. Ces composés présentent également une activation par paliers que nous n'avons pu relier à aucune étude. Il serait très intéressant d'approfondir le cas de ces composés dans le cadre de ces grands phénomènes fondamentaux que sont l'effet isotopique et l'activation des hydrures.

Les calculs *ab initio* n'ont été réalisés que sur les composés substitués par le palladium et nous avons pu travailler sur certaines configurations d'hydrures particulières. Par conséquent, bien que nous ayons pris soin de modéliser les composés au plus proche des résultats expérimentaux, tester plusieurs modèles, et les confronter les uns les autres, pourrait apporter des informations plus détaillées sur le rôle du nickel et du palladium au sein de la structure électronique. Il serait bien sûr intéressant d'effectuer ces calculs sur les autres composés qui n'obéissent pas au modèle géométrique, à savoir ceux substitués par le rhodium, l'iridium et l'or. Deux limitations vont intervenir : la structure des phases hydrures de ces autres composés intermétalliques devra être étudiée par diffraction de neutrons et des effets relativistes devront être pris en compte dans le cas des éléments *5d*.

Bibliographie

- [Adzic97] ADZIC, G.D., JOHNSON, J.R., MUKERJEE, S., MCBREEN, J. and REILLY, J.J. *J. Alloys Comp.*, **253-254**, (1997), 579–582
- [Ageev68] AGEEV, N. *Diagrammy Sostoianiiia Metallicheskih Sistem*, chapter Vol. XIV, 76 (1968)
- [Andersen75] ANDERSEN, O.K. *Phys. Rev. B*, **12**, (1975), 3060–3083
- [Andreev96] ANDREEV, B., SICKING, G. and MAGOMEDBEKOV, E. In *Springer Tract in Modern Physics vol. 132*. Springer-Verlag, Berlin (1996)
- [Antoniadis90] ANTONIADIS, A., BERRUYER, J. and FILHOL, A. *Les docs d'une plombe du mat*. Technical report, ILL (1990)
- [Blakemore85] BLAKEMORE, J.S. *Solid State Physics, second edition*. Cambridge University Press (1985)
- [Blazina89] BLAZINA, Z., MOHANTY, R. and RAMAN, A. *Z. Metallkd.*, **80 (3)**, (1989), 192–196
- [Blöchl94] BLÖCHL, P.E. *Phys. Rev. B*, **50**, (1994), 17953
- [Bobet98] BOBET, J.L., PECHEV, S., CHEVALIER, B. and DARRIET, B. *J. Alloys Comp.*, **267**, (1998), 136–141
- [Buchner77] BUCHNER, H. *Hydrides for Energy Storage*, 569. Proc. Int. Symp. Geilo, Norway (1977)
- [Buckley95] BUCKLEY, C.E., GRAY, E.M. and KISI, E.H. *J. Alloys Comp.*, **231**, (1995), 4620–466
- [Buschow72] BUSCHOW, K. and H.H.VAN MAL. *J. Less Comm. Met*, **29**, (1972), 203–210
- [Cerny00] CERNY, R., JOUBERT, J.M., LATROCHE, M., PERCHERON-GUEGAN, A. and YVON, K. *J. of Applied Crist.*, **33**, (2000), 997–1005
- [Cho00] CHO, S., AKIBA, E., NAKAMURA, Y. and ENOKI, H. *J. Alloys Comp.*, **297**, (2000), 253–260
- [Chung80] CHUNG, Y., TAKESHITA, T., MCMASTERS, O. and GSCHNEIDNER JR., K. *J. Less Comm. Met*, **74**, (1980), 217–223
- [Compton59] COMPTON, V. and MATTHIAS, B. *Acta. Cryst.*, **12**, (1959), 651–654
- [Crivello05] CRIVELLO, J.C. and GUPTA, M. *J. Alloys Comp.*, **404-406**, (2005), 565–569

- [Dantzer01] DANTZER, P., MILLET, P. and FLANAGAN, T. *Metall. Mater. Trans.*, **32A**, (2001), 29–38
- [Delfino74] DELFINO, S., FERRO, R., CAPELLI, R. and BORSESE, A. *Z. Metallkd.*, **65**, (1974), 781–783
- [Deyuan91] DEYUAN, Z., TANG, J. and JR., K.G. *J. Less Comm. Met*, **169**, (1991), 45–53
- [Diaz79] DIAZ, H., PERCHERON-GUÉGAN, A., ACHARD, J.C., CHATILLON, C. and MATHIEU, J.C. *Int. J. Hydrogen Energy*, **4**, (1979), 445–454
- [Didier-Laurent08] DIDIER-LAURENT, S., IDRISSE, H. and ROUÉ, L. *Journal of Power Sources*
- [Du03] DU, H., ZHANG, W., WANG, C., HAN, J., YANG, Y., CHEN, B., XIE, C., SUN, K. and ZHANG, B. *Solid state commun.*, **128**, (2003), 157–161
- [Gschneidner87] GSCHNEIDNER, K., CALDERWOOD, F., OKAMOTO, H. and MASALSKI, T. *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*, 157–159. ASM International (1987)
- [Guénée02] GUÉNÉE, L. *Etude cristallographique des composés intermétalliques de stoechiométrie AB₃ et de leurs propriétés à absorber l'hydrogène*. Ph.D. thesis, Université de Genève (2002)
- [Guénée03] GUÉNÉE, L. and YVON, K. *J. Alloys Comp.*, **356-357**, (2003), 114–119
- [Gupta82] GUPTA, M. *J. Less Comm. Met*, **88**, (1982), 221–230
- [Gupta87] GUPTA, M. *J. Less Comm. Met*, **130**, (1987), 219–227
- [Gupta88] GUPTA, M. and SCHLAPBACH, L. *Topics in Applied Physics : Hydrogen in metal III, vol. 71*, chapter Electronic properties (1988)
- [Hemmes86] HEMMES, H., DRIESSEN, A. and GRIESSEN, R. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **19**, (1986), 3571–3585
- [Herring40] HERRING, C. *Phys. Rev.*, **57**, (1940), 1169
- [Heuman82] HEUMAN, T. and DIRKES, H. *Z. Metallkd.*, **73**, (1982), 173
- [Ito06] ITO, U., TAKAHASHI, R., MIZUSAKI, S., YAMAMOTO, I. and YAMAGUCHI, M. *Sc. Tech. Advanced Mat.*, **7**, (2006), 369–372
- [Joubert99] JOUBERT, J.M., LATROCHE, M., CERNY, R., BOWMAN JR., R.C., PERCHERON-GUÉGAN, A. and YVON, K. *J. Alloys Comp*, **293-295**, (1999), 124–129
- [Joubert02a] JOUBERT, J.M., CHARTON, J. and PERCHERON-GUÉGAN, A. *J. Solid State Chem.*, **166**, (2002), 1–6
- [Joubert02b] JOUBERT, J.M., LATROCHE, M., CERNY, R., PERCHERON-GUÉGAN, A. and YVON, K. *J. Alloys Comp.*, **330-332**, (2002), 208–214

- [Joubert03] JOUBERT, J.M., CERNY, R., LATROCHE, M., LEROY, E., GUÉNÉE, L., PERCHERON-GUÉGAN, A. and YVON, K. *J. Solid State Chem.*, **173**, (2003), 379–386
- [Knosp99] KNOSP, B., VALLET, L. and BLANCHARD, P. *J. Alloys Comp.*, **293-295**, (1999), 770–774
- [Kohn64] KOHN, W. and HOHENBERG, P. *Phys. Rev.*, **136(3B)**, (1964), 864
- [Kohn65] KOHN, W. and SHAM, L. *Phys. Rev.*, **140(4A)**, (1965), 1133–1140
- [Kohn66] KOHN, W. and SHAM, L. *Phys. Rev.*, **145(2)**, (1966), 561
- [Kornilov64] KORNILOV, I.I. and MYASNIKOVA, K. *Russ. Metall. Mining*, **4**, (1964), 95–101
- [Kuijpers74] KUIJPERS, F. and LOOPSTRA, B. *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, (1974), 301–306
- [Lambert77] LAMBERT, I., PERCHERON-GUÉGAN, A. and MONTEL, J. *J. Chim. Phys.*, **74**, (1977), 380
- [Lamloumi82] LAMLOUMI, J. *Etude structurale, thermodynamique et magnétique du système $LaNi_{5-x}Fe_x-H_2$* . Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (1982)
- [Lartigue79] LARTIGUE, C. *Etude structurale et thermodynamique du système $LaNi_{5-x}Mn_x-H_2$* . Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (1979)
- [Lartigue80a] LARTIGUE, C., PERCHERON-GUÉGAN, A. and ACHARD, J.C. *J. Less Comm. Met.*, **75**, (1980), 23–29
- [Lartigue80b] LARTIGUE, C., PERCHERON-GUÉGAN, A., ACHARD, J.C. and TASSET, F. *J. Less Comm. Met.*, **74**, (1980), 1–12
- [Lartigue85] LARTIGUE, C., PERCHERON-GUÉGAN, A., ACHARD, J.C. and SOUBEYROUX, J.L. *J. Less Comm. Met.*, **113**, (1985), 127–148
- [Lartigue87] LARTIGUE, C., BAIL, A.L. and PERCHERON-GUÉGAN, A. *J. Less Comm. Met.*, **129**, (1987), 65–76
- [Latroche95] LATROCHE, M., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., PERCHERON-GUÉGAN, A. and BOURÉE-VIGNERON, F. *J. Alloys Comp.*, **218**, (1995), 64–72
- [Latroche99] LATROCHE, M., JOUBERT, J.M., PERCHERON-GUÉGAN, A. and NOTTEN, P.H.L. *J. Solid State Chem.*, **146**, (1999), 313–321
- [Lundin77] LUNDIN, C., LYNCH, F. and MAGEE, C. *J. Less Comm. Met.*, **56**, (1977), 19–37
- [Luo95] LUO, S., LUO, W., CLEWLEY, J.D., FLANAGAN, T.B. and WADE, L.A. *J. Alloys Comp.*, **231**, (1995), 467–472
- [Magee81] MAGEE, C., LIU, J. and LUNDIN, C. *J. Less Comm. Met.*, **78**, (1981), 119–138

- [Malani92] MALANI, G.K., MOHANTY, R.C. and RAMAN, A. *Z. Metallkd.*, **83** (5), (1992), 342–348
- [Malik84] MALIK, S., DHAR, S. and VIJAYARAGHAVAN, R. *Pramana J. of Phys.*, **22**, (1984), 329–344
- [Martynov80] MARTYNOV, A. and BATSANOV, S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **25**(2), (1980), 1737–1739
- [Massalski90] MASSALSKI, T., OKAMOTO, H., SUBRAMANIAN, P. and KACPRZAK, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM International, Materials Park, Ohio (1990)
- [McMasters70] MCMASTERS, O., K.A. GSCHNEIDNER, J. and VENTEICHER, R. *Acta cryst.*, **B26**, (1970), 1224–1229
- [Michel01] MICHEL, N. *Etude des propriétés thermodynamiques, microstructurales et électroniques du systèmes ZrNi-H₂*. Ph.D. thesis, Université Paris XI- Orsay (2001)
- [Monkhorst74] MONKHORST, H. and PACK, J. *Phys. Rev. B*, **13**, (1974), 5188
- [Nakamura04] NAKAMURA, Y., ISHIGAKI, T., KAMIYAMA, T. and AKIBA, E. *J. Alloys Comp.*, **384**, (2004), 194–202
- [Nakamura07] NAKAMURA, Y., JR., R.C.B. and AKIBA, E. *J. Alloys Comp.*, **431**, (2007), 148–154
- [Nash85] NASH, A. and NASH, P. *Bull. of Alloy Phase Diagr.*, **6**(4), (1985), 348–350
- [Nash91a] NASH, A. and NASH, P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, 274–276. ASM International, Materials Park, OH (1991)
- [Nash91b] NASH, A. and NASH, P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, 271–273. ASM International, Materials Park, OH (1991)
- [Nash91c] NASH, A. and NASH, P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, 251–256. ASM International, Materials Park, OH (1991)
- [nio] *AIME MET. SOC. CONF., Vol 11, "Refractory Metals and Alloys"; Interscience, 1961, p. 419*
- [Ohlendorf80] OHLENDORF, D. and FLOTOW, H. *J. Chem. Phys.*, **73**, (1980), 2937–2948
- [Okamoto91a] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **12**(5), (1991), 565–567
- [Okamoto91b] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **12**(2), (1991), 247–248
- [Okamoto92] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **13**(3), (1992), 335
- [Okamoto96] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **17**(5), (1996), 458–459
- [Palenzona80] PALENZONA, A. *J. Less Comm. Met.*, **72**, (1980), 21–24
- [Pasturel82] PASTUREL, A., CHATILLON-COLINET, C., GUÉGAN, A.P. and ACHARD, J.C. *J. Less Comm. Met.*, **84**, (1982), 73–78

- [Percheron-Guégan80] PERCHERON-GUÉGAN, A., LARTIGUE, C., ACHARD, J.C., GERMI, P. and TASSET, F. *J. Less Comm. Met.*, **74**, (1980), 1–12
- [Percheron-Guégan85] PERCHERON-GUÉGAN, A., LARTIGUE, C. and ACHARD, J. *J. Less Comm. Met.*, **109**, (1985), 287–309
- [Perdew92] PERDEW, J.P., CHEVARY, J.A., VOSKO, S., JACKSON, K.A., PEDERSON, M.R., SINGH, D.J. and FIOLETTI, C. *Phys. Rev. B*, **46**, (1992), 6671
- [Raub61] RAUB, E. and MENZEL, D. *Z. metallkd.*, **52**, (1961), 831–833
- [Rodríguez-Carvajal93] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. *Physica B.*, **192**, (1993), 55
- [Sakai90] SAKAI, T., OGURO, K., MIYAMURA, H., N. KURIYAMA, A.K. and IWAKURA, H. *J. Less Comm. Met.*, **161**, (1990), 193–202
- [Sanjines-Zeballos80] SANJINES-ZEBALLOS, R., CHABOT, B. and PARTHÉ, E. *J. Less Comm. Met.*, **72**, (1980), 17–220
- [Schlapbach81] SCHLAPBACH, L. *Solide State Comm.*, **38**, (1981), 117–123
- [Sicking84] SICKING, G. *J. Less Comm. Met.*, **101**, (1984), 169–190
- [Singleton90] SINGLETON, M. and NASH, P. *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*. ASM International, Materials Park, Ohio (1990)
- [Slater37] SLATER, J. *Phys. Rev.*, **51**, (1937), 846–851
- [Soubeyroux84] SOUBEYROUX, J.L., FRUCHART, D., MIKOU, A., PEZAT, M. and DARRIET, B. *Mat. Res. Bull.*, **19**, (1984), 1119
- [Switendick79] SWITENDICK, A. *Z. Phys. chem.*, **117**, (1979), 89
- [Teatum60] TEATUM, E., GSCHNEIDER, K. and WABER, J. In *LA-2345, U.S. department of commerce, Washington D.C.* (1960)
- [Van-Mal73] VAN-MAL, H., BUSCHOW, K. and KUIJPERS, F. *J. Less Comm. Met.*, **32**, (1973), 289–296
- [Van-Mal74] VAN-MAL, H., BUSCHOW, K. and MIEDEMA, A. *J. Less Comm. Met.*, **35**, (1974), 65–76
- [Vucht70] VUCHT, J.V., KUIJPERS, F. and BRUNING, H. *Philips Res. Rep.*, **25**, (1970), 133–146
- [Westlake83] WESTLAKE, D. *J. Less Comm. Met.*, **91**, (1983), 1–20
- [Wicke78] WICKE, E. and BRODOWSKY, H. *Hydrogen in metals II, Topics in applied physics, vol. 29*, chapter 3. Springer-Verlag (1978)
- [Wiswall72] WISWALL, R.H. and REILLY, J.J. *Inorg. Chem.*, **11**, (1972), 1691
- [Yang91] YANG, S., CHEN, N. and NASH, P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, 181–182. ASM International (1991)
- [Yartys02] YARTYS, V., DENYS, R., HAUBACK, B., FJELLVAG, H., BULYK, I., RIABOV, A. and KALYCHAK, Y. *J. Less Comm. Met.*, **330-332**, (2002), 132–140

- [Yawny89] YAWNY, A., FRIEDLMEIER, G. and BOLCICH, J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, (1989), 587
- [Yoshikawa82] YOSHIKAWA, A. and MATSUMOTO, T. *J. Less Comm. Met.*, **84**, (1982), 263–271
- [Yoshikawa98] YOSHIKAWA, A., UYENISHI, Y., IIZUMI, H., MATSUMOTO, T., N.TAKANO and TERASAKI, F. *J. Alloys Comp.*, **280**, (1998), 204–208
- [Yuan-Tao89] YUAN-TAO, N., XIN-MING, Z., YUN, Z., NIAN-YI, C., HUA, X. and JIAN-ZHONG, Z. *J. Less Comm. Met.*, **147**, (1989), 167–173
- [Züchner99] ZÜCHNER, H., KINTRUP, J., DOBRILEIT, R. and UNTIEDT, I. *J. Alloys Comp.*, **293-295**, (1999), 202–212
- [Zhuang04] ZHUANG, Y., DENG, H., LIU, J. and YAO, Q. *J. Alloys Compd.*, **363** (2004), (2004), 223 – 226

THESE

Présentée devant l'université de Paris-Sud – Orsay

pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI

Mention CHIMIE – METALLURGIE ET MATERIAUX

par

Jocelyn PRIGENT

Équipe d'accueil : T.P.C.H.O

École doctorale : Chimie de Paris Sud (ED470)

Titre de la Thèse :

Étude des composés substitués $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au}$) et de leurs propriétés d'hydrogénation

Soutenue le 23 Décembre 2008 devant la commission d'examen

Ivan Guillot – Président

Olivier Isnard – Rapporteur

Michel Vilasi – Rapporteur

Olivier Hardouin Duparc - Examineur

Michèle Gupta - Examinatrice

Jean-Marc Joubert - Examineur