



HAL
open science

Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x ($A=Pr, Nd, La, Mg$; $B=Ni$; $x=3, 3.5, 3.8, 5$) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateurs NiMH

Lucille Lemort

► **To cite this version:**

Lucille Lemort. Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x ($A=Pr, Nd, La, Mg$; $B=Ni$; $x=3, 3.5, 3.8, 5$) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateurs NiMH. Autre. Université Paris-Est, 2010. Français. NNT : 2010PEST1072 . tel-00599399

HAL Id: tel-00599399

<https://theses.hal.science/tel-00599399>

Submitted on 9 Jun 2011

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.



UNIVERSITÉ
— PARIS-EST



THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS-EST CRETEIL
Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Par

LUCILLE LEMORT

Thèse soutenue le 8 décembre 2010

**Elaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x
(A=Pr, Nd, La, Mg; B=Ni; x=3, 3.5, 3.8, 5)
en vue de leur utilisation comme matière active
pour électrode négative d'accumulateurs NiMH.**

Jury :

*M L.Aymard
M J-L.Bobet
Mme C.Fariaut-Georges
Mme M.Gupta
M B.Knosp
M M.Latroche*

*Maître de conférences à l'Université de Picardie-Jules Vernes
Professeur de l'Université de Bordeaux I
Maître de conférences de l'Université de Paris XII
Professeur de l'Université Paris XI
Docteur 3^{ième} cycle, Société SAFT, Bordeaux
Directeur de recherche CNRS, Thiais*

*Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examineur
Directeur de
thèse*

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares de l'Institut de Chimie des Matériaux de Paris Est sous la direction de Michel Latroche que je tiens à remercier en tout premier pour son soutien sans faille tout au long de ce travail de thèse. Je lui suis reconnaissante de sa disponibilité et de ses conseils avisés durant ces trois années. J'espère que notre collaboration perdurera au-delà de cette thèse.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se réaliser sans le soutien financier de la société SAFT. Je remercie tout particulièrement Mme Anne de Guibert, directrice de la recherche. Je remercie également M. Patrick Bernard et M. Bernard Knosp en tant qu'interlocuteurs privilégiés pour avoir assuré le suivi de cette thèse en prodiguant de justes conseils. Me voilà maintenant engagée dans une nouvelle aventure parmi vous.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Luc Aymard, maître de conférences à l'université de Picardie- Jules Vernes, ainsi qu'à M. Jean Louis Bobet, professeur à l'Université de Bordeaux I, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteurs. Merci à vous comme aux autres membres du jury pour avoir bravé la neige lors de la soutenance.

Je tiens également à remercier Mme Michèle Gupta, professeur de l'université de Paris XI, Madame Cécile Fariaut-Georges, maître de conférences à l'université de Paris Est-Créteil (Paris XII), ainsi que M. Bernard Knosp, docteur 3^{ième} cycle et chercheur à la société SAFT, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais d'ailleurs adresser un grand merci à Cécile Fariaut-Georges pour avoir partagé ses débuts dans les hydrures avec moi et pour avoir été d'un soutien sans faille pendant la rédaction. Merci également d'avoir partagé ses pauses (~~shopping~~) déjeuner avec moi.

Un merci tout particulier à Valérie Lalanne, Benjamin Villeroy, Fabrice Couturas et Olivier Rouleau. Vous êtes le cœur de ce laboratoire, sans vous pas de manip possibles et j'en sais quelque chose ;-). Merci aussi pour ces discussions de geek et de nourriture!

Merci aux personnes qui ont partagé mon bureau. Qu'ils aient été de la première heure comme Eric Leroy, que je tiens à remercier pour son expertise en microscopie mais surtout pour sa bonne humeur et nos discussions série-esque. Ou qu'ils aient été de passage : Claudia Zlotea, Aurélie Géguen, Renato Campesi, Béatrice Guiose et tous les autres passés dans la fournaise !

Merci à tous mes autres collègues doctorants et post doctorants pour l'ambiance et le soutien pendant ces trois années au laboratoire, Amélie Férey, Blaise Massicot, Julien Jourdan, Jocelyn Prigent, Mathieu Phéjar, Khedija Younsi, Riadh Fersi, Salwaa Kazzhan, Zineb Edfouf, Remi Grodzki, Junxian Zhang, Gaëlle Delaizir, Aurore Mascaro, Khurram Yaqoob, Hoda Sadat Emami Meibody et j'espère n'oublier personne ☺. Je n'oublie pas les autres doctorants que j'ai croisés, en particulier la team neutron.

Une thèse n'est jamais possible sans le soutien logistique et le sourire des trois drôles de dames que j'ai été amené à côtoyer, Brigitte Llobel, Géraldine Lieuray et Dominique Alain. Surtout ne changez rien !

Merci à tous les autres membres du Laboratoire : Judith Monnier, Jean Claude Crivello, Jean Marc Joubert, Fermin Cuevas, Valérie Paul-Boncour, Claude Godart, Eric Alleno, Lotfi

Bessais et Stéphane Bastide pour les discussions enrichissantes scientifiquement et parfois plus futiles lors des pauses cafés.

Un grand merci à Diana Dragoë pour sa bonne humeur et ses analyses ICP qui m'ont été précieuses.

Merci également aux autres membres de l'Institut de Chimie des Matériaux de Paris-Est pour avoir aidé de près ou de loin à la réalisation de ma thèse. Je pense à Catherine Droniou, Marcelle Amour, Annick Percheron, l'équipe du GESMAT pour avoir accueilli mes premiers pas électrochimiques.

Si le laboratoire est le cadre essentiel à l'aboutissement d'une thèse. Nos petits neurones de doctorants n'iraient pas bien loin sans le soutien psychologique des amis et de la famille.

Merci à la JM team pour l'aération des neurones et le soutien apporté. Une autre page se tourne pour beaucoup d'entre nous. Merci Alice pour nous avoir fait découvrir Gaiiff, j'ai adoré être ta voisine de ville!

Un merci particulier à deux personnes qui m'ont donné le goût de la science et de la recherche tout d'abord Agnès Rousseau, tu m'as montré que thèse et entreprise n'étaient pas incompatibles et tu m'as permis d'imaginer un projet qui me correspond, et aussi Céline Cabet pour m'avoir conforté dans mon choix.

Je tiens bien sûr à remercier mes parents et ma sœur sans qui rien ne serait possible, c'est dans ses racines qu'on puise sa force et sans votre présence au commencement rien n'aurait été possible. Et bientôt un autre docteur sera, et ne compte surtout pas esquiver ma présence à ta soutenance !!!!!!!!

Et enfin un dernier remerciement et non le moindre à François de se tenir à mes côtés, we did it together.

Merci aussi à tous les autres qui ne sont pas cités ici mais qui ont jalonné de leur présence cette aventure qu'a été ma thèse !

RESUME

Titre :

Elaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A=Pr, Nd, La, Mg; B=Ni; x=3, 3.5, 3.8, 5) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateurs NiMH.

Une alternative aux énergies fossiles comme vecteur énergétique peut se présenter sous la forme de l'hydrogène et de son stockage. Les hydrures métalliques sont une des options possibles pour le stockage de l'hydrogène. Les accumulateurs alcalins Ni-MH présentent une technologie intéressante pour les applications portables et pour le développement des véhicules électriques hybrides (HEV). Afin de répondre à la demande d'augmentation de la capacité massique des accumulateurs, de nouveaux composés intermétalliques hydrurables de type AB_x ($3 < x < 5$) sont étudiés. Le groupe A, constitué de terres rares est partiellement substitué par du magnésium, le groupe B contient du Ni. Après un état de l'art sur ce type de composés, le travail de cette thèse consiste à rechercher les conditions d'élaboration des composés $A_{1-y}Mg_yNi_x$ ($3 < x < 5$, $0 < y < 1$, A= La, Pr, Nd) ainsi que de les caractériser d'un point de vue structural et physico-chimique (DRX, microsonde électronique, ICP) et de déterminer leurs propriétés vis-à-vis de l'hydrogène (réaction solide-gaz et électrochimique). Durant ce travail de nouvelles phases ont été découvertes et caractérisées : les phases $(A_{1-y}Mg_y)_5Ni_{19}$.

Mots clés : stockage de l'hydrogène, accumulateur NiMH, composés intermétalliques, A_5B_{19} , A_2B_7 , propriétés d'hydrogénation.

ABSTRACT

Title:

Elaboration and characterization of AB_x (A=Pr, Nd, La, Mg; B=Ni; x=3, 3.5, 3.8, 5) hydride forming alloys to be used as active material for negative electrode in NiMH battery.

One solution to overcome the diminution of fossil fuel resources is to use hydrogen as an energy vector. The main issue concerning hydrogen systems is its storage. NiMH batteries are promising candidates for portable devices and hybrid vehicles (HEV) applications. In order to answer to growing need for higher capacity, new compounds such as AB_x ($3 < x < 5$) are under investigation. A is a rare earth element that can be partially substituted by Mg. B is Ni. After careful examination of the state of the art on this family of compound, the synthesis routes to prepare $A_{1-y}Mg_yNi_x$ ($3 < x < 5$, $0 < y < 1$, A= La, Pr, Nd) alloys were investigated and optimized during this PhD work. The structure and chemical composition of the samples were determined using X-ray diffraction, microprobe analysis and ICP. The hydrogen sorption properties (solid-gas and electrochemical reactions) were studied as well. During this work the $(A_{1-y}Mg_y)_5Ni_{19}$ new phases have been reported and characterized.

Keywords: Hydrogen storage, NiMH battery, intermetallic compounds, A_5B_{19} , A_2B_7 , hydrogenation properties

TABLE DES MATIERES

Résumé	1
Table des matières	3
Introduction	7
Chapitre 1 : Les composés intermétalliques hydrurables	10
1. Les hydrures métalliques	10
<i>a. Le système métal-hydrogène</i>	10
<i>b. Les terres rares</i>	11
<i>c. Le magnésium</i>	13
<i>d. Le nickel</i>	13
2. Les composés intermétalliques AB _x	13
<i>a. Les phases de Laves (x=2)</i>	14
<i>b. Les composés type CaCu₅ (x=5)</i>	15
<i>c. Les intercroissances [A₂B₄]/[AB₅] (x=2-5)</i>	16
3. Les propriétés thermodynamiques des systèmes Métal hydrogène	19
<i>a. La synthèse des hydrures</i>	19
<i>b. Les courbes Pression-Composition-Température</i>	20
<i>c. Influence de la composition et des substitutions au niveau des sous réseaux A et B sur les propriétés d'hydrogénation</i>	23
<i>d. Les propriétés structurales des hydrures</i>	25
4. Les composés binaires des systèmes La-Ni, Pr-Ni, Nd-Ni	27
<i>a. Le système La-Ni</i>	27
<i>b. Le système Pr-Ni</i>	32
<i>c. Le système Nd-Ni</i>	36
5. Les composés binaires des systèmes La-Mg-Ni, Pr-Mg-Ni, Nd-Mg-Ni	39
<i>a. Le système La-Mg-Ni</i>	40
<i>b. Le système Pr-Mg-Ni</i>	43
<i>c. Le système Nd-Mg-Ni</i>	44
6. Les accumulateurs NiMH	45
<i>a. Principes généraux</i>	45
<i>b. L'électrode d'hydroxyde de nickel</i>	47
<i>c. L'électrode métal hydrure</i>	47
<i>d. Réactions secondaires</i>	49
<i>e. Performances des accumulateurs</i>	51
7. Bibliographie du chapitre 1	52
Chapitre 2 : Les techniques expérimentales	60
1. Les techniques de synthèse	60
<i>a. Synthèse des alliages binaires</i>	60
<i>b. Synthèse des alliages ternaires</i>	63
2. Les techniques de caractérisation structurale	64
<i>a. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre</i>	64
<i>b. Analyse à la microsonde électronique de Castaing</i>	68
<i>c. Analyse par spectrométrie d'émission au plasma</i>	71
3. Les techniques de caractérisation thermodynamique	71
<i>a. Mesure de densité au pycnomètre</i>	71
<i>b. Mesure des courbes Pression-Composition-Température</i>	72

4.	Les techniques de caractérisation électrochimiques	76
	<i>a. Montage d'un accumulateur de laboratoire</i>	76
	<i>b. Cyclage galvanostatique à C/10</i>	78
	<i>c. Mesure de la résistance de polarisation</i>	80
	<i>d. Mesure de pas de potentiel</i>	81
5.	Conclusion sur les techniques expérimentales	82
	<i>a. Récapitulatif sur les techniques de synthèse</i>	82
	<i>b. Récapitulatif des techniques structurales</i>	83
	<i>c. Récapitulatif sur la caractérisation thermodynamique ou électrochimique des l'hydrure</i>	83
6.	Bibliographie du chapitre 2	84
Chapitre 3 : Les composés binaires des systèmes Pr-Ni et Nd-Ni		86
1.	Le système Pr-Ni	86
	<i>a. Synthèse des composés</i>	87
	<i>b. Caractérisation structurale des composés</i>	90
	i. <u>Composé PrNi₃</u>	90
	ii. <u>Composé Pr₂Ni₇</u>	92
	iii. <u>Composé Pr₅Ni₁₉</u>	94
	iv. <u>Composé PrNi₅</u>	97
	<i>c. Caractérisation des hydrures des composés binaires Pr-Ni</i>	98
	i. <u>Composé PrNi₃H_x</u>	99
	ii. <u>Composé Pr₂Ni₇H_x</u>	100
	iii. <u>Composé Pr₅Ni₁₉H_x</u>	102
	iv. <u>Composé PrNi₅H_x</u>	104
	<i>d. Discussion sur les composés binaires PrNi_x</i>	105
2.	Le système Nd-Ni	109
	<i>a. Synthèse des composés</i>	110
	<i>b. Caractérisation structurale des composés</i>	111
	i. <u>Composé NdNi₃</u>	111
	ii. <u>Composé Nd₂Ni₇</u>	113
	iii. <u>Composé Nd₅Ni₁₉</u>	115
	iv. <u>Composé NdNi₅</u>	118
	<i>c. Caractérisation des hydrures des composés binaires Nd-Ni</i>	120
	i. <u>Composé NdNi₃H_x</u>	121
	ii. <u>Composé Nd₂Ni₇H_x</u>	122
	iii. <u>Composé Nd₅Ni₁₉H_x</u>	124
	iv. <u>Composé NdNi₅H_x</u>	125
	<i>d. Discussion sur les composés binaires NdNi_x</i>	127
3.	Comparaison des deux systèmes étudiés avec le système La-Ni	131
4.	Conclusion	133
5.	Bibliographie du chapitre 3	134
Chapitre 4 : Les composés pseudo binaires des systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni		138
1.	Choix d'une méthode d'élaboration	138
	<i>a. Validation de la technique</i>	138
	<i>b. Adaptation aux nouveaux systèmes</i>	140
	<i>c. Conditions de synthèse des composés de l'étude</i>	141

2. Caractérisation structurale des composés pseudo binaires $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	142
<i>a. Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$</i>	142
<i>b. Le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$</i>	145
3. Caractérisation des hydrures des composés pseudo binaires $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	148
<i>a. Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_x$</i>	149
<i>b. Le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_x$</i>	151
4. Discussion sur les composés pseudo binaires $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	153
5. Caractérisation structurale du composé pseudo binaires $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	155
6. Caractérisation de l'hydrure du composé pseudo binaires $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_x$	159
7. Discussion sur le composé pseudo binaires $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	160
8. Comparaison des hydrures pseudo binaires des deux systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni avec le système La-Mg-Ni	162
<i>a. Comparaison des systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni</i>	162
<i>b. Comparaison avec le système La-Mg-Ni</i>	163
9. Conclusion	164
10. Bibliographie du chapitre 4	165
Chapitre 5 : Effet du taux de magnésium dans les composés pseudo binaires La-Mg-Ni	168
1. Les composés $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$	169
<i>a. Caractérisation structurale</i>	169
<i>b. Caractérisation des propriétés thermodynamiques en voie solide-gaz</i>	171
<i>c. Caractérisation des propriétés électrochimiques</i>	173
<i>d. Discussion</i>	175
2. Les composés $(\text{La,Mg})_5\text{Ni}_{19}$	176
<i>a. Caractérisation structurale</i>	176
<i>b. Caractérisation des propriétés thermodynamiques en voie solide-gaz</i>	178
<i>c. Caractérisation des propriétés électrochimiques</i>	179
<i>d. Discussion</i>	181
3. Discussion sur les composés pseudo binaires du système La-Mg-Ni	181
4. Bibliographie du chapitre 5	183
Chapitre 6 : Discussion générale	186
1. Méthodes d'élaboration	186
2. Influence de la stœchiométrie	188
3. Influence de la substitution	188
4. Influence de la terre rare	190
5. Limite de substitution du magnésium	191
6. Influence des phases en présence	192
7. Description du composé idéal	192
8. Prise en compte du coût des matériaux	193
9. Bibliographie de la discussion	194
Conclusion	195

Introduction

Les composés intermétalliques présentent la particularité de réagir en présence d'hydrogène pour former des hydrures. Cette particularité a menée les scientifiques à évaluer ce type de matériaux dans la recherche sur le stockage de l'énergie.

La recherche dans ce domaine a récemment connue une croissance importante compte tenu de la diminution des énergies primaires et de leur disparition attendue dans le futur. La pollution engendrée par l'utilisation des énergies fossiles et son influence sur le climat augmente ainsi l'intérêt sur d'autres schémas énergétiques pour le monde moderne. Les hydrures sont une réponse possible à cette problématique de l'énergie.

Dans cette problématique énergétique, l'application la plus aboutie des hydrures est la batterie Nickel Hydrure Métallique (NiMH). L'hydrure métallique y est utilisé comme matière active de l'électrode négative.

Deux applications actuelles des batteries NiMH concernent les transports. La première application est la batterie de la voiture hybride du constructeur automobile Toyota, La Toyota Prius, qui contient une batterie NiMH. La seconde application est la batterie alimentant le tramway de Nice, cette dernière est d'ailleurs fournie par SAFT.

Les utilisations de ces accumulateurs nécessitent des matériaux de plus en plus performants. La capacité et la durée de vie du matériau sont deux des propriétés les plus importantes dans la progression de ces matériaux. La découverte des alliages de type AB_x (A=mélange de terres rares partiellement substitué par du magnésium, B=Ni partiellement substitué par Mn, Al et Co, $3 < x < 3.5$) présentant des capacités spécifiques pouvant atteindre 400mAh/g a mis en lumière le potentiel d'utilisation dans les accumulateurs NiMH de tels matériaux. En effet les matériaux traditionnellement utilisés sont de type AB_5 et présentent des capacités de l'ordre de 320 mAh/g. Afin d'utiliser efficacement ces nouveaux matériaux dans les accumulateurs NiMH, il est nécessaire de bien connaître leurs propriétés structurales, thermodynamiques et électrochimiques.

Le mélange de terres rares utilisé dans ces composés est constitué essentiellement de lanthane, de praséodyme et de néodyme. Si les composés à base de lanthane sont plutôt bien connus, ceux à base de praséodyme et de néodyme le sont beaucoup moins.

Ce travail a voulu établir les propriétés des composés à base de praséodyme et de néodyme et de les comparer aux composés à base de lanthane. Il a également voulu comprendre l'influence de la substitution du magnésium sur les propriétés de ces composés.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des composés intermétalliques, des systèmes binaires A-Ni (A=La, Nd, Pr) et pseudo binaires A-Mg-Ni (A=La, Nd, Pr).

Le second chapitre est une description de toutes les techniques expérimentales qui ont pu être utilisées au cours de ce travail. Les techniques vont de l'étape de synthèse à la caractérisation thermodynamique en passant par la caractérisation structurale.

Le chapitre trois présente l'étude de quatre stoechiométries dans les systèmes binaires Pr-Ni et Nd-Ni. Si les stoechiométries AB_3 , AB_5 et A_2B_7 sont répertoriées dans les deux systèmes, la stoechiométrie A_5B_{19} n'a jamais été publiée à ce jour. Avant de travailler sur les pseudo binaires de type A-Mg-Ni, les propriétés des binaires doivent être établies. Dans ce chapitre, deux nouvelles phases Nd_5Ni_{19} et Pr_5Ni_{19} ont été reportées et les propriétés structurales et thermodynamiques des tous les composés ont été mesurées.

Dans le chapitre quatre, un travail sur la substitution des phases A_2B_7 et A_5B_{19} (A=Nd, Pr) par le magnésium a été réalisé. Le composé $Pr_{1,5}Mg_{0,5}Ni_7$ a été isolé et l'existence des phases de types $(Pr,Mg)_5Ni_{19}$ et $(Nd,Mg)_5Ni_{19}$ a été démontrée. Leurs propriétés en hydrogénation ont été évaluées et comparées à celle des composés du système La-Mg-Ni.

Le chapitre quatre a mis en lumière l'importance du taux de substitution dans les composés pseudo binaires. Dans le chapitre cinq, une étude à taux variable de magnésium dans le système La-Mg-Ni a été réalisée. Les propriétés structurales sont associées aux propriétés thermodynamiques et électrochimiques.

Le sixième et dernier chapitre de l'étude met en rapport l'influence de la terre rare, du taux de substitution et de la stoechiométrie dans le choix des composés en fonction de leur application.

La conclusion de ce travail est une ouverture sur les futurs travaux à mener.

1. LES COMPOSES INTERMETALLIQUES HYDRURABLES	10
1. Les hydrures métalliques	10
a. Le système métal-hydrogène	10
b. Les terres rares	11
c. Le magnésium	13
d. Le nickel	13
2. Les composés intermétalliques AB_x	13
a. Les phases de Laves ($x=2$)	14
b. Les composés type $CaCu_5$ ($x=5$)	15
c. Les intercroissances $[A_2B_4] / [AB_5]$ ($x=2-5$)	16
3. Les propriétés thermodynamiques des systèmes Métal Hydrogène	19
a. La synthèse des hydrures	19
b. Les courbes Pression-Composition-Température	20
c. Influence de la composition et des substitutions au niveau des sous réseaux A et B sur les propriétés d'hydrogénation	23
d. Les propriétés structurales des hydrures	25
5. Les composés binaires des systèmes La-Ni, Pr-Ni et Nd-Ni	27
a. Le système La-Ni	27
b. Le système Pr-Ni	32
c. Le système Nd-Ni	36
6. Les composés pseudo binaires La-Mg-Ni, Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni	39
a. Le système La-Mg-Ni	40
b. Le système Pr-Mg-Ni	43
c. Le système Nd-Mg-Ni	44
6. Les accumulateurs Ni-MH	45
a. Principes généraux	45
b. L'électrode d'hydroxyde de nickel	47
c. L'électrode métal-hydrure	47
d. Réactions secondaires	49
e. Performances des accumulateurs	51
7. Bibliographie	52

1. LES COMPOSES INTERMETALLIQUES HYDRURABLES

1. Les hydrures métalliques

a. Le système métal-hydrogène

En 1866, Thomas Graham s'aperçoit qu'en chauffant un réservoir de palladium étanche à pression ambiante, la pression d'hydrogène qu'il contient diminue. C'est la mise en évidence du phénomène d'hydruration. Dans ce cas, c'est un hydrure de palladium qui a été formé. Dès lors, beaucoup de métaux et composés intermétalliques sujets à l'absorption (et éventuellement la désorption) ont été mis en évidence.

Presque tous les éléments du tableau périodique peuvent être classés selon leur affinité avec l'hydrogène. Dans ce classement, on va séparer les éléments ayant une forte affinité avec l'hydrogène de ceux n'ayant qu'une faible affinité avec celui-ci.

Appelons de type A, les éléments ayant une forte affinité avec l'hydrogène. Ceux-ci forment alors un hydrure thermodynamiquement stable à pression et température ambiante. Leur décomposition n'est possible qu'à haute température, Figure 1-1. Ces éléments A sont majoritairement des éléments de type terres rares et métaux de transitions de début de période. On oppose à ces matériaux de type A, les matériaux de type B, qui eux, ont une faible affinité avec l'hydrogène. L'hydrure formé par les éléments de type B est lui thermodynamiquement instable et ne peut se former qu'à haute pression.

La différence entre A et B se trouve au niveau de l'enthalpie libre de l'hydrure :

$$\Delta G_f < 0, \text{ l'hydrure est stable (éléments de type A)}$$

$$\Delta G_f > 0, \text{ l'hydrure est instable (éléments de type B)}$$

On observe que les alliages constitués de mélanges des éléments A et B ont des propriétés intermédiaires et peuvent dans le cas de compositions bien choisies, absorber et désorber dans des conditions proches de la température et pression ambiantes. Les caractéristiques des composés intermétalliques AB_x vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie x du composé. Dans le cadre de notre étude, x peut varier entre $x=3$ et $x=5$.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
H																He	
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	We
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Atomes type A

Atomes type B

Figure 1-1 : Tableau périodique des éléments, en rouge sont représentés les éléments formant des hydrures stables et en bleu les éléments formant des hydrures instables.

b. Les terres rares

Dans le cadre de notre étude, les éléments de catégorie A sont en partie les terres rares. Sont désignés sous le nom de terres rares, les matériaux faisant partie de la famille des lanthanides, Figure 1-2, auxquels s'ajoutent généralement l'yttrium et le scandium qui ont des propriétés similaires à celles des terres rares.

Les lanthanides sont au nombre de quinze allant du lanthane (57) au lutécium (71). Les lanthanides se trouvent tous dans la nature à l'exception du prométhium qui est issu d'un produit de fission de l'uranium, période de 3.7 ans.

L'utilisation des lanthanides a d'abord fait appel à des mélanges, tels que le mischmetal, utilisé en alliage avec 30% de fer pour la fabrication de pierres à briquets. Les domaines d'applications se sont multipliés lorsque qu'il a été possible de séparer les terres rares les unes des autres. De nos jours, ces applications sont de très haute valeur ajoutée.

1 H			
3 Li	4 Be		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Figure 1-2 : Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leurs numéros atomiques

Propriétés chimiques et structurales	<i>Métallurgie</i>	Augmentation de la tenue mécanique Résistance à l'oxydation haute température Contrôle de la forme des inclusions dans les aciers Diminution de l'influence des impuretés de type Pb, Bi, Ti Piégeage des éléments nocifs (O, S) pour les propriétés mécaniques et la stabilité thermique
	<i>Catalyse</i>	Stabilisation de zéolithes Traitement de la post combustion automobile Polymérisation des systèmes amidon-polyacrylonitrile
	<i>Verre</i>	Formulation verrière et contrôle des couleurs Agent de polissage
	<i>Céramique</i>	Stabilisation de zircone, Joaillerie Outils de coupe Céramiques techniques Sondes à oxygène
	<i>Energie</i>	Stockage de l'hydrogène et accumulateurs NiMH
Propriétés optiques	<i>Verre</i>	Verre à haut indice et procédés antibruissement
	<i>Médias</i>	Tube cathodique
	<i>Médical</i>	Radiologie
Propriétés magnétiques		Aimants permanents
Propriétés électriques et nucléaires	<i>Nucléaire</i>	Pièges à neutrons
	<i>Optique</i>	Lentilles et objectifs
	<i>Electronique</i>	Composants électroniques

Tableau 1-1 : Utilisation des terres rares

Le Tableau 1-1 donne un aperçu non exhaustif des applications des terres rares. Parmi ces applications, l'utilisation dans les accumulateurs Nickel Métal Hydrure (Ni-MH) et le stockage de l'hydrogène concernent cette étude. Durant ce travail, trois terres rares ont été utilisées : le lanthane, le praséodyme et le néodyme.

Le lanthane est l'élément chimique numéro 57, sa masse atomique est de $138.91 \text{ g.mol}^{-1}$. Son point de fusion est à 920°C .

Le praséodyme est l'élément chimique numéro 59, sa masse atomique est de $140.91 \text{ g.mol}^{-1}$. Son point de fusion est à 931°C .

Le néodyme est l'élément chimique numéro 60, sa masse atomique est de $144.24 \text{ g.mol}^{-1}$. Son point de fusion est à 1016°C .

Ce sont des éléments facilement oxydables et qui nécessitent un travail métallurgique adapté à ce caractère.

c. Le magnésium

Le magnésium est l'élément chimique numéro 12, sa masse atomique est de $24.31 \text{ g. mol}^{-1}$. Son point de fusion est à 650°C et sa pression de vapeur saturante est à 1105°C sous 1 atm.

d. Le nickel

Le nickel est l'élément chimique numéro 28, sa masse atomique est de $58.70 \text{ g. mol}^{-1}$. Son point de fusion est à 1453°C .

2. Les composés intermétalliques AB_x

Les trois types de composés qui nous intéressent dans le cadre de l'étude réalisée sont :

- les phases de Laves ($x=2$)
- les composés type CaCu_5 ($x=5$)
- les composés présentant une stœchiométrie intermédiaire entre $x=2$ et $x=5$ et qui peuvent se décrire comme une structure en intercroissances de type $[\text{A}_2\text{B}_4]/[\text{AB}_5]$, où $[\text{A}_2\text{B}_4] = 2[\text{AB}_2]$.

a. Les phases de Laves (x=2)

Les composés AB_2 peuvent exister sous trois formes cristallographiques : la structure $MgCu_2$ (structure cubique $C15$) et les structures $MgZn_2$ et $MgNi_2$ (structures de type hexagonales respectivement $C14$ et $C36$).

▪ **C14**

La structure $C14$ est de type hexagonale et de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Le Tableau 1-2 donne les positions atomiques du composé type $MgZn_2$.

	Position de Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
A	$4f$	1/3	2/3	$z=1/16$	1
B	$2a$	0	0	0	1
B	$6h$	$x=1/6$	$2x$	1/4	1

Tableau 1-2 : Positions atomiques et taux d'occupation de la structure type $MgZn_2$ des phases de laves
C14

▪ **C15**

La structure $C15$ est de type cubique à faces centrées et de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Le Tableau 1-3 donne les positions atomiques du composé type $MgCu_2$.

	Position de Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
A	$8a$	1/8	1/8	1/8	1
B	$16d$	1/2	1/2	1/2	1

Tableau 1-3 : Positions atomiques et taux d'occupation de la structure type $MgCu_2$ des phases de laves
C15

▪ **C36**

La structure $C36$ est de type hexagonale et de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Le Tableau 1-4 donne les positions atomiques du composé type $MgNi_2$.

	Position de Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
Mg	4f	1/3	2/3	z=0.655	1
Mg	4e	0	0	z=0.094	1
Ni	4f	1/3	2/3	0.125	1
Ni	6h	x=0.166	2x	1/4	1
Ni	6h	1/2	0	0	1

Tableau 1-4: Positions atomiques et taux d'occupation de la structure type $MgNi_2$ des phases de laves C36

b. Les composés type $CaCu_5$ ($x=5$)

Les composés de type AB_5 cristallisent dans la structure hexagonale de structure type $CaCu_5$ dont le groupe d'espace est $P6/mmm$.

Le composé $LaNi_5$ est l'exemple type des intermétalliques de type $CaCu_5$. La maille est constituée d'une alternance de deux types de plans. Le plan basal ($z=0$) est composé d'atomes de lanthane situés au centre d'hexagones d'atomes de nickel en position $2c$. Le plan ($z=1/2$) est constitué uniquement d'hexagones d'atomes de nickel en position $3g$.

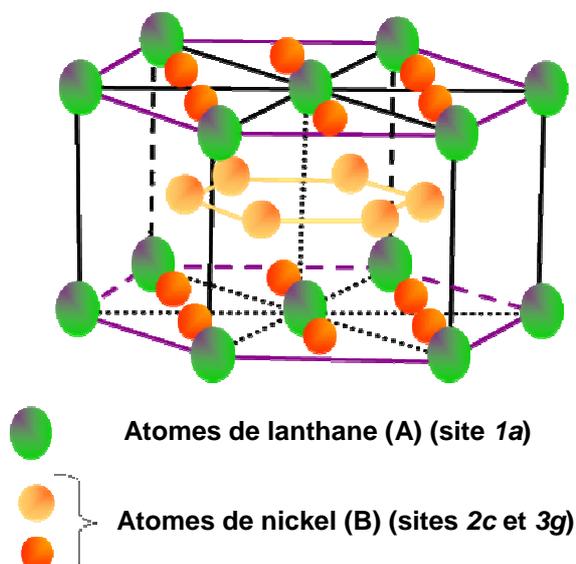


Figure 1-3 : Structure cristalline hexagonale de type $CaCu_5$ du composé intermétallique $LaNi_5$ montrant les différentes positions atomiques du lanthane ($1a$) et du nickel ($2c$ et $3g$).

Les coordonnées atomiques (x , y , z) correspondantes aux différentes positions de Wyckoff sont données dans le Tableau 1-5 .

	Position de Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
Ca	1a	0	0	0	1
Cu	2c	1/3	2/3	0	1
Cu	3g	1/2	0	1/2	1

Tableau 1-5 : Positions atomiques et taux d'occupations de la structure type CaCu₅

Tout comme LaNi₅, les composés PrNi₅ et NdNi₅ cristallisent dans la même structure type CaCu₅ de groupe d'espace *P6/mmm*, Figure 1-3.

c. Les intercroissances $[A_2B_4] / [AB_5]$ (x=2-5)

Les composés intermétalliques dont la composition nominale est comprise entre 66 et 83% at. de l'élément B peuvent être décrits comme un empilement de couches de type phase de laves $[A_2B_4]$ et de couches de type CaCu₅ $[AB_5]$. La formule générale de ces composés peut s'exprimer de la manière suivante $[A_2B_4] \cdot n[AB_5]$ soit $A_{n+2}B_{5n+4}$ en utilisant l'expression de Khan [1] pour la formule générale, AB_x avec $x = \frac{(5n+4)}{(n+2)}$ où n est le nombre de couches $[AB_5]$. Le Tableau 1-6 présente le nombre de couches $[AB_5]$ en fonction de la stoechiométrie x du composé AB_x .

x	Composés	n	Structure des empilements
2	A ₂ B ₄	0	$[A_2B_4]$
3	AB ₃	1	$[A_2B_4] \cdot 1[AB_5]$
3.5	A ₂ B ₇	2	$[A_2B_4] \cdot 2[AB_5]$
3.8	A ₅ B ₁₉	3	$[A_2B_4] \cdot 3[AB_5]$
4	AB ₄	4	$[A_2B_4] \cdot 4[AB_5]$
5	AB ₅	∞	$[AB_5]$

Tableau 1-6 : Description des empilements de couches $[A_2B_4]/n[AB_5]$ en fonction du composé [1, 2]

D'après Kohno, les couches A_2B_4 existent sous deux formes, celle de type $MgZn_2$ qui sont les phases $C14$ dites de type Laves 1 et celles de type $MgCu_2$ qui sont les phases $C15$ dites de type Laves 2 [3]. La différence entre les phases $C15$ et $C14$ réside dans la position de l'atome B de la troisième couche et de la position de l'atome A de la quatrième couche. De ces positions découle celle de l'atome B de la cinquième couche. Cela définit si l'empilement part vers la droite ou vers la gauche, Figure 1-4.

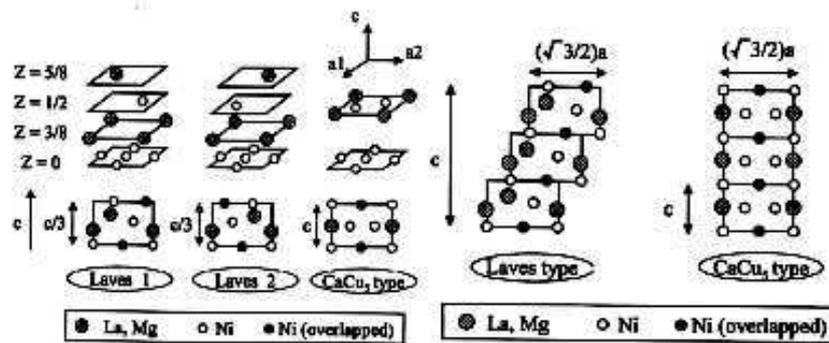


Figure 1-4 : Structure des éléments de base des structures en empilements $[A_2B_4] \cdot n[AB_5]$ [3]

Des composés polytypiques, de mêmes compositions mais de structures cristallographiques différentes, ont été observés dans ces systèmes. Ces transformations polytypiques se décrivent selon la notation de Ramsdell [4] et s'exprime par $2H$, $3R$. La structure $2H$ correspond à une structure hexagonale (de groupe d'espace $P6_3/mmc$). La $3R$ correspond à une structure rhomboédrique (de groupe d'espace $R\bar{3}m$). Ce phénomène de polytypisme a été observé sur les phases A_2B_7 et A_5B_{19} dans le système Sm-Co par Takeda en 1982 [5].

La Figure 1-5 montre les différents empilements possibles selon qu'ils soient de type $2H$ ou de type $3R$, [2]. La différence entre les représentations $2H$ et $3R$ réside dans la distance de l'axe c qui est plus grande pour la $3R$, la distance a est du même ordre de grandeur. La différence réside également dans l'empilement, le $2H$ est du type $ABAB$ et le $3R$ du type $ABCABC$. L'existence des deux formes cristallographiques suppose une différence de stabilité des phases rhomboédriques et hexagonales. Cependant la transformation menant de l'une à l'autre semble être un processus sans diffusion [6]. Cette transformation sans diffusion expliquerait la présence des deux formes même à l'issue des recuits d'homogénéisation.

Les conditions de synthèse favoriseraient l'une ou l'autre des formes, étant donné que la forme hexagonale est supposée stable à basse température et la forme rhomboédrique stable à haute température [7].

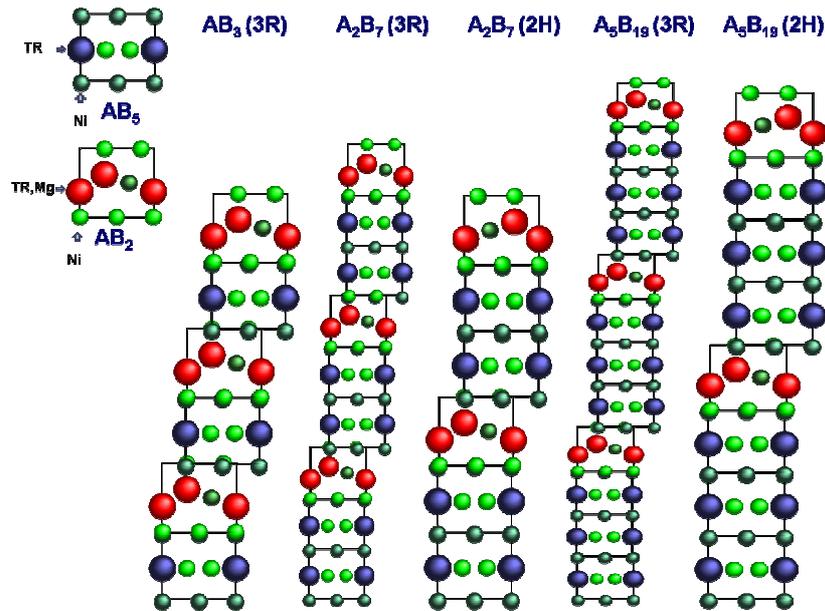


Figure 1-5 : Structure des composés en intercroissances $[A_2B_4] \cdot n[AB_5]$

La phase AB_4 , mentionnée dans le Tableau 1-6, a été observée en 2007 [2] par Ozaki dans le composé $La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.3}(MnAl)_{0.2}$.

i. $x=3$

La brique élémentaire des composés AB_3 est constituée d'une couche $[AB_5]$ et d'une couche $[A_2B_4]$. La phase AB_3 dans les systèmes La-Ni, Pr-Ni et Nd-Ni n'est référencée que sous sa forme rhomboédrique de structure type $PuNi_3$ (de groupe d'espace $R\bar{3}m$).

ii. $x=3.5$

La brique élémentaire des composés $AB_{3.5}$ ou A_2B_7 est constituée de deux couches $[AB_5]$ et d'une couche $[A_2B_4]$. La composition $AB_{3.5}$ existe sous deux formes cristallographiques dans les trois systèmes La-Ni, Pr-Ni et Nd-Ni, l'une hexagonale dont la structure type est Ce_2Ni_7 (de groupe d'espace $P6_3/mmc$) l'autre rhomboédrique dont la structure type est Gd_2Co_7 (de groupe d'espace $R\bar{3}m$).

iii. $n=3.8$

La brique élémentaire des composés $AB_{3.8}$ ou A_5B_{19} est constituée de trois couches $[AB_5]$ et une couche $[A_2B_4]$.

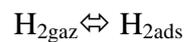
La composition A_5B_{19} ou $AB_{3.8}$ existe sous deux formes cristallographiques, l'une hexagonale dont la structure type est Sm_5Co_{19} (de groupe d'espace $P6_3/mmc$) l'autre rhomboédrique dont la structure type est Ce_5Co_{19} (de groupe d'espace $R\bar{3}m$). Si la composition apparaît dans le diagramme de phase du système La-Ni depuis 1997 [8], ce n'est pas le cas pour Pr-Ni et Nd-Ni.

3. Les propriétés thermodynamiques des systèmes Métal Hydrogène

a. La synthèse des hydrures

Les composés métalliques absorbent l'hydrogène selon un processus en 5 étapes :

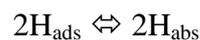
1. Adsorption de l'hydrogène moléculaire en surface



2. Dissociation de la molécule



3. Insertion dans la structure cristalline

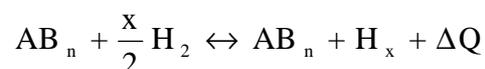


4. Formation du premier germe de la phase riche en hydrogène

5. Avancée du front de la phase riche en hydrogène.

L'étape 3 est réversible ce qui permet aux protons de se déplacer dans un sens comme dans l'autre selon la température et la pression. La formation de l'hydrure est un processus exothermique dont la réaction globale est la suivante :

Équation 1-1



ΔQ représente la chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène. L'insertion d'hydrogène modifie considérablement le matériau car pendant cette absorption, une augmentation du volume de maille ($\Delta V/V$) de 15 à 30 % suivant l'hydrure est observée. Cette forte expansion provoque la pulvérisation du composé massif jusqu'à une granulométrie de l'ordre du micromètre après quelques cycles d'absorption / désorption. Ce phénomène est appelé décrépitation. La taille des grains d'alliages diminue en fonction du nombre de cycles puis se stabilise. Dans le système LaNi_5 , la taille des grains passe de 25 μm à 5 μm entre le second et le cinquième cycle d'hydrogénation [9]. En réaction solide-gaz, ce phénomène de décrépitation permet d'augmenter la surface active ce qui augmente la vitesse d'absorption de l'hydrogène.

b. Les courbes Pression-Composition-Température

Pour avoir accès aux propriétés thermodynamiques des alliages absorbant l'hydrogène, et donc être en mesure de prévoir leurs capacités à stocker l'hydrogène, on trace les isothermes pression température ou courbes PCT. Le composé à caractériser est placé dans une atmosphère d'hydrogène à une température donnée. La pression d'équilibre d'hydrogène gazeux en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée est mesurée. On obtient la courbe pression composition à une température donnée, Figure 1-6. La courbe se compose de plusieurs parties. La première partie est la formation de la solution solide α .

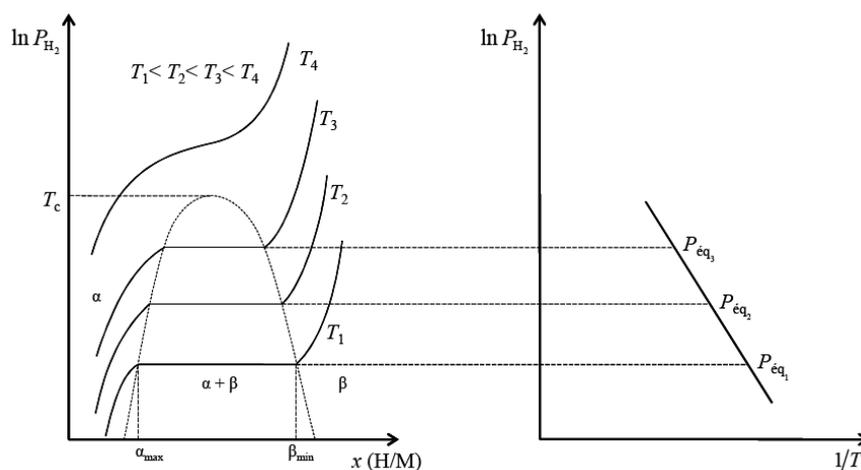
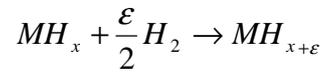


Figure 1-6 : Exemple des isothermes pression température dans le cas idéal, la courbe de droite représente la décroissance du logarithme de la pression d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température en relation avec la loi de Van't Hoff.

Pour les faibles concentrations d'hydrogène, les atomes s'insèrent dans le réseau métallique. Une solution solide α se forme selon la réaction décrite par l'Équation 1-2 :

Équation 1-2



La pression d'hydrogène est alors dépendante de la concentration. D'après la loi de Gibbs, la variance ν du système est donnée par l'Équation 1-3:

Équation 1-3

$$\nu = c + n - \varphi$$

Avec c : le nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire la différence entre le nombre de constituants et le nombre d'équations chimiques qui les lient

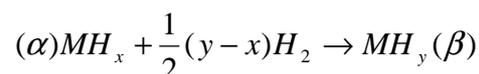
n : le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend l'équilibre, ici $n=2$ (pression et température)

φ : le nombre de phases

Dans cette partie de la courbe, deux constituants coexistent (l'hydrogène et le composé intermétallique) et deux phases sont en présence (solide et gaz). La variance du système est donc égale à deux. A température constante, la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

La seconde partie de la courbe PCT est la formation de la phase hydrure β . Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal, x , est atteinte tout nouvel apport d'hydrogène sert à la formation de la phase hydrure β . La phase α disparaît au profit de la phase β selon la réaction donnée par l'Équation 1-4:

Équation 1-4



Dans cette partie de la courbe, les deux phases α et β coexistent. Dans ce cas, trois espèces chimiques reliées par une équation ($c=2$) ainsi que trois phases sont en présence ($\varphi=3$).

La variance du système étant égale à un, à température constante, la réaction ne peut se produire qu'à une pression donnée. Cette pression, dite pression de plateau ou pression d'équilibre, reste inchangée tant que la réaction n'est pas complète d'où l'apparition d'un plateau.

La troisième partie est la dissolution de l'hydrogène dans la phase β .

Lorsque la phase α a été totalement convertie en phase β , celle-ci continue de s'enrichir en hydrogène quand la pression augmente. La variance du système étant de nouveau égale à deux ($c=1+2-1=2$), la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

La Figure 1-6 montre l'évolution de la pression d'équilibre de l'hydrure en fonction de la température. On constate qu'elle augmente avec la température, alors que la largeur du plateau diminue jusqu'à une température critique T_c . Au-delà de cette température T_c , le domaine de non miscibilité n'existe plus et une solution solide continue d'hydrogène est observée pour le composé intermétallique. On passe dans ce cas de la phase α à la phase β de manière continue. D'après la loi de Van't Hoff, la pression de plateau est reliée à la température par l'Équation 1-5 :

Équation 1-5

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

Où ΔH et ΔS représentent les changements d'enthalpie et d'entropie lors de la transformation α/β . En considérant que ΔH et ΔS sont constants dans la gamme de température étudiée, il est possible de déterminer leurs valeurs par la mesure des isothermes à différentes températures.

Les courbes isothermes décrites précédemment sont des courbes idéales. Dans la réalité, pour la majorité des composés, le plateau est incliné et il existe un décalage entre la courbe mesurée en absorption et en désorption, Figure 1-7.

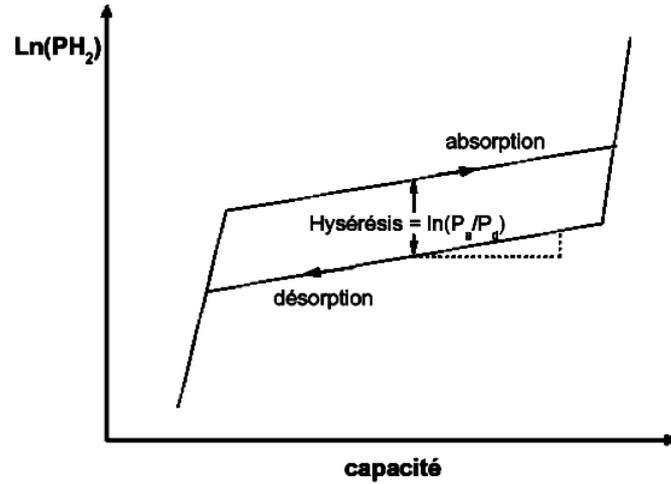


Figure 1-7 : Courbe PCT réelle avec schématisation du plateau incliné et du phénomène d'hystérésis

L'inclinaison du plateau est attribuée à un gradient de concentration dans le composé, les composés non recuits ont généralement une inclinaison de plateau plus prononcée que ceux recuits [10].

La différence entre l'absorption et la désorption est appelée hystérésis et est due aux contraintes générées lors de l'insertion et la désinsertion de l'hydrogène dans le composé. La pression d'équilibre de désorption P_d est inférieure à la pression d'équilibre d'absorption P_a car un excès d'énergie est nécessaire à l'accommodation des contraintes liées à l'expansion de volume lors de la formation de l'hydruire [11-13]. On peut l'exprimer par la relation décrite par l'Équation 1-6 :

Équation 1-6

$$Hyst = \ln\left(\frac{P_a}{P_d}\right)$$

c. Influence de la composition et des substitutions au niveau des sous réseaux A et B sur les propriétés d'hydrogénation

Suivant l'utilisation de l'hydruire métallique prévue, les propriétés thermodynamiques requises peuvent varier. Afin d'ajuster ces propriétés des hydrures de composés binaires AB_x , des substitutions de l'élément A ou de l'élément B peuvent être entreprises.

La substitution des éléments de l'alliage, par d'autres de rayons atomiques différents, va par exemple modifier les paramètres de maille du composé et donc la taille des sites interstitiels qui accueillent l'hydrogène. Ces modifications peuvent entraîner divers changements : variation de la capacité, variation de la pression d'équilibre, variation de la stabilité de l'hydruure, cinétique de réaction, résistance à la corrosion, etc...

La substitution doit cependant être contrôlée car il existe dans de nombreux cas une limite de solubilité de l'élément substitué dans la matrice. Cette limite, si elle est dépassée, peut entraîner des changements de structure cristalline ou l'apparition de phases secondaires.

Dans la limite de solubilité des éléments dans la structure, des relations existent entre le taux de substitution et le volume de maille. Une réduction du volume de maille entraîne généralement une augmentation de la pression d'équilibre, Figure 1-8 [14]. En effet la diminution du volume de maille rend plus difficile l'insertion d'hydrogène dans la maille, augmentant ainsi la pression d'équilibre.

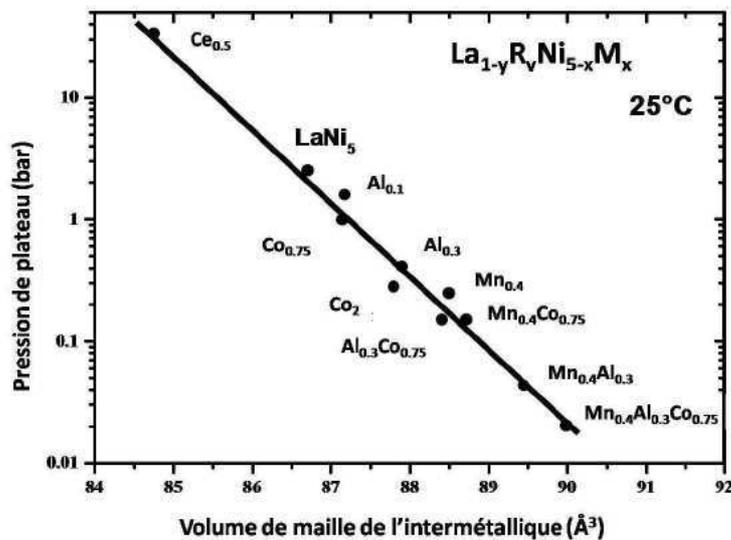


Figure 1-8 : Pression de plateau des composés de type $La_{1-y}R_yNi_{5-x}M_x$ en fonction du volume de maille (R= terres rares et M=éléments de transition) [14].

Dans le cas du système La-Ni, de la composition dépend la capacité du composé. La capacité est la plus élevée pour le lanthane et la plus faible pour le nickel, une combinaison des deux éléments donne des propriétés intermédiaires. Plus la quantité de nickel est élevée plus la capacité diminue, Figure 1-9 [15].

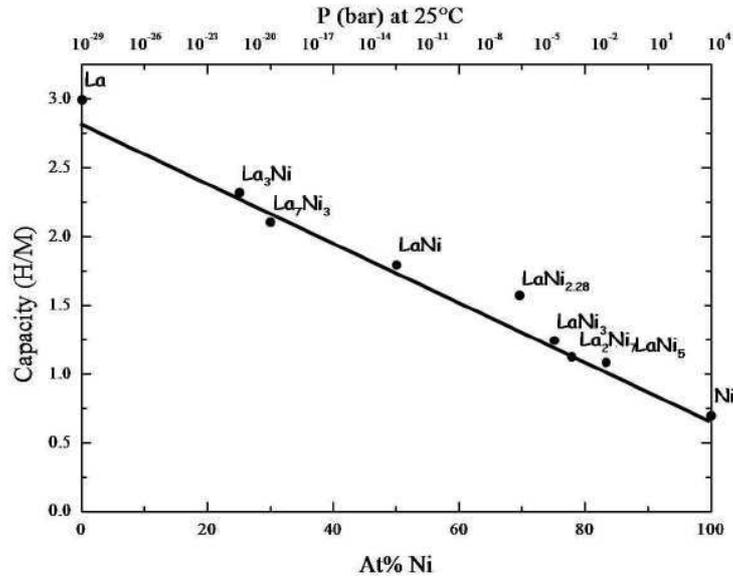


Figure 1-9 : Relation linéaire entre la capacité et la stoechiométrie des composés intermétalliques appartenant au système La-Ni[15].

Dans le cas des systèmes étudiés durant ce travail, les substitutions peuvent s'effectuer sur le groupe A, ce qui est le cas lors de la substitution de la terre rare par le magnésium, ou sur le groupe B, qui ne sera pas étudiée ici.

d. Les propriétés structurales des hydrures

Lors de l'absorption de l'hydrogène par l'intermétallique, les atomes d'hydrogène se placent dans des sites interstitiels de la maille cristallographique. La capacité maximale de l'hydrure est alors liée au nombre, à la répartition et à la taille des sites interstitiels. Les atomes d'hydrogène occupent principalement les sites octaédriques et tétraédriques du réseau métallique. Le nombre de sites interstitiels disponibles dans les structures excède généralement le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés. Les sites occupés préférentiellement sont assez larges et ont une grande affinité électronique avec l'hydrogène, c'est-à-dire les sites où les atomes environnants sont des éléments formant facilement un hydrure.

Les sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) de certaines structures typiques (cubique à faces centrées, hexagonale et cubique centrée) sont présentés Figure 1-10.

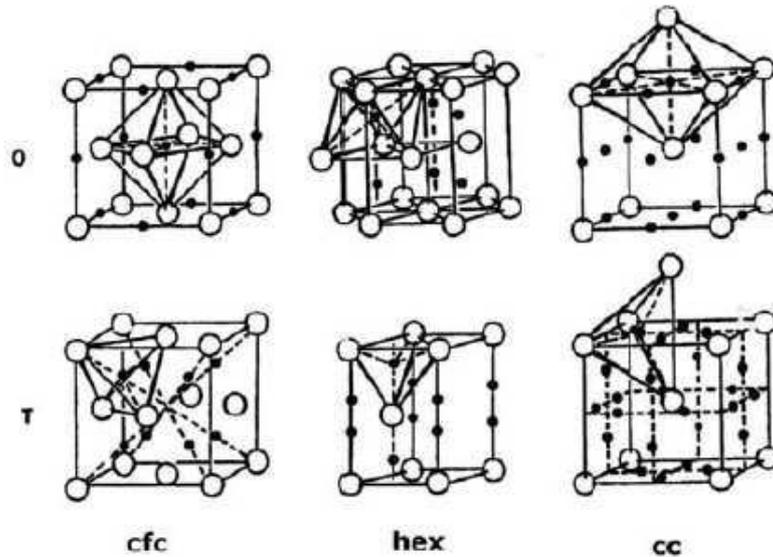


Figure 1-10 : Représentation des sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques(T) d'absorption de l'hydrogène dans les structures cubique à faces centrées (cfc), hexagonale (hex) et cubique centrée (cc)[16].

Dans un composé hydruré, les sites doivent répondre à différents critères pour accueillir l'hydrogène : des critères géométriques (taille du site) et électroniques (environnement). Westlake [17] définit la taille de site minimum telle que le rayon de la sphère s'inscrivant dans le site soit $> 0.4 \text{ \AA}$. Il définit également la distance minimum entre deux sites comme étant égale à 2.1 \AA afin de respecter les effets de répulsion entre atomes d'hydrogène.

Toutes les structures des intermétalliques ne sont pas conservées à l'hydrogénation. Les structures des composés intermétalliques de type AB_5 (structure hexagonale) et de type AB_2 (structures cubique ou hexagonale) sont en général conservées mais les structures des composés de type AB (structure cubique centrée) changent au cours de l'hydrogénation.

Dans le cas des structures $C14$, $C15$ et AB_5 , l'hydrogène occupe les sites tétraédriques : A_2B_2 , AB_3 et B_4 . Les sites A_2B_2 sont les plus occupés car ils sont les plus larges et possèdent la plus forte réactivité avec l'hydrogène à cause de la forte réactivité de l'élément de type A.

Les composés AB_5 conservent la même charpente métallique lors de l'hydrogénation, même si des phénomènes de surstructures sont rapportés dans la littérature pour la phase hydrure [18].

On constate que l'absorption d'hydrogène à hauteur de $6.6 H/u.f.$ entraîne une augmentation des paramètres de maille a et c de 8%. Cette dilatation engendre des contraintes au sein de la structure qui expliquent le phénomène d'amorphisation.

Certains composés sous l'effet de la dilatation de la structure, comme les AB_2 , s'amorphisent progressivement pour donner après quelques cycles d'hydrogénation un composé complètement amorphe.

5. Les composés binaires des systèmes La-Ni, Pr-Ni et Nd-Ni

a. Le système La-Ni

i. Diagramme de phase

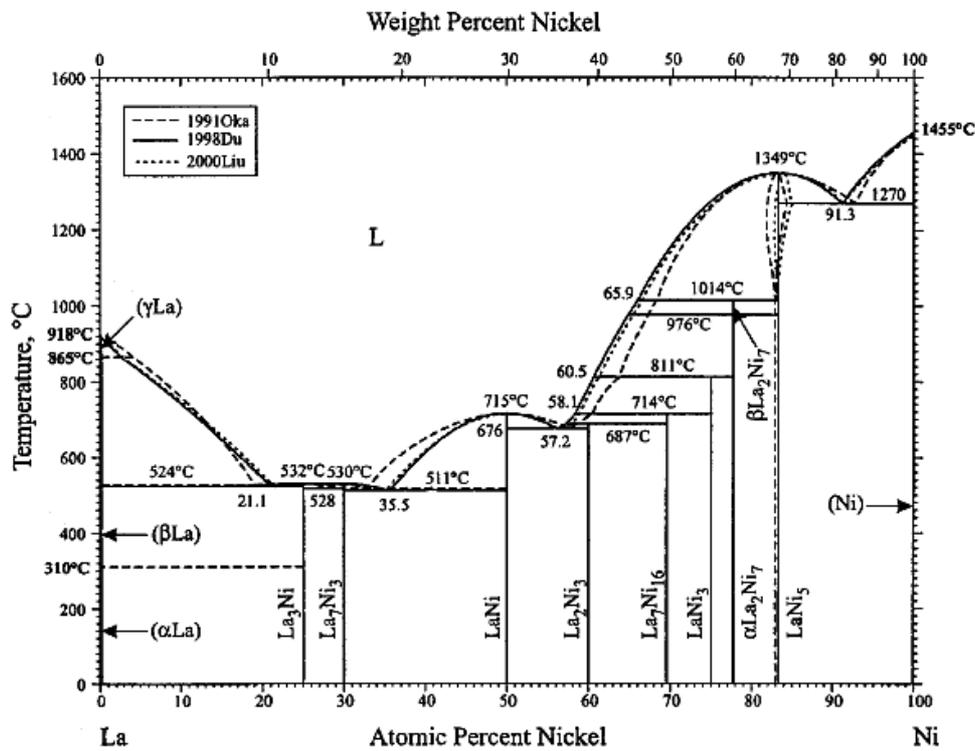


Figure 1-11 : Diagramme de phase du système La-Ni [19]

La première étude systématique connue sur le diagramme de phase La-Ni fut réalisée par Vogel en 1947 qui répertoria 6 compositions : La₃Ni, LaNi, LaNi₂, LaNi₃, LaNi₄ et LaNi₅ [20]. Il émet cependant des doutes sur les compositions LaNi₃ et LaNi₄ qui seront trouvées plus tard comme étant en réalité LaNi₃ et La₂Ni₇ [7]. Virkar indique que le composé La₂Ni₇ cristallise sous deux formes, l'une de structure Ce₂Ni₇ est dite la phase α et se forme à température ambiante et l'autre de structure Gd₂Co₇ est dite la phase β et se forme à haute température. La température de transformation entre les deux phases est proposée par Zhang à 976°C en révisant le diagramme de phase en 1991 [21]. C'est d'ailleurs à cette occasion que le composé LaNi₂ est répertorié comme étant non plus une phase stœchiométrique mais une phase lacunaire La_{0.875}Ni₂ (LaNi_{2.28}).

En 1972, Buschow rapporte l'existence de la phase $\text{LaNi}_{1.4}$ [22] qui sera identifiée comme la phase La_2Ni_3 quelques années plus tard [23]. Le dernier diagramme en date est celui de Okamoto en 2002 [19] présenté sur la Figure 1-11. Celui-ci n'est pourtant pas complet car la phase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ n'y apparaît pas. La phase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ à l'équilibre est observée pour la première fois entre le composé La_2Ni_7 et LaNi_5 par Diaf [24] en 1986 puis en 1997 par Yamamoto [8]. Cette phase est stable vers 1000°C puis se décompose en La_2Ni_7 et LaNi_5 vers 900°C , la Figure 1-12 montre la position de cette phase dans le diagramme.

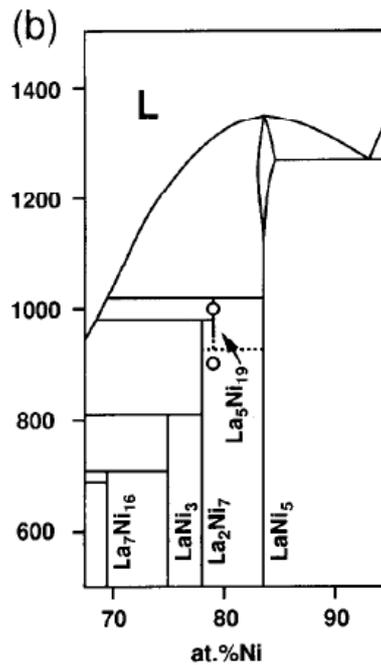


Figure 1-12 : Précision du diagramme de phase du système La-Ni, positionnement de la phase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ [8]

On trouve dans le diagramme de phase du système La-Ni, 15 phases. Le diagramme d'équilibre du système La-Ni comprend 4 composés congruents : LaNi_5 , LaNi , La_7Ni_3 et La_3Ni .

Les autres compositions sont issues de réactions péritectiques. Les différentes réactions (eutectiques et péritectiques) sont décrites ci-après :

à 865°C	$L + \gamma La \rightarrow \beta La$	réaction péritectique (1)
à 524°C	$L \rightarrow La_3Ni + \beta La$	réaction eutectique (2)
à 310°C	$\beta La \rightarrow \alpha La$	réaction allotropique(3)
à 532°C	$L \rightarrow La_3Ni$	réaction eutectique (4)
à 530°C	$L \rightarrow La_7Ni_3 + La_3Ni$	réaction eutectique (5)
à 511°C	$L \rightarrow La_7Ni_3 + LaNi$	réaction eutectique (6)
à 715°C	$L \rightarrow LaNi$	réaction eutectique (7)
à 676°C	$L \rightarrow LaNi + La_2Ni_3$	réaction eutectique (8)
à 690°C	$L \rightarrow LaNi_{2.28} + La_2Ni_3$	réaction eutectique (9)
à 795°C	$L + LaNi_3 \rightarrow LaNi_{2.28}$	réaction péritectique (10)
à 955°C	$L + \alpha La_2Ni_7 \rightarrow LaNi_3$	réaction péritectique (11)
à 995°C	$L + La_5Ni_{19} \rightarrow \alpha La_2Ni_7$	réaction péritectique (12)
à 976°C	$\alpha La_2Ni_7 \rightarrow \beta La_2Ni_7$	réaction polymorphique (13)
à 1014°C	$L + LaNi_5 \rightarrow \beta La_2Ni_7$	réaction péritectique (14)
à 1027°C	$L + LaNi_5 \rightarrow \alpha La_5Ni_{19}$	réaction péritectique (15)
à $T_{inconnue}$	$\alpha La_5Ni_{19} \rightarrow \beta La_5Ni_{19}$	réaction polymorphique (16)
à 1270°C	$L \rightarrow LaNi_5 + Ni$	réaction eutectique (17)

ii. *Propriétés structurales*

Les paramètres de maille, le groupe d'espace et la structure type de chaque composé du diagramme de phase La-Ni sont regroupés dans le Tableau 1-7.

Phase	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille (Å)
α -La	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	La	a= 3.770 c= 12.159
β -La	<i>Cubique</i> $Fm\bar{3}m$	Cu	a=5.296
γ -La	<i>Cubique</i> $Im\bar{3}m$	W	a= 4.254
La ₃ Ni	<i>Orthorhombique</i> $Pnma$	Fe ₃ C	a= 7.189 b= 10.160 c= 6.650
La ₇ Ni ₃	<i>Hexagonal</i> $P6_3mc$	Th ₇ Fe ₃	a= 10.140 c= 6.383
LaNi	<i>Orthorhombique</i> $Cmcm$	CrB	a= 3.907 b= 10.810 c= 4.396
La ₂ Ni ₃	<i>Orthorhombique</i> $Cmca$	La ₂ Ni ₃	a= 5.1138 b= 9.7316 c= 7.9075
LaNi _{2,286}	<i>cubique</i> $Fm\bar{3}m$	MgCu ₂	a= 7.372
LaNi ₃	<i>Rhomboédrique</i> $R\bar{3}m$	PuNi ₃	a= 5.089 c= 25.01
(2H)La ₂ Ni ₇	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	Ce ₂ Ni ₇	a= 5.058 c= 24.71
(3R)La ₂ Ni ₇	<i>Rhomboédrique</i> $R\bar{3}m$	Gd ₂ Co ₇	a= 5.056 c= 36.98
(2H)La ₅ Ni ₁₉	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	Sm ₅ Co ₁₉	a= 5.050 c= 32.64
(3R)La ₅ Ni ₁₉	<i>Rhomboédrique</i> $R\bar{3}m$	Ce ₅ Co ₁₉	a= 5.020 c= 48.06
LaNi ₅	<i>Hexagonal</i> $P6/mmm$	CaCu ₅	a= 5.018 c= 3.981
Ni	<i>cubique</i> $Fm\bar{3}m$	Cu	a= 3.5238

Tableau 1-7 : Paramètres de maille et groupes d'espace des phases du systèmes binaire La-Ni

Les compositions La_2Ni_7 et $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ cristallisent dans deux systèmes différents. L'un est de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et l'autre de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Dans le cas de La_2Ni_7 , la structure hexagonale se forme à basse température jusqu'à 976°C et la forme rhomboédrique à haute température de 976 à 1014°C . Aucune température de transition de phase n'a été définie pour la transformation de $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ compte tenu du domaine réduit d'existence de la phase.

iii. Propriétés d'hydrogénation

Les hydrures formés par les composés du système La-Ni ont été très étudiés, Tableau 1-8. Ils sont obtenus pour des pressions inférieures à 0.1 MPa pour la moitié des cas et entre 3 et 5 MPa pour les autres, mais tous à température ambiante [25]. D'autres auteurs confirment les valeurs $\text{LaNi}_2\text{H}_{4.5}$, $\text{LaNi}_3\text{H}_{5.3}$ et $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5-7}$ mais donnent une valeur plus faible, $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{10}$, pour le composé La_2Ni_7 [15].

Composés	Capacités (H/u.f) (T(°C))	H/M	Structure de l'hydrure
La	3.0(20)	3	Cubique (cfc)
La_3Ni	8.5(20)	2.125	amorphe
LaNi	3.1(20)	1.55	Nouvelle structure
$\text{LaNi}_{2.286}$	4.2(20)	1.278	amorphe
LaNi_3	5.3(20)	1.325	amorphe
La_2Ni_7	11.3(20)	1.255	amorphe
LaNi_5	6.5(20)	1.083	Dérivée de CaCu_5
Ni	0.8(250)	0.8	Cubique (cfc)

Tableau 1-8 : Propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire La-Ni[15, 25]

L'amorphisation des composés La_3Ni , $\text{LaNi}_{2.286}$, LaNi_3 et La_2Ni_7 se fait en se décomposant en LaH_3+Ni . LaNi s'hydrure en $\text{LaNiH}_{3.11}$, l'hydrure formé ne présente aucune des raies caractéristiques du composé LaNi, une nouvelle structure est sans doute formée.

LaNi₅ est le seul des composés à conserver la même charpente métallique en s'hydrurant. La₅Ni₁₉ a lui été caractérisé récemment [26], il forme un hydrure de formule La₅Ni₁₉H_{13,3} sous 0.8 Mpa qui est amorphe.

b. Le système Pr-Ni

i. Diagramme de phases

Tout comme pour le système La-Ni, la première étude systématique du diagramme de phase de Pr-Ni a été réalisée en 1947 par Vogel [20] et contient déjà les phases qu'on lui connaît aujourd'hui, exceptée la phase Pr₇Ni₃ qui sera découverte par Olcese en 1973 [27]. Dans la première version, la phase Pr₂Ni₇ est d'abord mentionnée sous la composition PrNi₄ elle sera redéfinie par Gschneidner [28] et Buschow [6]. Le diagramme évoluera par la suite grâce aux redéfinitions des températures et formes des courbes dans les diagrammes publiés par Pan en 1991 [29] et Huang [30]. La dernière version connue de ce diagramme de phase est celle d'Okamoto publiée en 2005 présentée en Figure 1-13 [31].

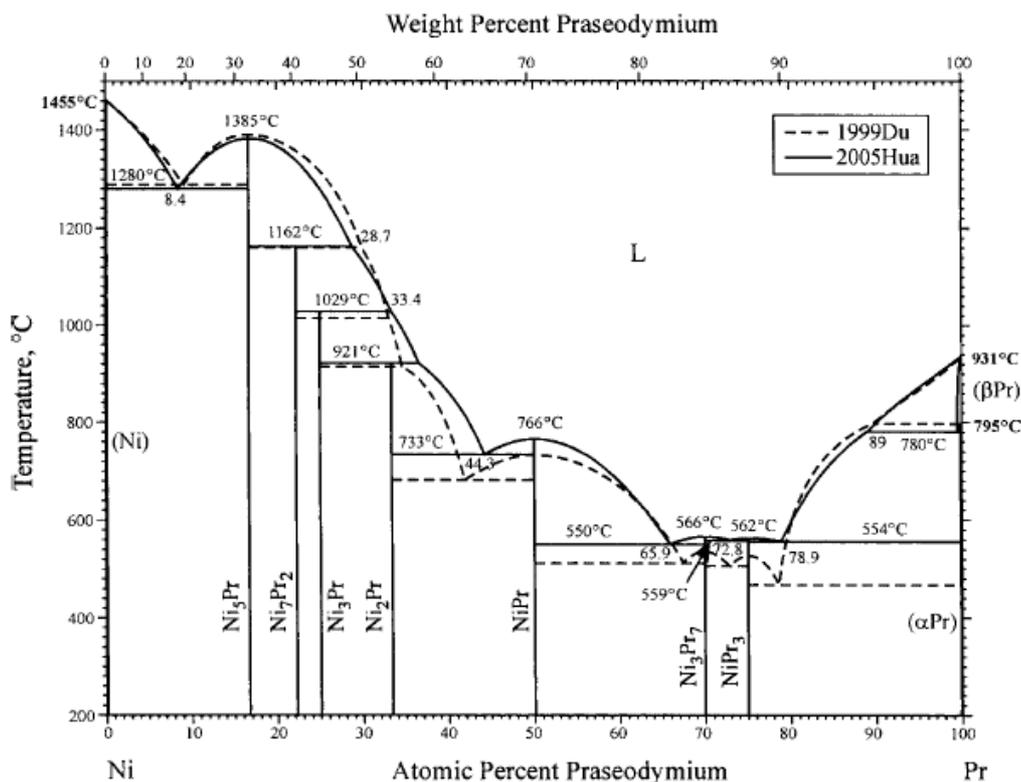


Figure 1-13 : Diagramme de phase du système Pr-Ni[31].

On trouve dans le diagramme de phase du système Pr-Ni, 11 phases. Toutes ces phases sont représentées dans le diagramme de la Figure 1-13. Le diagramme d'équilibre du système Pr-Ni comprend 4 composés congruents : PrNi₅, PrNi, Pr₇Ni₃ et Pr₃Ni.

Les autres compositions sont issues de réactions péritectiques. Les différentes réactions (eutectiques et péritectiques) sont décrites ci-après [30].

à 780°C	$L + \beta\text{Pr} \rightarrow \alpha\text{Pr}$	réaction péritectique (1)
à 554°C	$L \rightarrow \text{Pr}_3\text{Ni} + \alpha\text{Pr}$	réaction péritectique (2)
à 562°C	$L \rightarrow \text{Pr}_3\text{Ni}$	réaction eutectique (3)
à 557°C	$L \rightarrow \text{Pr}_7\text{Ni}_3 + \text{Pr}_3\text{Ni}$	réaction eutectique (4)
à 566°C	$L \rightarrow \text{Pr}_7\text{Ni}_3$	réaction eutectique (5)
à 550°C	$L \rightarrow \text{Pr}_7\text{Ni}_3 + \text{PrNi}$	réaction eutectique (6)
à 766°C	$L \rightarrow \text{PrNi}$	réaction eutectique (7)
à 732°C	$L \rightarrow \text{PrNi}_2 + \text{PrNi}$	réaction eutectique (8)
à 921°C	$L + \text{PrNi}_3 \rightarrow \text{PrNi}_2$	réaction péritectique (9)
à 1029°C	$L + \text{Pr}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{PrNi}_3$	réaction péritectique (10)
à 1162°C	$L + \text{PrNi}_5 \rightarrow \text{Pr}_2\text{Ni}_7$	réaction péritectique (11)
à 1385°C	$L \rightarrow \text{PrNi}_5$	réaction eutectique (12)
à 1280°C	$L \rightarrow \text{PrNi}_5 + \text{Ni}$	réaction eutectique (13)

La composition $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ n'est pas répertoriée dans le dernier diagramme de phase du système. La transformation $\beta\text{Pr}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \alpha\text{Pr}_2\text{Ni}_7$ n'apparaît pas non plus sur cette dernière version.

ii. Propriétés structurales

Les paramètres de maille, le groupe d'espace et la structure type de chaque composé du diagramme de phase Pr-Ni sont regroupés dans le Tableau 1-9.

La composition Pr_2Ni_7 cristallise sous deux systèmes différents. L'un est de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et l'autre de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La forme hexagonale est supposée se former à basse température et la forme rhomboédrique à haute température mais aucune température de transition de phase n'a été définie.

Phase	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille (Å)
β -Pr	<i>Cubique</i> $\overline{Im\bar{3}m}$	W	a=5.159
α -Pr	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	α -La	a= 3.672 c= 11.834
Pr ₃ Ni	<i>Orthorhombique</i> <i>Pnma</i>	Fe ₃ C	a= 7.07 b= 9.96 c= 6.49
Pr ₇ Ni ₃	$P6_3mc$	Th ₇ Fe ₃	a= 9.904 c= 6.322
PrNi	<i>Orthorhombique</i> <i>Cmcm</i>	CrB	a= 3.816 b= 10.503 c= 4.354
PrNi ₂	$\overline{Fd\bar{3}m}$	MgCu ₂	a= 7.275
PrNi ₃	<i>Rhomboédrique</i> $\overline{R\bar{3}m}$	PuNi ₃	a= 5.035 c= 24.82
(3R)Pr ₂ Ni ₇	<i>Rhomboédrique</i> $\overline{R\bar{3}m}$	Gd ₂ Co ₇	a= 5.015 c= 36.64
(2H)Pr ₂ Ni ₇	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	Ce ₂ Ni ₇	a= 5.015 c= 24.44
PrNi ₅	<i>Hexagonal</i> $P6/mmm$	CaCu ₅	a= 4.9675 c= 3.9725
Ni	<i>cubique</i> $\overline{Fm\bar{3}m}$	Cu	a= 3.5238

Tableau 1-9 : Paramètres de maille et groupes d'espace des phases du système binaire Pr-Ni

iii. Propriétés d'hydrogénation

Les composés du système Pr-Ni ont globalement été peu caractérisés vis à vis du stockage de l'hydrogène. La composition la plus étudiée est PrNi₅. PrNi₅ absorbe l'hydrogène jusqu'à 10 MPa à température ambiante pour former deux hydrures. Le premier est de stœchiométrie PrNi₅H₃₋₄ et le second de stœchiométrie PrNi₅H₆₋₇ [32]. Ces deux hydrures se manifestent sur la courbe PCT sous la forme de deux plateaux de pression. Le premier se situe autour de 1.5MPa et le second autour de 3 MPa, comme le montre la Figure 1-14. La capacité maximale du composé est de 6.4 H/u.f. sous 10 MPa d'hydrogène. Comme LaNi₅, le composé conserve sa structure après hydrogénation.

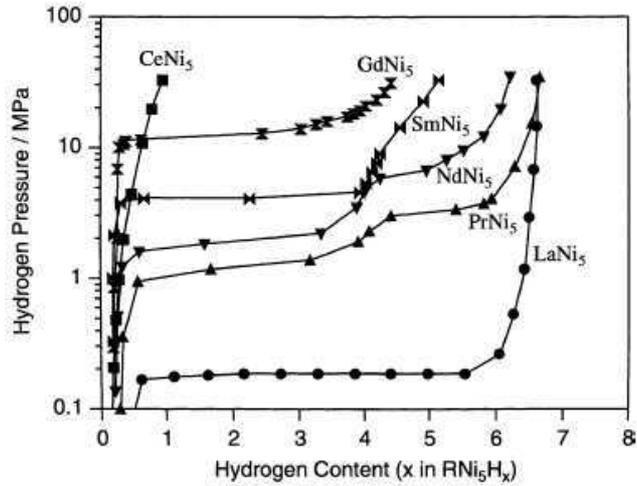


Figure 1-14 : Courbes PCT à 25°C pour les systèmes RNi_5H_x [33]

Le composé Pr_2Ni_7 absorbe l'hydrogène sous 10 MPa à température ambiante. Peu de mentions sont faites de ce composé si ce n'est en comparaison avec des composés A_2Co_7 (A=terres rares) dans la publication de Goudy en 1977 [34]. Il est fait mention de deux plateaux sur la courbe PCT du composé, Figure 1-15. Il forme un hydrure de composition $Pr_2Ni_7H_{9-10}$. Le composé $PrNi_2$, qui est en réalité non stœchiométrique comme son homologue La_7Ni_{16} ($LaNi_2$) et de formule $Pr_{0,94}Ni_2$ [35], absorbe l'hydrogène mais l'hydrure formé est amorphe et se décompose en PrH_3+Ni . Il forme un hydrure $PrNi_2H_3$. [36]. Aucune mention n'est faite des propriétés en hydrogénation des autres phases du système.

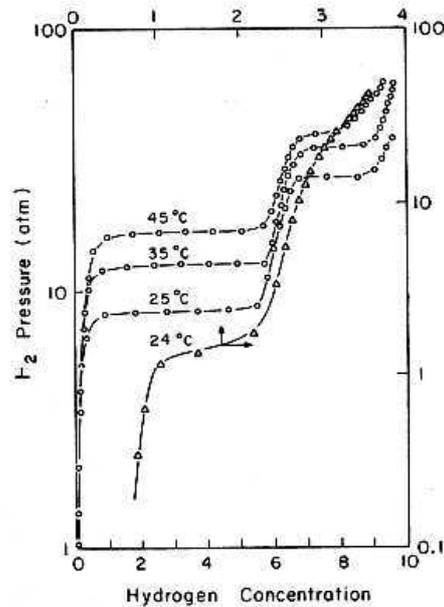


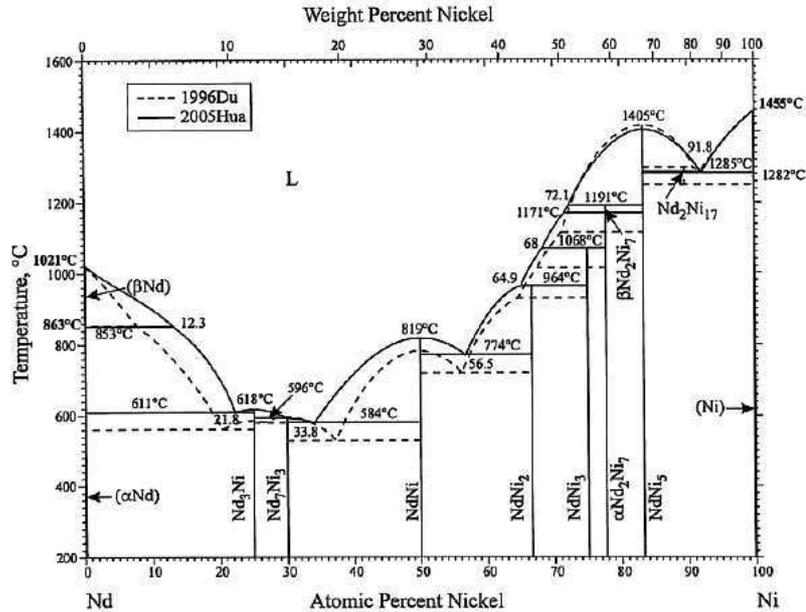
Figure 2. Desorption pressure-composition isotherms for the Pr_2Ni_7-H system (\circ) and $ErNi_3-H$ system (Δ) at 24°C. Hydrogen concentration is expressed as atoms of H per formula unit of intermetallic.

Figure 1-15 : Courbe PCT de Pr_2Ni_7 (- \circ -) [34]

c. Le système Nd-Ni

i. Diagramme de phase

La première étude systématique du système Nd-Ni trouvée date de 1985 par Pan [37].



Nd-Ni phase diagram

Figure 1-16 : Diagramme de phase du système Nd-Ni [38]

Dès 1970 Buschow et al. [6] indiquent que le composé Nd_2Ni_7 ($2H$) de structure type Ce_2Ni_7 se forme à température ambiante et que le composé Nd_2Ni_7 ($3R$) de structure type Gd_2Co_7 cristallise à haute température. H.Okamoto en révisant le diagramme Nd-Ni en 2006 [38], propose une température de transformation du composé à 1171 °C et une température de fusion du composé de 1191 °C. C'est le seul des trois diagrammes A-Ni de cette étude qui mentionne une température de transition de phase entre les deux formes de la phase A_2B_7 .

On trouve 12 phases dans le diagramme de phase du système Nd-Ni. Toutes ces phases sont représentées dans la dernière version publiée du diagramme en Figure 1-16.

Le diagramme du système Nd-Ni comprend trois composés congruents : Nd_3Ni , $NdNi$ et $NdNi_5$. Les autres composés Nd_7Ni_3 , $NdNi_2$, $NdNi_3$ et Nd_2Ni_7 , Nd_2Ni_{17} sont formés à l'issue d'une réaction péritectique.

Les différentes réactions (eutectiques et péritectiques) sont décrites ci après.

à 853°C	$L + \beta Nd \rightarrow \alpha Nd$	réaction péritectique (1)
à 611°C	$L \rightarrow Nd_3Ni + \alpha Nd$	réaction eutectique (2)
à 618°C	$L \rightarrow Nd_3Ni$	réaction eutectique (3)
à 596°C	$L \rightarrow Nd_7Ni_3 + Nd_3Ni$	réaction eutectique (4)
à 584°C	$L \rightarrow Nd_7Ni_3 + NdNi$	réaction eutectique (5)
à 819°C	$L \rightarrow NdNi$	réaction eutectique (6)
à 774°C	$L \rightarrow NdNi_2 + NdNi$	réaction eutectique (7)
à 964°C	$L + NdNi_3 \rightarrow NdNi_2$	réaction péritectique (8)
à 1068°C	$L + \alpha Nd_2Ni_7 \rightarrow NdNi_3$	réaction péritectique (9)
à 1171°C	$L + NdNi_5 \rightarrow (2H)Nd_2Ni_7$	réaction péritectique (10)
à 1171°C	$(2H)Nd_2Ni_7 \rightarrow (3R)Nd_2Ni_7$	réaction polymorphique(11)
à 1191°C	$L + NdNi_5 \rightarrow (3R)Nd_2Ni_7$	réaction péritectique (12)
à 1405°C	$L \rightarrow NdNi_5$	réaction eutectique (13)
à 1286°C	$L + NdNi_5 \rightarrow Nd_2Ni_{17}$	réaction péritectique (14)
à 1285°C	$L \rightarrow Nd_2Ni_{17} + Ni$	réaction eutectique (15)
à 1277°C	$Nd_2Ni_{17} \rightarrow NdNi_5 + Ni$	réaction eutectique (16)

La composition Nd_5Ni_{19} n'est pas répertoriée dans le dernier diagramme de phase du système.

ii. Propriétés structurales

Les paramètres de maille, le groupe d'espace et la structure type de chaque composé du diagramme de phase Nd-Ni sont regroupés dans le Tableau 1-10.

Phase	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille (Å)
β -Nd	<i>Cubique</i> $Im\bar{3}m$	W	a=5.160
α -Nd	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	α -La	a=3.646 c=11.766
Nd ₃ Ni	<i>Orthorhombique</i> $Pnma$	Fe ₃ C	a=7.04 b=9.86 c=6.43
Nd ₇ Ni ₃	<i>Hexagonal</i> $P6_3mc$	Th ₇ Fe ₃	a= 9.879 c=6.290
NdNi	<i>Orthorhombique</i> $Cmcm$	CrB	a=3.802 b=10.47 c=4.335
NdNi ₂	<i>Cubique</i> $Fd\bar{3}m$	MgCu ₂	a=7.268
NdNi ₃	<i>Rhomboédrique</i> $R\bar{3}m$	PuNi ₃	a=5.030 c=24.72
(3R)Nd ₂ Ni ₇	<i>Rhomboédrique</i> $R\bar{3}m$	β -Er ₂ Co ₇	a=4.983 c=36.60
(2H)Nd ₂ Ni ₇	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	α -Ce ₂ Ni ₇	a=4.983 c=24.40
NdNi ₅	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmm$	CaCu ₅	a=4.955 c=3.973
Nd ₂ Ni ₁₇	<i>Hexagonal</i> $P6_3/mmc$	Th ₂ Ni ₁₇	a= 8.402 c= 8.048
Ni	<i>Cubique</i> $Fm\bar{3}m$	Cu	a=3.5238

Tableau 1-10 : Paramètres de maille et groupes d'espace du système binaire Nd-Ni

Le composé Nd₂Ni₇ peut cristalliser dans deux systèmes différents selon les conditions de formation du composé. Le premier système de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) se forme à basse température jusqu'à 1171 °C, cette température a été définie lors des expériences de H.Okamoto [38]. Le deuxième système cristallise à haute température de 1171 °C à 1191 °C en structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

iii. *Propriétés d'hydrogénation*

Les composés du système Nd-Ni ont été peu caractérisés vis à vis du stockage de l'hydrogène. La composition la plus étudiée est NdNi₅. Le composé NdNi₅ absorbe l'hydrogène jusqu'à 10 MPa et à température ambiante pour former deux hydrures. Le premier est de stœchiométrie NdNi₅H_{3.4} et le second de stœchiométrie NdNi₅H_{5.6} [32]. Ces deux hydrures se manifestent sur la courbe PCT sous la forme de deux plateaux de pression, le premier se situe autour de 2.5 MPa et le second autour de 5 MPa, comme le montre la Figure 1-14 [33]. La capacité du composé est d'environ 5.6 H/u.f. sous 10 MPa d'hydrogène. Comme LaNi₅, le composé conserve sa charpente métallique après hydrogénation. On ne trouve pas d'autres références aux propriétés en hydrogénation des composés du système Nd-Ni.

6. Les composés pseudo binaires La-Mg-Ni, Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni

Un intérêt grandissant pour les composés de type A-Mg-Ni est apparu depuis la publication de Kohno mentionnant des capacités de l'ordre de 400mAh.g⁻¹[39]. En effet, si les composés du système Mg-Ni ont de grandes capacités d'absorption vis-à-vis de l'hydrogène, leur cinétique est médiocre. A l'inverse pour les éléments des systèmes A-Ni, la cinétique est bonne mais la capacité moyenne. La combinaison des deux systèmes a donc donné des résultats prometteurs.

Le magnésium étant aussi plus léger et moins cher que les terres rares, l'intérêt n'en est que plus grand. On constate que les systèmes ternaires de ce type n'ont été que peu étudiés et les diagrammes de phases sont donc incomplets. Le magnésium lorsque substitué à la terre rare dans les composés, présente la caractéristique de se positionner sur les sites de la terre rare pour former une solution solide. On parle dans ce cas de composés intermétalliques pseudo binaires.

On sait donc que le magnésium occupe les sites de la terre rare. Dans les empilements de phases [A₂B₄]/[AB₅], les sites d'occupation possibles pour le magnésium sont ceux de la couche [A₂B₄] et de la couche [AB₅]. Si on peut substituer du magnésium dans le composé LaNi₂ jusqu'à obtenir le composé MgNi₂, ceci n'est pas possible pour le composé LaNi₅. On ne peut pas substituer, en quelque quantité que ce soit, le magnésium à la terre rare. Le composé MgNi₅ n'existe pas. Le magnésium ne peut donc se substituer que sur les sites [A₂B₄]. On obtient une limite théorique d'insertion du magnésium dans la structure qui dépend du nombre de couches A₂B₄ et donc de l'empilement.

a. Le système La-Mg-Ni

i. Diagramme de phase La-Mg-Ni

La diagramme ternaire La-Mg-Ni est un diagramme de phase encore mal défini [40]. De Negri en a donné une version plus récente entre 2005 et 2007 [41, 42]. La plupart des compositions données dans la partie du diagramme riche en nickel sont composées de deux ou trois phases.

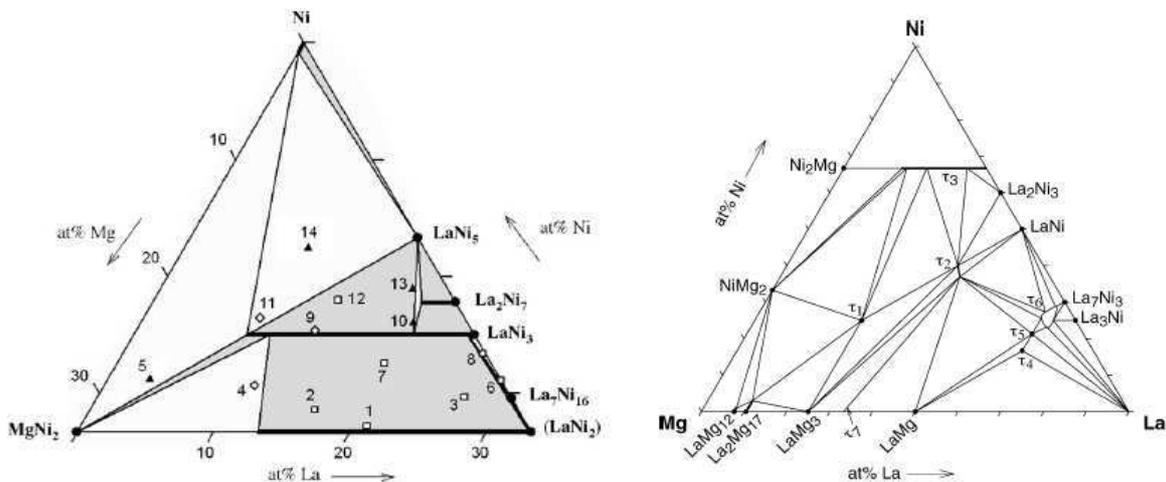


Figure 1-17 : diagramme de phase du système La-Mg-Ni à 500°C [41, 42]

à gauche la partie la plus riche en Ni, à droite le diagramme complet

Le magnésium étant soluble dans les phases binaires, on trouve des composés avec différents taux de magnésium mais gardant, pour la majorité d'entre eux, la structure du composé binaire. Les propriétés structurales des principaux composés définis dans le système La-Mg-Ni sont décrites dans le Tableau 1-11. On trouve le composé $(\text{La}, \text{Mg})_3\text{Ni}_9$ dont la structure cristallographique est hexagonale de type PuNi_3 [43, 44]. Le composé $(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Ni}_2$ est lui décrit sous deux formes selon la valeur de x . Si $0 < x < 0.67$, le composé cristallise dans le système $C15$ de structure type MgCu_2 [45], par contre le composé LaMgNi_4 est signalée comme cristallisant dans une structure cubique de type MgCu_4Sn [46, 47]. La_2MgNi_2 cristallise dans un système quadratique de type Mo_2FeB_2 [48]. LaMg_2Ni est formé par fusion congruente à 630°C et cristallise dans le système orthorhombique CuMgAl_2 [49].

Le composé $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ a été étudié par Khono [39] puis par Zhang en 2006 [50]. Comme dans le système binaire La-Ni, le composé cristallise sous les deux polytypes hexagonaux et rhomboédriques. Il en est de même pour $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ caractérisé sous la forme hexagonale [51] et $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ caractérisé par Férey sous les deux polytypes [52].

Phases	Groupe d'espace	Structure type	Paramètre de maille
LaMg ₂ Ni	<i>Cmcm</i>	CuMgAl ₂	a=4.227 b=10.303 c=8.360
(La _{1-x} Mgx)Ni ₂	$\bar{F}d\bar{3}m$	MgCu ₂	a=7.198, x=0.25
	$\bar{F}4\bar{3}m$	MgCu ₄ Sn	a=7.179, x=0.5
La ₂ MgNi ₂	<i>P4/mbm</i>	Mo ₂ FeB ₂	a= 7.544 C=3.852
LaMg ₂ Ni ₉	$\bar{R}3m$	PuNi ₃	a=4.8868(4) c=23.854(3)
La ₂ MgNi ₉	$\bar{R}3m$	PuNi ₃	a=5.0336 c=24.2759
La ₃ MgNi ₁₄	<i>P6₃/mmc</i>	Ce ₂ Ni ₇	a=5.033 c=24.237
La ₃ MgNi ₁₄	$\bar{R}3m$	Gd ₂ Co ₇	a=5.034 c=36.287
La _{2.8} Mg _{1.2} Ni ₁₄	<i>P6₃/mmc</i>	Ce ₂ Ni ₇	a=5.033 c=24.237
La _{2.8} Mg _{1.2} Ni ₁₄	$\bar{R}3m$	Gd ₂ Co ₇	a=5.034 c=36.287
La ₃ MgNi ₁₄	$\bar{R}3m$	Gd ₂ Co ₇	a=5.034 c=36.287
La ₄ Mg(Ni,Co) ₁₉	<i>P6₃/mmc</i>	Sm ₅ Co ₁₉	a=5.042 c=32.232
La _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉	<i>P6₃/mmc</i>	Sm ₅ Co ₁₉	a=5.0279 c=32.103
La _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉	$\bar{R}3m$	Ce ₅ Co ₁₉	a=5.0276 c=48.186

Tableau 1-11 : Propriétés structurales des composés pseudo binaires du système La–Mg–Ni

[39, 41-43, 52, 53].

ii. *Propriétés en hydrogénation*

La substitution du lanthane par le magnésium entraîne une modification des propriétés en hydrogénation des composés. La capacité, la cinétique et la stabilité de l'hydrure varient avec la quantité de magnésium substitué. Certains composés ont été caractérisés et sont présentés dans le Tableau 1-12.

Une illustration de la variation de la quantité de magnésium et son action sur la capacité peut être donnée avec le composé de type $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$, il montre des capacités très différentes selon la valeur de x : 2.04 *H/u.f.* si $x=2$ et 12.6 *H/u.f.* si $x=1$ [43].

La différence de stabilité de l'hydrure avec ou sans magnésium apparaît de manière claire dans le cas de $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$. En effet, dans le cas des hydrures binaires LaNi_2 ($\text{La}_7\text{Ni}_{16}$) forme un hydrure stable alors que MgNi_2 ne forme pas d'hydrure dans des conditions de pression et température ambiantes. Le composé substitué au magnésium absorbe lui de manière réversible l'hydrogène jusqu'à $x=0.67$ [45].

Le composé LaMg_3Ni_4 absorbe de manière réversible 19.6 *H/u.f.*, aucune différence n'est visible entre les deux formes structurales de la phase A_2B_7 [50].

Le composé $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ a été caractérisé en 2008 par Férey [26] avec une capacité de 25.4 *H/u.f.*, aucune différence de propriétés n'est observée entre la phase rhomboédrique et la phase hexagonale.

Composés	Capacités (H/u.f) ($P_{(\text{H}_2)}$ (MPa), T(°C))
$\text{La}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_2$	3.4 (1.0, 25)
LaMgNi_2	Pas d'hydrure
LaMg_2Ni_9	2.04 (0.5, 25)
La_2MgNi_9	12.6 (0.5, 25)
$\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$	19.6 (1.0, 20)
$\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	25.4 (1.0, 25)

**Tableau 1-12 : Propriétés d'hydrogénation
des principaux composés pseudo-binaires (La-Mg)-Ni [26, 43, 45, 50]**

b. Le système Pr-Mg-Ni

i. Diagramme de phase Pr-Mg-Ni

Jusqu'à 2005 et les travaux de Huaiying [54], aucun diagramme de phase ternaire pour ce système n'a été reporté. Le diagramme de phase proposé concerne les sections isothermes à 773 et 1123K, soit 500°C et 850°C. Seul deux composés pseudo binaires sont définis : PrMgNi_4 et PrMg_2Ni_9 , ils sont présentés dans le Tableau 1-13. Nulle mention n'est faite de phases ternaires de type A_2B_7 ou A_5B_{19} . Le composé PrMgNi_4 cristallise dans le système cubique de structure type MgCu_4Sn [46] et le composé PrMg_2Ni_9 cristallise dans un système rhomboédrique de structure type PuNi_3 [55]. Dans le cas de notre étude, l'accent est porté sur la partie riche en nickel du diagramme. Dans cette partie, mis à part les deux composés définis, les autres sont des mélanges triphasés ou biphasés.

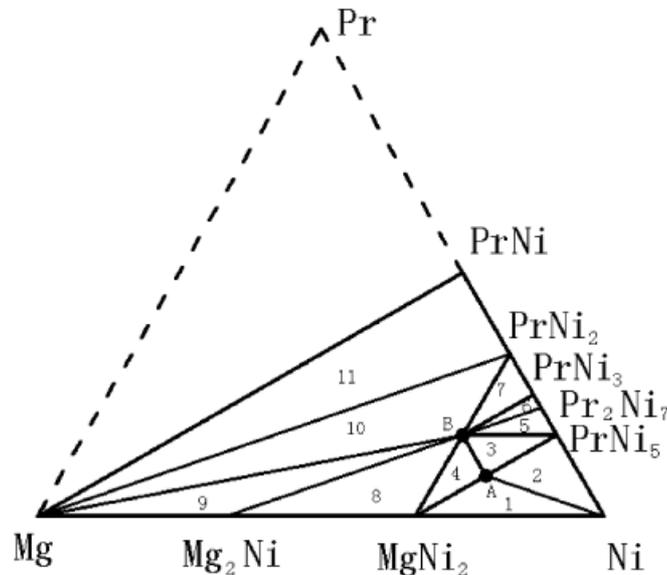


Figure 1-18 : Diagramme de phase à 500°C du système Pr-Mg-Ni [54]

Phases	Groupe d'espace	Structure type	Paramètre de maille
PrMg_2Ni_9	$R\bar{3}m$	PuNi_3	$a=4.8868(4)$ $c=23.854(3)$
PrMgNi_4	$F4\bar{3}m$	MgCu_4Sn	$a=7.1237(6)$

Tableau 1-13 : Propriétés structurales des composés pseudo binaires du système Pr-Mg-Ni [46, 55]

ii. Propriétés en hydrogénation

On trouve peu de référence aux propriétés d'hydrogénation de ces composés pseudo binaires. Les composés cristallins PrMg_2Ni_9 et PrMgNi_4 présente des capacités faibles après avoir été testés en cellule électrochimique, respectivement 20 mAh.g^{-1} et 107 mAh.g^{-1} . Les composés amorphes PrMg_2Ni_9 et PrMgNi_4 voient leur capacité s'améliorer à 78 et 254 mAh.g^{-1} [56].

c. Le système Nd-Mg-Ni

i. Diagramme de phase Nd-Mg-Ni

Comme pour le système Pr-Mg-Ni, jusqu'en 2007 et le travail de Zhou [57] aucun diagramme de phase pour ce système ternaire n'avait été déterminé.

Seul deux composés ternaires définis ont été observés sur les sections isothermes à 400°C et 850°C , NdMgNi_4 qui cristallise dans le système cubique de structure type MgCu_4Sn [46] et NdMg_2Ni_9 qui cristallise dans un système rhomboédrique de structure type PuNi_3 [55].

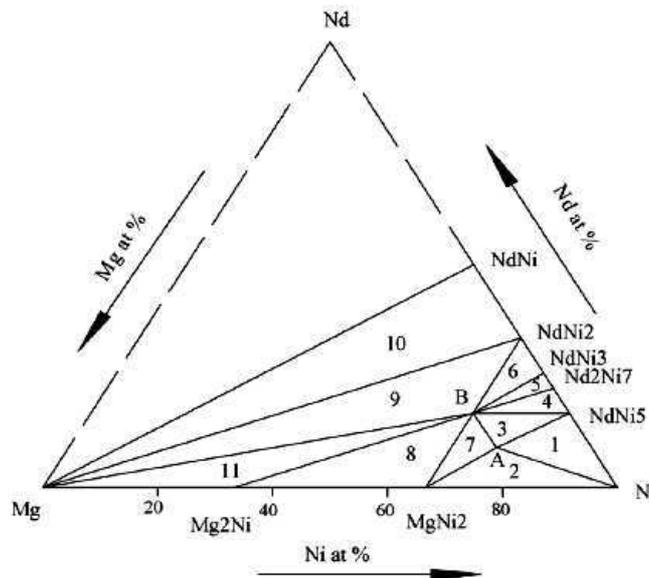


Figure 1-19 : Diagramme de phase à 400°C du système Nd-Mg-Ni [57]

Phases	Groupe d'espace	Structure type	Paramètre de maille
NdMg_2Ni_9	$R\bar{3}m$	PuNi_3	$a=4.8868(4)$ $c=23.854(3)$
NdMgNi_4	$F4\bar{3}m$	MgCu_4Sn	$a=7.1237(6)$

Tableau 1-14 : Propriétés structurales des composés pseudo binaires du système Pr-Mg-Ni [46, 55]

ii. *Propriétés en hydrogénation*

Peu de données sont disponibles sur les propriétés en hydrogénation des composés pseudo binaires de ce système, un seul a été réellement étudié. Le composé NdMgNi_4 a été étudié en 2003 [47], il absorbe jusqu'à 4 $H/u.f.$ sous 0.7 MPa bar à 50°C, sa courbe PCT montre un petit plateau (à 1 MPa et jusqu'à l'absorption de 2 $H/u.f.$) suivi d'un domaine d'existence d'une seule phase à plus haute pression. L'hydrure est d'une structure différente de l'intermétallique de départ, il passe d'une structure cubique à une structure orthorhombique, la structure de départ est retrouvée après désorption.

6. Les accumulateurs Ni-MH

a. Principes généraux

Les accumulateurs NiMH sont composés d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel ainsi que d'une électrode négative composée d'un alliage hydrurable électriquement isolées l'une de l'autre par un séparateur. L'ensemble est plongé dans un milieu fortement alcalin (électrolyte KOH à 8 mol.L⁻¹) qui assure la conductivité ionique entre les deux électrodes. La forte concentration de l'électrolyte permet de s'affranchir des problèmes de limitation de la diffusion ou d'appauvrissement local de la solution en ions OH⁻.

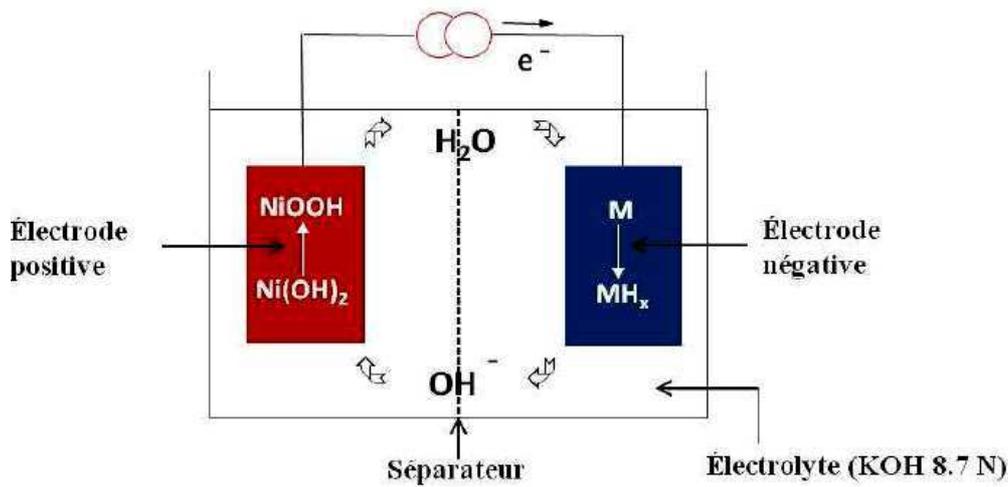
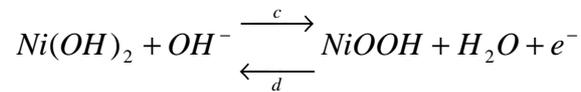


Figure 1-20 : Représentation schématique d'une batterie Ni-MH

Les réactions ayant lieu aux deux électrodes sont les suivantes :

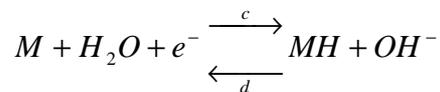
A l'électrode positive d'hydroxyde de nickel, avec un potentiel d'équilibre de +0.49 V à pH=14

Équation 1-7



A l'électrode négative d'hydrure métallique, avec un potentiel d'équilibre de -0.8V à pH=14

Équation 1-8



Soit un potentiel théorique de l'accumulateur de 1.3V. L'Équation 1-7 montre que pour chaque hydrogène absorbé, un électron est stocké.

Durant la charge, les espèces divalentes Ni^{II} sont oxydées en espèces trivalentes Ni^{III}, l'eau est décomposée en atomes d'hydrogène et en ions hydroxydes. L'hydrogène est par la suite absorbé par le composé intermétallique. La réaction inverse se produit lors de la décharge. Les potentiels d'équilibres des couples redox sont dépendants du pH auquel on se place, Figure 1-21.

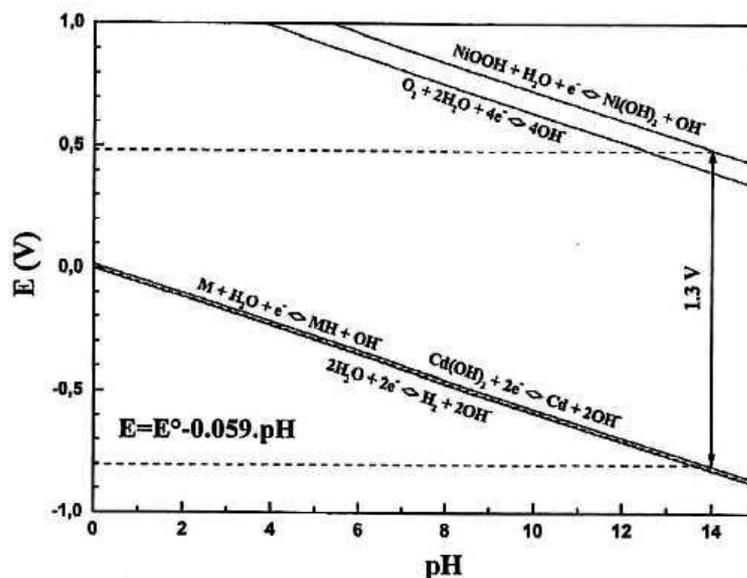


Figure 1-21 : Courbes Potentiel/pH de réactions ayant lieu dans les batteries alcalines [58]

b. L'électrode d'hydroxyde de nickel

Les réactions de charge et de décharge sont en réalité plus complexes qu'énoncées dans le paragraphe précédent. Des transitions structurales ont lieu et elles jouent un rôle important du point de vue électrochimique. Différentes espèces d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de nickel doivent être prises en compte, comme représentées sur le diagramme de Bode de la Figure 1-22. L'espèce hydratée divalente $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ peut être obtenue électrochimiquement à partir de l'espèce métallique à des potentiels relativement négatifs.

Durant le cycle, cette espèce est déshydratée en une forme β , qui peut elle-même être oxydée en un état trivalent $\beta\text{-NiOOH}$.

La surcharge peut transformer cette dernière de manière irréversible en espèce $\gamma\text{-NiOOH}$, qui peut être réduite électrochimiquement en $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

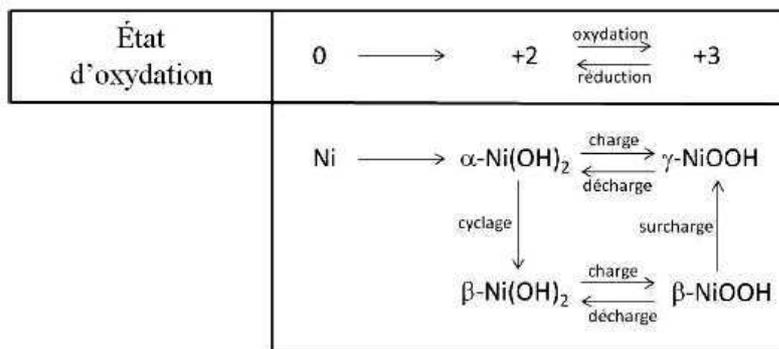


Figure 1-22 : Diagramme de Bode correspondant aux différentes relations entre les divers hydroxydes et d'oxyhydroxydes impliqués dans le cyclage de l'électrode de nickel [59].

c. L'électrode métal-hydrure

i. Formation de l'hydrure

Dans le cas d'une hydratation par voie électrochimique, plusieurs étapes successives se produisent, Figure 1-23 :

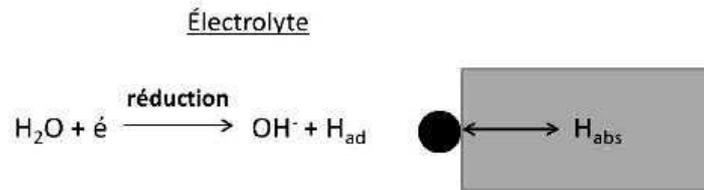
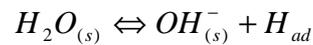


Figure 1-23 : Schéma de l'hydruration par voie électrochimique

- La réaction de transfert de charge à la surface, peut être représentée dans la solution alcaline par la réaction décrite par l'Équation 1-9:

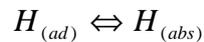
Équation 1-9



Les atomes d'hydrogène sont alors adsorbés (H_{ad}) sur la surface entraînant alors la création d'une liaison énergétiquement favorable.

- L'absorption (abs) de l'hydrogène adsorbé (ad) par le composé intermétallique décrite par l'Équation 1-10 :

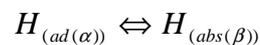
Équation 1-10



Et le transport des H_{abs} de la surface vers le cœur du composé

- Selon la concentration en hydrogène : la phase α seule, la phase α en équilibre avec la phase β ou la phase β est formée, l'Équation 1-11 donne la réaction de transformation des H absorbés en phase α en H absorbés par la phase β .

Équation 1-11



Par rapport à la voie solide-gaz, on s'affranchit de l'étape de dissociation de la molécule d'hydrogène, les protons provenant de la dissociation de la molécule d'eau passent directement au niveau de l'interface métal/ électrolyte.

ii. *Equivalence pression d'équilibre et potentiel électrochimique*

Les propriétés d'absorption et de désorption du composé intermétallique sont généralement caractérisées par la courbe pression composition température comme il a été mentionné précédemment. Une relation directe, Équation 1-12, existe entre la pression d'équilibre de l'hydrogène ($P_{(H_2)}$) et le potentiel ($E_{(e)}$) de l'électrode métal-hydrure [60].

Équation 1-12

$$E_{(e)} = \frac{RT}{nF} \ln P_{(H_2)}$$

Avec R : constante des gaz parfaits

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

F : la constante de faraday (96500C)

iii. *Equivalence capacité solide-gaz et capacité électrochimique*

Puisqu'un électron est mis en jeu par atome d'hydrogène absorbé, la capacité électrochimique exprimée en mAh.g^{-1} est liée à la capacité mesurée en réaction solide-gaz par l'Équation 1-13 :

Équation 1-13

$$c(\text{mAh.g}^{-1}) = \frac{xF}{3.6M}$$

Avec M : masse molaire du matériau en g. mol^{-1}

x : la quantité d'hydrogène absorbée par mole de composé

d. Réactions secondaires

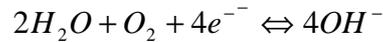
Pour assurer le bon fonctionnement des accumulateurs, l'électrode de nickel possède la capacité limitante, Figure 1-21. Cette configuration favorise le dégagement d'oxygène en fin de charge par oxydation des ions OH^- selon la réaction de l'Équation 1-14

Équation 1-14



L'oxygène peut être transporté vers l'électrode métal-hydrure (MH) où il va être réduit à l'interface MH/électrolyte en ions hydroxyde selon la réaction décrite par l'Équation 1-15.

Équation 1-15



Ces réactions permettent de limiter l'augmentation de pression à l'intérieur de la batterie étanche et d'autre part d'éviter la consommation d'électrolyte qui résulterait d'une capacité limitante de l'électrode négative. Dans les accumulateurs Ni-MH tout comme dans les accumulateurs Ni-Cd, la capacité de stockage peut diminuer si le système est placé en élément ouvert. Le taux d'autodécharge est fortement dépendant des conditions externes et notamment de la température. Il représente environ 1% de la perte de capacité de stockage nominale par jour à température ambiante.

Le phénomène d'autodécharge provient en partie du fait que les espèces trivalentes de nickel sont thermodynamiquement instables dans un environnement aqueux et que par conséquent, les oxyhydroxydes de nickel sont réduits spontanément selon l'Équation 1-16.

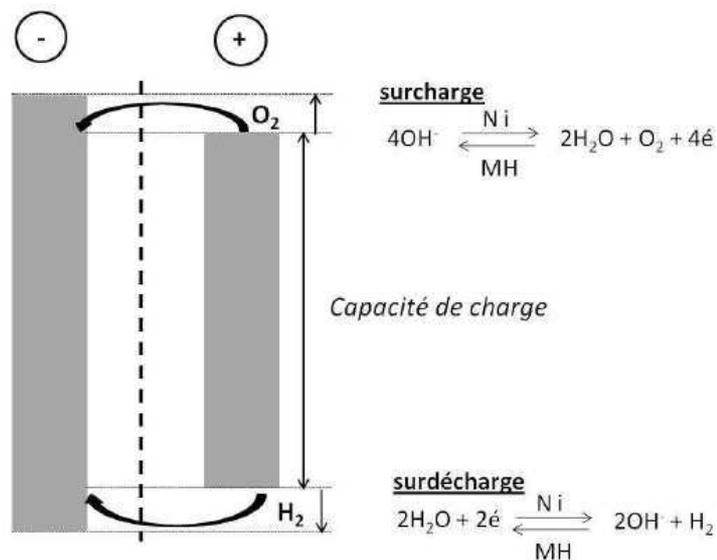


Figure 1-24 : Batterie Ni-MH étanche dans laquelle la capacité de l'électrode de nickel est limitante, on a donc favorisation de la recombinaison de l'oxygène à l'électrode positive.

Équation 1-16



Ce phénomène d'autodécharge étant néfaste, il est nécessaire d'adapter les matériaux afin de minimiser son importance.

e. Performances des accumulateurs

Les performances d'une batterie Ni-MH sont mesurées par différents paramètres dont les plus importants sont la capacité, la durée de vie en cyclage, l'activation mais également la durée de vie calendaire et le taux d'autodécharge.

La capacité représente la quantité d'heures totale d'électricité mise en jeu dans la réaction chimique exprimée en coulomb ou ampère-heure. Cette quantité est généralement exprimée par rapport à la masse de matière active (Ah.g^{-1}). La capacité d'une batterie peut également être considérée comme une énergie s'exprimant en Watt heure (Wh) ou Watt heure par gramme (Wh.g^{-1}).

La durée de vie en cyclage mesure le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectué avec une perte donnée de densité d'énergie. En effet dans les accumulateurs, la capacité totale décroît durant les cycles électrochimiques. Ceci est lié à une diminution de capacité de l'électrode négative, à travers des phénomènes de corrosion, de passivation et de perte de matière, mais également à l'électrode positive (perte de matière, changement de phases).

La puissance exprimée en Watt par Kg (W.Kg^{-1}), est directement liée à la tension U du couple redox mis en jeu, à l'intensité I et à la masse de matière active « m » à travers l'Équation 1-17 :

Équation 1-17

$$P[\text{W.Kg}^{-1}] = \frac{U[\text{V}] \cdot I[\text{A}]}{m[\text{Kg}]}$$

La durée de vie calendaire est une conséquence de la corrosion des matériaux d'électrodes lors du stockage de l'accumulateur. La corrosion est alors liée à l'immersion des matériaux d'électrodes dans une solution alcaline concentrée, indépendamment de tout phénomène lié au cyclage.

Les performances des accumulateurs diffèrent selon le type d'application. Certaines applications, comme par exemple les outils portables, nécessitent une puissance importante. D'autres en revanche exigent des performances en terme de durée de vie en surcharge permanente (éclairages de sécurité).

7. Bibliographie

- [1] Y. Khan, "the crystal structure of R_5Co_{19} ," *Acta Cryst.*, vol. B30, pp. 1533-1537, 1974.
- [2] T. Ozaki, M. Kanemoto, T. Takeya, Y. Kitano, M. Kuzuhara, M. Watada, S. Tanase, and T. Sakai, "Stacking structures and electrode performances of rare earth-Mg-Ni-based alloys for advanced nickel-metal hydride battery," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446-447, pp. 620-624, 2007.
- [3] T. Kohno, "structural analysis of La-Mg-Ni based new hydrogen storage alloy," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 32, pp. 437-445, 2006.
- [4] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.*, vol. 32, pp. 64, 1947.
- [5] S. Takeda, "Polytypes of the intermetallic compound Sm_5Co_{19} ," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 84, pp. 1145-1150, 1982.
- [6] K. A. S. V. d. g. Buschow, "the crystal structure of rare earth nickel compounds of the type R_2Ni_7 ," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 22, pp. 419-428, 1970.
- [7] A. V. Virkar and A. Raman, "Crystal structures of AB_3 and A_2B_7 rare earth - nickel phases," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 18, pp. 59-66, 1969.
- [8] Yamamoto, K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu, and K. Nishio, "Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of LaNi alloys in the composition range of $La_{77.8} \sim 83.2$ at.%Ni," *Acta Materialia*, vol. 45, pp. 5213-5221, 1997.
- [9] L. Belkbir, "Evolution of the kinetic properties in a family of substituted LaNi₅ hydrides during activating formation-decomposition cycling," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 73, pp. 69, 1980.
- [10] R. M. Van Essen, *Material Research bulletin*, vol. 15, pp. 1149, 1980.
- [11] T. B. G. Flanagan, F. Long, K.H Buschow, "thermodynamics of metal gas reaction," *interstitial intermetallic alloys*, vol. 281, pp. 46-76, 1994.

- [12] T. B. Flanagan, "Hysteresis in metal hydride," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 83, pp. 127-141, 1982.
- [13] R. Balasubramaniam, "Hysteresis in metal-hydrogen system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253-254, pp. 203-206, 1997.
- [14] J. C. Achard, "rare earth ternary hydrides," presented at 2nd International congress on hydrogen in metals, Paris, 1977.
- [15] H. C. Oesterreicher, J.; Bittner, H., "Hydrides of La-Ni compounds," *Material Research bulletin*, vol. 11, pp. 1241-1248, 1976.
- [16] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system*, vol. 21, 1992.
- [17] D. G. Westlake, "Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 90, pp. 251, 1983.
- [18] M. J. Latroche, J-M; Percheron-Guegan, A; Bourée-Vigneron, F, "Neutron diffraction study of the deuterides of the over stoichiometric compounds LaNi_{5+x} ," *Journal of solid state chemistry*, vol. 177, pp. 1219-1229, 2004.
- [19] H. Okamoto, "La-Ni," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 23, pp. 2002, 2002.
- [20] R. Vogel, *Z. Metallkd.*, vol. 38, pp. 97-103, 1947.
- [21] D. Zhang, J. Tang, and J. K. A. Gschneider, "A redetermination of the La-Ni phase diagram from LaNi to LaNi_5 (50-83.3at.%Ni)," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 169, pp. 45-53, 1991.
- [22] K. H. Buschow and H. H. Van Mal, "Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 29, pp. 203-210, 1972.

- [23] J. H. N. Van Vucht and K. H. J. Buschow, "The crystal structure of La_2Ni_3 ," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 46, pp. 133-138, 1976.
- [24] M. Diaf, "Contribution à l'étude structurale des systèmes RNi_2 (R=La, Ce) et leurs applications catalytiques," 1986.
- [25] V. Mikheeva, "Hydrogen containing intermetallic compounds of the La-Ni system," *Russian journal of inorganic chemistry*, vol. 23, pp. 657-661, 1978.
- [26] A. Férey, "Elaboration and characterization of AB_x (A=La, Mg B=Ni and $x=3$ to 4) hydride forming alloys to be used as active materials for negative electrode of NiMH battery," Université Paris 12-Val de Marne, 2008.
- [27] G. L. Olcese, "Crystal structure and magnetic properties of some 7:3 binary phases between lanthanides and metals of the 8th group," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 33, pp. 71-81, 1973.
- [28] K. A. Gschneidner, "Rare earth alloys a critical review of the alloy systems of the rare earth, Scandium and Yttrium metals," pp. 221, 1961.
- [29] Y. Y. N. Pan, P., *Phase diagrams of binary Nickel alloys*, 1991.
- [30] M. Huang and T. A. Lograsso, "Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ni-Pr system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 395, pp. 75-79, 2005.
- [31] H. Okamoto, "Ni-Pr," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 26, pp. 650, 2005.
- [32] T. Matsumoto and A. Matsushita, "Hydrides in the $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ system," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 132, pp. 115-121, 1987.

- [33] H. Senoh, N. Takeichi, H. T. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, and N. Kuriyama, "Systematic investigation on hydrogen storage properties of RNi_5 (R: rare earth) intermetallic compounds with multi-plateau," *Materials Science and Engineering B EMRS 2003, Symposium C, Nanoscale materials for Energy Storage*, vol. 108, pp. 96-99, 2004.
- [34] W. Goudy, Craig, T. takeshita, "Thermodynamics and kinetics of hydrogen absorption in rare earth-cobalt (R_2Co_7 and RCo_3) and rare earth-iron (RFe_3) compounds," *advances in chemistry series-transition metal hydrides*, vol. 167, pp. 312-326, 1978.
- [35] M. P. B. Latroche, V; Percheron-Guegan,A, "Structural instability in $R_{1-x}Ni_2$ compounds and their hydrides (R=Y, Rare Earth)," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 179, pp. 261-268, 1993.
- [36] Irodova, "Hydrogen-induced transforms in $PrNi_2$ -H system; From crystalline state to the amorphous state," *Fizika Tverdogo Tela*, vol. 38, pp. 277-283, 1996.
- [37] Y. Y. C. Pan, C.S, *Acta Physica Sinica*, vol. 34, pp. 384-389, 1985.
- [38] H. Okamoto, "Nd-Ni," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 27, pp. 552, 2006.
- [39] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto, and M. Kanda, "Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14} ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 311, pp. L5-L7, 2000.
- [40] P. Villars, *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, 1995.
- [41] S. De Negri, M. Giovannini, and A. Saccone, "Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500 °C from 66.7 to 100 at.% Ni," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 439, pp. 109-113, 2007.

- [42] S. De Negri, M. Giovannini, and A. Saccone, "Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500 °C from 0 to 66.7 at.% Ni," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 397, pp. 126-134, 2005.
- [43] B. Liao, Y. Q. Lei, G. L. Lu, L. X. Chen, H. G. Pan, and Q. D. Wang, "The electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1.0-2.0$) hydrogen storage alloys," *Journal of Alloys and Compounds*
Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002), vol. 356-357, pp. 746-749, 2003.
- [44] B.-H. Liu, "Hydrogen-Metal Systems: Hydride Forming Alloys (Properties and Characteristics, Database Information)
Encyclopedia of Materials: Science and Technology," K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. I. (print), E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. V. (updates), Eds. Oxford: Elsevier, 2001, pp. 3953-3969.
- [45] H. Oesterreicher and H. Bittner, "Hydride formation in $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 73, pp. 339-344, 1980.
- [46] K. Kadir, D. Noréus, and I. Yamashita, "Structural determination of AMgNi_4 (where $A=\text{Ca, La, Ce, Pr, Nd}$ and Y) in the AuBe_5 type structure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 345, pp. 140-143, 2002.
- [47] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, and K. Yvon, "Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi_4Mg and NdNi_4Mg ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 348, pp. 129-137, 2003.
- [48] R. D. Hoffman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 626, pp. 297-311, 2000.
- [49] G. Renaudin, L. Guénée, and K. Yvon, " $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$, a novel quaternary metal hydride containing tetrahedral $[\text{NiH}_4]^{4-}$ complexes and hydride anions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 350, pp. 145-150, 2003.

- [50] F. Zhang, Y. Luo, K. Sun, D. Wang, R. Yan, L. Kang, and J. Chen, "Effect of Co content on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1.2, 1.8$) hydrogen storage alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 424, pp. 218-224, 2006.
- [51] H. Hayakawa, "Crystal structures of La-Mg-Nix ($x=3-4$) system hydrogen storage alloys," *Materials transactions*, vol. 46, pp. 1393-1401, 2005.
- [52] A. Férey, F. Cuevas, M. Latroche, B. Knosp, and P. Bernard, "Elaboration and characterization of magnesium-substituted $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 1710-1714, 2009.
- [53] E. Akiba, H. Hayakawa, and T. Kohno, "Crystal structures of novel La-Mg-Ni hydrogen absorbing alloys," *Journal of Alloys and Compounds Proceedings of Rare Earths'04 in Nara, Japan, Proceedings of Rare Earths'04*, vol. 408-412, pp. 280-283, 2006.
- [54] Z. Huaiying, X. Xin, C. Gang, W. Zhongmin, and Z. Songli, "The 773 and 1123 K isothermal sections of the phase diagram of the Mg-Ni-Pr ternary system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 386, pp. 144-146, 2005.
- [55] K. Kadir, T. Sakai, and I. Uehara, "Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 ($\text{R}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ and Gd) built from MgNi_2 Laves-type layers alternating with AB_5 layers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 257, pp. 115-121, 1997.
- [56] X. Xu, H. Y. Zhou, R. P. Zou, S. L. Zhang, and Z. M. Wang, "Hydrogen storage properties of new ternary alloys: PrMg_2Ni_9 and PrMgNi_4 ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 396, pp. 247-250, 2005.
- [57] H. Zhou, S. Zhang, Q. Yao, and W. Li, "The isothermal sections of the phase diagram of the Nd-Mg-Ni ternary system at 1123 and 673 K (Ni-rich part)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 429, pp. 116-118, 2007.

- [58] J. M. Joubert, *Material research society bulletin*, vol. 27, pp. 694, 2002.
- [59] H. Bode, *Electrochimica Acta*, vol. 11, pp. 1079, 1966.
- [60] J. J. G. Willems, *Suppl. Phillips J. Res.*, vol. 39, pp. 1, 1984.

2. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	60
1. Les techniques de synthèse	60
a. Synthèse des alliages binaires	60
b. Synthèse des alliages ternaires	63
2. Les techniques de caractérisation structurale	64
a. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	64
b. Analyse à la microsonde électronique de Castaing	68
c. Analyse par spectrométrie d'émission au plasma	71
3. Les techniques de caractérisation thermodynamique	71
a. Mesure de densité au pycnomètre	71
b. Mesure des courbes Pression-Composition-Température	72
4. Les techniques de caractérisation électrochimique	76
a. Montage d'un accumulateur de laboratoire	76
b. Cyclage galvanostatique à C/10	78
c. Mesure de la résistance de polarisation	80
d. Mesure de pas de potentiel	81
5. Conclusion sur les techniques expérimentales	82
a. Récapitulatif sur les techniques de synthèses	82
b. Récapitulatif des analyses structurales	83
c. Récapitulatif sur la caractérisation thermodynamique ou électrochimique de l'hydrure	83
6. Bibliographie	84

2. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Les techniques de synthèse

Les métaux utilisés lors de cette thèse sont de nature et de pureté suivante :

Lanthane : massif Santoku pureté 99.9%

Praséodyme : massif Chempur pureté 99.9%

Néodyme : en copeaux Chempur pureté 99.9%

Nickel : massif Praxair pureté 99.9%

Magnésium : poudre 325 mesh Alfa Aesar pureté 99.8%

a. Synthèse des alliages binaires

Les métaux utilisés pour la synthèse des différents alliages sont coupés à la scie à métaux en morceaux de masse correspondante aux quantités voulues. Compte tenu de l'oxydation très rapide des terres rares, les morceaux sont limés et pesés en boîtes à gant pour éviter toute contamination. Ils ne seront sortis que lors du chargement des fours. Le nickel, moins sensible à l'oxydation, est lui pesé à l'air libre.

i. Le four à induction

Le four à induction est un four électrique dans lequel la chaleur est produite par le chauffage par induction d'un échantillon conducteur, dans notre cas les métaux purs.

Les métaux sont disposés dans un creuset segmenté non inductif en cuivre et refroidi à l'eau (environ 15°C), celui-ci est placé au milieu d'une bobine parcourue par un courant de haute fréquence (de l'ordre de 10 à 100 kHz). Les métaux sont disposés en plaçant celui possédant le plus haut point de fusion au dessus des autres pour limiter le risque d'inclusions non fondues.

Le champ magnétique généré au centre de la bobine crée au sein de l'échantillon des courants de Foucault. Ces courants provoquent ainsi par effet joule l'échauffement des métaux et par la suite leur fusion.

La fusion s'effectue sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} bar ou sous atmosphère d'argon afin de limiter la contamination ou les pertes par sublimation. La Figure 2-1 montre un échantillon en cours de fusion dans un creuset segmenté.



Figure 2-1 : Échantillon en fusion dans le four à induction haute fréquence

Chaque échantillon est fondu cinq fois, le bouton obtenu est retourné entre chaque fusion afin de s'assurer de l'homogénéité de l'alliage obtenu. Les quantités préparées par cette technique varient entre 5 et 15 grammes.

ii. Le four à arc

Les métaux sont placés dans un creuset refroidi par une circulation d'eau à 15°C. On procède à la mise en place des métaux en plaçant celui possédant le plus haut point de fusion au dessus des autres pour limiter le risque d'inclusions non fondues. L'enceinte du four est ensuite fermée et mise sous vide. Lorsqu'un vide satisfaisant, 10^{-9} bar, est atteint, on introduit environ 0.7 bar d'argon pour permettre la création de l'arc électrique.

Une différence de potentiel est alors appliquée entre le creuset et l'électrode en tungstène (également refroidie à l'eau). L'arc est amorcé. Un courant de forte intensité apparaît et ionise les atomes d'argon présents dans l'enceinte.

L'électrode est déplacée au dessus des éléments à fondre qui, traversés par le courant, s'échauffent et fondent en quelques secondes, l'électrode est ensuite replacée sur le bord du creuset et l'arc est alors éteint.

Chaque échantillon est fondu cinq fois, le bouton obtenu est retourné entre chaque fusion afin de s'assurer de l'homogénéité de l'alliage obtenu.

Les quantités préparées par cette technique varient entre 2 et 5 grammes. La Figure 2-2 présente le système creuset-électrode dans l'enceinte du four à arc.



Figure 2-2 : Enceinte du four à arc contenant le creuset et l'électrode

On utilise la fusion à l'arc plutôt que la fusion à induction pour la préparation de petites quantités.

iii. Le recuit en four résistif

Le traitement thermique choisi pour nos échantillons binaires est un recuit en four résistif. L'échantillon synthétisé est enveloppé dans un feuillard de tantale afin d'éviter tout contact entre celui-ci et l'ampoule de silice servant au recuit, le contact avec SiO_2 pouvant engendrer une oxydation de l'échantillon.

La papillote obtenue est alors introduite dans le tube de silice qui est scellé sous vide à l'aide d'une torche acétylène/oxygène. L'ampoule obtenue, Figure 2-3, est alors introduite dans le four résistif pour la durée et le temps voulus.

Ce recuit présente deux intérêts. Le premier est la mise à l'équilibre thermodynamique à la température voulue et donc l'homogénéisation du bouton de fusion par la disparition des gradients de diffusion apparus lors du refroidissement post fusion. Le second est l'amélioration de la cristallinité de l'échantillon.



Figure 2-3 : Ampoule de silice soudée contenant l'échantillon dans le feuillard de Tantale

Afin de conserver l'état thermodynamique atteint à l'issue du recuit, l'échantillon est figé par une trempe à l'eau de l'ampoule à la sortie du four. La trempe refroidissant l'échantillon en quelques secondes, celui-ci reste dans l'état obtenu en fin de recuit, l'état est dit métastable. Compte tenu de la faible diffusion des atomes métalliques à l'état solide à température ambiante, la structure obtenue est conservée.

b. Synthèse des alliages ternaires

La synthèse des alliages ternaires est différente de celle des alliages binaires compte tenu de la présence du magnésium. En effet, celui-ci à une pression de vapeur saturante très élevée par comparaison aux autres éléments de nos composés ($P_{Mg} = 1 \text{ atm}$ à 1110°C).

La synthèse par fusion à induction ou four à arc provoque une perte très importante de magnésium par sublimation et la quantité introduite dans l'échantillon est donc très difficile à contrôler.

La synthèse a été séparée en deux étapes. Premièrement, on synthétise un précurseur sans magnésium puis deuxièmement on incorpore le magnésium par métallurgie des poudres et traitement thermique en creuset scellé.

Le précurseur est de type AB_x (A=terre rare, B=nickel). La stœchiométrie x est déterminée en fonction du composé final à synthétiser. La technique employée pour sa synthèse est la fusion à induction, déjà décrite dans ce chapitre. On calcule la stœchiométrie de l'alliage en calculant la quantité d'éléments nécessaires (A, Mg, Ni) pour former l'alliage final. La quantité de terre rare et nickel est uniquement apportée par le précurseur.

Exemple pour la composition $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$, on calcule $x = \frac{7}{1.5} = 4.67$.

Le composé est ensuite broyé puis tamisé à une granulométrie de 100 microns sous atmosphère contrôlée d'argon. La poudre de précurseur ainsi obtenue est mélangée à de la poudre de magnésium de granulométrie 100 microns également. Le mélange obtenu est ensuite traité par métallurgie des poudres.

i. La métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est intéressante dans notre cas car elle n'implique pas la fusion complète des poudres mises en œuvre. On comprime le mélange de poudres sous atmosphère d'argon au moyen d'une presse uniaxiale qui permet d'appliquer une pression de quatre tonnes. La pastille obtenue est de diamètre 8 mm et de quelques centimètres de hauteur selon la quantité et le type de poudres à l'état initial. La compression réduit la porosité initiale de la poudre. La pastille obtenue est ensuite frittée. Ce frittage se fait dans un four résistif à une température proche mais inférieure à la température de fusion du mélange. Le composé est sous vide ou sous argon afin de le protéger de l'oxydation comme dans un traitement thermique de recuit classique. Durant le frittage, une réaction solide-solide se fait.

Ce processus engendre une soudure entre les particules, la recristallisation du composé et la réduction de la porosité résiduelle.

La technique employée pour les composés à base de magnésium diffère par l'étape du frittage. En effet, ce processus est effectué dans un creuset en acier inoxydable (nuance 316L). La pastille obtenue précédemment est introduite dans une coupelle de tantale puis dans le creuset qui est scellé par soudure à l'arc sous atmosphère d'argon. Ce creuset a préalablement été dégazé pendant 24h à 900°C sous vide dynamique secondaire afin d'éliminer tout résidu pouvant contaminer l'échantillon. Le caractère très oxydable du magnésium pose problème dès lors que la poudre est mise au contact de l'air. Avec le creuset scellé toutes les étapes de la synthèse faisant intervenir le magnésium sont effectuées sous atmosphère d'argon. L'autre intérêt du creuset scellé réside dans le confinement de l'échantillon dans le creuset durant le recuit ce qui limite la perte de magnésium par sublimation.

Une fois la réaction effectuée, le creuset est comme dans le cas du traitement thermique classique trempé à l'eau froide. Son ouverture se fait sous atmosphère d'argon.

Les dimensions du creuset en acier inoxydable utilisé sont : 1,5 mm d'épaisseur, 12 mm de diamètre et 30 mm de hauteur, voir la Figure 2-4

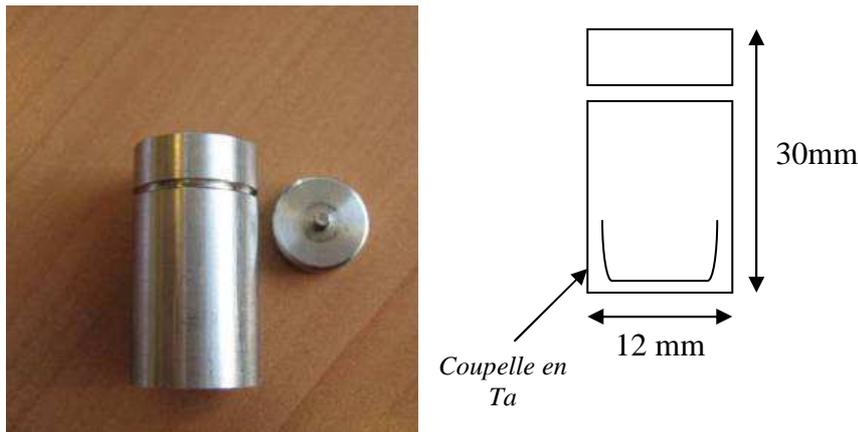


Figure 2-4 : Photo et représentation schématique du creuset en acier inoxydable utilisé lors de la synthèse par métallurgie des poudres.

2. Les techniques de caractérisation structurale

a. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines en présence dans un échantillon, de déterminer leurs structures et d'évaluer la proportion massique des phases dans l'échantillon. Elle permet également d'étudier la cristallinité et les contraintes résiduelles au sein d'un échantillon (ces deux dernières techniques ne seront pas étudiées dans ce travail).

i. Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X

Un rayonnement X produit par l'accélération d'électrons sur une anticathode, est dirigé sur un échantillon et l'intensité diffractée par l'échantillon est mesurée par un détecteur.

Les rayons X émis créent une interaction avec la matière de l'échantillon qui se traduit par une oscillation du nuage électronique des atomes de l'échantillon, c'est la diffusion Thompson. Cette oscillation entraîne la production de photons de même longueur d'onde que les photons incidents. Ces photons réémis par les différents atomes le sont dans toutes les directions de l'espace et vont donc interférer entre eux. Le rayonnement diffracté ne sera observable que pour les directions où l'interaction est constructive.

L'utilisation des rayons X comme sources provient du fait que la diffraction est plus significative pour une longueur d'onde proche de la distance entre les corps diffusants. Dans le cas des rayons X, cela correspond à une distance de l'ordre de l'angström qui est identique aux distances entre plans atomiques. L'interaction sera constructive si elle respecte la loi de Bragg (Équation 2-1) ce qui veut dire qu'il faut que la distance parcourue entre les rayons diffusés par différents plans atomiques soit égale à un multiple de la longueur d'onde λ du rayonnement.

Équation 2-1

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

- d : distance entre deux plans d'atomes
- θ_{hkl} : angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon
- n : ordre de diffraction (nombre entier)
- λ : longueur d'onde des rayons incidents

ii. Préparation de l'échantillon et conditions de mesures

L'échantillon massif est d'abord broyé dans un mortier en agate sous atmosphère d'argon puis tamisé jusqu'à atteindre la forme d'une poudre de granulométrie 36 microns. La poudre obtenue est placée sur une plaquette de PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le PMMA ne diffractant pas les rayons X, à l'aide d'un ruban adhésif double face. Une granulométrie de 36 microns est employée afin d'obtenir une meilleure statistique.

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudres à géométrie Bragg-Brentano à source RX de type D8 Advance BRUKER AXS, Figure 2-5.

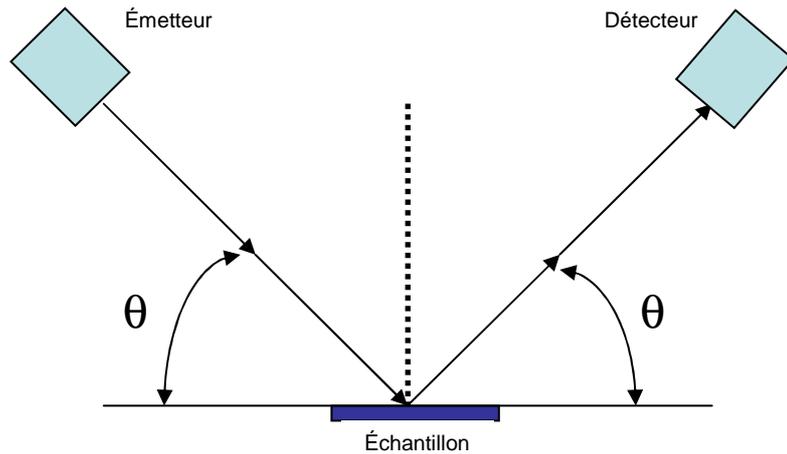


Figure 2-5 : Diffraction RX en géométrie Bragg-Brentano en configuration θ - θ

Le tube à rayons X utilisé est à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=1.54051\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2}=1.54433\text{\AA}$). Un système de cinq fentes est utilisé : deux fentes de Sollers pour la suppression de la composante axiale du faisceau incident, une fente de divergence pour contrôler la surface irradiée de l'échantillon et une fente d'anti diffusion pour supprimer la composante de fluorescence X des photons diffractés) sont utilisées ainsi qu'une fente d'analyse.

L'échantillon est en rotation autour de l'axe perpendiculaire au centre de l'échantillon. Le domaine angulaire s'étend de $2\theta=20^\circ$ à 120° par pas de 0.02.

iii. Analyse des diffractogrammes

Le diagramme de diffraction obtenu présente l'intensité mesurée par le détecteur de rayonnement X en fonction de sa position angulaire. On observe une succession de pics dont les angles d'apparition sont caractéristiques des réseaux cristallins qu'ils décrivent.

On compare pour commencer ce diagramme expérimental à la base de données PDF2 éditée par l'ICDD (International Center for Diffraction Data) par l'intermédiaire du logiciel DIFFRACTPLUS EVA afin d'indexer les différents pics en les reliant aux phases en présence.

On procède ensuite à une modélisation par la méthode Rietveld [1, 2] afin d'obtenir les paramètres de mailles, les positions atomiques, le pourcentage massique des phases en présence. Cette modélisation est réalisée par l'intermédiaire du programme FULLPROF [3].

Cette méthode consiste à calculer un diffractogramme théorique en variant certains paramètres et en les ajustant par la méthode des moindres carrés par comparaison du diagramme expérimental et du diagramme calculé.

Le diagramme calculé donne pour chaque point i mesuré l'intensité théorique lui correspondant, Équation 2-2, en fonction des différents paramètres entrés par l'utilisateur.

Équation 2-2

$$y_{calc,i} = \sum_{\phi} s_{\phi} \sum_h L_{\phi,h} A_{\phi,h} P_{\phi,h} F_{\phi,h} \left| F_{\phi,h} \right|^2 \Omega_{\phi,h}(\theta_i - \theta_{\phi,h}) + b_i$$

- ϕ : indexe les différentes phases (varie entre 1 et le nombre total de phases)
- S_{ϕ} : facteur d'échelle de la phase V (entre dans le calcul des proportions massiques de phases)
- h : indexe les réflexions h, k, l (h, k et l sont des entiers positifs ou nuls)
- $L_{\phi,h}$: facteur de Lorentz qui corrige la polarisation due au monochromateur
- $A_{\phi,h}$: prise en compte de la micro absorption de l'échantillon
- $P_{\phi,h}$: orientation préférentielle
- $F_{\phi,h}$: facteur de structure (contient la position des sites, leurs taux d'occupation, les facteurs d'agitations thermiques)
- θ_i : angle correspondant au point i
- $\theta_{\phi,h}$: angle de la réflexion d'indice h de la phase ϕ
- $\Omega_{\phi,h}(\theta_i - \theta_{\phi,h})$: fonction de profil des réflexions (donne la forme des pics)
- b_i : intensité du bruit de fond

D'autres paramètres peuvent être pris en compte dans l'étude, mais ne sont exposés ici que ceux ayant été utilisés au cours de ce travail. L'affinement consiste, en modifiant les paramètres cités dans le calcul de $y_{calc,i}$, à minimiser la fonction χ^2 , Équation 2-3.

Équation 2-3

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2$$

- $y_{obs,i}$: intensité observée
- $y_{calc,i}$: intensité calculée
- ω_i : pondération assignée à chaque intensité, soit l'inverse de la variance soit $1/(y_{calc,i})^{1/2}$

Dans le cas de nos composés, la méthode Rietveld va permettre de quantifier et différencier les polytypismes des phases présentes dans nos échantillons (rhomboédrique et hexagonale) et de quantifier les taux d'occupation et donc la substitution du magnésium sur le site de la terre rare. La qualité des affinements Rietveld est quantifiée par l'intermédiaire de paramètres que sont les résidus et le facteur χ^2 qui en découle, Tableau 2-1. Plus la valeur de ces facteurs est faible plus l'affinement est de bonne qualité. Dans le cadre de cette thèse, pour chaque affinement réalisé, R_p , R_{wp} et R_{exp} seront mentionnés.

Nom	signification	formule
R_{wp} Résidu pondéré	C'est le résidu le plus significatif, son numérateur est le critère à minimiser. C'est donc le critère à suivre pour voir l'évolution de l'affinement. Le bruit de fond l'influence beaucoup, il ne sera donc pertinent que si le bruit de fond est faible.	$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2}}$
R_{exp} Résidu attendu en l'absence d'erreurs systématiques	C'est le résidu minimum attendu, dans le cas idéal R_{wp} devrait approcher sa valeur.	$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2}}$ <p> N-P+C : nombre de degré de liberté du système N : nombre d'observations indépendantes P : nombre de paramètres ajustés C : nombre de contraintes entre ces paramètres M : fonction à minimiser </p>
χ^2 Test statistique de l'ajustement	<i>g.o.d</i> (goodness of fit) Il doit tendre vers 1.	$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N - P + C}$
R_p Résidu non pondéré	Il montre la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités des raies de diffraction ainsi que du bruit de fond. Il traduit la convergence de l'affinement.	$R_p = 100 \times \frac{\sum_i y_{obs,i} - y_{calc,i} }{\sum_i y_{obs,i}}$
R_f Résidu de facteur de structure	Il utilise uniquement les facteurs de structures entrant dans le modèle et donc est fortement influencé par la structure. Il reste très utile car il ne reflète que les intensités des phases mentionnées (les points k).	$R_f = \frac{\sum_k F_{obs,k} - F_{calc,k} }{\sum_k F_{obs,k} }$
R_{bragg} Résidu de Bragg	Il est comparable à R_f à la différence que le calcul se fait avec l'intensité et non le facteur de structure.	$R_{bragg} = 100 \times \frac{\sum_k I_{obs,k} - I_{calc,k} }{\sum_k I_{obs,k} }$

Tableau 2-1 : Signification des résidus obtenus pour la méthode Rietveld

b. Analyse à la microsonde électronique de Castaing

i. Principe de fonctionnement de la microsonde électronique de Castaing

L'analyse d'un échantillon par Sonde Electronique (ou EPMA pour *Electron Probe Micro Analysis*) ou Microsonde de Castaing, du nom du chercheur français qui réalisa le premier prototype en 1949, permet de mesurer la composition locale d'un échantillon plan.

Elle s'appuie sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis par un élément donné, dans des conditions particulières d'excitation.

Une microsonde électronique est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs pour le rayonnement X, éventuellement d'autres détecteurs et aussi d'un microscope optique, Figure 2-6. Lorsque le faisceau d'électrons bombarde une cible, il se produit dans la matière une diversité d'interactions entre les électrons bombardant et les atomes de la cible bombardée qui va amener à l'émission de signaux caractéristiques.

L'une de ces émissions est le rayonnement X. Le rayonnement X se produit lorsqu'un électron bombardé cède une partie de son énergie en arrachant un électron d'un atome de la cible, qui se trouve alors dans un état excité.

Afin de pallier à cet état excité, un électron des couches supérieures de l'atome vient prendre la place de l'électron manquant. Afin de respecter le principe de conservation de l'énergie, ce retour dans un état non excité provoque l'émission d'un photon d'énergie égale à celle de la transition de l'électron émis entre la couche supérieure et celle de l'électron manquant. Cette émission de photons X est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. Il reste ensuite à le détecter et à l'analyser.

Dans le cas de la sonde, le spectromètre utilisé pour l'analyse du rayonnement X est un spectromètre à dispersion de longueurs d'onde (ou WDS pour *wavelength dispersive spectroscopy*) qui est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur à flux de gaz et d'une chaîne de comptage.

Le rayonnement X émis par l'échantillon est collimaté sur un cristal monochromateur qui diffracte les photons X suivant la loi de Bragg (Équation 2-1) en renvoyant au détecteur une longueur d'onde λ (mais aussi les longueurs d'ondes λ/n si elles sont présentes). Le photon sortant est collecté par le compteur du détecteur à flux gazeux (Ar-CH₄, 90%-10%).

En sortie de ce compteur, on récupère une impulsion électrique dont la tension est proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un spectromètre WDS ne peut mesurer qu'une gamme de longueurs d'ondes restreinte.

Cette gamme de longueurs d'ondes dépend du cristal utilisé, c'est pourquoi on utilise souvent plusieurs cristaux pour couvrir toute la gamme de longueurs d'ondes. A chaque élément à quantifier est associé le cristal le plus adapté, celui qui permet de sélectionner la longueur d'onde de la raie d'émission de l'élément à analyser, Tableau 2-2. L'intensité du photon dépend de la concentration massique de l'élément présent dans l'échantillon.

Après un pointé d'étalonnage sur l'élément pur à analyser ou un alliage étalon de composition connue, une analyse quantitative est donc possible par comparaison avec l'émission X de l'échantillon mesurée en prenant en compte quelques corrections de matrice séparées en trois termes Z, A et F. Z pour les interactions des électrons incidents avec les électrons de la matrice (numéro atomique Z), A pour l'absorption par la matrice des photons émis (coefficient d'absorption μ) et F pour le coefficient de fluorescence de la matrice. La résolution spatiale de la sonde est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

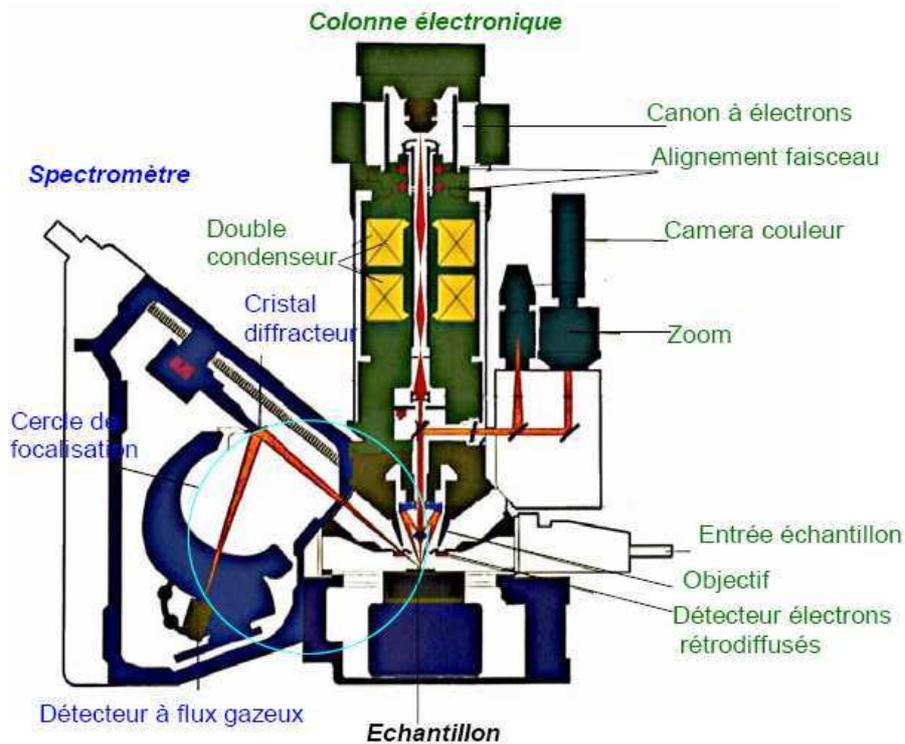


Figure 2-6 : Schéma de la microsonde électronique de Castaing

Eléments à quantifier	Cristal choisi pour l'analyse	raies
La, Nd	LIF (fluorure de lithium)	L_{α}
Pr	LIF (fluorure de lithium)	L_{β}
Ni	LIF (fluorure de lithium)	K_{α}
Mg	TAP (thallium acid phtalate)	K_{α}

Tableau 2-2 : Cristaux utilisés pour chaque élément à quantifier

ii. Conditions d'analyses employées

Les analyses sont effectuées au laboratoire sur une sonde de type CAMECA SX100.

Les échantillons nécessitent une préparation spécifique afin de les rendre parfaitement plan. En effet, les éventuels reliefs interagissent avec le rayonnement réémis ce qui fausse la mesure. Un enrobage est réalisé sur l'échantillon dans de l'alliage de Wood (50% massique bismuth, 25% plomb, 12.5% étain et 12.5% cadmium) si l'échantillon est massif, ou dans une résine durcissante si l'échantillon est sous forme de poudre.

L'enrobage est ensuite poli de manière à faire affleurer l'échantillon. On commence par des polissages sur des papiers de carbure de silicium de tailles décroissantes en utilisant l'eau comme lubrifiant.

La finition est effectuée sur des feutres recouverts de pâte diamantée de granulométrie $3\mu\text{m}$ puis $1/4\mu\text{m}$ lubrifiées à l'éthanol. Le rendu final est un polissage miroir de l'échantillon.

c. Analyse par spectrométrie d'émission au plasma

La spectrométrie d'émission au plasma (ou ICP-OES pour inductively coupled plasma optical emission spectrometry) est une technique d'analyse globale permettant de doser la quasi-totalité des éléments au-delà du carbone de la classification périodique. Une torche à plasma ionise l'échantillon. Les électrons des atomes alors ionisés retournent à leur état fondamental en émettant des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément à analyser. La lumière émise est alors analysée, son intensité est comparée à celle émise par le même élément présent dans une solution dont on connaît la concentration (la solution étalon). Ceci permet de remonter à la concentration de l'élément dans l'échantillon initial.

L'appareil utilisé au sein du laboratoire est un appareil de type Varian, model Vista Pro Axial. L'échantillon sous forme de poudre est d'abord dissous dans de l'acide pour permettre une meilleure introduction dans le plasma. On obtient la composition globale de l'échantillon.

3. Les techniques de caractérisation thermodynamique

a. Mesure de densité au pycnomètre

Les mesures de densité sont réalisées sur un appareil de type Accupyc 1330 de marque Micrometrics. Environ 200 mg d'échantillon réduit en poudre sont introduits dans une enceinte hermétique de volume à vide V_1 parfaitement connu.

Une pression d'hélium P_1 est introduite dans cette enceinte remplissant le volume inoccupé par la poudre, puis ce gaz est détendu vers un volume V_2 . On mesure alors la pression P_2 dans ce volume ce qui permet de remonter à la densité, Équation 2-4.

Équation 2-4

$$d = \frac{m_e}{V_1 + \frac{P_2 V_2}{(P_2 - P_1)}}$$

d : la densité de l'échantillon

m_e : la masse de l'échantillon (g)

V_1 et V_2 : les volumes des deux enceintes (cm³)

P_1, P_2 : les pressions dans le volume avant et après détente (Pa)

b. Mesure des courbes Pression-Composition-Température

i. Principe de la courbe pression-composition-température

Afin de caractériser le comportement du matériau vis-à-vis de l'hydrogène, on cherche à connaître la pression d'hydrogène gazeux en équilibre avec l'échantillon en fonction de la quantité d'hydrogène ayant réagi avec le métal. On utilise une méthode manométrique : la méthode de Sievert.

La réactivité des intermétalliques avec l'hydrogène étant fortement dépendante de l'état de surface, la quantité d'alliage nécessaire à la caractérisation est réduite en poudre en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Ceci permet de minimiser le processus d'oxydation qui se produirait si l'échantillon était broyé à l'air et d'augmenter le rapport surface/volume pour une plus grande réactivité avec le gaz.

Environ 500 mg de poudre sont alors introduits dans un porte échantillon étanche, qui est ensuite monté sur un banc d'hydrogénation. Le porte échantillon est en acier et se ferme de manière hermétique à l'aide de joints toriques Viton ou par des joints métalliques et est isolé à l'aide d'une vanne boisseau.

Le porte-échantillon est alors monté sur un banc d'hydrogénation. Le vide est effectué sur le banc et le porte échantillon, l'échantillon est exposé à une pression d'hydrogène (variable selon l'échantillon) à température ambiante, une absorption a alors lieu après un temps plus ou moins long. On fait ensuite le vide sur le banc et on chauffe l'échantillon à 60°C. On reproduit cette étape 3 à 4 fois. On considère par la suite que l'échantillon a atteint sa capacité maximale d'absorption et on procède à la mesure de l'isotherme pression-composition.

ii. Le banc de mesure

Le banc est plongé dans un bain d'eau thermostaté à 25°C, le porte échantillon peut être chauffé ou refroidi à l'aide de différents bains et fours. Il existe différents bancs correspondants aux différentes gammes de pression à mesurer, on choisit donc le banc en fonction de la caractérisation voulue. Dans notre cas, deux types de bancs ont été utilisés : les bancs 100 bars et les bancs 10 bars, Figure 2-8. L'hydrogène utilisé pour nos mesures est de type Alphagaz pur à 99.9999%.

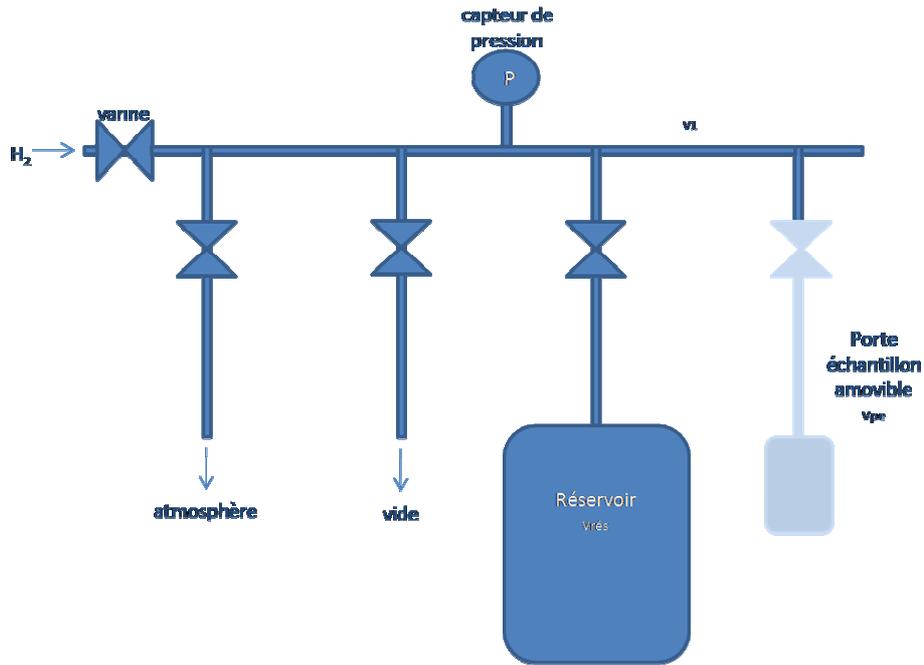


Figure 2-7 : Schéma d'un banc de mesure



Figure 2-8 : Banc de mesure de PCT 100 bars

iii. Protocole

La mesure d'un point de l'isotherme pression-composition se déroule de la manière suivante :

- Le vide est fait sur l'ensemble du banc, Figure 2-7, et du porte échantillon afin d'éliminer toute trace d'autres gaz que l'hydrogène. Lorsque le vide atteint est satisfaisant, on ferme toutes les vannes du banc.
- On ouvre alors la vanne d'entrée de l'hydrogène (et la vanne de réservoir si le volume nécessaire est grand) et on remplit d'hydrogène jusqu'à la pression voulue. Durant cette étape la partie porte échantillon est isolée par la vanne fermée et se trouve sous vide. On a alors une pression d'hydrogène définie dans le volume V_I ou $V_I + V_{rés}$ si le réservoir est ouvert, c'est la valeur $P_{initiale}$.
- On ouvre la vanne menant au porte échantillon.
- Une baisse de pression brutale est observée, c'est la détente du gaz dans le volume du porte échantillon. Par la suite, la pression continue de baisser mais de manière plus lente jusqu'à se stabiliser, c'est l'absorption du gaz par l'échantillon.
- Une fois qu'une valeur de pression stable est atteinte, on relève cette valeur. C'est la valeur P_{finale} .

Connaissant $P_{initiale}$, P_{finale} , V_{pe} , $V_{rés}$, V_I , la température du banc et celle du porte échantillon et grâce à l'équation d'état du gaz, nous allons pouvoir en déduire la quantité de gaz absorbé par l'échantillon. Cela correspond à un point de l'isotherme. L'opération est reproduite pour d'autres valeurs de pression afin d'obtenir d'autres points.

Cette description correspond à l'absorption. En désorption, le principe est identique mais cette fois, la pression initiale dans le banc est inférieure à celle contenue dans le porte échantillon ce qui induit la désorption de l'hydrogène contenu dans le composé. La précision sur la capacité obtenue est de l'ordre de 0.5% de la pression maximale mesurée par le capteur de pression.

iv. Le calcul et la loi d'état du gaz

La quantité d'hydrogène absorbé par l'alliage est déterminée par la méthode manométrique de Sievert dans le banc d'hydrogénation décrit précédemment. Le nombre de moles d'hydrogène à l'état initial n_0 peut être déterminé grâce à la loi des gaz parfaits à partir de la mesure de la pression d'hydrogène $P_{initiale}$ et de la connaissance du volume V_I .

On suppose ici que la loi des gaz parfaits, Équation 2-5, est applicable à la température et dans le domaine de pression utilisés.

Équation 2-5

$$n_o = \frac{P_{initiale} \cdot V_1}{R \cdot T}$$

Après la mise en contact du gaz avec l'échantillon, une quantité d'hydrogène va être absorbée n_f , Équation 2-6, par l'échantillon jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur d'équilibre au cours du temps.

Équation 2-6

$$n_f = \frac{P_{finale} \cdot (V_1 + V_{pe})}{R \cdot T}$$

La quantité d'hydrogène absorbée, Équation 2-7, est obtenue par différence entre la quantité d'hydrogène gazeux initiale (n_o) et finale (n_f) :

Équation 2-7

$$\delta = n_o - n_f$$

On obtient alors la capacité en hydrogène C du composé intermétallique après la $i^{\text{ème}}$ absorption exprimée en mole d'atomes d'hydrogène par mole de matière active, Équation 2-8.

Équation 2-8

$$C = 2 \frac{M}{m} \sum_i \delta_i$$

- M : masse molaire de l'échantillon,
- m : masse de matière active introduite dans le porte échantillon.
- δ_i : quantité d'hydrogène absorbée à l'absorption i

Cependant, l'hydrogène n'est pas un gaz parfait. L'équation des gaz parfaits permet une bonne approximation à température ambiante et pour des pressions inférieures à 1 MPa. Mais pour des domaines de températures et de pressions plus larges, il existe une différence importante entre le comportement réel de l'hydrogène et celui d'un gaz parfait.

L'équation d'état de Hemmes [4] dérivée de l'équation de Van der Waals, Équation 2-9, est donc utilisée afin de décrire le comportement de l'hydrogène pour les températures et les pressions comprises entre 200 et 1000 K et 0 et 10 MPa.

Ainsi pour une mole d'hydrogène :

Équation 2-9

$$\left(P + \frac{a(P)}{V_m^\alpha} \right) \times (V_m - b(P)) = RT$$

$a(P)$: terme d'interaction moléculaire dépendant de la pression ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$),
 $b(P)$: covolume dépendant de la pression ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$),
 α : Coefficient qui dépend de la température,
 V_m : volume molaire ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

4. Les techniques de caractérisation électrochimique

Si les propriétés thermodynamiques obtenues par voie solide-gaz se montrent compatibles avec une application électrochimique, c'est-à-dire si la capacité du matériau est élevée et le plateau de pression se situe entre 0.1 et 1 bar, alors on caractérise ces matériaux en électrochimie. Pour cela, on doit au préalable préparer l'échantillon d'intermétallique sous la forme d'une électrode.

a. Montage d'un accumulateur de laboratoire

i. Préparation du latex

Les échantillons sont préalablement réduits en poudre par broyage mécanique et tamisés en boîte à gants sous atmosphère d'argon (pour éviter la corrosion de l'alliage compte tenu de la réactivité avec l'air augmentée par la division en poudre) afin d'obtenir des poudres de granulométrie 100 microns maximum.

La poudre métallique obtenue est pesée puis mélangée avec du noir de carbone et une suspension de PTFE (polytétrafluoroéthylène) en solution ammoniacquée dans les proportions suivantes : 90/5/5 (poudre/carbone/PTFE). Pour le PTFE, on considère 5% de PTFE sec sachant qu'il contient en la solution environ 60% de solvant. L'ajout de carbone permet d'améliorer la conductivité électrique et le PTFE agit comme liant.

Pour mélanger l'ensemble, on ajoute quelques gouttes d'éthanol et on malaxe avec une spatule jusqu'à l'obtention d'une pâte.

Ensuite, la fibrillation du PTFE par évaporation de l'éthanol est obtenue en étalant plusieurs fois la pâte (le latex) à l'aide d'un rouleau en verre. Après chaque passage, on replie 3 fois le latex étiré et on tourne de 90° avant d'étaler le latex de nouveau.

Des cales de 0.5 mm d'épaisseur, disposées en dessous du rouleau permettent d'obtenir une épaisseur de pâte constante. Le ruban de latex préparé est séché dans un dessiccateur une nuit sous vide primaire. On pèse le latex après le séchage pour recalculer la proportion exacte de PTFE présent dans le latex.

ii. Préparation des électrodes

Les préparations des deux électrodes nécessaires à notre cellule électrochimique sont les suivantes :

Electrode négative à base du latex préparé ci dessus : Une grille et une bande de nickel sont assemblées par soudure par points. Deux morceaux du latex préparé sont découpés aux dimensions de la grille et compressés de part et d'autre de la grille de nickel à l'aide d'une presse en appliquant une pression de 2 tonnes.

Electrode positive : Quatre plaques d'hydroxyde de nickel fournies par la SAFT sont assemblées 2 par 2 et constituent l'électrode positive. On effectue dans un premier temps une soudure par point pour assembler les quatre plaques. On charge ensuite l'électrode positive pour avoir une électrode constituée de Ni(OH)_2 . Pour cela, on branche l'électrode de nickel à la borne négative d'un générateur, et une électrode métallique à la borne positive. Les deux électrodes sont placées dans un bécher contenant de la potasse (KOH 6M). On fait passer un courant de 50 mA et on laisse charger au minimum une heure.

iii. Préparation de la cellule

Les accumulateurs sont fabriqués en associant ces deux électrodes. L'électrode de nickel possède une capacité supérieure à celle de l'électrode négative. De cette manière, l'électrode négative est limitante ce qui permet de mesurer sa capacité. Les électrodes sont isolées l'une de l'autre par un séparateur en polypropylène qui évite la mise en court-circuit du système, Figure 2-9.

L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) concentrée à 6 M qui assure le rôle de conducteur ionique. L'électrode négative est préalablement placée sous vide dans un bécher rempli d'électrolyte afin de bien l'imprégner. Le PTFE présentant un caractère hydrophobe, le pompage sous vide permet de dégazer l'air contenu dans les porosités.

Les électrodes sont ensuite placées dans le compartiment de la cellule. On les fixe à des connecteurs situés aux bornes de la cellule. On recouvre les électrodes d'électrolyte (environ 30 mL) puis on referme la cellule qui reste à pression atmosphérique.

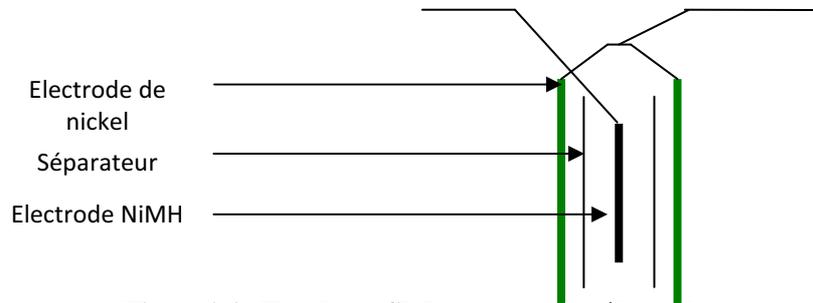


Figure 2-9: Vue de profil du montage des électrodes

b. Cyclage galvanostatique à C/10

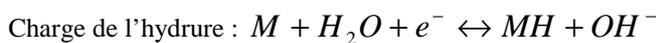
Le cyclage est ensuite réalisé sur un appareil de type VMP3. On procède à un cyclage à C/10. Le régime C/10 correspond à une charge de la capacité théorique maximale calculée en 10 heures. On impose une charge supplémentaire équivalente à 10% de la charge théorique calculée afin d'être sûr de charger l'électrode à sa capacité maximum.

L'électrode de travail est reliée à l'électrode négative (MH) et l'électrode auxiliaire est reliée à l'électrode positive (Ni). L'électrode de référence est reliée à l'électrode auxiliaire (principe de mesures à deux électrodes). On impose les conditions suivantes sur le VMP3 :

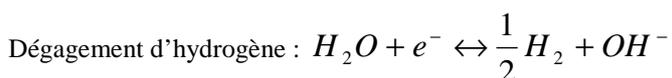
- on impose un régime de charge/décharge en 10h
- le potentiel de coupure est fixé à -0.8 Volts
- répétition pendant 25 cycles

Durant la charge, la réaction d'hydruration, Équation 2-10 , du composé est en compétition avec le dégagement d'hydrogène, Équation 2-11.

Équation 2-10



Équation 2-11



De ce fait, la mesure de capacité réelle de charge n'est pas possible car on ne mesure pas le dégagement d'hydrogène en cellule semi ouverte.

En décharge, aucun dégagement de gaz n'est observé et, par conséquent, la mesure de capacité peut être effectuée. L'allure de la courbe de décharge est présentée sur la Figure 2-10.

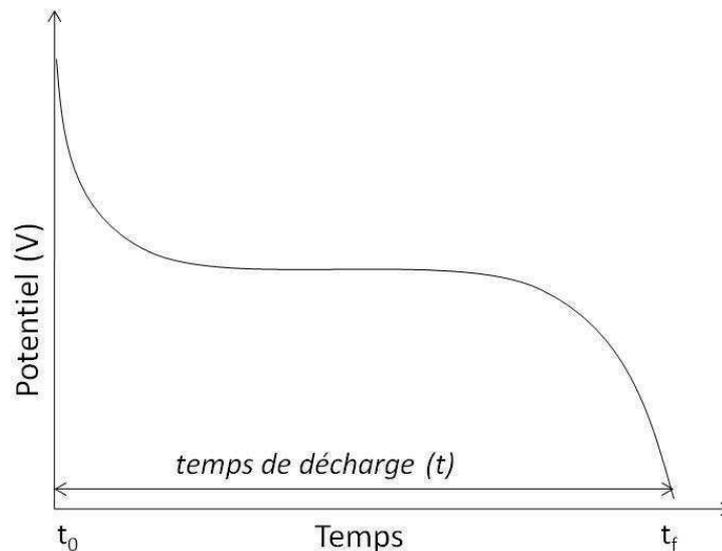


Figure 2-10 : profil de la courbe de décharge

La mesure du temps de décharge (t) permet de déterminer la capacité de décharge, Équation 2-12 .

Équation 2-12

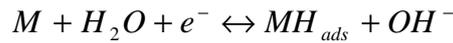
$$C = \frac{i \cdot t}{m}$$

- C : capacité de décharge en mAh.g
- i : intensité de courant en mA
- t : temps de décharge en h
- m : masse d'alliage contenue dans l'électrode négative en g

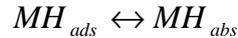
On étudie également l'évolution de cette capacité en fonction du nombre de cycles pour définir à quel cycle est obtenue la capacité maximale et la perte de capacité au 25^{ième} cycle relative à la capacité maximale obtenue. Deux autres mesures sont réalisées sur les cellules après leurs 25 cycles.

La réaction d'hydrogénation en électrochimie a lieu à l'électrode constituée par l'hydrure métallique et se trouve régit par la réaction de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, Équation 2-13, et par la diffusion de l'hydrogène dans le matériau, Équation 2-14.

Équation 2-13



Équation 2-14



H_{ads} atome d'hydrogène adsorbé à la surface de l'alliage M

H_{abs} atome absorbé dans l'alliage M

La caractérisation de la réaction de transfert de charge, Équation 2-13, peut se faire par la mesure de la résistance de polarisation R_p obtenue par une mesure de polarisation linéaire. La caractérisation de la réaction de diffusion dans le matériau, Équation 2-14, se fait par la mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène obtenu par la mesure du pas de potentiel.

c. Mesure de la résistance de polarisation

La première mesure électrochimique réalisée en plus du cyclage est la mesure dite de polarisation linéaire. Cette technique permet d'obtenir la valeur R_p qui est la résistance de polarisation de notre matériau.

L'électrode est chargée pendant 10h avec l'intensité définie pour le cyclage à C/10 puis laissée au potentiel de circuit ouvert (OCP) pendant 2h00.

On procède ensuite à un balayage du potentiel de l'électrode entre -10 et +10 mV par rapport à l'OCP à une vitesse de $0.1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Une relation linéaire existe entre la surtension η et le courant I , cette relation est déterminée à partir de la forme linéaire de l'équation de Butler-Volmer, Équation 2-15, elle n'est valide qu'à faible surtension. R_p est tiré du coefficient directeur de la droite de polarisation obtenue en traçant $I=f(\eta)$, Équation 2-17.

Équation 2-15

$$I = I_0 \cdot \frac{F \cdot \eta}{R \cdot T}$$

- I_0 : courant de densité d'échange
- F : constante de Faraday
- R : constante des gaz parfaits
- T : température
- R_p : résistance de polarisation

Équation 2-16

$$I_0 = \frac{R \cdot T}{F \cdot R_p}$$

On en déduit donc :

Équation 2-17

$$R_p = \frac{R \cdot T}{F \cdot I_o}$$

d. Mesure de pas de potentiel

La seconde mesure électrochimique effectuée en plus du cyclage vise à obtenir la donnée D_H/a^2 . La donnée D_H correspond au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. La donnée a est le rayon moyen des particules de l'alliage. La détermination de D_H/a^2 se fait par la méthode dite « du pas de potentiel ».

L'électrode est chargée pendant 10h avec l'intensité définie pour le cyclage à C/10. Elle est ensuite laissée au potentiel de circuit ouvert pendant 2h00. On applique une tension de +50 mV durant 45 min, et on enregistre alors le courant de décharge en fonction du temps.

Après un temps de décharge suffisamment élevé ($t > 30$ min) une décroissance lente et linéaire de l'intensité est observée. De cette partie de la courbe il est possible de déduire D_H/a^2 en utilisant la formule décrite par l'Équation 2-18 [5]. Plus la valeur D_H/a^2 est élevée plus la diffusion de l'hydrogène au sein de l'alliage est élevée.

Équation 2-18

$$\text{Log}(i) = \text{Log}\left(\frac{6FD_H}{da^2}(C_0 - C_s)\right) - \frac{\Pi^2 D_H}{2.303a^2}t$$

- C_0 : concentration initiale d'hydrogène dans le matériau
- C_s : concentration d'hydrogène à la surface de l'électrode
- d : densité du matériau
- a : rayon moyen des particules

La valeur définie est D_H/a^2 , il faut cependant tenir compte de la possibilité de variation de a au cours du cyclage qui peut être différente d'un échantillon à l'autre. On supposera dans notre cas que compte tenu des conditions de préparation et de la granulométrie de départ qui est identique pour tous nos composés que le paramètre a varie de manière similaire pour tous nos échantillons.

5. Conclusion sur les techniques expérimentales

Lors de cette thèse, le principal travail a été la synthèse des composés qu'ils soient binaires ou pseudo binaires. Les différentes techniques de synthèse employées ont permis selon leurs spécificités de parvenir à l'obtention des alliages voulus.

a. Récapitulatif sur les techniques de synthèses

Le four à induction permet de préparer les composés intermétalliques en partant des éléments purs sans contamination chimique. Par contre, cette méthode nécessite l'utilisation d'éléments ayant des points de fusion assez proches et des tensions de vapeur faibles.

Le four à arc a lui permis de résoudre les problèmes des binaires monophasés de type Pr_2Ni_7 , Nd_2Ni_7 , $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ en synthétisant de petites quantités permettant par la suite une meilleure homogénéisation du bouton de fusion par recuit en four résistif.

La métallurgie des poudres a quant à elle permis de lever le verrou de la synthèse de composés contenant du magnésium. Chacune des techniques a eu son utilisation propre, comme le résume le Tableau 2-3.

Techniques	Apports
Four à arc	Synthèse de binaires à domaine d'existence réduit tels que les A_2B_7 et A_5B_{19} en petites quantités
Four à induction	Synthèse de binaires en grosses quantités
Métallurgie des poudres	Synthèse des pseudo binaires contenant du magnésium

Tableau 2-3 : Comparaison des techniques de synthèses et de leurs apports

b. Récapitulatif des analyses structurales

Techniques	Apports
Diffraction des rayons X et modélisation Rietveld	Phases en présence Pourcentage massique des phases en présence Positions atomiques Paramètres de mailles
Microsonde électronique de Castaing	Composition de chaque phase en présence
ICP-OES	Composition globale de l'échantillon

Tableau 2-4 : Comparaison des techniques d'analyses et de leurs apports

Toutes les techniques d'analyses employées ici sont complémentaires dans la caractérisation des échantillons synthétisés lors de ce travail, Tableau 2-4. Plusieurs informations sont collectées par les différentes techniques telles que la distinction entre les polytypismes des phases étudiées grâce à la diffraction des rayons X ce qui n'est pas possible à la microsonde. La composition globale en magnésium au sein d'un échantillon avec l'ICP est obtenue alors qu'elle est difficilement calculable avec les deux autres techniques qui donnent une information phase par phase. La composition exacte de chaque phase est quant à elle donnée par la microsonde électronique de Castaing.

c. Récapitulatif sur la caractérisation thermodynamique ou électrochimique de l'hydrure

La synthèse des hydrures peut se faire soit par contact direct entre le composé intermétallique et l'hydrogène gazeux, soit par voie électrochimique via la décomposition d'une molécule d'eau. Dans ce travail, les deux réactions ont été utilisées. Dans le premier cas, des bancs d'hydrogénation permettent la synthèse et la détermination des propriétés d'hydrogénation des hydrures en mesurant la teneur en hydrogène aussi appelée capacité solide-gaz ainsi que la pression de plateau. Dans le second cas, l'étude électrochimique des composés intermétalliques est effectuée dans des conditions de laboratoire afin de fournir des informations de bases sur les propriétés de nos matériaux. Ces méthodes d'élaborations et de caractérisations structurales, d'hydrogénation et électrochimiques vont permettre de mieux comprendre les propriétés structurales des composés intermétalliques et d'établir des corrélations avec les différentes propriétés des hydrures correspondants.

6. Bibliographie

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [2] E. Prince, "The rietveld method," 1993.
- [3] J. Rodriguez Carvajal, "An introduction to the program FullProf," 2001.
- [4] D. A. Hemmes H., Griessen R., "Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 19, pp. 3571-3585, 1986.
- [5] P. H. L. H. Notten, P., "Double-phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials," *Journal of electrochemical society*, vol. 138, pp. 1877-1885, 1991.

3. LES COMPOSES BINAIRES DES SYSTEMES Pr-Ni et Nd-Ni	86
1. Le système Pr-Ni	86
a. Synthèse des composés	87
b. Caractérisation structurale des composés	90
<i>i. Composé PrNi₃</i>	90
<i>ii. Composé Pr₂Ni₇</i>	92
<i>iii. Composé Pr₅Ni₁₉</i>	94
<i>iv. Composé PrNi₅</i>	97
c. Caractérisation des hydrures des composés binaires PrNi_x	98
<i>i. Composé PrNi₃H_y</i>	99
<i>ii. Composé Pr₂Ni₇H_y</i>	100
<i>iii. Composé Pr₅Ni₁₉H_y</i>	102
<i>iv. Composé PrNi₅H_y</i>	104
d. Discussion sur les composés binaires PrNi_x	105
2. Le système Nd-Ni	109
a. Synthèse des composés	110
b. Caractérisation structurale des composés	111
<i>i. Composé NdNi₃</i>	111
<i>ii. Composé Nd₂Ni₇</i>	113
<i>iii. Composé Nd₅Ni₁₉</i>	115
<i>iv. Composé NdNi₅</i>	118
c. Caractérisation des hydrures des composés binaires	120
<i>i. Composé NdNi₃H_y</i>	121
<i>ii. Composé Nd₂Ni₇H_y</i>	122
<i>iii. Composé Nd₅Ni₁₉H_y</i>	124
<i>iv. Composé NdNi₅H_y</i>	125
d. Discussion sur les composés binaires NdNi_x	127
3. Comparaison des deux systèmes étudiés avec le système La-Ni	131
4. Conclusion	133
5. Bibliographie	134

3. LES COMPOSES BINAIRES DES SYSTEMES Pr-Ni et Nd-

Ni

1. Le système Pr-Ni

Avant de travailler sur des composés substitués au magnésium, quatre composés du système Pr-Ni ont été synthétisés et étudiés. En effet, si pour une application en batterie les composés utilisés sont substitués par du magnésium, la connaissance de leurs propriétés implique la bonne connaissance de celles de leurs précurseurs binaires. De plus, si trois des composés binaires étudiés sont connus et répertoriés dans le diagramme de phase du système Pr-Ni, le composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ lui ne l'est pas [1]. C'est donc un composé original de cette étude. L'existence de $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ est suggérée en premier lieu par l'existence de Pr_2Ni_7 [2]. En effet, dans les composés en intercroissances les deux stœchiométries Pr_2Ni_7 et $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ sont très proches au niveau structural. La phase Pr_2Ni_7 est l'association d'une couche Pr_2Ni_4 et 2 couches PrNi_5 [3] et la phase $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ devrait donc être l'association d'une couche Pr_2Ni_4 et 3 couches PrNi_5 . Les autres indices nous renseignant sont l'existence de composés comme $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ [4, 5] découvert récemment et $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ [6]. $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ n'étant pas mentionné dans la littérature, un travail important de synthèse et de détermination des conditions thermiques appropriées à son obtention a été réalisé afin de l'obtenir dans son état monophasé.

L'autre particularité de ce système est le faible nombre d'études réalisées des propriétés d'hydrogénation de ces composés. En effet, si PrNi_5 et PrNi_3 ont été étudiés, peu de références sont données pour Pr_2Ni_7 et évidemment aucune pour $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$. PrNi_5 apparaît comme le seul composé de ce système à avoir été caractérisé de manière approfondie compte tenu de ses propriétés thermodynamiques et de ses deux plateaux en hydrogénation qui caractérisent la présence de deux types d'hydrures PrNi_5H_x [7]. Des études sont d'ailleurs toujours en cours sur celui-ci afin d'expliquer les deux plateaux [8]. PrNi_3 présente lui une forte propension à la décrépitation lors de l'hydrogénation comme cela a été mentionné pour LaNi_3 [9]. L'autre information sur les propriétés d'hydrogénation de ces composés est la mention de courbes PCT de Pr_2Ni_7 [3, 10] qui donne deux plateaux mais sans indication sur les conditions d'activations et de synthèse.

Les synthèses des quatre compositions PrNi_3 , Pr_2Ni_7 , $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ et PrNi_5 ont été réalisées en cherchant à limiter au maximum la présence de phases secondaires. Les techniques de synthèse et les traitements thermiques ont donc été optimisés dans ce sens.

Le travail d'isolement de ces composés s'est révélé délicat compte tenu de leurs stœchiométries proches et des domaines d'existence réduits pour certains d'entre eux. Ce travail de recherche sur la synthèse et les traitements thermiques a également servi de base de travail pour le système Nd-Ni.

Une fois ces quatre composés synthétisés, leurs propriétés structurales et chimiques ont été déterminées par la diffraction des rayons X, la microsonde de Castaing et l'ICP. Leurs propriétés vis-à-vis de l'hydrogène sont elles, déterminées à partir de banc d'hydrogénation allant jusqu'à 10 MPa à 25°C et 40°C.

a. Synthèse des composés

Les conditions de recuits sélectionnées dépendent du diagramme de phase du système Pr-Ni. La Figure 3-1 rappelle les domaines d'existence des trois composés PrNi_3 , Pr_2Ni_7 et PrNi_5 . Le composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ n'apparaît pas dans le diagramme de phase mais sa structure supposée proche de Pr_2Ni_7 nous a conduit à prendre les conditions sélectionnées pour Pr_2Ni_7 comme point de départ dans la recherche des conditions optimales pour cette stœchiométrie.

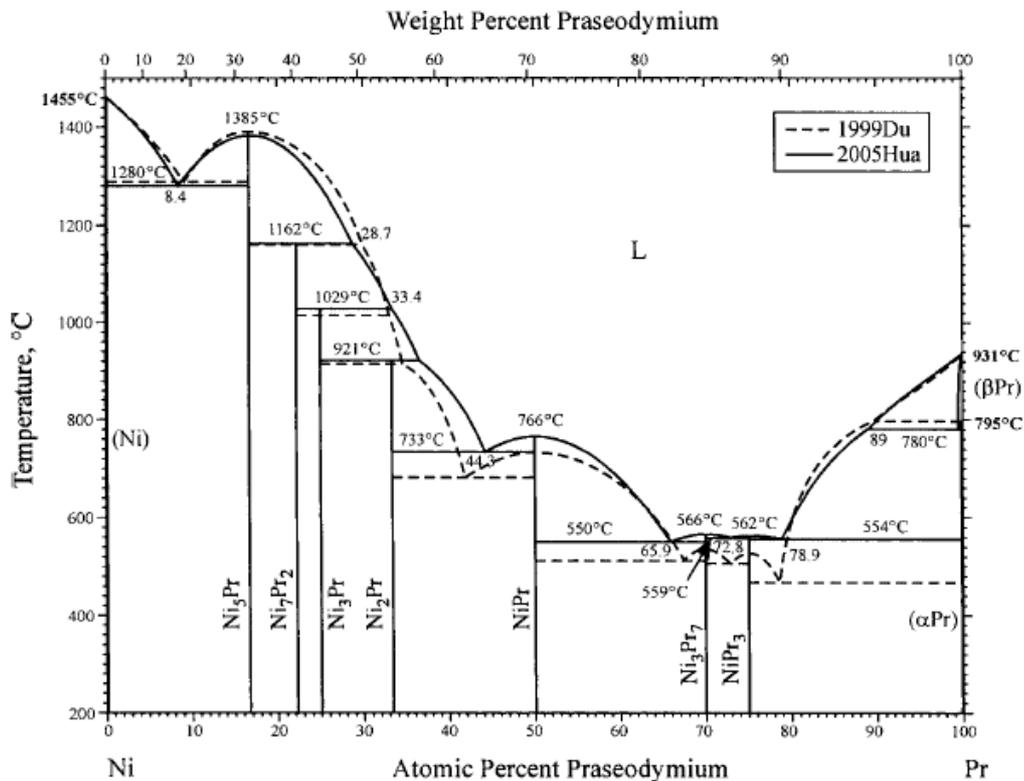
La phase la plus aisée à obtenir a été PrNi_5 . La synthèse se fait par fusion à induction suivie d'un recuit de 10 jours à 900°C dans une ampoule de silice sous vide en four résistif.

L'obtention de PrNi_3 s'est faite en deux étapes. La synthèse a été réalisée par fusion à induction suivie d'un recuit de 20 jours à 800°C mais la présence de deux phases supplémentaires, de type MgCu_2 (la structure est proche de MgCu_2 mais peut se décrire de manière plus précise comme un dérivé lacunaire en Pr de la phase *C15* $\text{Pr}_{0.875}\text{Ni}_2$) et de type Ce_2Ni_7 , a montré que ce traitement thermique n'était pas optimal. Un second essai avec un recuit à 900°C pendant 20 jours, s'est révélé être la condition de synthèse adéquate pour PrNi_3 .

Les phases Pr_2Ni_7 et $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ se sont avérées plus difficiles à obtenir. Le premier travail de synthèse a été réalisé sur Pr_2Ni_7 . Cette phase, même si elle est répertoriée, n'est pas facile à obtenir de manière isolée.

Lors de sa synthèse, on obtient souvent la coexistence de cette phase sous ces deux formes cristallographiques (*3R* et *2H*) avec les deux formes de $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ (*3R* et *2H*), la phase PrNi_5 et dans des cas plus isolés PrNi_3 . Ces coexistences sont le fait de problème de mise à l'équilibre et de stœchiométries proches.

Afin d'améliorer le caractère monophasé de ce composé, la synthèse de Pr_2Ni_7 a nécessité des temps de recuit longs, entre 4 et 5 semaines, et ce pour de faibles quantités de matériaux, 2 grammes, ce qui a impliqué l'utilisation du four à arc comme technique de synthèse.



Ni-Pr phase diagram

Figure 3-1 : Diagramme de phase du système Pr-Ni [1]

Différentes températures et différents temps de recuit ont été étudiés, Figure 3-2. Il n'a été possible d'obtenir cette phase en proportion correcte pour une caractérisation structurale et thermodynamique ($\geq 98\%$) que pour des conditions de recuit de 35 jours à 1000°C . On notera que dans ce cas, si les deux formes *3R* et *2H* coexistent dans l'échantillon, c'est la phase de type *2H* qui est majoritaire à 94%.

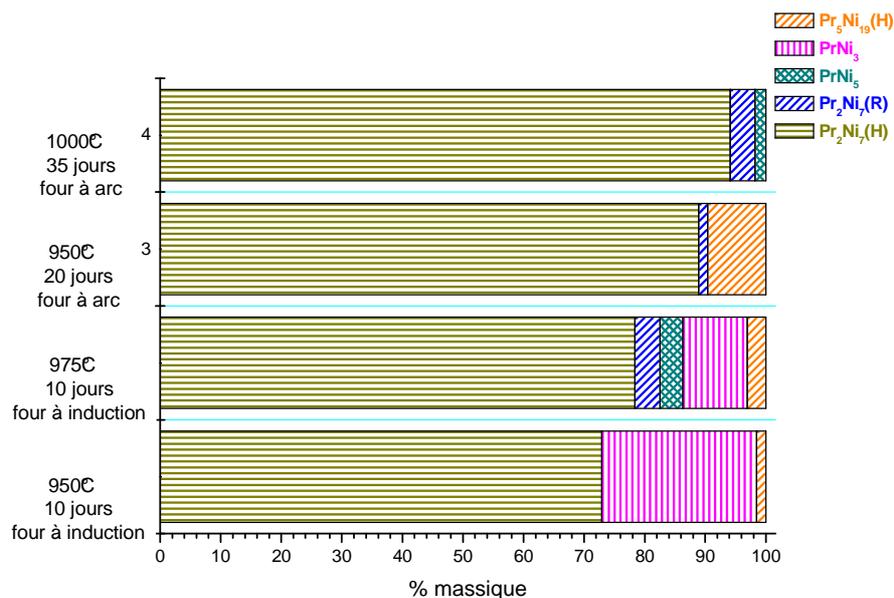


Figure 3-2 : Evolution des phases en présence dans les différents composés Pr_2Ni_7 synthétisés

La synthèse de $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ a été réalisée en prenant comme modèle Pr_2Ni_7 , la fusion à l'arc a d'abord été employée puis les conditions de traitements thermiques ont du être définies. Les températures de traitement thermique comprises entre 1000 et 1100°C ont été balayées pour des temps de traitement thermique de 5 semaines à 10 semaines. Il s'avère au final, Figure 3-3, que la température de 1100°C est la plus judicieuse pour la synthèse de notre composé. On notera toutefois que la coexistence des formes structurales $3R$ et $2H$ n'a pu être évitée.

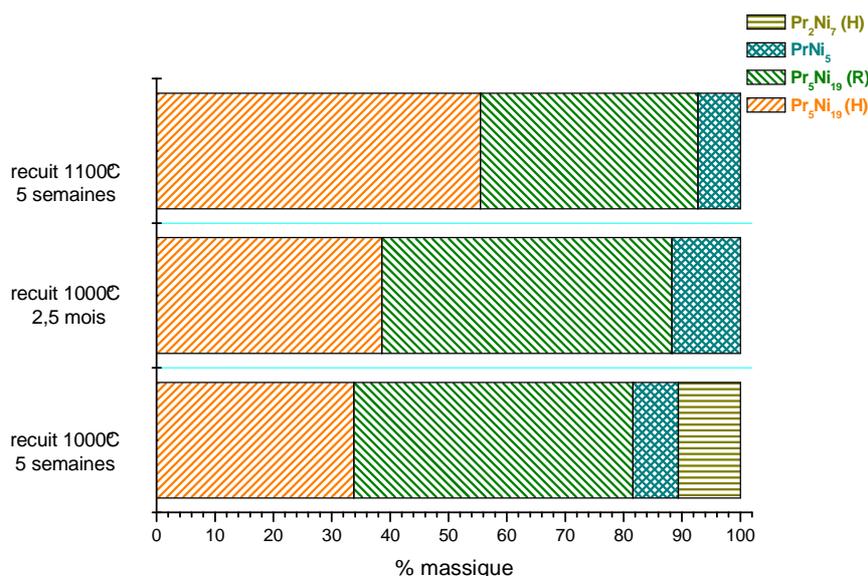


Figure 3-3 : Evolution des phases en présence dans les différents composés $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ synthétisés

Le Tableau 3-1 regroupe les conditions de synthèse et de traitement thermique retenues pour les quatre composés binaires synthétisés dans le système Pr-Ni.

Composés	Mode de synthèse	Température de recuit	Durée du recuit
PrNi ₃	Four à induction	900°C	20 jours
Pr ₂ Ni ₇	Four à arc	1000°C	35 jours
Pr ₅ Ni ₁₉	Four à arc	1100°C	35 jours
PrNi ₅	Four à induction	900°C	10 jours

Tableau 3-1: Récapitulatif des conditions de synthèse des alliages binaires du système Pr-Ni

b. Caractérisation structurale des composés

i. Composé PrNi₃

Le diagramme des rayons X du composé binaire PrNi₃ montre la présence d'une seule phase PrNi₃, Figure 3-4. D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, la phase PrNi₃ est de type PuNi₃ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

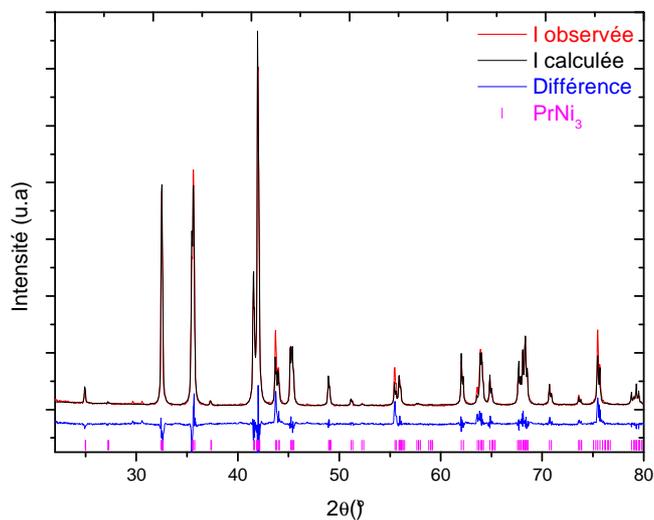


Figure 3-4: Diagramme de diffraction des rayons X du composé PrNi₃.

Le Tableau 3-2 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille et la proportion dans l'échantillon de la phase PrNi₃.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
PrNi ₃ type	100(1)	a= 5.0350(2)	545.29(6)
PuNi ₃		c= 24.837(2)	

Résidus Rietveld pour le composé PrNi₃ : R_p =16.5, R_{wp}=19.0, R_e=5.8, Chi²=10.6

Tableau 3-2 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé PrNi₃.

Le composé PrNi₃ a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 3-3.

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
PrNi _(3.03±0.02)	Phases RX	Composition Microsonde
	PrNi ₃	PrNi _(3.03±0.14)

Tableau 3-3 : Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé PrNi₃.

L'analyse à la microsonde, Figure 3-5, et l'analyse ICP confortent les résultats de diffraction des rayons X, et confirment que le composé binaire synthétisé est bien un composé monophasé, de composition moyenne PrNi_(3.03±0.14).

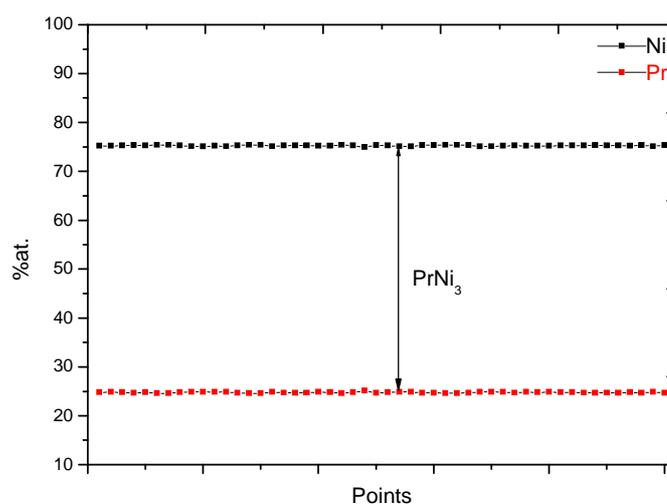


Figure 3-5: Résultats de l'analyse du composé PrNi₃ à la microsonde électronique.

ii. *Composé Pr₂Ni₇*

L'analyse par diffraction des rayons X du composé Pr₂Ni₇, Figure 3-6, montre la présence de quatre phases. Les deux premières phases sont la manifestation d'un seul composé Pr₂Ni₇ sous ces deux formes cristallographiques, la première de type Ce₂Ni₇ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde forme cristalline de type Gd₂Co₇ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Une troisième phase, minoritaire dans le composé, est de type CaCu₅ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$) et une quatrième de type Ce₅Co₁₉ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

Le Tableau 3-4 regroupe les paramètres de maille, volumes de maille et compositions analysées pour les quatre phases en présence. L'analyse à la microsonde électronique de Castaing ne permet pas de différencier la forme hexagonale de la forme rhomboédrique mais donne la composition moyenne des deux phases $3R$ et $2H$.

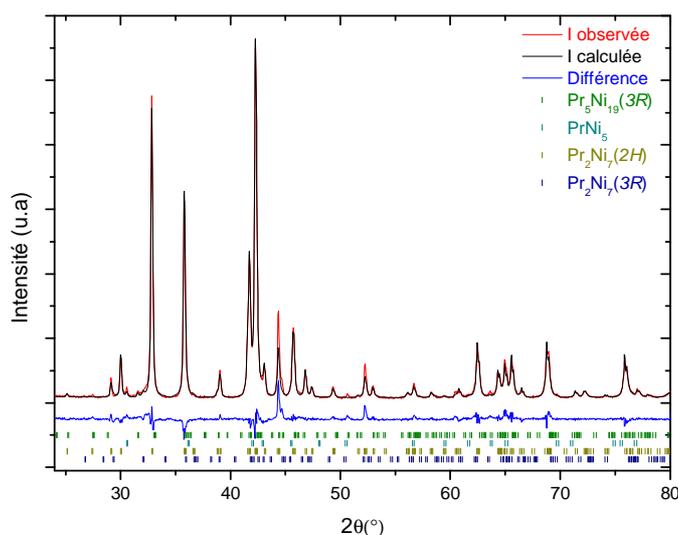


Figure 3-6: Diagramme de diffraction des rayons X du composé Pr₂Ni₇.

L'analyse ICP permet une vérification de la stoechiométrie du composé dans sa globalité. Elle confirme que le composé est de composition globale PrNi_(3.56±0.03). Ces deux dernières analyses sont présentées dans le Tableau 3-5.

La microsonde électronique de Castaing, Figure 3-7, ne montre que la présence de la phase Pr₂Ni₇ dans la partie analysée, cette phase est de composition PrNi_(3.47±0.11).

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
Pr ₂ Ni ₇ type Ce ₂ Ni ₇ (2H)	93(1)	a=5.009(5) c=24.472(4)	531.9(1)
Pr ₂ Ni ₇ type Gd ₂ Co ₇ (3R)	3(1)	a=4.991(5) c=36.46(3)	786.5(9)
PrNi ₅ type CaCu ₅	1(1)	a=4.963(5) c=3.981(5)	84.9(2)
Pr ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉ (3R)	3(1)	a=4.999(5) c=48.57(3)	1051.6(9)

Résidus Rietveld pour le composé Pr₂Ni₇ : $R_p=13.0$, $R_{wp}=16.0$, $R_e=6.2$, $\chi^2=6.6$

Tableau 3-4 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé Pr₂Ni₇.

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
PrNi _(3.56±0.03)	Pr ₂ Ni ₇ (3R et 2H)	PrNi _(3.47±0.11)
	PrNi ₅	Non détectée
	Pr ₅ Ni ₁₉	Non détectée

Tableau 3-5 : Composition des phases observées par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé Pr₂Ni₇.

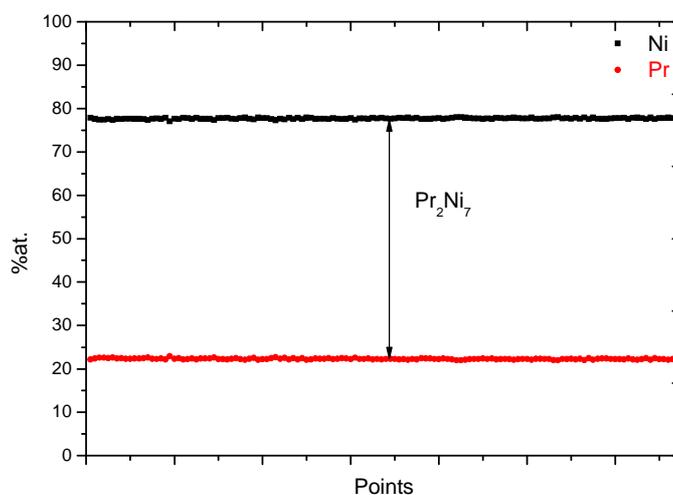


Figure 3-7 : Résultats de l'analyse du composé Pr₂Ni₇ à la microsonde électronique.

iii. *Composé Pr₅Ni₁₉*

L'analyse par diffraction des rayons X du composé Pr₅Ni₁₉, Figure 3-8, montre la présence de trois phases. Les deux premières phases sont la manifestation d'un seul composé Pr₅Ni₁₉ sous ces deux formes cristallographiques, la première de type Sm₅Co₁₉ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde forme cristalline de type Ce₅Co₁₉ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La troisième phase, minoritaire dans le composé, est de type CaCu₅ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$). La phase PrNi₅ est considérée comme une phase secondaire qu'il est difficile de ne pas obtenir même en petite quantité. Le Tableau 3-6 regroupe les paramètres de maille, volumes de maille et proportions relatives pour les trois phases en présence.

Le Tableau 3-7 présente les positions atomiques des atomes pour les phases Pr₅Ni₁₉, les deux phases n'étant pas répertoriées dans la littérature. L'analyse à la microsonde électronique de Castaing, Figure 3-9, ne permet pas de différencier la forme hexagonale de la forme rhomboédrique mais donne la composition moyenne des deux phases Pr₅Ni₁₉.

L'analyse ICP est une vérification de la stœchiométrie globale du composé. Ces deux dernières analyses sont regroupées dans le Tableau 3-8.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de mailles (en Å)	Volume de mailles (en Å ³)
Pr ₅ Ni ₁₉ type Sm ₅ Co ₁₉ (2H)	56(1)	a=4.999(1) c=32.410(7)	701.4(3)
Pr ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉ (3R)	37(1)	a=4.998(1) c=48.62(2)	1051.9(6)
PrNi ₅ type CaCu ₅ (3R)	7(1)	a=4.968(1) c=3.968(2)	84.82(8)

Résidus Rietveld pour le composé Pr₅Ni₁₉ : $R_p=17.6$, $R_{wp}=19.0$, $R_e=7.5$, $\chi^2=6.4$

Tableau 3-6 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X pour le composé Pr₅Ni₁₉

Phases	Atoms	Sites	x	y	z	Occ.
Pr₅Ni₁₉-type Sm₅Co₁₉ (2H)	Pr	2c ₁	1/3	2/3	1/4	1
	Pr	4f ₁	1/3	2/3	0.1325(7)	1
	Pr	4f ₂	1/3	2/3	0.0223(8)	1
	Ni	2a ₁	0	0	0	1
	Ni	2b ₁	0	0	1/4	1
	Ni	2d ₁	1/3	2/3	3/4	1
	Ni	4e ₁	0	0	0.130(2)	1
	Ni	4f ₃	1/3	2/3	0.872(2)	1
	Ni	12k ₁	0.8364(9)	2x	0.0653(9)	1
Ni	12k ₂	0.8316(9)	2x	0.190(1)	1	
Pr₅Ni₁₉-type Ce₅Co₁₉ 3R	Pr	3a ₁	0	0	0	1
	Pr	6c ₁	0	0	0.080(1)	1
	Pr	6c ₂	0	0	0.153(1)	1
	Ni	3b ₁	0	0	1/2	1
	Ni	6c ₃	0	0	1/4	1
	Ni	6c ₄	0	0	1/3	1
	Ni	6c ₅	0	0	0.416(4)	1
	Ni	18h ₁	1/2	1/2	0.124(2)	1
	Ni	18h ₂	1/2	1/2	0.043(2)	1
PrNi₅ CaCu₅-type	Pr	1a	0	0	0	1
	Ni	2c	1/3	2/3	0	1
	Ni	3g	1/2	0	1/2	1

Tableau 3-7: Position des atomes dans les phases observées par diffraction des rayons X pour le composé Pr₅Ni₁₉

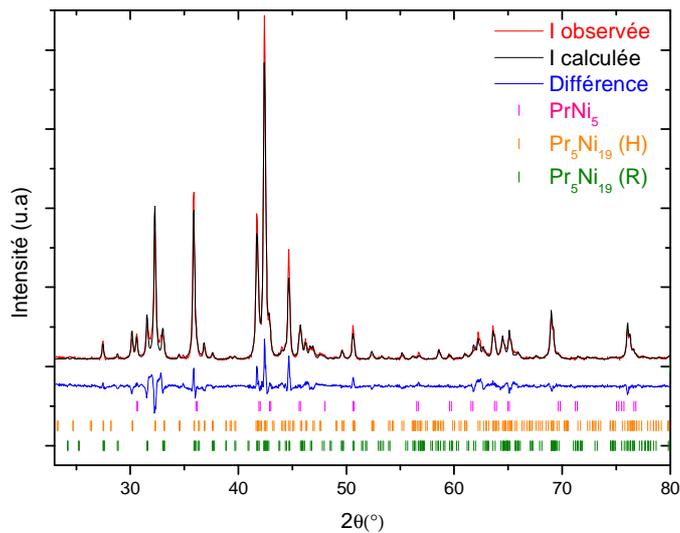


Figure 3-8: Diagramme de diffraction de rayons X du composé Pr₅Ni₁₉.

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
PrNi _(3,94±0.07)	Pr ₅ Ni ₁₉ (3R et 2H)	PrNi _(3,88±0.08)
	PrNi ₅	Non détectée

Tableau 3-8 : Composition des phases observées par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé Pr₅Ni₁₉.

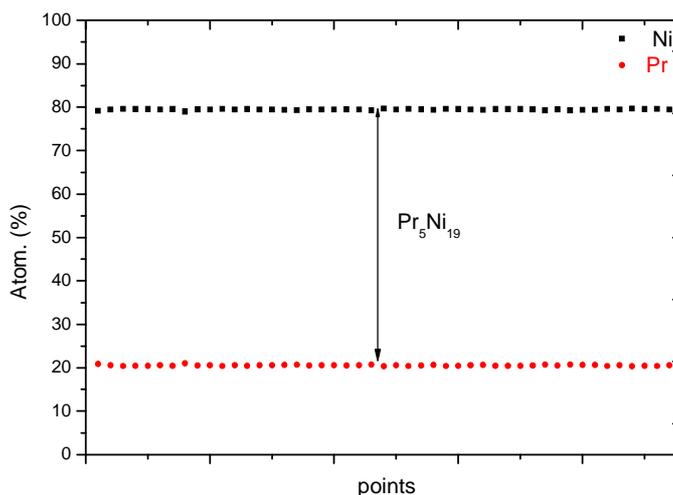


Figure 3-9: Résultats de l'analyse du composé Pr₅Ni₁₉ à la microsonde électronique.

Les résultats des analyses par ICP et Microsonde électronique de Castaing sont en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X. La forme rhomboédrique de $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ est présente en quantité au sein du composé, ce qui n'était pas le cas dans Pr_2Ni_7 ou la phase $3R$ n'était présente qu'à 5%.

iv. *Composé PrNi_5*

Le diagramme des rayons X du composé binaire PrNi_5 , Figure 3-10, montre la présence d'une seule phase PrNi_5 . D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, la phase PrNi_5 est de type CaCu_5 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$).

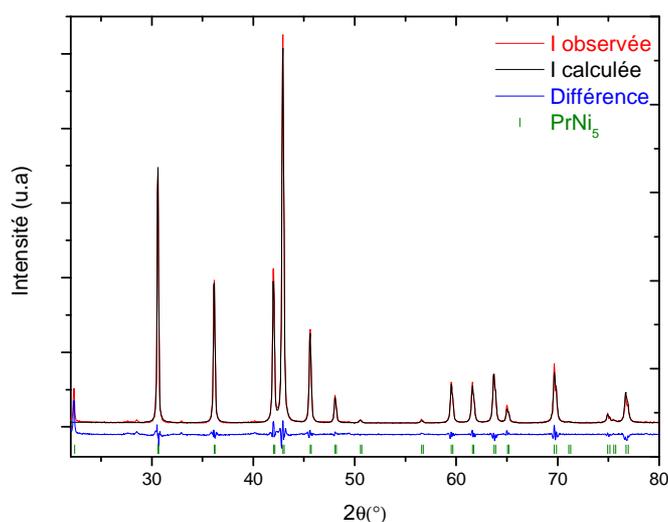


Figure 3-10: Diagramme de diffraction des rayons X du composé PrNi_5 .

Le Tableau 3-9 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille, et la proportion dans l'échantillon de la phase cristallographique du composé PrNi_5 . Le composé PrNi_5 a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 3-10.

Phase	Proportion	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
observée	(en % massique)		
PrNi_5 type	100(1)	$a = 4.9647(1)$	84.851(1)
CaCu_5		$c = 3.9749(1)$	

Résidus Rietveld pour le composé PrNi_5 : $R_p = 8.71$, $R_{wp} = 10.4$, $R_e = 4.48$, $\chi^2 = 5.44$

Tableau 3-9 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X et microsonde électronique de Castaing du composé PrNi_5 .

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
PrNi _(5.02±0.08)	Phase RX	Composition Microsonde
	PrNi ₅	PrNi _(5.17±0.23)

Tableau 3-10: Composition des phases observées par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé PrNi₅.

L'analyse à la microsonde, Figure 3-11, et l'analyse ICP confortent les résultats de diffraction des rayons X, et confirment que le composé binaire synthétisé est bien un composé monophasé, de composition moyenne PrNi_(5.17±0.23).

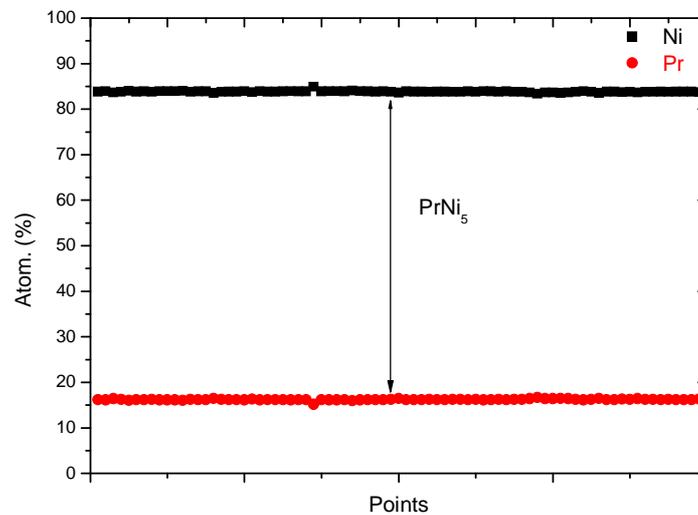


Figure 3-11: Résultats de l'analyse du composé PrNi₅ à la microsonde électronique.

c. Caractérisation des hydrides des composés binaires PrNi_x

Les quatre composés binaires synthétisés ci-dessus absorbent l'hydrogène à température ambiante. Ce sont des composés qui s'activent très facilement mais trois d'entre eux (PrNi₃, Pr₂Ni₇ et Pr₅Ni₁₉) s'amorphisent au fur et à mesure des cycles. Cette amorphisation a été vérifiée par diffraction des rayons X après hydrogénation. Afin de limiter cette amorphisation, des activations par palier (une dizaine entre 0 et 10 MPa) ont été réalisées et les désorptions suivant ces activations ont aussi été effectuées en une dizaine de paliers avant de mettre le composé sous vide primaire à 80°C. Les premières courbes PCT sont mesurées à 25 °C, la courbe PCT à 25°C représentée dans ce mémoire est celle issue du troisième cycle. La courbe PCT suivante est mesurée à 40°C.

Les propriétés d'hydrogénation des quatre hydrures sont décrites par la mesure des courbes PCT (Pression-Composition-Température) à l'aide de la méthode manométrique décrite dans le chapitre 2.

i. Composé $PrNi_3H_y$

Le composé $PrNi_3$ absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.35 % massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure $PrNi_3H_{4.3}$. Pour ce composé, la courbe PCT est mesurée au second cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant mas cette fois à une température de 40°C, Figure 3-12. Une seule activation est réalisée dans ce cas compte tenu de la forte baisse de la capacité observée et de l'amorphisation importante du composé en cyclage. Les deux courbes PCT ne présentent pas de plateaux que ce soit à l'absorption ou à la désorption. Une perte de capacité importante est observée à chaque cycle, Tableau 3-11.

Cette perte de capacité et l'absence de plateau peuvent s'expliquer par une perte de cristallinité du composé. Cette hypothèse est vérifiée par la diffraction des rayons X post hydrogénation. Le diagramme de diffraction des rayons X du composé $PrNi_3$ après hydrogénation démontre que les pics de diffraction sont moins bien définis et que le fond continu a augmenté, Figure 3-13.

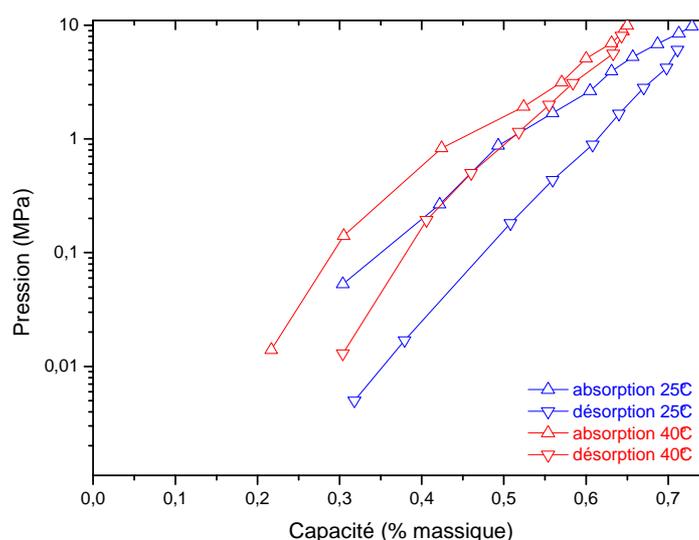
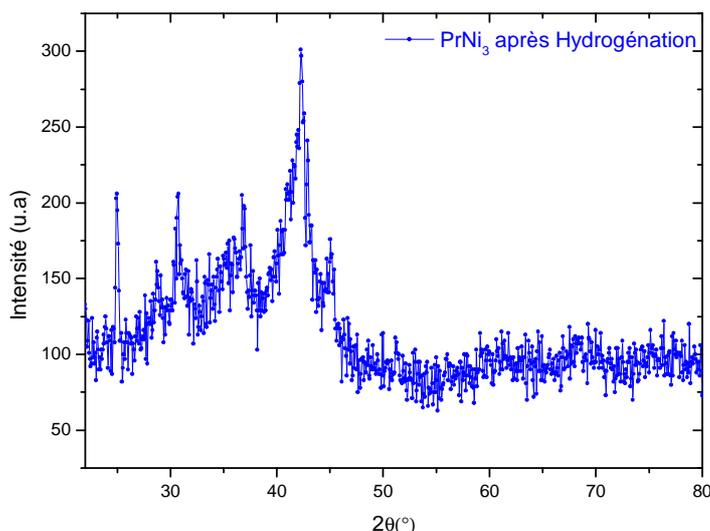


Figure 3-12 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé $PrNi_3$ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température (°C)	Capacité maximum sous 10 MPa (% massique)	Hydruure formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)
1	25	1.32(5)	PrNi ₃ H _{4.2}	Non mesurée
2	25	0.73(5)	PrNi ₃ H _{2.3}	Non définie
3	40	0.65(5)	PrNi ₃ H _{2.1}	Non définie

Tableau 3-11 : Capacité pour le composé PrNi₃.

Figure 3-13 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé PrNi₃ après hydrogénation.

ii. *Composé Pr₂Ni₇H_y*

Le composé Pr₂Ni₇ absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.29 % massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydruure Pr₂Ni₇H_{8.9}. Cette opération est répétée une seconde fois puis la courbe PCT est mesurée au troisième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant mais cette fois à une température de 40°C, Figure 3-14.

Un plateau est visible sur les deux courbes PCT du composé. Un deuxième plateau était attendu compte tenu de la littérature sur PrNi₅ mais nous n'observons pas de second plateau clairement défini ici. Tout comme pour le composé précédent, une perte de capacité est observée au fur et à mesure des cycles.

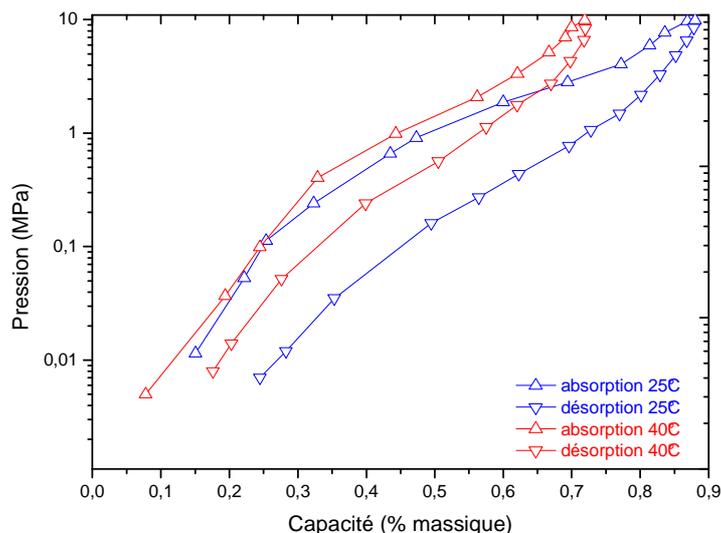


Figure 3-14 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé Pr_2Ni_7 à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

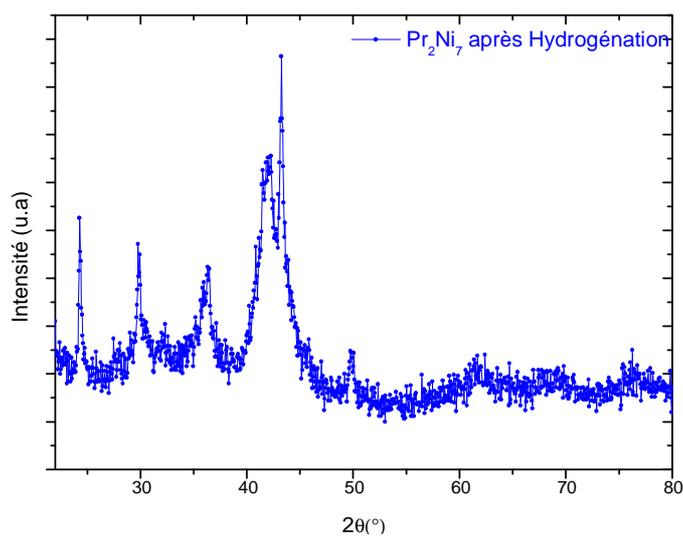


Figure 3-15 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé Pr_2Ni_7 après hydrogénation.

Cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa	Hydruire formé	Pression d'équilibre (MPa)	
		(% massique)	à P maximum	absorption	désorption
1	25	1.29(5)	$\text{Pr}_2\text{Ni}_7\text{H}_{8,9}$	Non mesurée	
3	25	0.88(5)	$\text{Pr}_2\text{Ni}_7\text{H}_{6,1}$	absorption	1.8(1)
				désorption	0.8(1)
4	40	0.72(5)	$\text{Pr}_2\text{Ni}_7\text{H}_{5,0}$	absorption	2.2(1)
				désorption	1.1(1)

Tableau 3-12 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé Pr_2Ni_7 .

On explique cette perte de capacité par une amorphisation du composé. Cette explication est vérifiée par des mesures de RX après hydrogénation qui donnent le diffractogramme de la Figure 3-15. Le fond continu a augmenté et les pics de diffraction sont moins bien définis.

iii. Composé $Pr_5Ni_{19}H_y$

Le composé Pr_5Ni_{19} absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.33 % massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure $Pr_5Ni_{19}H_{24.1}$. Cette opération a été répétée une seconde fois, mais un problème de capteur sur le troisième cycle n'a pas permis la mesure de la courbe PCT au cycle 3 qui a été réalisée au cycle 4. La courbe PCT est alors mesurée à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant mais cette fois à une température de 40°C, Figure 3-16.

Un plateau est clairement visible sur les deux courbes PCT du composé Pr_5Ni_{19} , le plateau est mieux défini que pour Pr_2Ni_7 . Par contre, on n'observe pas de second plateau clairement défini. Il semblerait toutefois que sur la courbe PCT mesurée à 25°C, on puisse deviner qu'un second plateau soit possible mais compte tenu de la sensibilité des capteurs de pression il n'est pas possible de trancher sur son existence. Des mesures à plus basses températures ou de diffraction in situ pendant l'hydrogénation sont envisagées afin de nous éclairer sur la possible existence du second plateau mais ne seront pas abordées dans cette thèse.

Comme pour les deux composés précédents, une perte de capacité est observée au fur et à mesure des cycles. On explique cette perte par une amorphisation du composé, cette explication est vérifiée par une mesure de diffraction des rayons X après hydrogénation qui donne le diffractogramme de la Figure 3-17. Le fond continu a augmenté et les pics de diffraction sont moins bien définis.

Cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa	Hydruure formé	Pression d'équilibre (MPa)	
		(% massique)	à P maximum		
1	25	1.33(5)	$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}\text{H}_{24.1}$	Non mesurée	
4	25	1.05(5)	$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}\text{H}_{19.0}$	absorption	1.0(1)
				désorption	0.8(1)
5	40	0.95(5)	$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}\text{H}_{17.2}$	absorption	1.1(1)
				désorption	1.05(1)

Tableau 3-13 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$.

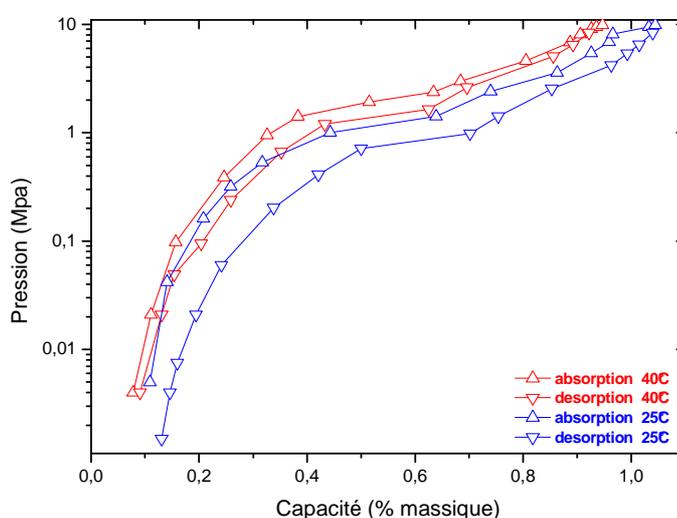


Figure 3-16 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

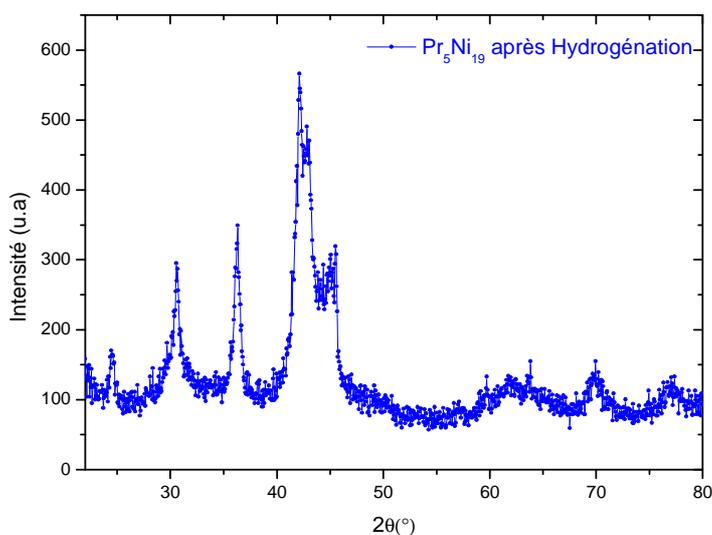


Figure 3-17 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ après hydrogénation.

iv. *Composé PrNi₅H_y*

Le composé PrNi₅ absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec celui-ci pour le premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.45 % massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure PrNi₅H_{6.3}. Cette opération est répétée une seconde fois puis la courbe PCT est mesurée au troisième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant mais cette fois à une température de 40°C, Figure 3-18.

Conformément à la littérature, les courbes PCT du composé PrNi₅ présentent deux plateaux à l'absorption et à la désorption. On a donc deux types d'hydrures se formant, le premier caractérisé par le premier plateau correspond à un hydrure β de formule PrNi₅H₃₋₄, le second, caractérisé par le second plateau correspond lui à un hydrure γ de formule PrNi₅H₆₋₇.

La perte de capacité au fur et à mesure des cycles n'est pas observée contrairement aux trois autres hydrures précédents, voir le Tableau 3-14.

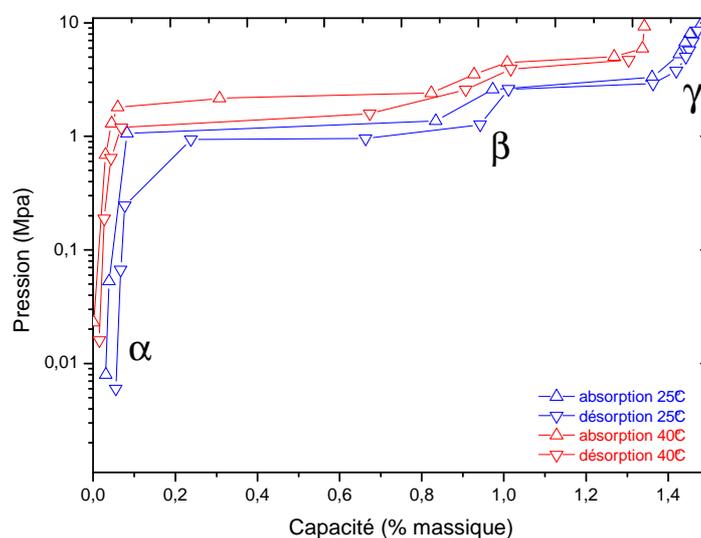


Figure 3-18 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé PrNi₅ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa (% massique)	Hydruure formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)
1	25	1.45(5)	PrNi ₃ H _{6,3}	Non mesurée
3	25	1.48(5)	PrNi ₃ H _{6,4}	absorption 1.2(1)
				Plateau 1
				désorption 1.0(1)
				Plateau 2
4	40	1.42(5)	PrNi ₃ H _{6,2}	absorption 3.0(1)
				désorption 2.8(1)
				Plateau 1
				absorption 2.3(1)
4	40	1.42(5)	PrNi ₃ H _{6,2}	désorption 1.5(1)
				absorption 4.8(1)
				Plateau 2
				désorption 4.2(1)

Tableau 3-15 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé PrNi₅.

d. Discussion sur les composés binaires PrNi_x

La première conclusion que nous pouvons tirer de ce travail est que les phases PrNi₃, Pr₂Ni₇, Pr₅Ni₁₉ et PrNi₅ existent dans le système Pr-Ni. Bien qu'attendue, compte tenu de l'existence de La₅Ni₁₉ et Pr₅Co₁₉, la phase Pr₅Ni₁₉ est une nouvelle phase de ce système.

Composés	Phase majoritaire	Phase secondaire 1	Phase secondaire 2	Phase secondaire 3
PrNi ₃	PrNi ₃ type PuNi ₃ 100%			
Pr ₂ Ni ₇	Pr ₂ Ni ₇ type Ce ₂ Ni ₇ (2H) 93%	Pr ₂ Ni ₇ type Gd ₂ Co ₇ (3R) 3%	Pr ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉ (3R) 3%	PrNi ₅ type CaCu ₅ 1%
Pr ₅ Ni ₁₉	Pr ₅ Ni ₁₉ type Sm ₅ Co ₁₉ (2H) 56%	Pr ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉ (3R) 37%	PrNi ₅ type CaCu ₅ 7%	
PrNi ₅	PrNi ₅ type CaCu ₅ 100%			

Tableau 3-16 : Résumé des phases en présences et de leur proportions (pourcentage massique) dans les quatre échantillons du système Pr-Ni.

Ces différentes phases ont été synthétisées en partant des éléments pris en proportion stœchiométrique. Cependant les composés obtenus ne sont pas monophasés à 100 % exceptions faites de PrNi_5 et PrNi_3 , Tableau 3-16. La proximité stœchiométrique de ces composés rend leur synthèse délicate et explique leur présence simultanée au sein des échantillons.

Une particularité des phases Pr_2Ni_7 et $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ est leur existence sous deux formes cristallographiques $3R$ et $2H$. En augmentant la stœchiométrie du composé dans le système Pr-Ni et donc en passant par ces quatre compositions, on passe d'un système R à un système H avec deux compositions contenant les deux formes. Si le composé Pr_2Ni_7 est uniquement composé de la phase hexagonale, le composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ est lui composé des deux types cristallographiques. Un recuit même long n'a pas permis d'isoler l'une des deux formes. Cette présence des deux phases laisse à penser que le domaine d'existence du composé est très restreint comme il a été vu dans le cas de $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ [5].

Phase	Formes cristallographiques représentées
PrNi_3	<i>R</i>
Pr_2Ni_7	<i>R</i> et <i>H</i>
$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$	<i>R</i> et <i>H</i>
PrNi_5	<i>H</i>

Tableau 3-17 : Formes cristallographiques des composés synthétisés

Les quatre composés forment tous des hydrures à température ambiante sous 10 MPa. Ils s'amorphisent sous l'effet du cyclage sauf PrNi_5 . On constate que les quatre composés sont liés par leur structure. Tous peuvent se décrire comme des empilements de couches $[\text{PrNi}_5]$ / $[\text{Pr}_2\text{Ni}_4]$, Tableau 3-18.

	% AB_2	<i>n</i> nombre de couches PrNi_5	<i>m</i> nombre de couches Pr_2Ni_4
PrNi_3	66	1	1
Pr_2Ni_7	33	2	1
$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$	25	3	1
PrNi_5	0	1	0

Tableau 3-18 : Structures en intercroissances des composés binaires dans le système Pr-Ni

On constate également que l'amorphisation des composés a lieu lorsque ceux-ci comportent des couches [Pr₂Ni₄].

Le lien entre les structures des composés permet d'expliquer leur comportement en hydrogénation. Ce type de phénomène a déjà été rapporté dans le système La-Ni [11]. En plus de lier la structure à l'amorphisation des composés, la capacité peut elle aussi y être reliée. La relation entre la capacité et la structure serait donc la suivante :

Équation 3-1

$$C_{Pr_{n+2m}Ni_{5n+4m}} = (n \times C_{PrNi_5}) + (m \times C_{Pr_2Ni_4})$$

Dans la littérature on trouve que PrNi₅ absorbe 6.4 *H/u.f.* sous 10 Mpa [8] et PrNi₂ absorbe 3.9 *H/u.f.* sous 5 Mpa [12].

Le Tableau 3-19 présente la capacité calculée à partir de ces deux valeurs pour nos quatre composés ainsi que celle mesurée lors de notre étude. Les valeurs de capacité calculées pour Pr₂Ni₇ et Pr₅Ni₁₉ sont proches de celles qui ont été obtenues au cours de ce travail.

La Figure 3-19 montre que trois des composés synthétisés subissent une perte de capacité dès les premiers cycles. La plus affectée par ce processus est PrNi₃ qui perd plus de 50% de sa capacité entre le premier et le deuxième cycle. Plus la stœchiométrie du composé augmente plus cette perte de capacité diminue. La présence de couches AB₅ plus résistantes à l'amorphisation peut être une explication de ce phénomène. Cette observation vient donc corroborer l'existence d'un lien entre la stœchiométrie et la capacité dans le système Pr-Ni. Plus le composé a de couches PrNi₅ plus il résiste à l'amorphisation.

	C calculée (<i>H/u.f.</i>)	C mesurée (<i>H/u.f.</i>)
	Equation 3.1	
PrNi ₃	4.7	4.2
Pr ₂ Ni ₇	10,3	8.9
Pr ₅ Ni ₁₉	27	24.1
PrNi ₅	-	6.4

Tableau 3-19 : Capacité calculée et mesurée pour PrNi₃, Pr₂Ni₇, Pr₅Ni₁₉ et PrNi₅

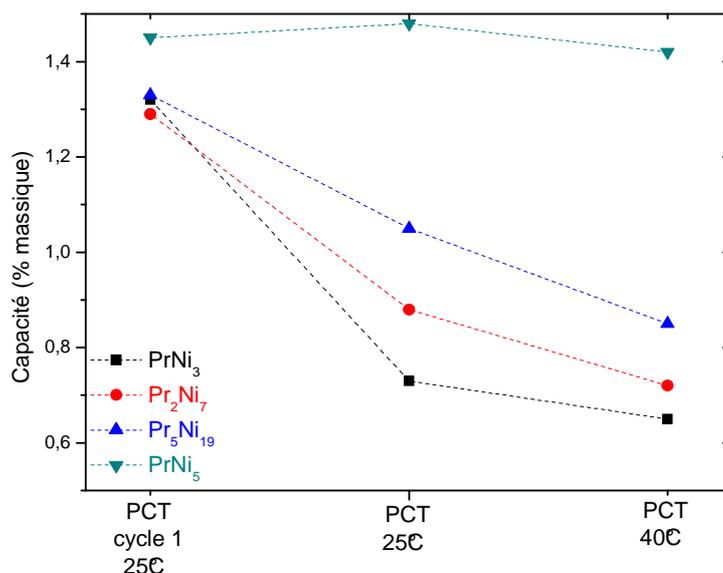


Figure 3-19 : Capacités en fonction des cycles et des stœchiométries des composés synthétisés dans le système binaire Pr-Ni.

(La courbe PCT à 40°C est effectuée sur le cycle 4 sauf pour la courbe PCT de Pr₅Ni₁₉ qui est faite sur le 5
La courbe PCT à 25°C est effectuée sur le cycle 3 sauf pour la courbe PCT de Pr₅Ni₁₉ qui est faite sur le 4)

Une autre caractéristique du comportement vis-à-vis de l'hydrogène est l'équivalence de comportement en hydrogénation de la phase rhomboédrique ou hexagonale de Pr₂Ni₇ et Pr₅Ni₁₉. Un seul plateau est observé pour les deux courbes alors qu'une des phases aurait pu se différencier de sa phase polytypique. Cette absence de différence peut s'expliquer à condition de considérer le volume V de la brique élémentaire (BE) pour chacun des composés $V = \sqrt{3}a^2 \times c/2$ et donc $V/2$ pour les phases hexagonales $2H$ et $V/3$ pour les phases rhomboédriques $3R$. On constate que les BE pour les phases $3R$ et $2H$ de chaque composé sont très semblables, Tableau 3-20. La différence un peu plus élevée pour les phases Pr₂Ni₇ peut expliquer par l'approximation du volume de maille de la phase rhomboédrique dans l'affinement de Rietveld car cette phase est très peu présente dans le composé synthétisé.

	Forme cristallographique	Volume de maille	Volume de la BE
Pr ₂ Ni ₇	2H	531.9	265.9
	3R	786.2	262.1
Pr ₅ Ni ₁₉	2H	701.4	350.7
	3R	1051.9	350.6

Tableau 3-20 : Comparaison des volumes des BE entre les phases rhomboédriques et hexagonales

La dernière constatation est la présence de deux plateaux sur la courbe PCT de PrNi₅. Ce phénomène est connu et se trouve être la manifestation de deux hydrures. Le premier est un hydrure β de formule PrNi₅H₃₋₄ et le second est un hydrure γ de formule PrNi₅H₆₋₇.

La possibilité de trouver ces deux plateaux sur les courbes PCT Pr_2Ni_7 et $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ était envisagée. On n'observe pas de plateaux clairement définis. Cependant on peut deviner un second plateau sur la courbe PCT de $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ mais compte tenu de la sensibilité des capteurs de pression il n'est pas possible de trancher sur son existence. Des mesures à plus basses températures ou de diffraction in situ pendant l'hydrogénation pourraient renseigner sur l'existence de ce plateau.

2. Le système Nd-Ni

De même que pour le système Pr-Ni, le système Nd-Ni a été étudié à travers les quatre compositions que sont NdNi_3 , Nd_2Ni_7 , $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et NdNi_5 . Si trois des composés binaires étudiés dans le système Nd-Ni sont connus et répertoriés dans le diagramme de phase, le composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$, comme son homologue du système Pr-Ni dans la première partie du chapitre 3, lui ne l'est pas [13]. $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ est donc un composé original de cette étude. Le composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ a été synthétisé et analysé dans le chapitre précédent, la synthèse de $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ s'est basée sur le travail effectué pour le système Pr-Ni. Sa structure devrait, comme pour $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$, être l'association d'une couche Nd_2Ni_4 et 3 couches NdNi_5 .

Comme pour le système Pr-Ni, peu d'études des propriétés d'hydrogénation ont été faites sur les composés du système Nd-Ni. NdNi_5 est le seul composé de la série à avoir été caractérisé de cette manière, tout comme son homologue PrNi_5 [7, 8]. Si NdNi_3 est cité à titre de comparaison avec LaNi_3 en faisant mention de sa forte propension à la décrépitation [9], on ne trouve pas d'études des propriétés thermodynamiques de Nd_2Ni_7 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$.

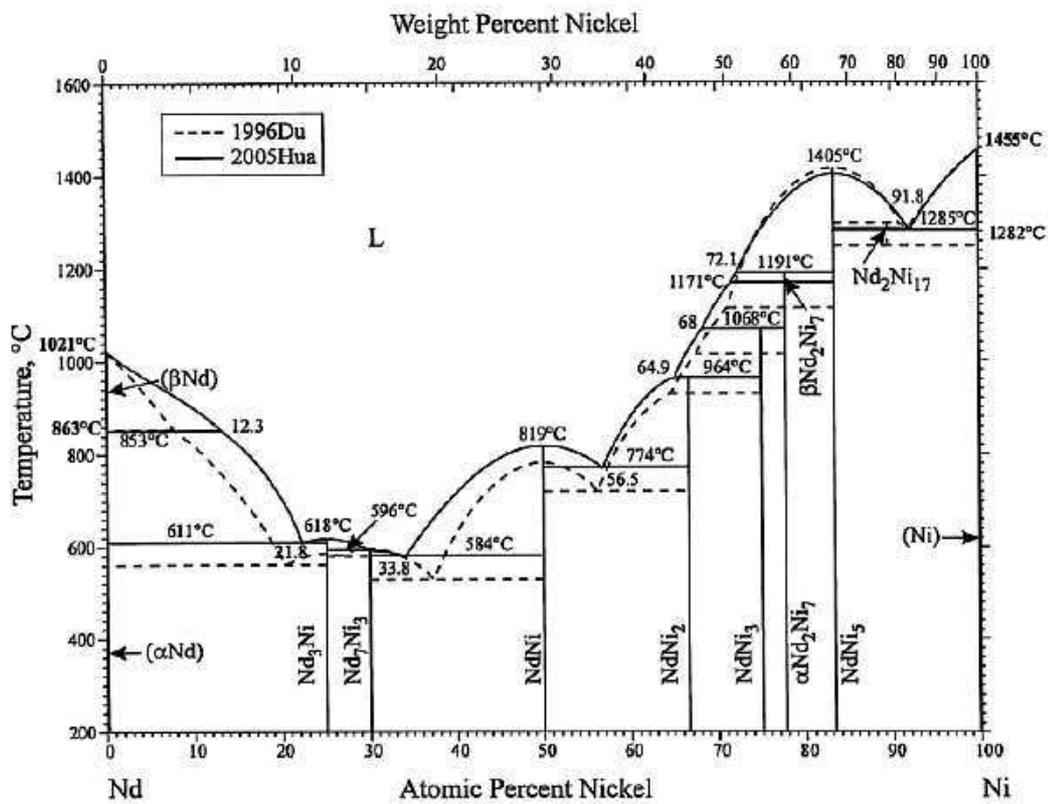
Les synthèses des quatre compositions NdNi_3 , Nd_2Ni_7 , $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et NdNi_5 ont été réalisées en cherchant à limiter au maximum la présence de phases secondaires. Les techniques de synthèse et les traitements thermiques ont donc été optimisés dans ce sens.

Une fois les quatre composés synthétisés, leurs propriétés structurales ont été déterminées par la diffraction des rayons X, la microsonde de Castaing et l'ICP. Leur propriétés vis-à-vis de l'hydrogène sont elles déterminées à partir de banc d'hydrogénation allant jusqu'à 10 MPa à 25 et 40°C.

a. Synthèse des composés

Les conditions de traitement thermique sélectionnées dépendent du diagramme de phases du système Nd-Ni, Figure 3-20. Il rappelle les domaines d'existence des trois composés NdNi_3 , Nd_2Ni_7 et NdNi_5 [13]. L'étude précédente sur le système Pr-Ni est également une source pertinente pour définir les conditions de synthèse et de traitement thermique.

Le composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ n'apparaissant pas dans le diagramme de phase, les conditions sélectionnées pour $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ ont été prises comme point de départ dans la recherche des conditions optimales pour cette stœchiométrie.



Nd-Ni phase diagram

Figure 3-20: Diagramme de phase du système Nd-Ni [13]

La phase la plus aisée à obtenir a été, comme précédemment pour PrNi_5 , NdNi_5 . La synthèse se fait par fusion à induction suivie d'un recuit de 10 jours à 900°C dans une ampoule de silice sous vide en four résistif.

L'obtention de NdNi_3 s'est faite en se basant sur les conditions définies pour PrNi_3 . La synthèse a été réalisée par fusion à induction suivie d'un recuit à 900°C pendant 20 jours, le composé obtenu est constitué de phase NdNi_3 à 97% massique.

Les phases Nd_2Ni_7 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ se sont avérées plus difficiles à obtenir. Nd_2Ni_7 est un composé répertorié dans le diagramme de phase. Lors de sa synthèse, on obtient très souvent un mélange de phases Nd_2Ni_7 , $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et NdNi_5 . La synthèse de Nd_2Ni_7 a été réalisée en prenant les mêmes conditions de synthèse que pour Pr_2Ni_7 . Une synthèse au four à arc suivie d'un recuit en ampoule scellée sous vide à 1000°C pendant 35 jours donne un composé constitué de Nd_2Ni_7 à 83% massique. Malgré les différents essais sur ce composé, (variation de la température, variation de la durée du traitement thermique) l'obtention d'un composé quasi-monophasé n'a pas été possible. Les analyses et caractérisations ont été réalisées sur le meilleur composé obtenu de la série.

La synthèse de $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ a été réalisée en prenant les mêmes conditions de synthèse que pour $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$. Une synthèse au four à arc suivi d'un recuit en ampoule scellée sous vide à 1100°C pendant 35 jours donne un composé constitué de $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ à 95% massique.

Le Tableau 3-21 regroupe les conditions de synthèse et de traitement thermique retenues au final pour les quatre composés binaires synthétisés dans le système Nd-Ni.

Composés	Mode de synthèse	Température de recuit	Durée du recuit
NdNi_3	Four à induction	900°C	20 jours
Nd_2Ni_7	Four à arc	1000°C	35 jours
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$	Four à arc	1100°C	35 jours
NdNi_5	Four à induction	900°C	10 jours

Tableau 3-21: Récapitulatif des conditions de synthèses des alliages binaires du système Nd-Ni

b. Caractérisation structurale des composés

i. Composé NdNi_3

Le diagramme des rayons X du composé binaire NdNi_3 montre la présence de trois phases, Figure 3-21. D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, la phase majoritaire à plus de 96% est la phase NdNi_3 de type PuNi_3 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

Les deux autres phases présentes de manière minoritaires dans notre composé sont la phase NdNi_5 de type CaCu_5 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmc$) et enfin la phase Nd_2Ni_7 de type Ce_2Ni_7 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

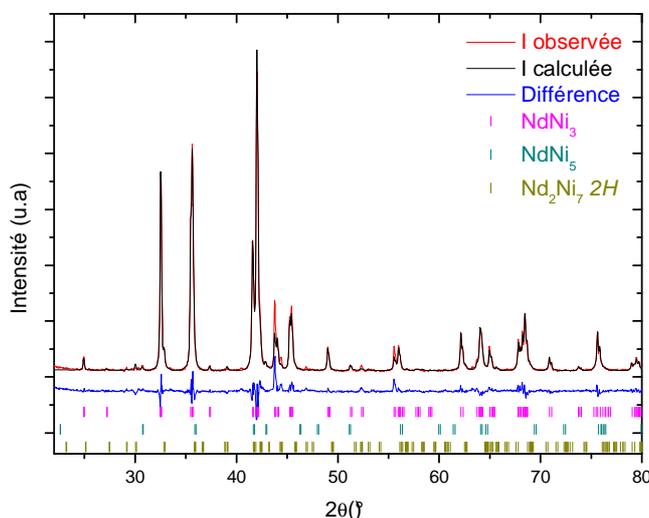


Figure 3-21: Diagramme de diffraction des rayons X du composé NdNi_3 .

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
NdNi_3 type PuNi_3	97(1)	$a=5.019(1)$ $c=24.746(1)$	539.70(1)
NdNi_5 type CaCu_5	1.5(1)	$a=4.987(1)$ $c=3.914(1)$	84.31(1)
Nd_2Ni_7 type Ce_2Ni_7 (2H)	1.5(1)	$a=4.996(1)$ $c=24.418(1)$	527.73(1)

Résidus Rietveld pour le composé NdNi_3 : $R_p=14.4$, $R_{wp}=16.1$, $R_e=6.5$, $\chi^2=6.2$

Tableau 3-22 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé NdNi_3 .

Le Tableau 3-22 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille, et la proportion dans l'échantillon des phases cristallographiques présentes au sein du composé NdNi_3 .

Le composé NdNi_3 a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 3-23.

L'analyse à la microsonde, Figure 3-22, et l'analyse ICP montrent que le composé binaire synthétisé est bien un composé quasi monophasé de composition moyenne $\text{NdNi}_{(3.06\pm 0.15)}$.

Si la diffraction des rayons X met en évidence deux phases minoritaires présentes à 3% massique cumulées, la microsonde ne les montre pas.

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
NdNi _(3.09±0.04)	NdNi ₃	NdNi _(3.06±0.15)
	NdNi ₅	Non détectée
	Nd ₂ Ni ₇ (2H)	Non détectée

Tableau 3-23: Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé NdNi₃.

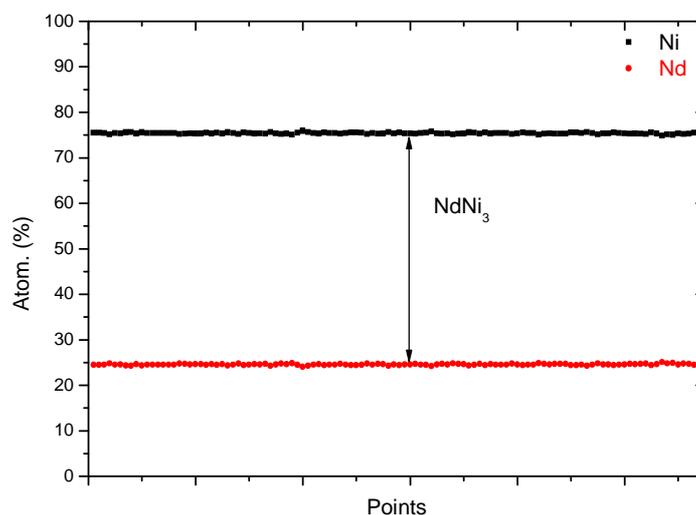
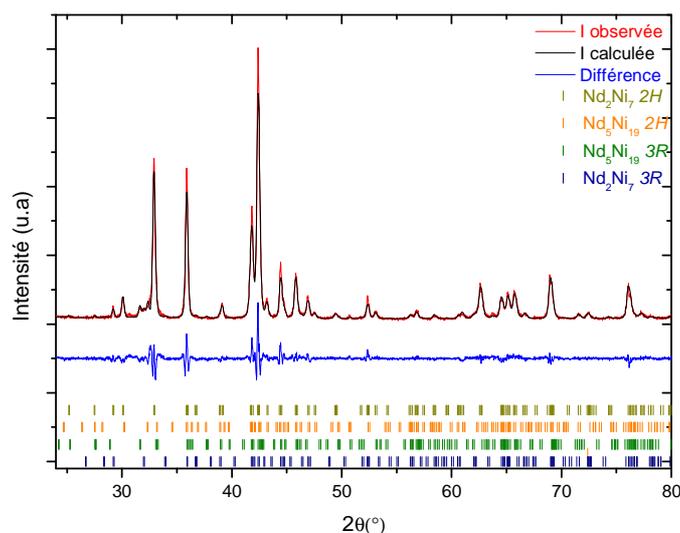


Figure 3-22 : Résultats de l'analyse du composé NdNi₃ à la microsonde électronique.

ii. *Composé Nd₂Ni₇*

L'analyse par diffraction des rayons X du composé Nd₂Ni₇, Figure 3-23, montre la présence de quatre phases. Les deux premières phases sont la manifestation d'un seul composé Nd₂Ni₇ sous ces deux formes cristallographiques *3R* et *2H*, la première de type Ce₂Ni₇ de structure hexagonale (groupe d'espace *P6₃/mmc*) et la seconde forme cristalline de type Gd₂Co₇ de structure rhomboédrique (groupe d'espace *R3m*). Les deux dernières phases sont également la manifestation d'un seul composé Nd₅Ni₁₉ sous ces deux formes cristallographiques, la première de type Sm₅Co₁₉ de structure hexagonale (groupe d'espace *P6₃/mmc*) et la seconde forme cristalline de type Ce₅Co₁₉ de structure rhomboédrique (groupe d'espace *R3m*).


 Figure 3-23: Diagramme de diffraction de rayons X du composé Nd_2Ni_7 .

Le Tableau 3-24 regroupe les paramètres de maille, volumes de maille et proportions relatives pour les trois phases en présence. L'analyse à la microsonde électronique de Castaing, Figure 3-24, ne permet pas de différencier la forme hexagonale de la forme rhomboédrique mais donne la composition globale des deux phases Nd_2Ni_7 .

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
Nd_2Ni_7 type Ce_2Ni_7 (2H)	77(1)	a=4.9998(2) c=24.439(2)	529.07(7)
Nd_2Ni_7 type Gd_2Co_7 (3R)	6(1)	a=4.996(5) c=36.64(2)	792.1(9)
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (2H)	8(1)	a=4.999(2) c=32.38(2)	700.9(7)
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (3R)	9(1)	a=4.994(2) c=48.48(2)	1047.0(9)

Résidus Rietveld pour le composé Nd_2Ni_7 : $R_p=17.3$, $R_{wp}=19.2$, $R_e=10.5$, $\text{Chi}^2=3.3$

 Tableau 3-24 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé Nd_2Ni_7 .

L'analyse ICP est quand à elle une vérification de la stœchiométrie globale du composé. Ces deux dernières analyses sont regroupées dans le Tableau 3-25.

Les résultats des analyses par ICP et microsonde électronique de Castaing sont en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X.

Le composé Nd_2Ni_7 est le seul des binaires dont la synthèse à plus de 90% monophasé n'a pu être réalisée. Après de multiples essais de traitements thermiques et conditions de synthèse 83% massique de phase Nd_2Ni_7 a été le meilleur résultat obtenu.

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
$\text{NdNi}_{(3.59 \pm 0.08)}$	Nd_2Ni_7 (3R et 2H)	$\text{NdNi}_{(3.51 \pm 0.03)}$
	$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ (3R et 2H)	$\text{NdNi}_{(3.81 \pm 0.03)}$

Tableau 3-25 : Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé Nd_2Ni_7 .

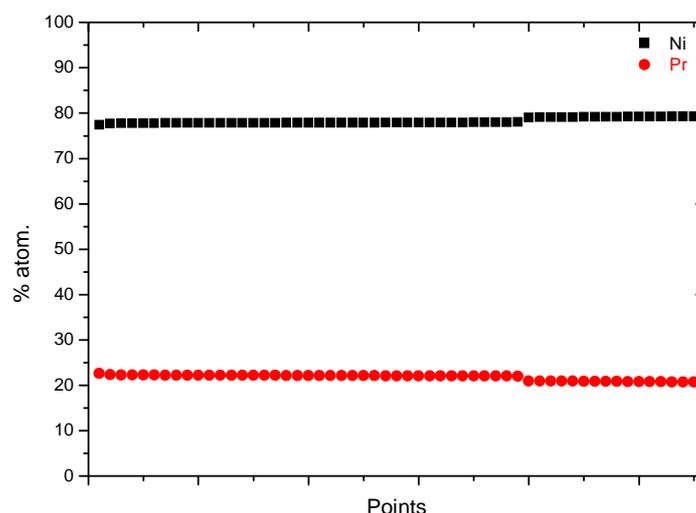
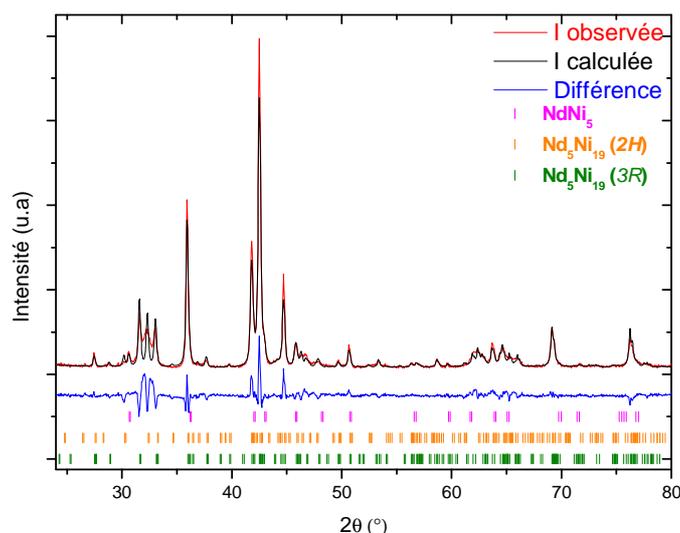


Figure 3-24: Résultats de l'analyse du composé Nd_2Ni_7 à la microsonde électronique.

iii. Composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$

L'analyse par diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$, Figure 3-25, montre la présence de trois phases. Les deux premières phases sont la manifestation d'un seul composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ sous ces deux formes cristallographiques, la première de type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde forme cristalline de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La troisième phase, minoritaire dans le composé, est de type CaCu_5 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$). La phase NdNi_5 est considérée comme une phase secondaire qu'il est difficile de ne pas obtenir même en petite quantité.


 Figure 3-25: Diagramme de diffraction de rayons X du composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ type	42(1)	$a=4.987(1)$	695.5(4)
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (2H)		$c=32.35(2)$	
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ type	53(1)	$a=4.990(1)$	1047.7(4)
$\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (3R)		$c=48.57(1)$	
NdNi_5 type	5(1)	$a=4.964(6)$	84.5(2)
CaCu_5		$c=3.961(4)$	

Résidus Rietveld pour le composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$: $R_p=21.9$, $R_{wp}=24.8$, $R_e=8.1$, $\text{Chi}^2=9.3$

 Tableau 3-26: Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$.

Le Tableau 3-26 regroupe les paramètres de maille, volumes de maille et proportions relatives pour les trois phases en présence. Le Tableau 3-27 présente les positions atomiques des atomes pour les phases $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$, les deux phases n'étant pas répertoriées dans la littérature.

L'analyse à la microsonde électronique de Castaing, Figure 3-26, ne permet pas de différencier la forme hexagonale de la forme rhomboédrique mais donne la composition globale des deux phases $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$. L'analyse ICP est quant à elle une vérification de la stœchiométrie du composé dans sa globalité. Ces deux dernières analyses sont regroupées dans le Tableau 3-28.

Phases	Atomes	Sites	x	y	z	Occ.
Nd₅Ni₁₉ -type Sm₅Co₁₉ 2H	Pr	$2c_1$	1/3	2/3	1/4	1
	Pr	$4f_1$	1/3	2/3	0.133(2)	1
	Pr	$4f_2$	1/3	2/3	0.020(2)	1
	Ni	$2a_1$	0	0	0	1
	Ni	$2b_1$	0	0	1/4	1
	Ni	$2d_1$	1/3	2/3	3/4	1
	Ni	$4e_1$	0	0	0.125	1
	Ni	$4f_3$	1/3	2/3	0.875(5)	1
	Ni	$12k_1$	0.842(9)	2x	0.065(3)	1
	Ni	$12k_2$	0.822(9)	2x	0.186(1)	1
Nd₅Ni₁₉-type Ce₅Co₁₉ 3R	Pr	$3a_1$	0	0	0	1
	Pr	$6c_1$	0	0	0.0791(8)	1
	Pr	$6c_2$	0	0	0.1519(7)	1
	Ni	$3b_1$	0	0	1/2	1
	Ni	$6c_3$	0	0	1/4	1
	Ni	$6c_4$	0	0	1/3	1
	Ni	$6c_5$	0	0	0.413(2)	1
	Ni	$18h_1$	1/2	1/2	0.122(1)	1
	Ni	$18h_2$	1/2	1/2	0.0410(1)	1
NdNi₅ CaCu₅-type	Pr	$1a$	0	0	0	1
	Ni	$2c$	1/3	2/3	0	1
	Ni	$3g$	1/2	0	1/2	1

Tableau 3-27 : Positions des atomes dans les phases observées par diffraction des rayons X pour le composé Nd₅Ni₁₉

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
NdNi _(3.96±0.13)	Nd ₅ Ni ₁₉ (3R et 2H)	NdNi _(3.86±0.07)
	NdNi ₅	Non détectée

Tableau 3-28 : Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé Nd₅Ni₁₉.

Les résultats des analyses par ICP et microsonde électronique de Castaing sont en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X. La phase Nd₅Ni₁₉ de type hexagonale est présente en quantité légèrement plus importante que la phase de type rhomboédrique à la température de 1100°C.

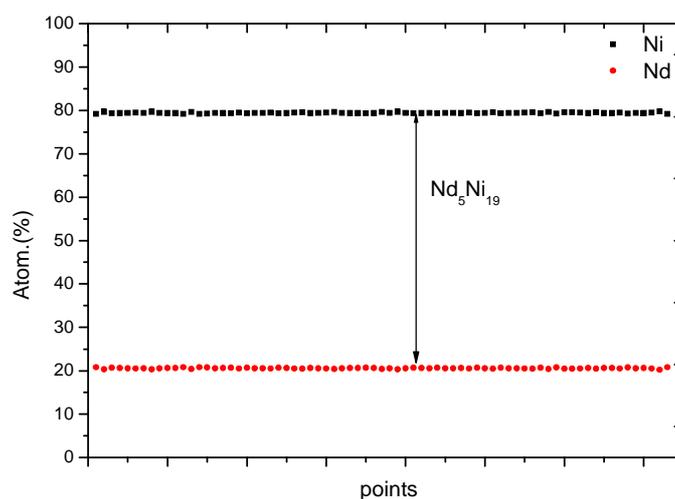
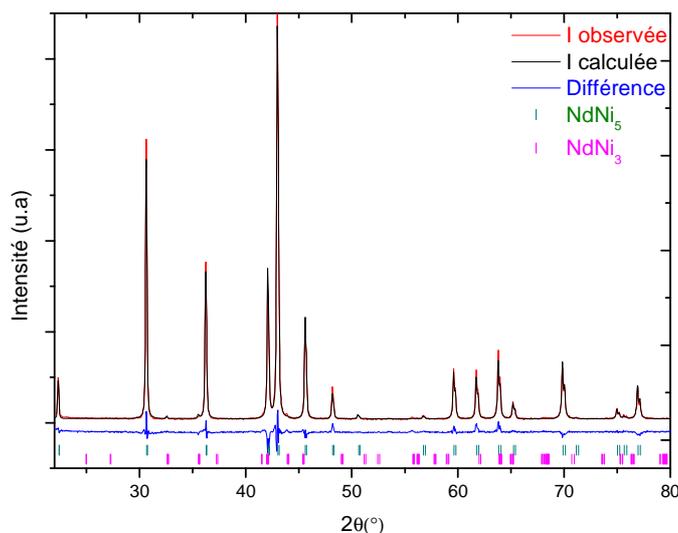


Figure 3-26: Résultats de l'analyse du composé Nd₅Ni₁₉ à la microsonde électronique.

iv. Composé NdNi₅

Le diagramme des rayons X du composé binaire NdNi₅ montre la présence de deux phases NdNi₅ et NdNi₃, Figure 3-27. D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, la phase majoritaire NdNi₅ est de type CaCu₅ de structure hexagonale (groupe d'espace *P6/mmm*).


 Figure 3-27: Diagramme de diffraction des rayons X du composé NdNi₅.

Le Tableau 3-29 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille, et la proportion dans l'échantillon de la phase cristallographique du composé NdNi₅.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de mailles (en Å)	Volume de mailles (en Å ³)
NdNi ₅ type CaCu ₅	99.9(1)	a= 4.951(2) c= 3.972(2)	84.33(1)
NdNi ₃ type PuNi ₃	0.1(1)	a= 5.046(5) c= 24.72(5)	545.3(9)

Résidus Rietveld pour le composé NdNi₅ : R_p = 12.1, R_{wp} = 12.9, R_e = 5.58, Chi² = 5.32

Tableau 3-29 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X et microsonde électronique de Castaing du composé NdNi₅.

Le composé NdNi₅ a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 3-30.

Composition globale (ICP)	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phase RX	Composition Microsonde
NdNi _(5.19±0.06)	NdNi ₅	NdNi _(5.13±0.26)
	NdNi ₃	<i>Non détectée</i>

Tableau 3-30: Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé NdNi₅.

L'analyse à la microsonde, Figure 3-28, et l'analyse ICP confortent les résultats de diffraction des rayons X, et confirment que le composé binaire synthétisé est bien un composé de composition moyenne $\text{NdNi}_{(5.13\pm 0.26)}$. La phase NdNi_3 n'est pas détectée à la microsonde.

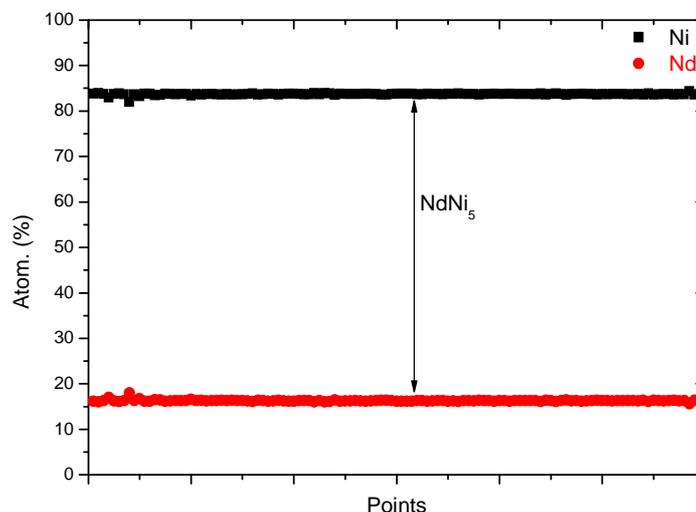


Figure 3-28: Résultats de l'analyse du composé NdNi_5 à la microsonde électronique.

c. Caractérisation des hydrures des composés binaires

Les quatre composés binaires synthétisés ci-dessus absorbent l'hydrogène à température ambiante quelques minutes après avoir été mis en contact avec le gaz. Tout comme les composés du système Pr-Ni, ce sont des composés s'activant très facilement mais trois d'entre eux s'amorphisent au fur et à mesure des cycles (NdNi_3 , Nd_2Ni_7 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$).

Pour ces raisons, des activations par palier (une dizaine entre 0 et 10 MPa) ont été réalisées et les désorptions suivant ces activations sont aussi effectuées en une dizaine de paliers avant de mettre le composé sous vide primaire à 80°C . Les premières courbes PCT sont mesurées à 25°C , la courbe PCT à 25°C représentée dans ce mémoire est celle issue du troisième cycle. La courbe PCT suivante est mesurée à 40°C .

Les propriétés d'hydrogénation des quatre hydrures sont définies par la mesure des courbes PCT (Pression-Composition-Température) à l'aide de la méthode volumétrique décrite dans le chapitre 2.

i. *Composé NdNi₃H_y*

Le composé NdNi₃ absorbe l'hydrogène à température ambiante moins d'une heure après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.25 % massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure NdNi₃H_{4.0}. La courbe PCT est mesurée au deuxième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant, cette fois ci à une température de 40°C,

Figure 3-29. La courbe PCT est mesurée après une seule activation car la perte de capacité entre ces deux cycles est très importante, Tableau 3-31. Les 2 courbes PCT de NdNi₃ mesurées ne présentent aucun plateau que ce soit à l'absorption ou à la désorption.

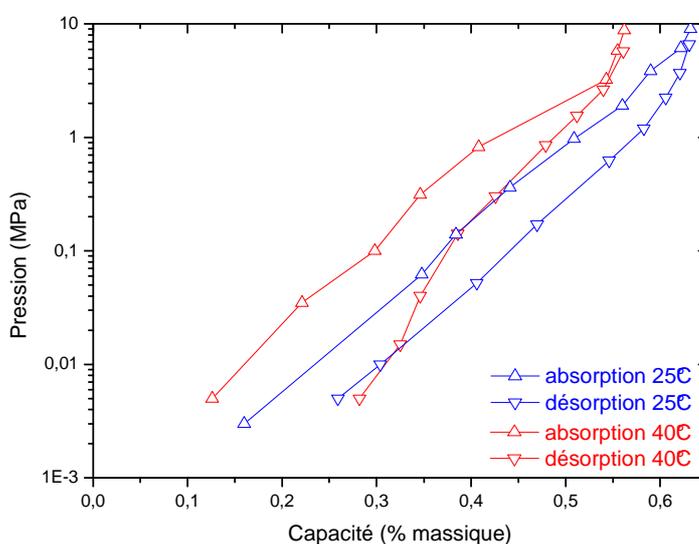


Figure 3-29 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé NdNi₃ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température (°C)	Capacité maximum sous 10 MPa (% massique)	Hydrure formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)
1	25	1.25(5)	NdNi ₃ H _{4.0}	Non mesurée
2	25	0.63(5)	NdNi ₃ H _{2.0}	Non définie
3	40	0.56(5)	NdNi ₃ H _{1.8}	Non définie

Tableau 3-31 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé NdNi₃.

La perte importante de capacité constatée entre le cycle d'activation et la mesure de la courbe PCT au cycle 2 et l'absence de plateau peuvent s'expliquer par une perte de cristallinité du composé au cours des cycles d'hydrogénation.

Le diagramme de rayons X du composé NdNi₃ après hydrogénation montre que les pics de diffraction sont moins bien définis et que le fond continu a augmenté de manière significative, Figure 3-30.

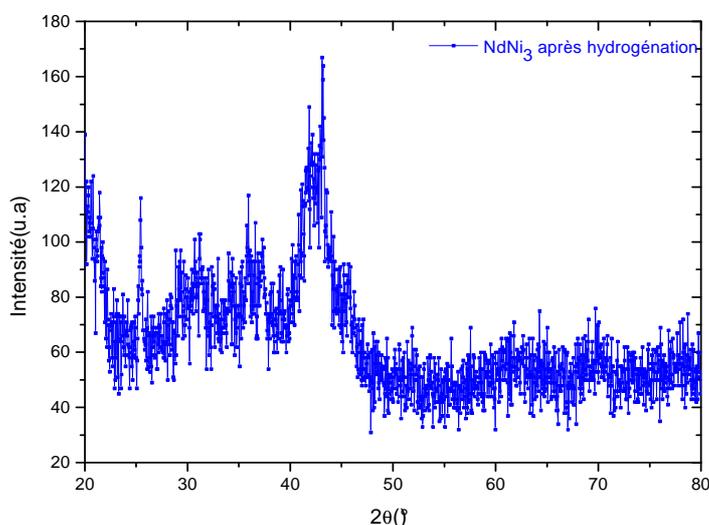


Figure 3-30 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé NdNi₃ après hydrogénation.

ii. *Composé Nd₂Ni₇H_y*

Le composé Nd₂Ni₇ absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.29% massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure Nd₂Ni₇H_{9,0}. Cette opération a été répétée une seconde fois. La courbe PCT est alors mesurée au troisième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant, cette fois-ci à une température de 40°C, Figure 3-31.

Un plateau est visible sur les deux courbes PCT du composé. On n'observe pas de second plateau clairement défini. Il semblerait toutefois que sur la PCT mesurée à 25°C, on puisse deviner un second plateau à haute pression. L'appareillage du laboratoire ne permet pas la mesure au dessus de 10 MPa. Des mesures plus hautes pression, plus basses températures ou de diffraction in situ pendant l'hydrogénation seraient nécessaires pour vérifier cette hypothèse mais ne seront pas abordées dans cette thèse. Une perte de capacité est observée au fur et à mesure des cycles.

On explique cette perte par une amorphisation du composé, cette explication est vérifiée par des mesures de RX après hydrogénation qui donnent le diffractogramme de la Figure 3-32. Le fond continu a augmenté et les pics de diffraction sont moins bien définis.

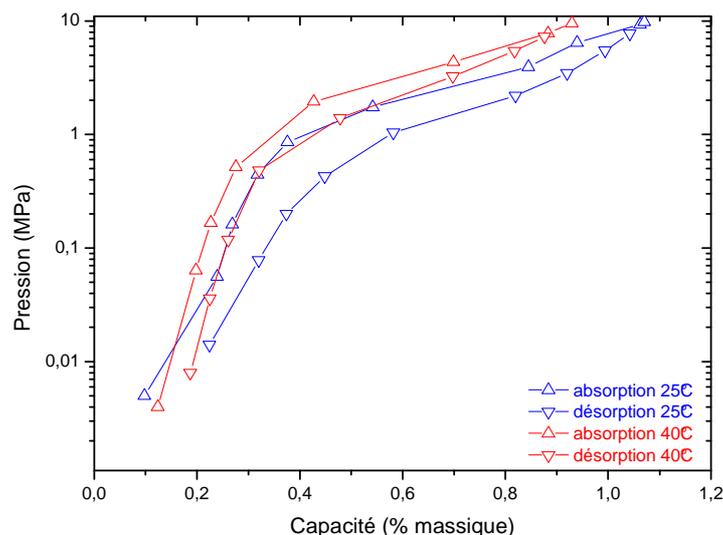


Figure 3-31 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé Nd_2Ni_7 à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa (% massique)	Hydruure formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)	
1	25	1.29(5)	$\text{Nd}_2\text{Ni}_7\text{H}_{9,0}$	Non mesurée	
3	25	1.07(5)	$\text{Nd}_2\text{Ni}_7\text{H}_{7,5}$	absorption	2.1(1)
				désorption	1.1(1)
4	40	0.93(5)	$\text{Nd}_2\text{Ni}_7\text{H}_{6,5}$	absorption	3.0(1)
				désorption	2.0(1)

Tableau 3-32 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé Nd_2Ni_7 .

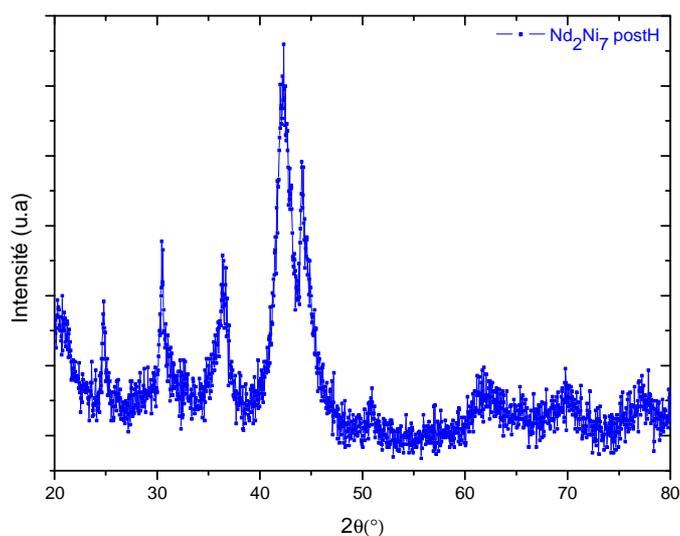


Figure 3-32 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé Nd_2Ni_7 , après hydrogénation.

iii. *Composé Nd₅Ni₁₉H_y*

Le composé Nd₅Ni₁₉ absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.17 % massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure Nd₅Ni₁₉H_{21.4}. Cette opération a été répétée une seconde fois, un problème de capteur sur le troisième cycle n'a pas permis la mesure de la courbe PCT au cycle 3 mais au cycle 4. La courbe PCT est alors mesurée au quatrième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant, cette fois-ci à une température de 40°C, Figure 3-33.

Un plateau est clairement visible sur les deux courbes PCT du composé, le plateau est mieux défini que pour Nd₂Ni₇. On n'observe pas de second plateau clairement défini. Il semblerait toutefois que sur la PCT mesurée à 25°C, on puisse deviner un second plateau mais compte tenu de la sensibilité des capteurs de pression il n'est pas possible de trancher sur son existence. Tout comme pour les deux composés précédents, une perte de capacité est observée au fur et à mesure des cycles.

On explique cette perte par une amorphisation du composé, cette explication est vérifiée par des mesures de RX post hydrogénation qui donnent le diffractogramme de la Figure 3-34. Le fond continu a augmenté et les pics de diffraction sont moins bien définis.

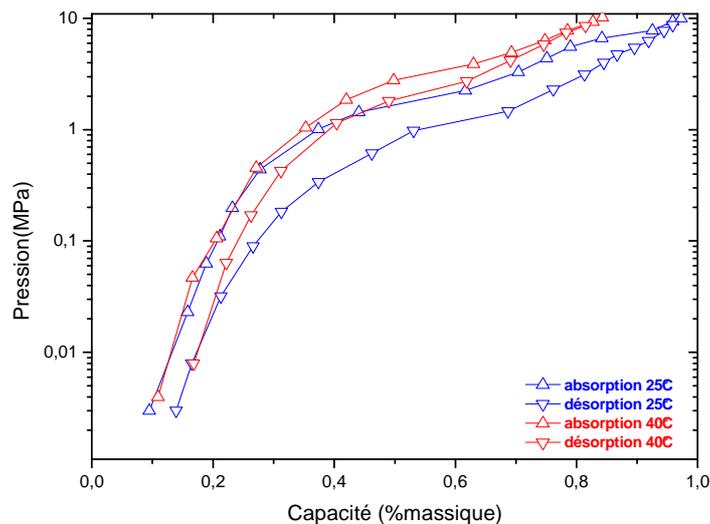
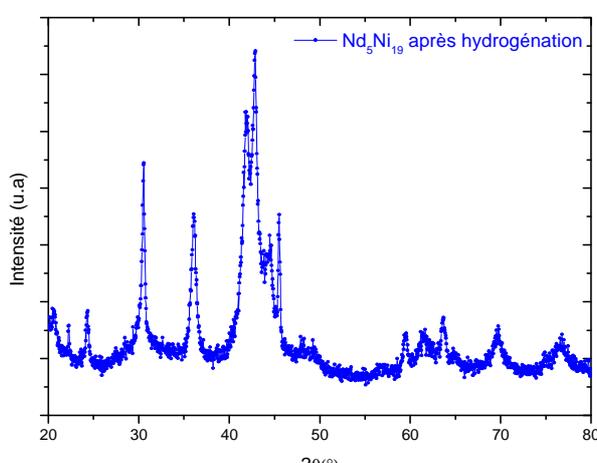


Figure 3-33 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé Nd₅Ni₁₉ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa	Hydruure formé	Pression d'équilibre (MPa)	
		(% massique)	à P maximum		
1	25	1.17(5)	Nd ₅ Ni ₁₉ H _{21.4}	Non mesurée	
4	25	0.98(5)	Nd ₅ Ni ₁₉ H _{17.9}	absorption	1.9(1)
				désorption	1.0(1)
5	40	0.84(5)	Nd ₅ Ni ₁₉ H _{15.5}	absorption	2.8(1)
				désorption	1.9(1)

Tableau 3-33 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé Nd₅Ni₁₉.Figure 3-34 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé Nd₅Ni₁₉ après hydrogénation.iv. *Composé NdNi₅H_y*

Le composé NdNi₅ absorbe l'hydrogène à température ambiante immédiatement après avoir été mis en contact avec celui-ci lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.28% massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydruure NdNi₅H_{5.6}. Cette opération est répétée une seconde fois puis la courbe PCT est mesurée au troisième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant, cette fois-ci à une température de 40°C, Figure 3-35.

Conformément à la littérature, les courbes PCT du composé NdNi₅ présentent deux plateaux à l'absorption et à la désorption.

On a donc deux types d'hydrures se formant, le premier caractérisé par le premier plateau est un hydruure β de formule NdNi₅H₃₋₄, le second, caractérisé par le deuxième plateau correspond lui à un hydruure γ de formule NdNi₅H₅₋₆.

On n'observe aucune perte de capacité entre les différents cycles effectués. On remarque même un gain en capacité entre le premier et le troisième cycle, le composé n'était pas complètement activé au premier cycle, Tableau 3-34.

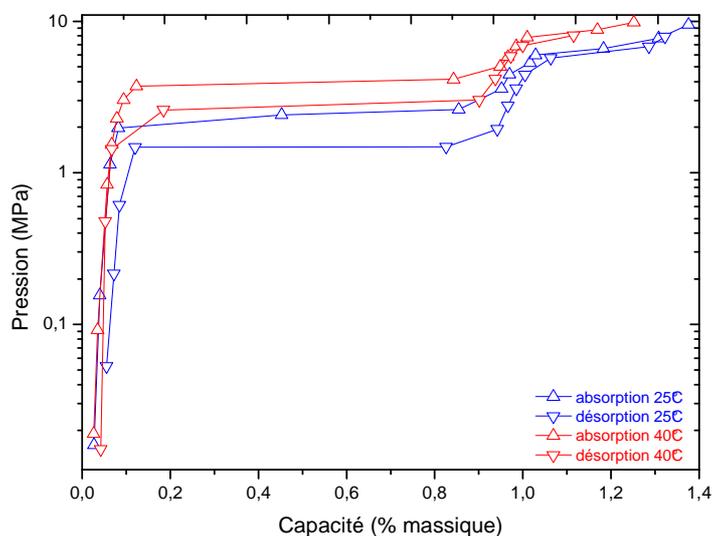


Figure 3-35 : Isotherme d'absorption et de désorption du composé NdNi_5 à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température ($^\circ\text{C}$)	Capacité sous 10 MPa	Hydruure formé	Pression d'équilibre	
		(% massique)	à P maximum		(MPa)
1	25	1.28(5)	$\text{NdNi}_5\text{H}_{5,6}$	Non mesurée	
3	25	1.38(5)	$\text{NdNi}_5\text{H}_{6,0}$	absorption	2.4(1)
				désorption	1.5(1)
				absorption	6.6(1)
				désorption	6.1(1)
4	40	1.25(5)	$\text{NdNi}_5\text{H}_{5,5}$	absorption	4.0(1)
				désorption	2.8(1)
				absorption	8.2(1)
				désorption	7.7(1)

Tableau 3-34 : Récapitulatif de la capacité et de la pression d'équilibre pour le composé NdNi_5 .

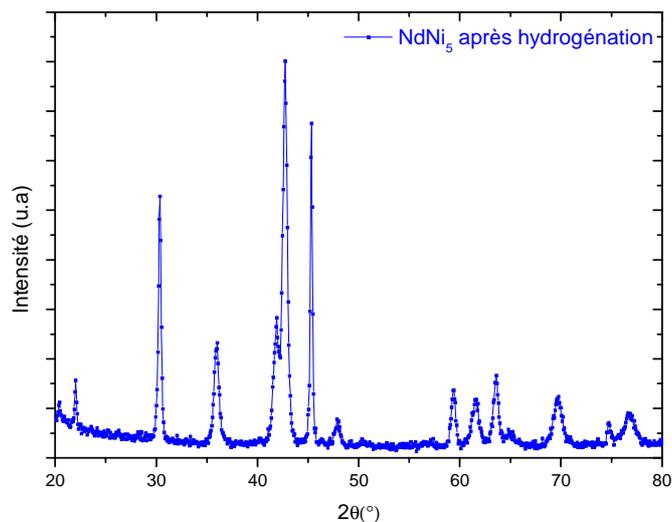


Figure 3-36 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé NdNi₅ après hydrogénation.

Comme le montre la Figure 3-36 qui présente le diagramme de diffraction des rayons X après hydrogénation, le composé conserve sa structure.

d. Discussion sur les composés binaires NdNi_x

Les phases NdNi₃, Nd₂Ni₇, Nd₅Ni₁₉ et NdNi₅ existent dans le système Nd-Ni. Bien qu'attendue, compte tenu de l'existence de La₅Ni₁₉, Pr₅Co₁₉ et Pr₅Ni₁₉, la phase Nd₅Ni₁₉ est une nouvelle phase de ce système.

Composés	Phase majoritaire	Phase secondaire 1	Phase secondaire 2	Phase secondaire 3
NdNi ₃	NdNi ₃ type PuNi ₃	NdNi ₅ type CaCu ₅	Nd ₂ Ni ₇ type Ce ₂ Ni ₇	
	97%	1.5%	(2H) 1.5%	
Nd ₂ Ni ₇	Nd ₂ Ni ₇ type Ce ₂ Ni ₇	Nd ₂ Ni ₇ type Gd ₂ Co ₇	Nd ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉	Nd ₅ Ni ₁₉ type Sm ₅ Co ₁₉
	(2H) 77%	(3R) 6%	(3R) 8%	(2H) 9%
Nd ₅ Ni ₁₉	Nd ₅ Ni ₁₉ type Sm ₅ Co ₁₉	Nd ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉	NdNi ₅ type CaCu ₅	
	(2H) 42%	(3R) 53%	5%	
NdNi ₅	NdNi ₅ type CaCu ₅	NdNi ₃ type PuNi ₃		
	99.9%	0.1%		

Tableau 3-35 : Résumé des phases en présences et de leur proportions (pourcentage massique) dans les quatre échantillons du système Nd-Ni.

Ces différentes phases ont été synthétisées en partant des éléments pris en proportions stœchiométriques. Cependant les composés obtenus ne sont pas monophasés à 100 % exception faite de NdNi₅, Tableau 3-35. La proximité stœchiométrique de ces composés rend leur synthèse délicate et explique la présence simultanée de plusieurs phases au sein des échantillons. La synthèse de Nd₂Ni₇ s'est révélée la plus difficile, les 90% de phase A₂B₇ n'ont pu être atteints dans ce travail.

Tout comme les phases Pr₂Ni₇ et Pr₅Ni₁₉, Nd₂Ni₇ et Nd₅Ni₁₉ existent sous deux formes cristallographiques *3R* et *2H*. En augmentant la stœchiométrie du composé dans le système Nd-Ni et donc en passant par ces quatre compositions, on passe d'un système *R* à un système *H* avec deux compositions contenant les deux formes, Tableau 3-36. Si le composé Nd₂Ni₇ est presque uniquement constitué de la phase hexagonale, le composé Nd₅Ni₁₉ est lui constitué des deux types cristallographiques. Un recuit même long ne permet pas d'isoler l'une des deux formes. Cette présence des deux phases laisse à penser que le domaine d'existence du composé est très restreint tout comme cela a été vu dans le cas de La₅Ni₁₉ [5].

Phase	Formes cristallographiques représentées
NdNi ₃	<i>R</i>
Nd ₂ Ni ₇	<i>R et H</i>
Nd ₅ Ni ₁₉	<i>R et H</i>
NdNi ₅	<i>H</i>

Tableau 3-36 : Formes cristallographiques des composés synthétisés

Le comportement en hydrogénation des composés du système Nd-Ni est le même que ceux du système Pr-Ni. Les quatre composés forment tous des hydrures à température ambiante sous 10 MPa. Ils s'amorphisent sous l'effet du cyclage sauf NdNi₅. On constate que les quatre composés sont liés par leur structure. Tous peuvent se décrire comme des empilements de couches [NdNi₅] / [Nd₂Ni₄], Tableau 3-37.

On constate également que l'amorphisation des composés a lieu lorsque ceux-ci comportent des couches [Nd₂Ni₄].

	% AB ₂	<i>n</i> nombre de couches NdNi ₅	<i>m</i> nombre de couches Nd ₂ Ni ₄
NdNi ₃	66	1	1
Nd ₂ Ni ₇	33	2	1
Nd ₅ Ni ₁₉	25	3	1
NdNi ₅	0	1	0

Tableau 3-37 : Structures en intercroissances des binaires dans le système Nd-Ni

Le lien entre les structures des composés permet d'expliquer leur comportement en hydrogénation. Ce type de phénomène a déjà été rapporté dans le système La-Ni [11]. En plus de lier la structure à l'amorphisation des composés, la capacité peut elle aussi y être reliée. La relation entre la capacité et la structure est définie par l'équation 3-1 définie précédemment.

Dans la littérature on trouve que NdNi₅ absorbe 6 *H/u.f.* sous 10 MPa [8] et NdNi₂ absorbe 3.4 *H/u.f.* sous 5 MPa [14].

Le Tableau 3-38 présente les capacités calculées à partir de ces deux valeurs pour nos quatre composés ainsi que celles mesurées lors de notre étude. Les valeurs de capacité calculées pour Nd₂Ni₇ et Nd₅Ni₁₉ sont proches de celles qui ont été obtenues au cours de ce travail.

La Figure 3-37 montre que trois des composés synthétisés subissent une perte de capacité dès les premiers cycles. Le composé le plus affecté par ce processus est le composé NdNi₃ qui perd plus de 50% de sa capacité entre le premier et le deuxième cycle.

On constate cependant que Nd₂Ni₇ et Nd₅Ni₁₉ ont un comportement très similaire contrairement à ce qui avait été observé dans le système Pr-Ni. Cette différence peut venir des 17% de phase Nd₅Ni₁₉ présente dans le composé de stœchiométrie Nd₂Ni₇ ou d'un comportement particulier du système Nd-Ni. Ce travail ne permet malheureusement pas de trancher. On observe cependant que NdNi₃ est beaucoup plus concerné par l'amorphisation que les deux autres composés comportant des couches A₂B₄.

La présence de couches AB₅ plus résistantes à l'amorphisation reste une hypothèse pour expliquer ce phénomène de différence d'amorphisation. Cette observation vient donc corroborer l'existence d'un lien entre la stœchiométrie et la capacité dans le système Nd-Ni. Plus le composé a de couches NdNi₅, plus il résiste à l'amorphisation.

Comme dans le système Pr-Ni, un seul plateau est observé pour les deux courbes PCT de Nd_2Ni_7 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ alors que deux phases polytypiques sont présentes au sein des échantillons. En considérant le volume V de BE pour chacun des composés et donc $V/2$ pour les phases hexagonales $2H$ et $V/3$ pour les phases rhomboédriques $3R$. On constate que les BE pour les phases $3R$ et $2H$ de chaque composé sont très semblables, Tableau 3-39.

	C calculée (H/u.f) Equation 3.1	C mesurée (H/u.f)
NdNi_3	4.3	4.0
Nd_2Ni_7	9.3	8.9
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$	24.8	21.4
NdNi_5	-	5.6

Tableau 3-38 : Capacités calculées et mesurées pour NdNi_3 , Nd_2Ni_7 , $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et NdNi_5

	Forme cristallographique	Volume de maille	Volume de la BE
Nd_2Ni_7	$2H$	529.1	264.6
	$3R$	792.1	264.0
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$	$2H$	695.5	347.8
	$3R$	1047.7	349.2

Tableau 3-39 : Comparaison des volumes des BE entre les phases rhomboédriques et hexagonales

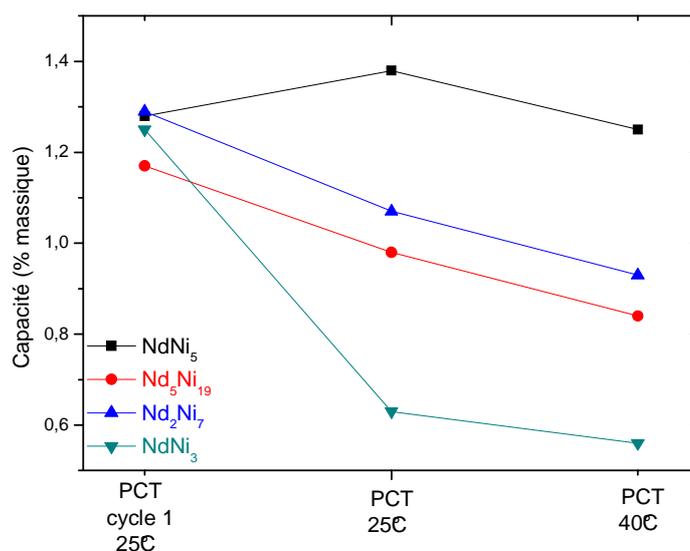


Figure 3-37 : Capacités en fonction des cycles et des stœchiométries des composés synthétisés dans le système binaire Nd-Ni.

Comme pour PrNi_5 , NdNi_5 possède deux plateaux sur sa courbe PCT qui correspondent à deux hydrures différents. Ces plateaux ne se retrouvent pas sur les courbes de Nd_2Ni_7 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$, mais la sensibilité des instruments de mesures limite la détection de ce plateau.

3. Comparaison des deux systèmes étudiés avec le système La-Ni

Le système La-Ni est celui communément utilisé pour les batteries. Une comparaison a donc été réalisée en prenant pour données du lanthane celles de la thèse de Marie Amélie Férey [11].

Une différence importante est la pression à laquelle ces hydrures se forment. En effet les composés présentés ci-dessous ont été caractérisés sur une gamme de pression de 0 à 1 MPa contrairement à ceux des deux systèmes de notre étude qui le sont entre 0 et 10 MPa.

Comme le montre la Figure 3-38 et la Figure 3-39, les composés du système La-Ni ont des capacités au premier cycle différentes, ce qui n'est pas le cas des systèmes Nd-Ni et Pr-Ni qui ont pour leurs quatre composés des capacités proches. On constate aussi que la baisse de capacité est importante pour les trois composés, et on n'observe pas de différences notables selon la stœchiométrie.

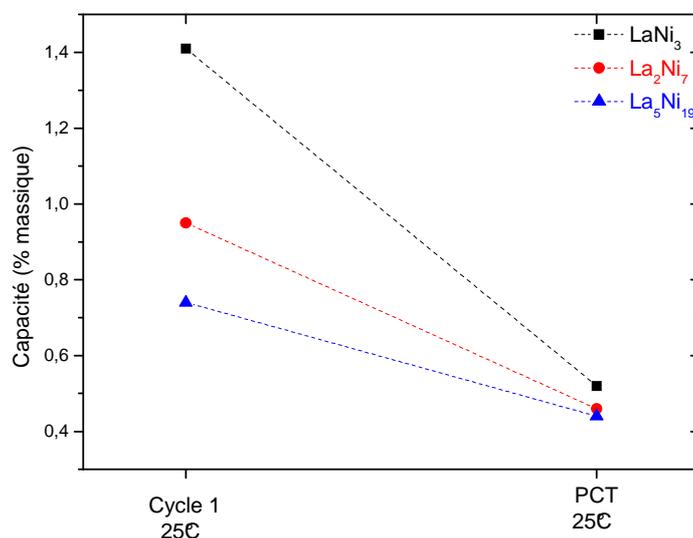


Figure 3-38 : Evolution de la capacité des composés du système La-Ni entre le premier cycle et la mesure de la courbe PCT (second ou troisième cycle selon le composé)

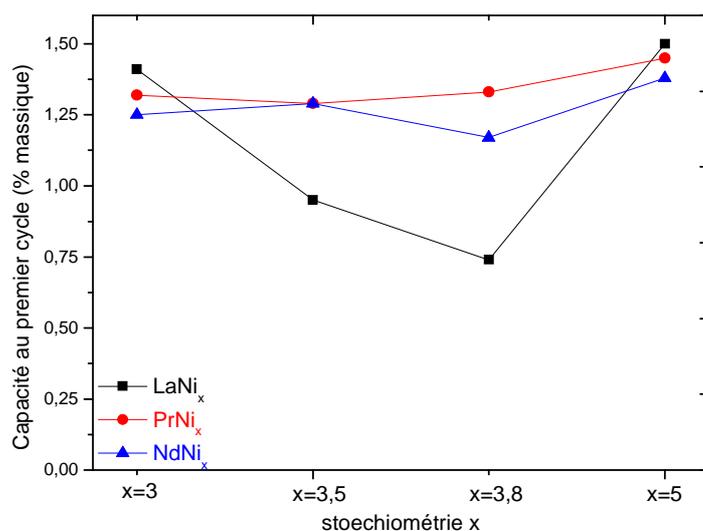


Figure 3-39 : Comparaison des capacités au premier cycle en fonction de la stœchiométrie

Les Figure 3-40, Figure 3-41 et Figure 3-42 donnent la pression de plateau en désorption à 25°C en fonction du volume de maille pour les composés AB_5 et de la brique élémentaire pour les composés A_2B_7 et A_5B_{19} . On constate que la pression de plateau est liée au volume de maille du composé, la relation apparaît comme linéaire même si il est difficile de trancher compte tenu du fait que nous ne possédons que trois composés. Ce phénomène a déjà été observé chez les composés AB_5 par Senoh [8]. Il apparaît donc que les composés A_2B_7 et A_5B_{19} suivent également ce comportement.

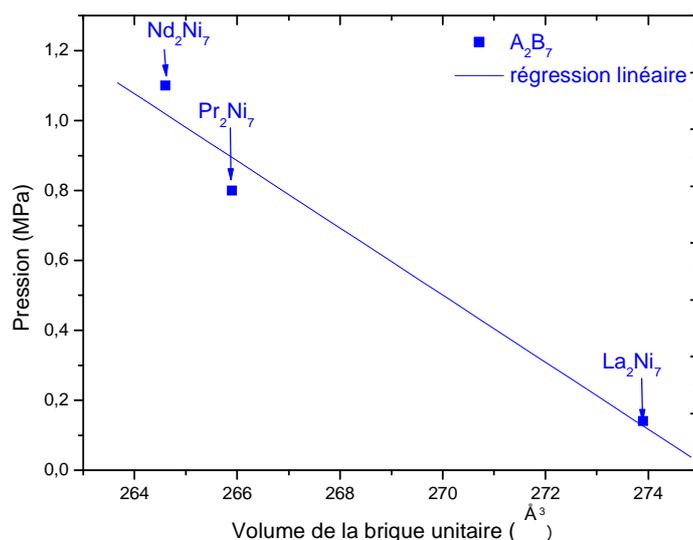


Figure 3-40 : Pression de plateau en désorption à 25°C en fonction du volume de maille pour les composés A_2B_7

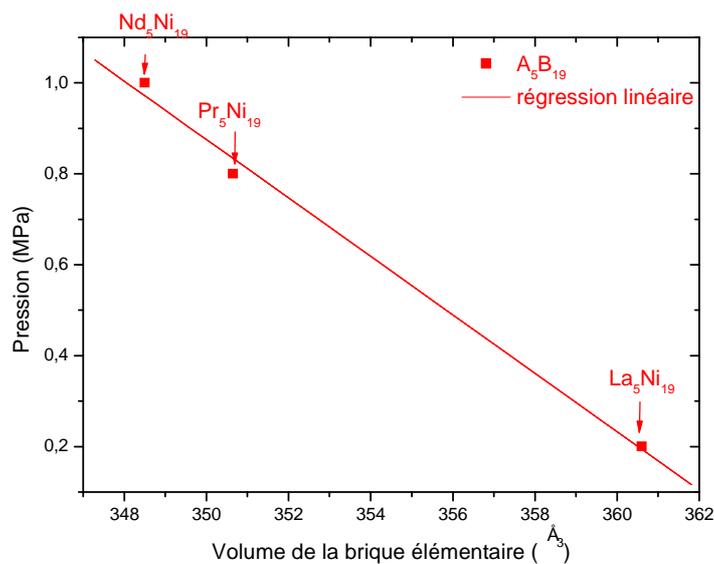


Figure 3-41 : Pression de plateau en désorption à 25°C en fonction du volume de maille pour les composés A₅B₁₉

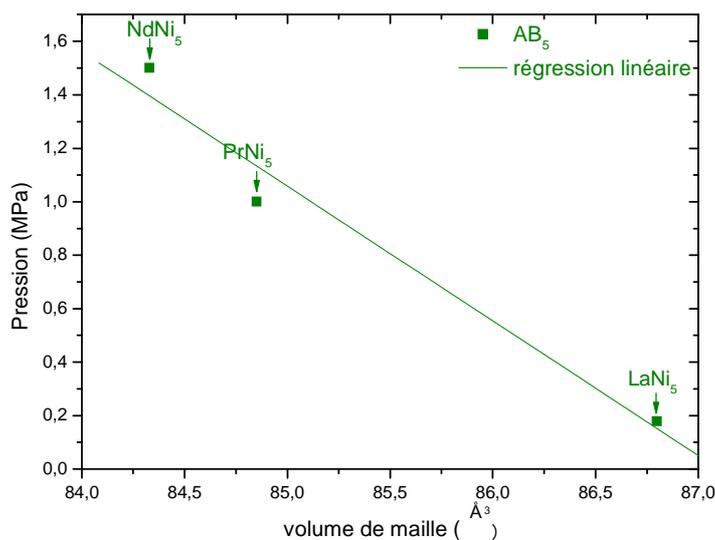


Figure 3-42 : Pression du premier plateau en désorption à 25°C en fonction du volume de maille pour les composés AB₅

4. Conclusion

Les composés binaires PrNi_x pour x=3, 3.5, 3.8, 5 et NdNi_x pour x=3, 3.5, 3.8, 5 ont été élaborés par fusion à induction ou fusion à l'arc, selon le composé, suivi d'un recuit en four résistif. Pour chacun des composés synthétisés, des analyses de structure, microsonde électronique de Castaing, diffraction des rayons X et ICP-OES, ont permis de monter les différentes structures des phases en présence au sein des échantillons ainsi que leurs compositions chimiques.

Les composés $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ qui n'étaient pas répertoriés ont été synthétisés et se trouvent sous deux formes cristallographiques : la forme hexagonale basse température et la phase rhomboédrique haute température.

Les propriétés d'hydrogénation de ces huit composés ont été mesurées sous 10 MPa et à 25°C et 40°C. Ces pressions sont toutes supérieures à 0,1 MPa et donc les composés ne sont pas utilisables sous cette forme dans une batterie NiMH.

L'étude des systèmes Pr-Ni et Nd-Ni avec leurs composés binaires a permis de déterminer les propriétés structurales et d'hydrogénation de PrNi_3 , Pr_2Ni_7 , $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$, PrNi_5 , NdNi_3 , Nd_2Ni_7 , $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$, NdNi_5 . Si les huit alliages ne sont pas exploitables en tant que tels pour les applications batteries, la substitution de magnésium à la place du praséodyme et du néodyme peut permettre d'adapter leurs propriétés.

5. Bibliographie

- [1] H. Okamoto, "Ni-Pr," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 26, pp. 650, 2005.
- [2] K. A. S. V. d. g. Buschow, "The crystal structure of rare earth nickel compounds of the type R_2Ni_7 ," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 22, pp. 419-428, 1970.
- [3] B. D. V. Dunlap, P.J Sheno, "Structural relationships in rare earth transition metal hydrides," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 74, pp. 75-79, 1980.
- [4] M. Diaf, "Contribution à l'étude structurale des systèmes RNi_2 (R=La, Ce) et leurs applications catalytiques," 1986.
- [5] Yamamoto, , K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu, and K. Nishio, "Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of LaNi alloys in the composition range of La77.8 ~ 83.2 at.%Ni," *Acta Materialia*, vol. 45, pp. 5213-5221, 1997.
- [6] Y. Khan, "the crystal structure of R_5Co_{19} ," *Acta Cryst.*, vol. B30, pp. 1533-1537, 1974.

- [7] T. Matsumoto and A. Matsushita, "Hydrides in the PrNi₅-H₂ system," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 132, pp. 115-121, 1987.
- [8] H. Senoh, N. Takeichi, T. Kiyobayashi, H. Tanaka, H. T. Takeshita, T. Oishi, and N. Kuriyama, "Studies of P-C isotherms in RNi₅-H (R: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy) systems," *Journal of Alloys and Compounds, Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems(MH2004)*, vol. 404-406, pp. 47-50, 2005.
- [9] J. Chen, H. T. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, and M. Haruta, "Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 302, pp. 304-313, 2000.
- [10] W. Goudy, Craig, T. takeshita, "Thermodynamics and kinetics of hydrogen absorption in rare earth-cobalt (R₂Co₇ and RCo₃) and rare earth-iron (RFe₃) compounds," *Advances in chemistry series-transition metal hydrides*, vol. 167, pp. 312-326, 1978.
- [11] A. Férey, "Elaboration and characterization of AB_x (A=La,Mg B=Ni and x=3 to 4) hydride forming alloys to be used as active materials for negative lectrode of NiMH battery," Thèse de l'université Paris 12, 2008.
- [12] A.V Irodova, "Hydrogen-induced transforms in PrNi₂-H system; From crystalline state to the amorphous state," *Fizika Tverdogo Tela*, vol. 38, pp. 277-283, 1996.
- [13] H. Okamoto, "Nd-Ni," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 27, pp. 552, 2006.
- [14] V. Paul Boncour, M. Latroche, A.Percheron-Guegan, "structural instability in R_{1-x}Ni₂ compounds and their hydrides (R=Y, Rare Earth)," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 179, pp. 261-268, 1993.

4. LES COMPOSES PSEUDO BINAIRES DES SYSTEMES Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni	138
1. Choix de la méthode d'élaboration.	138
a. Validation de la technique	138
b. Adaptation aux nouveaux systèmes	140
c. Conditions de synthèse des composés de l'étude	141
2. Caractérisation structurale des composés pseudo binaires Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇ et Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉	142
a. Le composé Pr _{1.5} Mg _{0.5} Ni ₇	142
b. Le composé Pr _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉	145
3. Caractérisation des hydrures des composés pseudo binaires Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇ et Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉	148
a. Le composé Pr _{1.5} Mg _{0.5} Ni ₇ H _x	149
b. Le composé Pr _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉ H _x	151
4. Discussion sur les composés pseudo binaires Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇ et Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉	153
5. Caractérisation structurale du composé pseudo binaire Nd_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉	155
6. Caractérisation de l'hydrure du composé pseudo binaire Nd_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉	159
7. Discussion sur le composé pseudo binaire Nd_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉	160
8. Comparaison des hydrures des composés pseudo binaires des deux systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni avec le système La-Mg-Ni	162
a. Comparaison des deux systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni	162
b. Comparaison avec le système La-Mg-Ni	163
9. Conclusion	164
10. Bibliographie	165

4. LES COMPOSES PSEUDO BINAIRES DES SYSTEMES Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni

Les composés PrNi_x et NdNi_x ($x=3, 3.5, 3.8$ et 5) ont été synthétisés et caractérisés structuralement et thermodynamiquement dans le chapitre 3. Ces composés ont des propriétés d'hydrogénation inadaptées à l'application en batteries. Leurs pressions de plateau sont trop hautes, $P > 0.1$ MPa. Diminuer la pression de plateau et augmenter la capacité est possible grâce à la substitution partielle du praséodyme et du néodyme par le magnésium. La capacité massique dépendant de la masse molaire du composé, le magnésium qui est beaucoup plus léger que les terres rares, va directement l'améliorer. Cette amélioration des propriétés liées à la substitution par du magnésium a déjà été étudiée dans le cas du système La-Mg-Ni par Férey [1]. Ce chapitre présente l'étude de cette substitution dans les composés pseudo binaires des systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni.

1. Choix de la méthode d'élaboration.

a. Validation de la technique

La synthèse des composés pseudo binaires A-Mg-Ni (A=terre rare) nécessite des techniques appropriées compte tenu de la différence de point de fusion entre les différents éléments de l'alliage et la forte tension de vapeur du magnésium. Les travaux d'Amélie Férey [1] sur les alliages La-Mg-Ni ont montré que la métallurgie des poudres était la méthode la plus appropriée à la synthèse de ces composés.

La synthèse telle que définie dans [1], partie gauche de la Figure 4-1 sur les composés La-Mg-Ni est efficace mais nécessite plusieurs étapes. Dans ce type de synthèse, tout gain de temps est précieux. Il est aussi nécessaire de limiter la perte du magnésium et la multiplication des étapes qui peuvent être sources de pollution. L'étape déterminante dans cette synthèse est le pré-alliage du magnésium à un autre élément qui le rend alors moins sensible à la vaporisation. Afin de simplifier la technique, l'étape de pré-alliage du magnésium est effectuée lors de l'étape de mélange final selon le mode opératoire de synthèse dite à un précurseur (un seul précurseur synthétisé avant mélange) qui est décrit dans la partie droite de la Figure 4-1.

Un essai a été réalisé avec la composition $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$. La synthèse utilise un seul précurseur et est réalisée avec $\text{LaNi}_{4.03}$ ($x=4.03$ déterminé selon la calcul décrit dans le chapitre 2) et du Mg directement incorporé en tenant compte d'une perte présumée de 40% atomique de magnésium lors du traitement thermique. Cette perte a été observée et estimée dans [1]. Le Tableau 4-1 récapitule les conditions de synthèse employées.

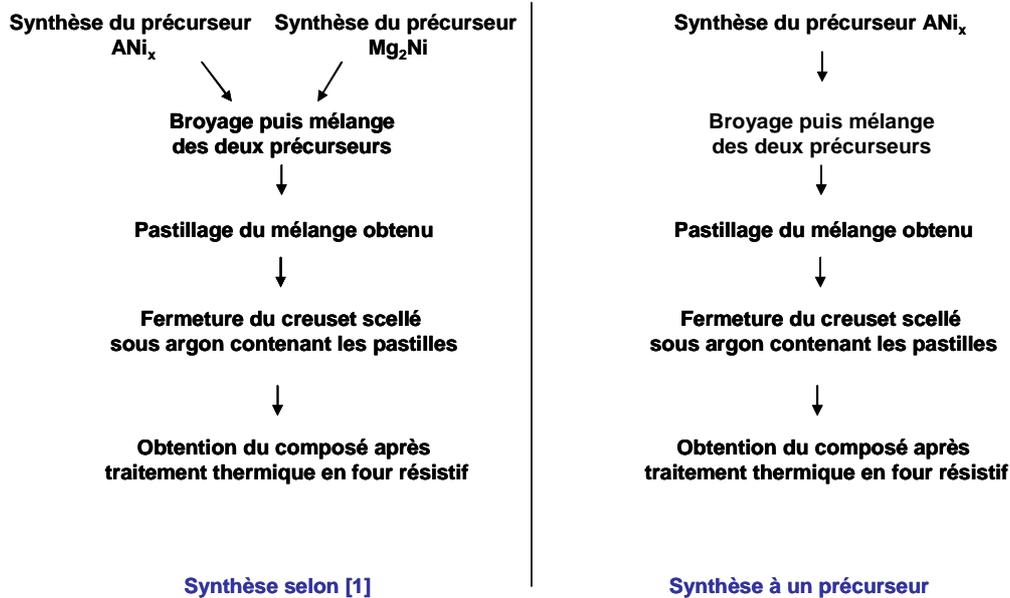


Figure 4-1 : Comparaison de la technique de synthèse selon Férey [1] et celle à un précurseur de ce travail.

Composition attendue	Produits de synthèse	Température et durée du recuit
$\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$	$\text{LaNi}_{4.03}+\text{Mg}$	Recuit 10 jours 900°C

Tableau 4-1: Conditions de synthèse du composé $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$

Composition attendue	Composition mesurée à l'ICP
$\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$	$\text{La}_{(1.62\pm 0.07)}\text{Mg}_{(0.38\pm 0.02)}\text{Ni}_{(6.84\pm 0.06)}$

Tableau 4-2 : Résultats de l'analyse ICP pour le composé $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$

La stœchiométrie obtenue est en accord avec la stœchiométrie nominale. Un autre essai a été réalisé sur un taux de substitution différent. Le composé $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$ a été synthétisé dans les mêmes conditions mais en partant du précurseur $\text{LaNi}_{6.36}$.

Une fois analysé, le composé s'avère être en réalité de composition $\text{La}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_3$. Cette différence dans la stœchiométrie permet de montrer que la perte de magnésium estimée à 40% atomique est surévaluée dans le cas de la substitution de 45% de la terre rare par le magnésium. La perte de magnésium semble être constante pour un même creuset quelque soit le taux de magnésium.

La quantité réelle perdue dans le premier composé $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$ est calculée, elle représente 0.009 grammes de poudre de Mg. Elle est prise comme quantité en excès à ajouter dans notre composé $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$. Cette modification permet d'obtenir la composition nominale voulue $\text{La}_{1.06}\text{Mg}_{0.94}\text{Ni}_7$. Cet ajout d'excès de magnésium est appliqué pour les composés synthétisés par la suite. Dans le creuset et pour une quantité constante de composé synthétisé, la quantité de magnésium en excès est fixe. Les deux composés ici synthétisés sont décrits et caractérisés dans le chapitre 5.

b. Adaptation aux nouveaux systèmes

La technique validée précédemment a été mise en œuvre pour les composés Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni. Les diagrammes de phase des systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni étant différents de celui de La-Mg-Ni, les conditions de synthèses ont été testées sur la composition $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$. La synthèse de $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ a été réalisée en utilisant le précurseur $\text{PrNi}_{4.03}$ et avec un recuit de 10 jours à 900°C . Le composé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X, microsonde électronique de Castaing et ICP. La mesure par ICP est indicative et globale, c'est une mesure préliminaire plus rapidement mise en œuvre que la microsonde. Les résultats fournis par cette mesure sont donnés dans le Tableau 4-3. La Figure 4-2 donne le diagramme de rayons X du composé obtenu. Les résultats ICP et le diffractogramme des rayons X indiquent un composé en accord avec la composition nominale voulue.

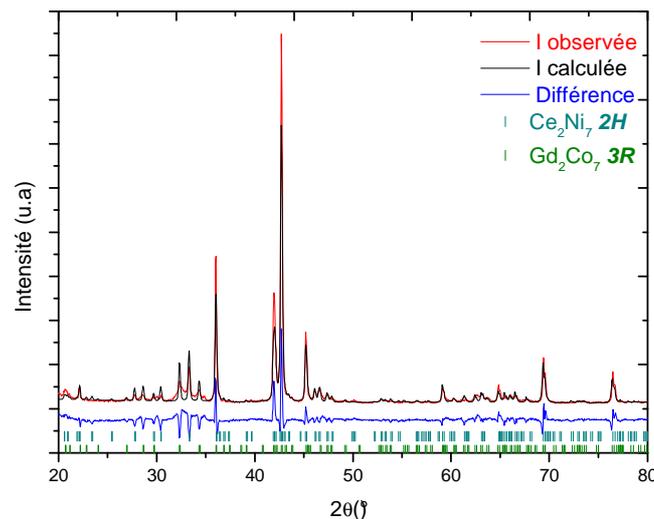


Figure 4-2 : Diagramme de diffraction des rayons X du le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ recuit 10 jours à 900°C .

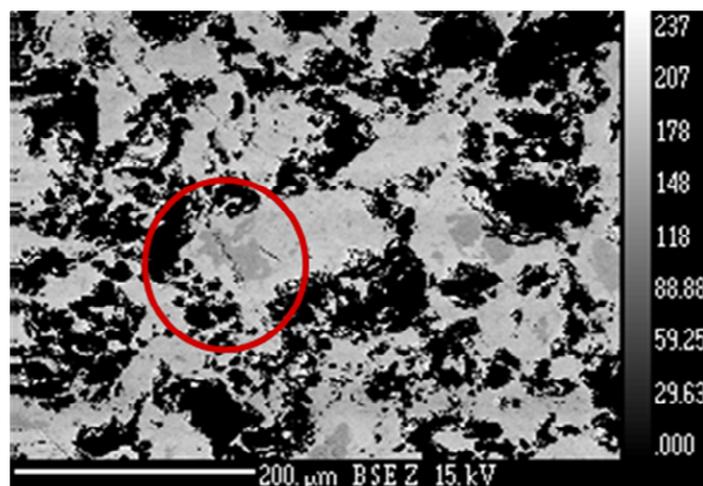


Figure 4-3 : Observation d'un grain dans le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ à l'aide d'un microscope électronique à balayage (contraste en électrons rétrodiffusés), la partie encerclée montre le phénomène cœur couronne de diffusion incomplète dans un grain.

Composition attendue	Composition mesurée à l'ICP
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	$\text{Pr}_{1.44\pm 0.02}\text{Mg}_{0.56\pm 0.01}\text{Ni}_{7.00\pm 0.14}$

Tableau 4-3: ICP du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

L'observation par microscopie électronique, présentée dans la Figure 4-3 montre cependant quelques problèmes au niveau de l'homogénéité des grains. Des gradients de diffusions sont toujours visibles. On en déduit que le temps de traitement thermique n'est pas suffisant. Le temps de traitement thermique initialement de 10 jours, est pour le système Pr-Mg-Ni augmenté à 20 jours. Le système Nd-Mg-Ni étant très proche du système Pr-Mg-Ni, les conditions choisies pour les deux composés de ce système sont les mêmes.

c. Conditions de synthèse des composés de l'étude

Les composés pseudo binaires des systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni sont synthétisés selon le mode opératoire développé dans le Tableau 4-4. Une fois les conditions de synthèse définies, on procède au choix des compositions. Dans le chapitre 3, il a été mentionné que la composition AB_3 présente une très forte tendance à la décrépitation et à l'amorphisation. De plus ces phases ont déjà été étudiées par le passé. On préfère donc synthétiser les représentants ternaires des phases A_2B_7 et A_5B_{19} . Les compositions choisies présentent une substitution de la terre rare à 25% atomique par du magnésium.

Ce qui donne les composés suivants : $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$. Le Tableau 4-5 donne les compositions des quatre précurseurs déterminés pour ces synthèses.

Etape	Action
Etape 1	Synthèse du précurseur ANi_x définie selon la stoechiométrie finale du composé
Etape 2	Réduction en poudre 100 microns de ce précurseur
Etape 3	Pesée et mélange de ce précurseur avec la poudre de magnésium
Etape 4	Mise en pastille du mélange de poudres
Etape 5	Mise en creuset scellé par soudure à l'arc sous argon des pastilles
Etape 6	Recuit 20 jours à 900°C en four résistif
Etape 7	Ouverture du creuset sous argon et récupération du composé

Tableau 4-4 : Mode opératoire de la synthèse des composés pseudo binaires des systèmes Nd-Mg-Ni et Pr-Mg-Ni

Composé	Précurseur
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	$\text{PrNi}_{4.66}$
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	$\text{PrNi}_{5.06}$
$\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	$\text{NdNi}_{4.66}$
$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	$\text{NdNi}_{5.06}$

Tableau 4-5 : Récapitulatif des précurseurs utilisés pour la synthèse des composés pseudo binaires

2. Caractérisation structurale des composés pseudo binaires $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

Les deux composés $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ ont été synthétisés selon la méthode décrite dans le Tableau 4-4.

a. Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

Le diagramme des rayons X du composé binaire $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ montre la présence de deux phases de stoechiométrie $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, Figure 4-4. D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, les deux phases sont la manifestation d'un seul composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ sous ses deux formes cristallographiques, la première de type Ce_2Ni_7 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde forme cristalline de type Gd_2Co_7 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Le Tableau 4-6 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille et les proportions dans l'échantillon des deux phases $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

On tire aussi de l'analyse Rietveld le taux de substitution de Pr par Mg dans chaque phase. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-7.

On constate une différence des taux de substitution obtenus par l'affinement Rietveld, la phase hexagonale minoritaire contient moins de magnésium que la rhomboédrique. La composition moyenne du composé observée par les rayons X est $\text{Pr}_{1.52(1)}\text{Mg}_{0.48(1)}\text{Ni}_7$.

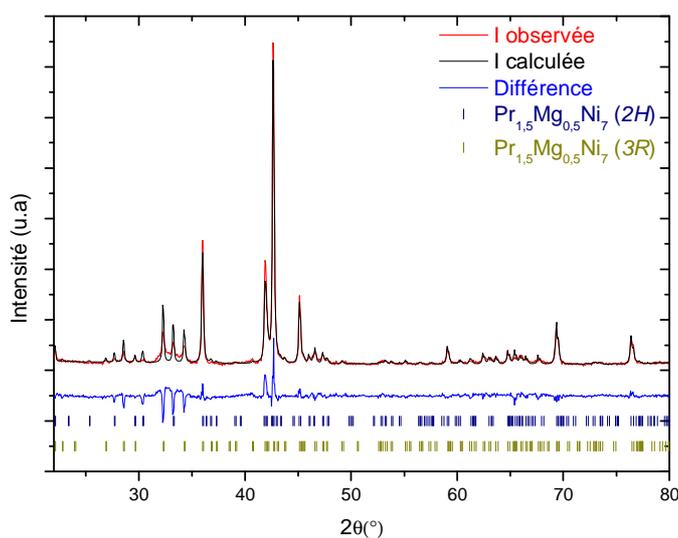


Figure 4-4: Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ type Ce_2Ni_7 (2H)	37(1)	a=4.980(2) c=24.06(2)	516.7(5)
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ Type Gd_2Co_7 (3R)	63(1)	a=4.979(1) c=36.07(1)	774.4(4)

Résidus Rietveld pour le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$: $R_p=28.8$, $R_{wp}=29.0$, $R_e=11.0$, $\text{Chi}^2=7.0$

Tableau 4-6 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

Phase	% atomique de Pr / site A	% atomique de Mg / site A
Type Ce_2Ni_7 (2H)	78.4(5)	21.6(5)
Type Gd_2Co_7 (3R)	75.0(5)	25.0(5)
Composition globale	76.2(5)	23.8(5)
Composition attendue	75	25

Tableau 4-7: Taux de substitution tirés de l'analyse Rietveld du composés $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

Le Tableau 4-8 présente les coordonnées atomiques ainsi que les taux d'occupation des atomes du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

L'affinement Rietveld a été réalisé en plaçant le magnésium sur le site $4f_2$ du praséodyme pour la structure hexagonale et sur le site $6c_2$ pour la structure rhomboédrique.

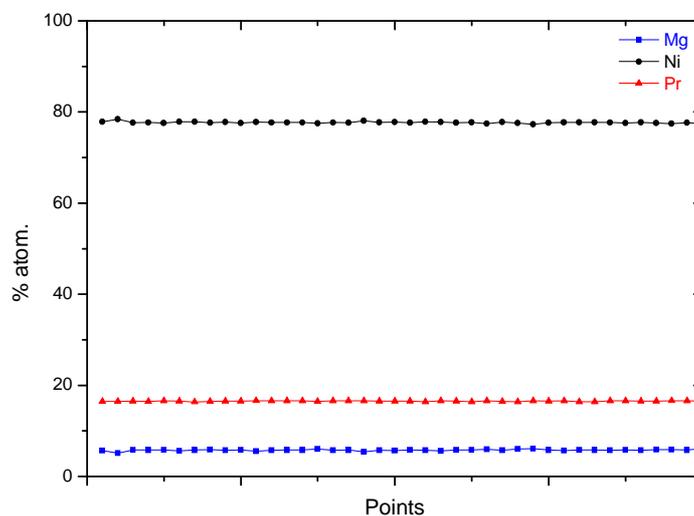


Figure 4-5: Résultats de l'analyse du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ à la microsonde électronique.

Phases	Atoms	Sites	x	y	z	Occ.
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ type Ce_2Ni_7 (2H)	Pr	$4f_1$	1/3	2/3	0.1767(1)	4
	Pr	$4f_2$	1/3	2/3	0.0136(1)	2.269(1)
	Mg	$4f_2$	1/3	2/3	0.0136(1)	1.873(1)
	Ni	$2a_1$	0	0	0	2
	Ni	$4e_1$	0	0	0.1646(1)	4
	Ni	$4f_3$	1/3	2/3	0.8277(1)	4
	Ni	$6h_1$	0.8332(1)	2x	1/4	6
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ Type Gd_2Co_7 (3R)	Ni	$12k_1$	0.8249(1)	2x	0.0842(1)	12
	Pr	$6c_1$	0	0	0.0504(1)	6
	Pr	$6c_2$	0	0	0.1560(1)	3.010(1)
	Mg	$6c_2$	0	0	0.1560(1)	2.990(1)
	Ni	$3b_1$	0	0	1/2	3
	Ni	$6c_3$	0	0	0.2796(1)	6
	Ni	$6c_4$	0	0	0.3865(1)	6
	Ni	$9e_1$	1/2	0	0	9
	Ni	$18h_1$	1/2	1/2	0.1102(1)	18

Tableau 4-8 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des atomes du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 4-9. Les compositions trouvées sont proches de celles obtenues par la diffraction des rayons X. L'analyse à la microsonde, Figure 4-5, et l'analyse ICP confortent les résultats de diffraction des rayons X, et confirment que le composé binaire synthétisé est bien un composé monophasé, de composition moyenne $\text{Pr}_{(1.44\pm 0.02)}\text{Mg}_{(0.56\pm 0.01)}\text{Ni}_{(6.84\pm 0.05)}$ (composition microsonde).

Composition globale donnée par l'analyse ICP	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
$\text{Pr}_{(1.46\pm 0.04)}\text{Mg}_{(0.54\pm 0.02)}\text{Ni}_{(6.86\pm 0.06)}$	$\text{Pr}_{(1.52\pm 0.01)}\text{Mg}_{(0.48\pm 0.01)}\text{Ni}_7$	$\text{Pr}_{(1.44\pm 0.02)}\text{Mg}_{(0.56\pm 0.01)}\text{Ni}_{(6.84\pm 0.05)}$

Tableau 4-9 : Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

b. Le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

Le diagramme des rayons X du composé binaire $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ montre la présence de deux phases de stœchiométrie $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et de la phase PrNi_5 , Figure 4-6. On constate également la présence de traces de la phase de type A_2B_7 $3R$. Lors de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction la présence de la quatrième phase se retrouve surévaluée. Les pics de cette phase étant peu définis, le programme de modélisation donne un pic de plus forte intensité pour compenser la définition du pic. La microsonde réalisée sur l'échantillon, Figure 4-7, ne montre pas de phase de ce type. Il a donc été choisi de ne pas inclure cette phase dans le modèle Rietveld. Elle peut être présente dans l'échantillon mais à l'état de trace et aurait donc peu d'influence sur les propriétés du composé. L'affinement Rietveld a été réalisé en plaçant le magnésium sur le site $4f_2$ du praséodyme pour la structure hexagonale et sur le site $6c_2$ pour la structure rhomboédrique. D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, les deux phases $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ sont la manifestation d'un seul composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ sous ces deux formes cristallographiques, la première de type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde forme cristalline de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La phase minoritaire PrNi_5 est de type CaCu_5 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$).

Le Tableau 4-10 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille et la proportion des phases dans l'échantillon de la phase $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

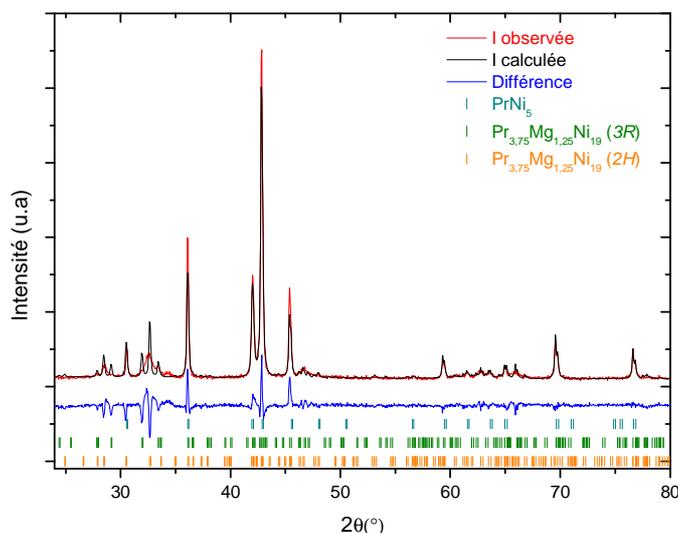


Figure 4-6: Diagramme des diffraction de rayons X du composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

Le Tableau 4-12 présente lui les coordonnées atomiques ainsi que les taux d'occupation des atomes du composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (2H)	60(1)	a=4.9692(2) c=31.942(9)	683.1(3)
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ Type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (3R)	32(1)	a=4.967(2) c=47.88(3)	1023.1(8)
PrNi_5 type CaCu_5	8(1)	a=4.967(6) c=3.979(6)	85.0(2)

Résidus Rietveld pour le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$: $R_p=32.0$ $R_{wp}=32.3$, $R_e=13.4$, $\text{Chi}^2=5.8$

Tableau 4-10 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

Phase	% atomique de Pr / site A	% atomique de Mg / site A
Type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (2H)	78.6(5)	21.4(5)
Type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (3R)	75.0(5)	25.0(5)
Composition globale	77.3(5)	22.7(5)
Composition attendue	75	25

Tableau 4-11: Taux de substitution tirés de l'analyse Rietveld du composés $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

Il est possible de déterminer la composition des deux phases en calculant la substitution du praséodyme par le magnésium grâce au taux d'occupation de l'élément donné par l'affinement Rietveld, Tableau 4-11. La composition des phases $2R$ et $3H$ est donc $\text{Pr}_{3.93(1)}\text{Mg}_{1.07(1)}\text{Ni}_{19}$ pour la phase hexagonale et $\text{Pr}_{3.75(1)}\text{Mg}_{1.25(1)}\text{Ni}_{19}$ pour la rhomboédrique soit une composition moyenne pour l'échantillon de $\text{Pr}_{3.85(1)}\text{Mg}_{1.15(1)}\text{Ni}_{19}$. La substitution calculée à partir de l'affinement Rietveld est légèrement inférieure en magnésium à celle voulue au départ. Le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 4-13. L'analyse à la microsonde, Figure 4-7, et l'analyse ICP confortent les résultats de diffraction des rayons X, et confirment que le composé pseudo binaire synthétisé est bien un composé de composition moyenne $\text{Pr}_{(3.65\pm 0.04)}\text{Mg}_{(1.35\pm 0.06)}\text{Ni}_{(18.70\pm 0.03)}$ (composition ICP) comportant à 92 % la phase $\text{Pr}_{(3.70\pm 0.03)}\text{Mg}_{(1.30\pm 0.02)}\text{Ni}_{(18.95\pm 0.05)}$ et à 8 % la phase minoritaire $\text{PrNi}_{(4.90\pm 0.05)}$.

Phases	Atoms	Sites	x	y	z	Occ.
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (2H)	Pr	$2c_1$	1/3	2/3	1/4	2
	Pr	$4f_1$	1/3	2/3	0.1303(1)	4
	Pr	$4f_2$	1/3	2/3	0.0095(1)	1.861(1)
	Mg	$4f_2$	1/3	2/3	0.0095(1)	2.139(1)
	Ni	$2a_1$	0	0	0	2
	Ni	$2b_1$	0	0	1/4	2
	Ni	$2d_1$	1/3	2/3	3/4	2
	Ni	$4e_1$	0	0	0.1239(1)	4
	Ni	$4f_3$	1/3	2/3	0.8743(1)	4
	Ni	$12h_1$	0.8361(1)	$2x$	0.0624(1)	12
Ni	$12k_2$	0.8262(1)	$2x$	0.1872(1)	12	
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ Type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (3R)	Pr	$3a_1$	0	0	0	3
	Pr	$6c_1$	0	0	0.0808(1)	6
	Pr	$6c_2$	0	0	0.1563(1)	2.166(1)
	Mg	$6c_2$	0	0	0.1563(1)	3.834(1)
	Ni	$3b_1$	0	0	1/2	3
	Ni	$6c_3$	0	0	1/4	6
	Ni	$6c_4$	0	0	1/3	6
	Ni	$6c_5$	0	0	0.4187(1)	6
	Ni	$18h_1$	1/2	1/2	0.1260(1)	18
Ni	$18h_2$	1/2	1/2	0.0406(1)	18	

 Tableau 4-12 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des atomes des phases de type A_5B_{19} composé


Composition globale donnée par l'analyse ICP	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
$\text{Pr}_{(3.65\pm 0.04)}\text{Mg}_{(1.35\pm 0.06)}\text{Ni}_{(18.70\pm 0.03)}$	$\text{Pr}_{3.85(1)}\text{Mg}_{1.15(1)}\text{Ni}_{19}$	$\text{Pr}_{(3.70\pm 0.03)}\text{Mg}_{(1.30\pm 0.02)}\text{Ni}_{(18.95\pm 0.05)}$
	PrNi_5	$\text{PrNi}_{(4.90\pm 0.05)}$

Tableau 4-13 : Composition de la phase observée par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

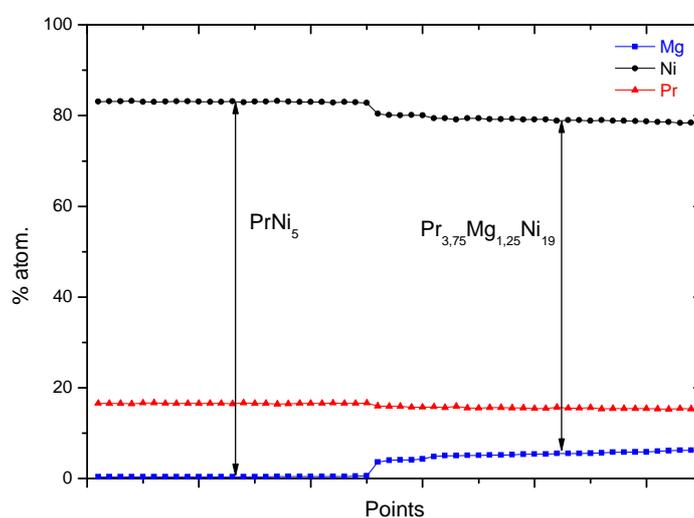


Figure 4-7: Résultats de l'analyse du composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ à la microsonde électronique

3. Caractérisation des hydrures des composés pseudo binaires $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

Les composés pseudo binaires ont été caractérisés en hydrogénation. Les hydrures des deux phases pseudo binaires sont des composés originaux à cette étude.

Leur comportement diffère des binaires dans l'activation nécessaire à l'absorption. Si les composés binaires absorbent de manière quasi immédiate l'hydrogène et de manière la plus quantitative au premier cycle, les composés pseudo binaires nécessitent plusieurs activations pour parvenir à leur maximum d'absorption et parfois un chauffage sous hydrogène.

De ce fait, trois activations sont réalisées sous 10 MPa avant d'effectuer la mesure de la courbe PCT à 25°C, qui se fait donc sur le quatrième cycle. On procède ensuite à la mesure de la courbe PCT à 40°C.

a. Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_x$

Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ absorbe l'hydrogène à température ambiante quelques heures après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.73% massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_{11.0}$. La courbe PCT présente un plateau bien défini à l'absorption comme à la désorption aux deux températures.

Les courbes PCT sont représentées à la Figure 4-8. Le Tableau 4-14 regroupe les données de pression de plateau et les capacités maximales sous 10 MPa d'hydrogène du composé.

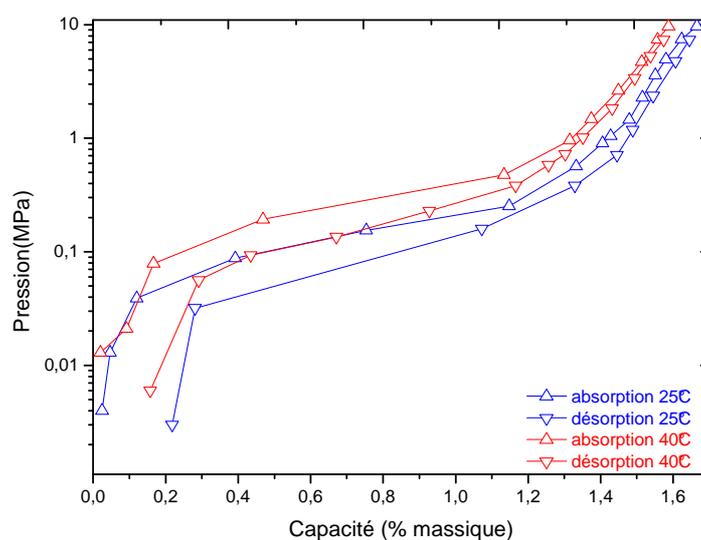


Figure 4-8 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

Cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa (% massique)	Hydrure formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)
1	25	1.73(5)	$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_{11.0}$	Non mesurée
4	25	1.67(5)	$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_{10.6}$	absorption 0.18(1)
				désorption 0.10(1)
5	40	1.59(5)	$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_{10.1}$	absorption 0.32(1)
				désorption 0.19(1)

Tableau 4-14 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7\text{H}_x$

Un diagramme de diffraction des rayons X est réalisé après l'hydrogénation, une fois le composé complètement désorbé. Il est présenté dans la Figure 4-9. On observe que la structure cristalline est conservée, au bout de 5 cycles le composé s'est peu amorphisé. Une partie du plateau de pression du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ se situe dans le domaine de pression adéquate pour une application électrochimique. Le composé a donc été monté en électrode selon la technique décrite dans le chapitre 2. Le Tableau 4-15 présente les résultats de cette caractérisation, la Figure 4-10 présente le comportement en cyclage.

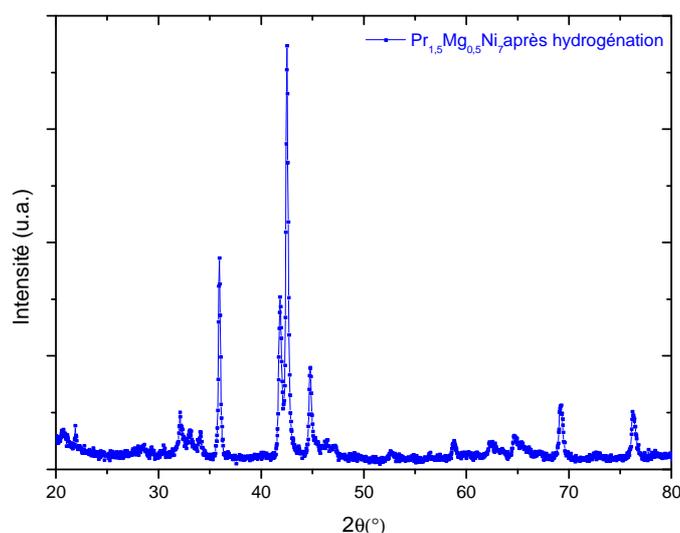


Figure 4-9 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ après hydrogénation.

Composé	Capacité maximale (mAh.g^{-1})	Capacité à 25 cycles		R_p ($\text{m}\Omega$)	I_0 (mA.g^{-1})	D_H/a^2 (s^{-1})
		(% de la capacité maximale) (mAh.g^{-1})				
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	71	38.9 (54.8%)		28736	0.88	$2.333 \cdot 10^{-5}$

Tableau 4-15 : Résultats de la caractérisation électrochimique de $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

Le composé atteint une capacité maximum de 71 mAh.g^{-1} au second cycle. Ce n'est pas surprenant si on évalue la capacité potentiellement récupérable à partir de la courbe PCT du composé voir Figure 4-11. La capacité chute alors rapidement puis se stabilise pour le reste du cyclage aux alentours de 39 mAh.g^{-1} , ce qui représente 55% environ de la capacité maximale obtenue. La résistance de polarisation élevée et le coefficient D_H/a^2 faible confirment ce que la faible capacité montre déjà, le composé n'est pas utilisable pour l'électrochimie sans baisser la pression d'équilibre du composé.

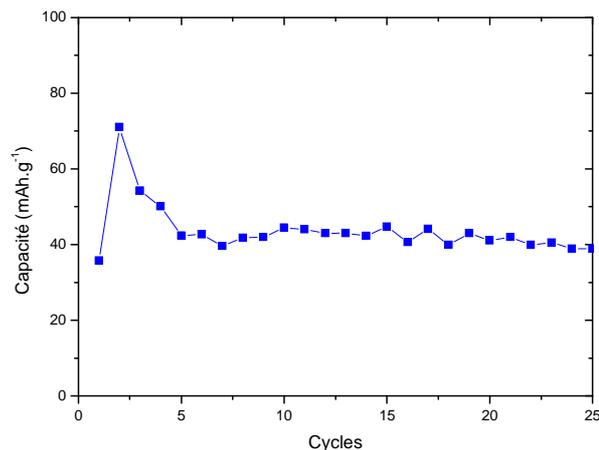


Figure 4-10 : Comportement en cyclage de Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇

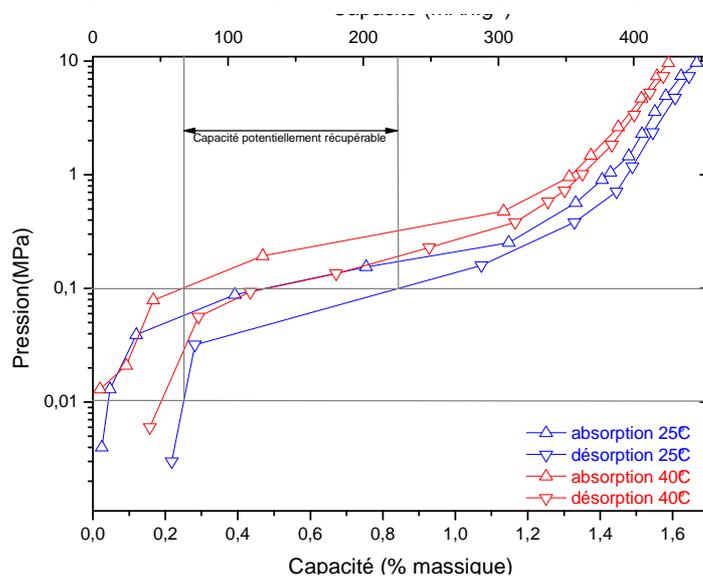


Figure 4-11 : Courbe PCT de Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni₇, estimation de la capacité récupérable en électrochimie

b. Le composé Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉H_x

Le composé Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉ absorbe l'hydrogène à température ambiante quelques heures après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.77% massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉H_{29.7}. La courbe PCT présente un plateau bien défini à l'absorption comme à la désorption, on constate cependant un décroché vers 1 MPa à la désorption à 25°C qui peut être un plateau attribué à la phase de type CaCu₅. Cette observation n'est pas faite sur la courbe à 40°C. Les courbes PCT sont représentées dans la Figure 4-12.

Le Tableau 4-16 regroupe les données de pression de plateau et les capacités maximales sous 10 MPa d'hydrogène du composé. Un diagramme de diffraction des rayons X est réalisé après l'hydrogénation, une fois le composé complètement désorbé. Il est présenté à la Figure 4-13. Comme pour le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, on observe que la structure cristalline est conservée. Au bout de 5 cycles, le composé s'est peu amorphisé, seul un léger élargissement des pics de diffraction est constaté. On constate cependant que pour le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$, la pression de plateau reste trop élevée pour toute caractérisation électrochimique ($P > 0.1\text{MPa}$).

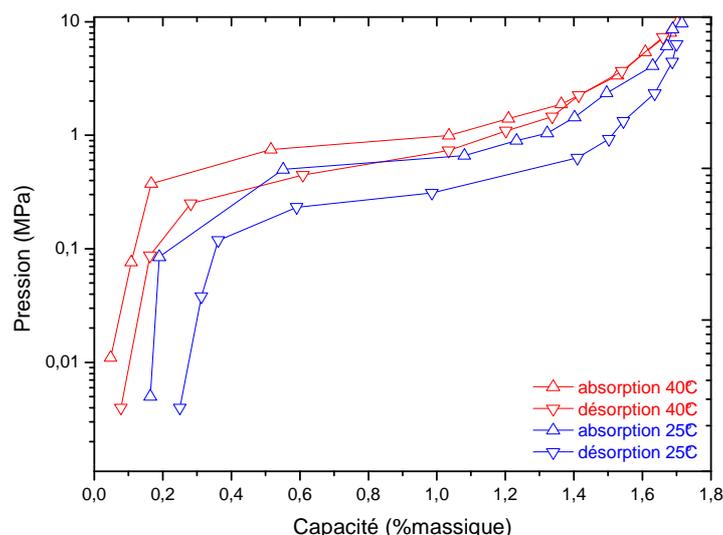


Figure 4-12 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa (% massique)	Hydruire formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)	
				absorption	désorption
1	25	1.77(5)	$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{29.7}$	Non mesurée	
4	25	1.72(5)	$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{28.7}$	absorption	0.60(1)
				désorption	0.30(1)
5	40	1.70(5)	$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{28.6}$	absorption	0.88(1)
				désorption	0.62(1)

Tableau 4-16 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_x$

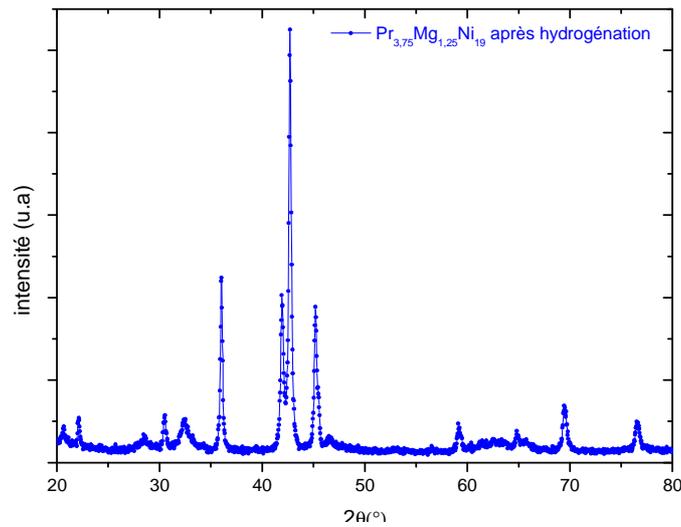


Figure 4-13 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}\text{H}_x$ après hydrogénation.

4. Discussion sur les composés pseudo binaires $\text{Pr}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$

La première observation pour ce type de composé est que l'ajout de magnésium permet d'abaisser la température de traitement thermique des composés mais aussi le temps de traitement thermique par rapport à celui des binaires. L'insertion de magnésium dans les phases Pr_2Ni_7 et $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ change également les propriétés en hydrogénation des composés. Comme le montrent la Figure 4-14 et le Tableau 4-17, la capacité massique augmente, le plateau de pression est mieux défini et plus bas et la perte de capacité en cyclage est diminuée. La capacité massique augmente de 34% pour la stoechiométrie A_2B_7 et de 33% pour la stoechiométrie A_5B_{19} . La pression de plateau est fortement abaissée pour les deux composés par rapport à leurs homologues binaires. Une diminution d'une décade est observée dans le cas de $\text{Pr}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$ et de plus d'1/2 décades dans le cas de $\text{Pr}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$. Le magnésium diminue également la différence de capacité entre les mesures à 25°C et 40°C.

La présence d'une phase minoritaire de type CaCu_5 dans le composé $\text{Pr}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$ ne se matérialise pas clairement sur la courbe PCT. La quantité étant très faible, les propriétés en hydrogénation sont donc attribuées à la phase majoritaire de type A_5B_{19} .

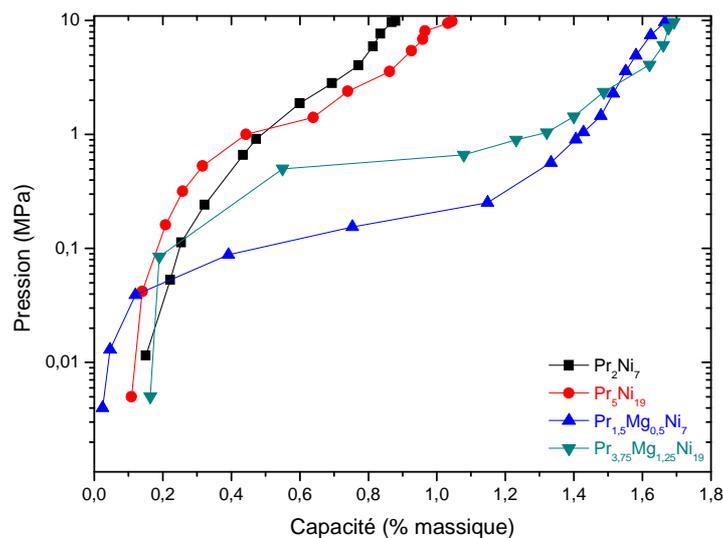


Figure 4-14 : Absorption (10MPa, 25°C) des composés Pr_2Ni_7 , $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$, $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

Composés	Capacité (cycle 1, 25°C % massique)	Capacité (cycle 3, 25°C % massique)	Capacité (cycle 4, 25°C % massique)	Pression de plateau en désorption (25°C, MPa)
Pr_2Ni_7	1.29	0.88	-	0.8
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	1.73	-	1.67	0.1
$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$	1.33	1.05	-	0.8
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	1.77	-	1.72	0.3

Tableau 4-17 : Comparaison des données de caractérisation thermodynamique par voie solide/gaz des binaires Pr-Ni et pseudo binaires Pr-Mg-Ni.

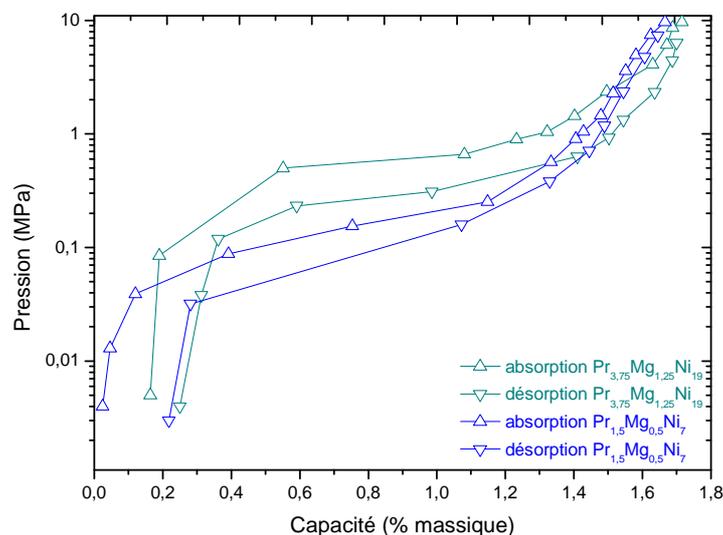


Figure 4-15 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption des composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ à 25°C, 10 MPa d'hydrogène.

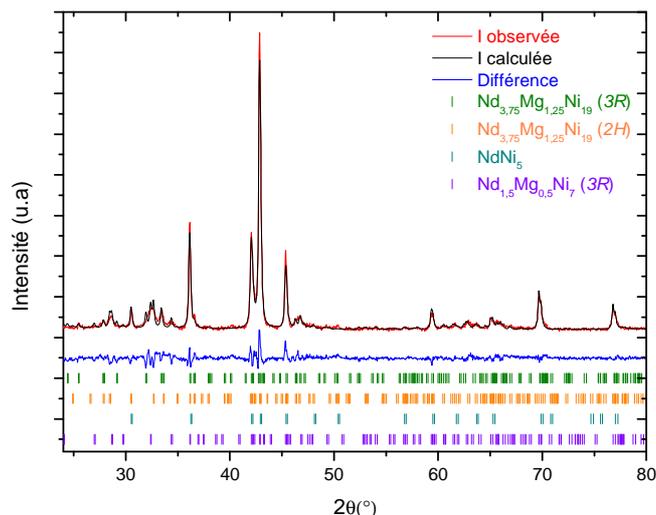
Comme pour les composés binaires, aucune différenciation entre les formes hexagonale et rhomboédrique n'est observée. Si le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ présente la capacité massique la plus élevée, le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ compte tenu de sa plus faible pression de plateau est le plus proche d'une application électrochimique même si des substitutions seront nécessaires afin de continuer à diminuer la pression de plateau.

5. Caractérisation structurale du composé pseudo binaire $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

La synthèse de $\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ a été tentée mais ne s'est pas révélée concluante, des recherches seront entreprises sur celle-ci au laboratoire. La synthèse de $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ a elle été effectuée, les résultats sont présentés ci-dessous.

Le diagramme des rayons X du composé pseudo-binaire $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ montre la présence de deux phases $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ de type $2H$ et $3R$ ainsi que la phase NdNi_5 et la phase $\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ de type $3R$, Figure 4-16.

D'après l'affinement des données RX par la méthode Rietveld, les deux phases $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ sont donc la manifestation d'un seul composé sous ces deux formes cristallographiques. La première est de type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde forme cristalline de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La phase NdNi_5 est de type CaCu_5 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$) et pour finir la phase de type Gd_2Co_7 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Le Tableau 4-18 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille et la proportion des phases dans l'échantillon de la phase $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$. Le Tableau 4-20 présente les coordonnées atomiques ainsi que les taux d'occupation des atomes du composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ pour les phases de type A_5B_{19} et la phase de type A_2B_7 $3R$. L'affinement Rietveld a été réalisé en plaçant le magnésium sur le site $4f_2$ du néodyme pour la structure hexagonale et sur le site $6c_2$ pour la structure rhomboédrique.


 Figure 4-16 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

Phases observées	Proportion (en % massique)	Paramètres de maille (en Å)	Volume de maille (en Å ³)
$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ type $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (2H)	32(1)	a=4.9550 (1) c=31.8858(1)	677.99(1)
$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ Type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (3R)	28(1)	a=4.9511(1) c=47.8100(1)	1014.96(1)
NdNi_5 type CaCu_5	5(1)	a=4.9409(1) c=3.9835(1)	84.22(1)
$\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ Type Gd_2Co_7 (3R)	35(1)	a=4.9552 (1) c= 35.9154(1)	763.71(1)

Résidus Rietveld pour le composé $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$: $R_p=25.7$, $R_{wp}=25.1$, $R_e=14.0$, $\text{Chi}^2=3.2$

 Tableau 4-18 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

Le composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ a été analysé par ICP et par microsonde électronique de Castaing. Les données sont regroupées dans le Tableau 4-19. L'analyse à la microsonde, Figure 4-17 et l'analyse ICP confortent les résultats de diffraction des rayons X, et confirment que le composé binaire synthétisé est bien constitué de quatre phases et est de composition moyenne $\text{Nd}_{(3.65\pm 0.01)}\text{Mg}_{(1.35\pm 0.01)}\text{Ni}_{(19.3\pm 0.02)}$.

Composition globale donnée par l'analyse ICP	Compositions de chaque phase (EPMA et DRX)	
	Phases RX	Composition Microsonde
	$\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{3,8}$	$\text{Nd}_{(3,75\pm 0,04)}\text{Mg}_{(1,25\pm 0,03)}\text{Ni}_{(18,90\pm 0,04)}$
$\text{Nd}_{(3,65\pm 0,03)}\text{Mg}_{(1,35\pm 0,02)}\text{Ni}_{(19,3\pm 0,05)}$	NdNi_5	$\text{NdNi}_{(4,93\pm 0,03)}$
	$\text{Nd}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$	$\text{Nd}_{(1,34\pm 0,04)}\text{Mg}_{(0,66\pm 0,03)}\text{Ni}_{(6,96\pm 0,04)}$

Tableau 4-19 : Composition des phases observées par microsonde électronique de Castaing, ICP et DRX dans le composé $\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$

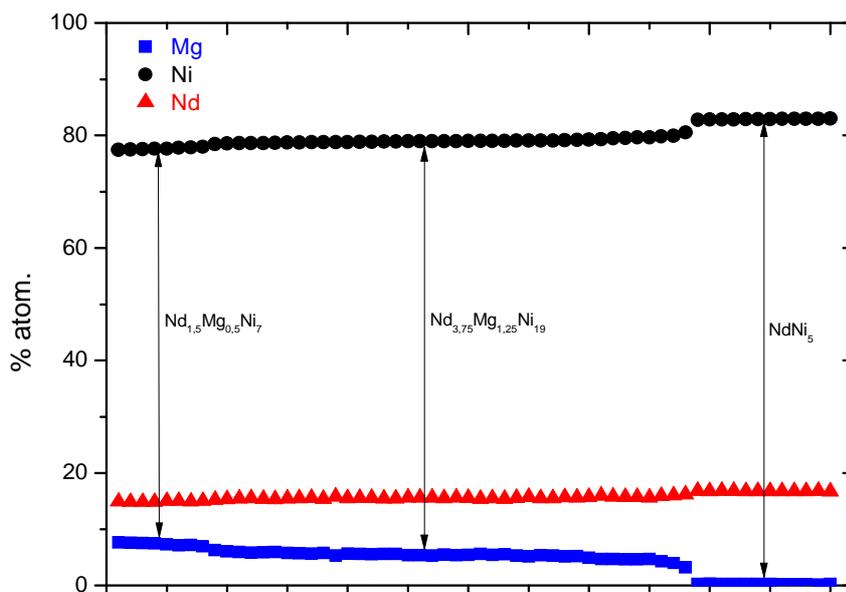


Figure 4-17: Résultats de l'analyse du composé $\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$ à la microsonde électronique

Phases	Atoms	Sites	x	y	z	Occ.
Nd_{3,75}Mg_{1,25}Ni₁₉ type Sm₅Co₁₉ (2H)	Nd	2c ₁	1/3	2/3	1/4	2
	Nd	4f ₁	1/3	2/3	0.1286(1)	4
	Nd	4f ₂	1/3	2/3	0.0081(1)	1.2920(1)
	Mg	4f ₂	1/3	2/3	0.0081(1)	2.7080(1)
	Ni	2a ₁	0	0	0	2
	Ni	2b ₁	0	0	1/4	2
	Ni	2d ₁	1/3	2/3	3/4	2
	Ni	4e ₁	0	0	0.1241(1)	4
	Ni	4f ₃	1/3	2/3	0.8746(1)	4
	Ni	12h ₁	0.8393(1)	2x	0.0656(1)	12
	Ni	12k ₂	0.8324(1)	2x	0.1849(1)	12
Nd_{3,75}Mg_{1,25}Ni₁₉ Type Ce₅Co₁₉ (3R)	Nd	3a ₁	0	0	0	3
	Nd	6c ₁	0	0	0.07457(1)	6
	Nd	6c ₂	0	0	0.1637(1)	2.0407(1)
	Mg	6c ₂	0	0	0.1637(1)	3.9593(1)
	Ni	3b ₁	0	0	1/2	3
	Ni	6c ₃	0	0	1/4	6
	Ni	6c ₄	0	0	1/3	6
	Ni	6c ₅	0	0	0.4191(1)	6
	Ni	18h ₁	1/2	1/2	0.1239(1)	18
	Ni	18h ₂	1/2	1/2	0.0425(1)	18
Nd_{1,5}Mg_{0,5}Ni₇ Type Gd₂Co₇ (3R)	Nd	6c ₁	0	0	0.0491(1)	6
	Nd	6c ₂	0	0	0.1625(1)	2.345(1)
	Mg	6c ₂	0	0	0.1625(1)	3.655(1)
	Ni	3b ₁	0	0	1/2	3
	Ni	6c ₃	0	0	0.2754(1)	6
	Ni	6c ₄	0	0	0.3894(1)	6
	Ni	9e ₁	1/2	0	0	9
	Ni	18h ₁	1/2	1/2	0.1135(1)	18

Tableau 4-20 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des atomes de trois des phases du composé
Nd_{3,75}Mg_{1,25}Ni₁₉

6. Caractérisation de l'hydrure du composé pseudo binaire

$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

Le composé ternaire $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ synthétisé dans le système Nd-Mg-Ni a été caractérisé de la même manière que ceux du système Pr-Mg-Ni. C'est un composé original à cette étude.

Le composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ absorbe l'hydrogène à température ambiante quelques heures après avoir été mis en contact avec le gaz lors du premier cycle d'activation. Les courbes PCT sont représentées dans la Figure 4-18. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.74% massique sous 10 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{29.3}$. La courbe PCT est mesurée au cinquième cycle à 25°C sous une pression maximale d'hydrogène de 10 MPa, une seconde courbe PCT est mesurée au cycle suivant mais cette fois-ci à une température de 40°C. La courbe PCT présente un plateau bien défini à l'absorption. A la désorption, on distingue deux plateaux même si la séparation entre les deux n'est pas très nette.

Le composé présente une bonne réversibilité. Le Tableau 4-21 regroupe les données de pression de plateau et les capacités maximales sous 10 MPa d'hydrogène du composé. La Figure 4-19 présente le diagramme de diffraction des rayons X du composé après l'hydrogénation. La structure est conservée. Seul un léger élargissement des pics de diffraction est constaté, l'amorphisation est faible.

cycle	Température (°C)	Capacité sous 10 MPa (% massique)	Hydrure formé à P maximum	Pression d'équilibre (MPa)	
1	25	1.74(5)	$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{29.3}$	Non mesurée	
4	25	1.64(5)	$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{27.7}$	absorption	1.2(1)
				désorption	0.5(1)
5	40	1.53(5)	$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_{25.8}$	absorption	1.7(1)
				désorption	1.0(1)

Tableau 4-21 : Capacités et pressions d'équilibre pour le composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}\text{H}_x$

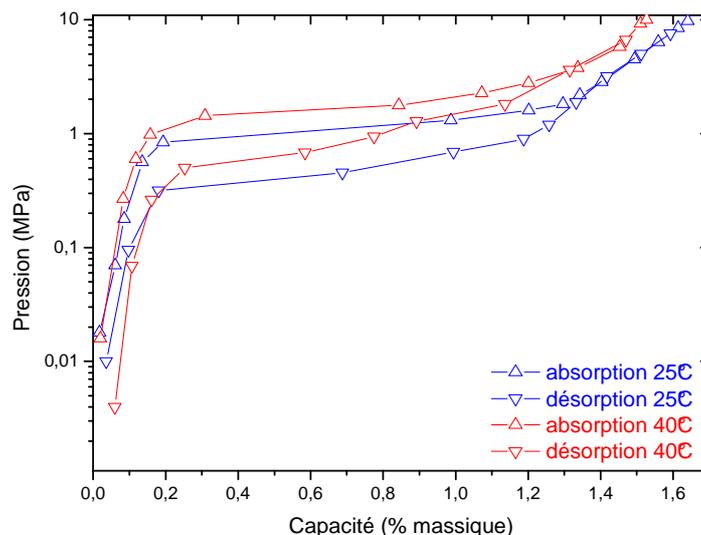


Figure 4-18 : Courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé $\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$ à 25°C et 40°C sous 10 MPa d'hydrogène.

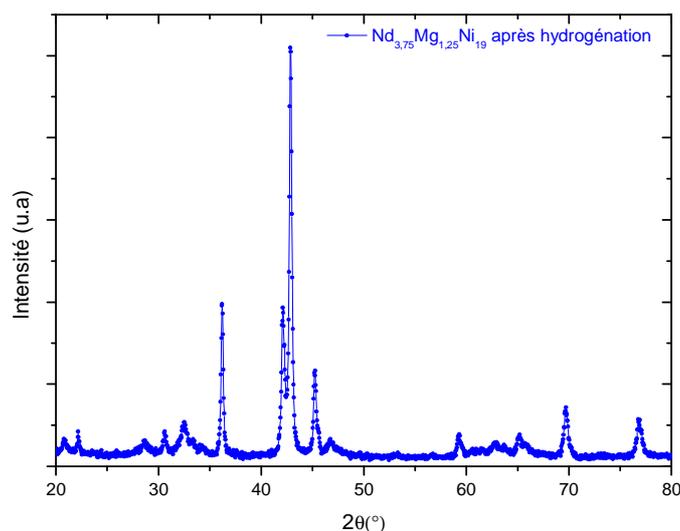


Figure 4-19 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}\text{H}_x$ après hydrogénation.

7. Discussion sur le composé pseudo binaire $\text{Nd}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$

L'insertion de magnésium dans la phase $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ change les propriétés en hydrogénation du composé. Comme le montre la Figure 4-20 et le Tableau 4-22, la capacité massique augmente, le plateau de pression est mieux défini et plus bas, la baisse de la capacité en cyclage est diminuée. On observe également une réduction de l'hystérésis. La pression de plateau est fortement abaissée par rapport à son homologue binaire. En effet on constate que la capacité augmente de 48% entre le binaire et le pseudo binaire.

Une diminution de la pression de plateau d'1/2 décades entre $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ est observée. La chute de capacité entre les cycles est diminuée. En comparant l'influence de la température, entre la courbe PCT à 40°C et celle à 25°C , on constate que le magnésium diminue la variation de capacité entre ces deux mesures.

Composés	Capacité (cycle 1, 25°C % massique)	Capacité (cycle 3, 25°C % massique)	Capacité (cycle 4, 25°C % massique)	Pression de plateau en désorption (25°C , MPa)
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$	1.17	0.98	-	1.0
$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	1.74	-	1.64	0.5

Tableau 4-22 : Comparaison des données de caractérisation thermodynamique par voie solide/gaz de $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

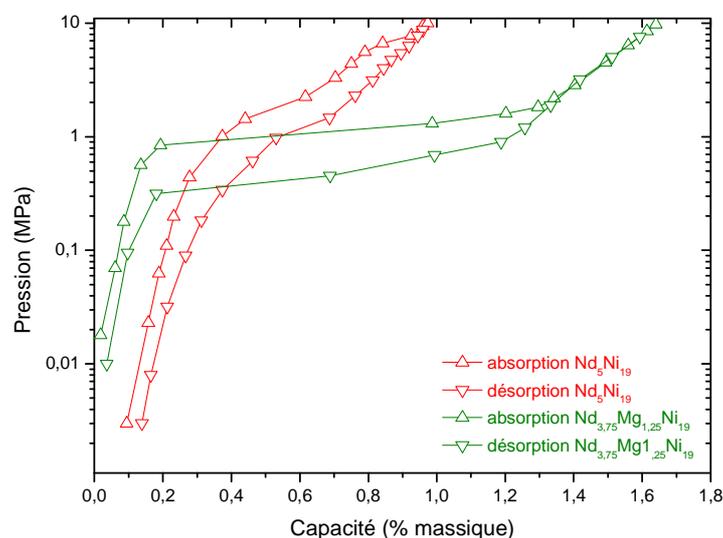


Figure 4-20 : Courbes PCT (25°C) des composés $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

Si le composé pseudo binaire n'est pas ici monophasé, il permet tout de même de démontrer l'existence des phases $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ $3R$ et $2H$ et de la phase $\text{Nd}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_7$ $3R$. On constate également l'amélioration des propriétés d'absorption du composé.

8. Comparaison des hydrures des composés pseudo binaires des deux systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni avec le système La-Mg-Ni

a. Comparaison des deux systèmes Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni

Le Tableau 4-23 donne le récapitulatif des données de pression de plateaux et des capacités maximales des composés $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$. Les plateaux de pression sont mesurés en désorption. Les taux de substitution étant identiques pour les trois composés, on peut procéder à une comparaison. Le composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ est mis en comparaison, néanmoins il faut prendre en compte lors des interprétations que ce composé est polyphasé.

Composés	Capacité (% massique)	Pression de plateau (MPa)
	25°C/40°C	25°C/40°C
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	1.67/1.59	0.1/0.2
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	1.72/1.70	0.3/0.6
$\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	1.64/1.53	0.5/1.0

Tableau 4-23 : Comparaison des trois pseudo binaires synthétisés dans les systèmes Pr-Ni et Nd-Ni.

On constate que pour les deux composés de type A_5B_{19} , les pressions de plateau sont plus élevées que pour la phase de type A_2B_7 . Dans le cas des deux composés avec du praséodyme, la capacité augmente avec la stœchiométrie.

Vis-à-vis des composés contenant du praséodyme, la différence de capacité liée à l'augmentation de température est plus marquée pour le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, qui voit sa capacité chuter de 10% contre 1% pour $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$. Si on compare les deux composés $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$, on constate que le composé le plus capacitif est $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$, sa pression de plateau est également plus faible. L'hystérésis est également moins marquée pour ce composé.

Si le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ est le plus proche d'une application électrochimique, le composé le plus capacitif avec l'hystérésis la plus réduite est $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

b. Comparaison avec le système La-Mg-Ni

Les Figure 4-21 et Figure 4-22 montrent la comparaison entre les courbes PCT des pseudo binaires $(A,Mg)_xNi_y$ ($A=Pr, Nd$ et La). Le composé $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ pris comme élément de comparaison a été synthétisé selon la même méthode que nos 3 composés, seul le temps de recuit est diminué à 10 jours. Les analyses structurales de ce composé sont données plus en détails dans le chapitre 5. C'est un composé monophasé. Le composé $La_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$ utilisé pour la comparaison est un composé monophasé issu de la thèse de Marie Amélie Férey [1]. Le Tableau 4-24 donne le récapitulatif des pressions d'équilibre et des capacités des éléments comparés. Les pressions d'équilibre des composés sont mesurées en désorption.

On remarque que dans les deux cas, A_2B_7 et A_5B_{19} , la capacité des composés et la pression de plateau augmentent avec la stœchiométrie de ceux-ci. Cette constatation est la même pour les composés binaires du chapitre 3. Si les composés du système La-Mg-Ni ont été caractérisés sous une pression maximale de 1 MPa, on peut cependant faire une extrapolation la plus vraisemblable des courbes PCT et observer qu'ils seraient moins capacitifs que les composés des systèmes Nd-Mg-Ni et Pr-Mg-Ni sous 10 MPa.

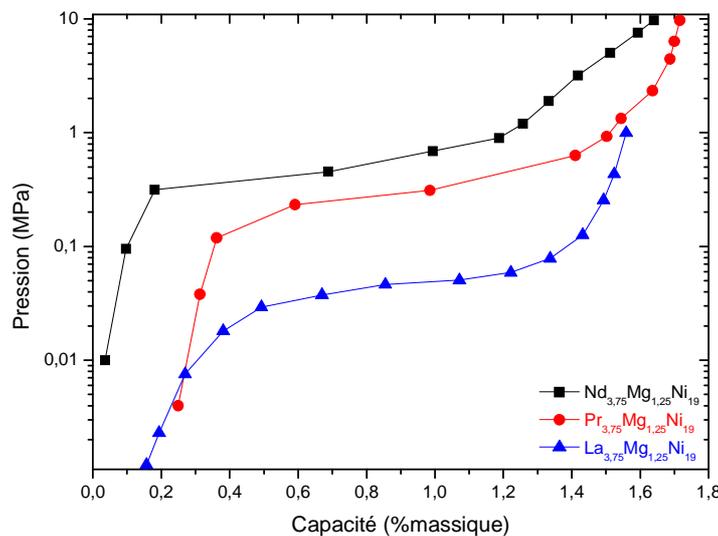
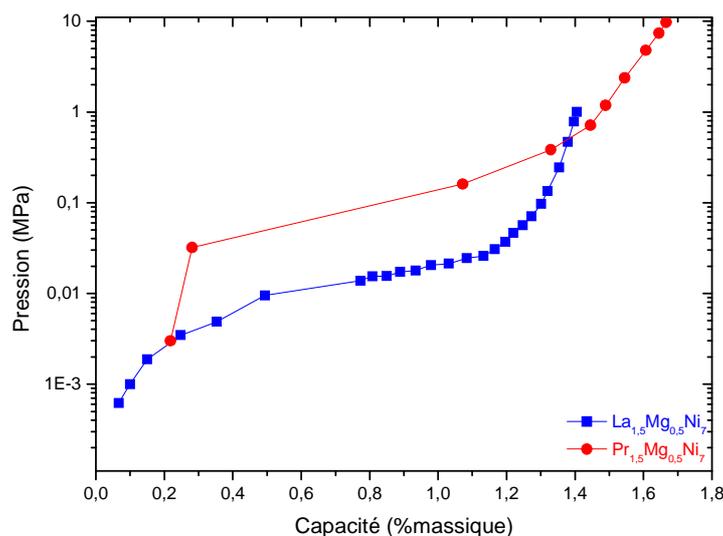


Figure 4-21 : Courbe PCT à 25°C des composés $A_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$ ($A=Pr, Nd, La$)


 Figure 4-22 : Courbe PCT à 25°C des composés $A_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ (A=Pr, La)

Composés	Capacité (% massique)	Pression de plateau (MPa) désorption
$La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$	1.41 (1 MPa)	0.014
$Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$	1.67 (10 MPa)	0.1
$La_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$	1.55 (1 MPa)	0.017
$Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$	1.71 (10 MPa)	0.3
$Nd_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$	1.64 (10 MPa)	0.5

Tableau 4-24 : Récapitulatif des pressions d'équilibre et capacités des hydrures des intermétalliques synthétisés dans les systèmes A-Mg-Ni (A=La, Pr, Nd), courbes PCT mesurées à 25°C, pressions de plateau mesurées en désorption.

Si les composés pseudo binaires $Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$, $Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$ et $Nd_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$ ne sont pas utilisables sans substitution supplémentaire afin de diminuer les pressions de plateau, ils sont cependant prometteurs en termes de capacité en comparaison avec les composés pseudo binaires La-Mg-Ni.

9. Conclusion

Les deux phases $Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ et $Pr_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$ existent dans le système pseudo binaire Pr-Mg-Ni. La phase $Nd_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$ existe dans le système Nd-Mg-Ni. Elles sont originales à cette étude. Elles ont été élaborées par métallurgie des poudres suivie de traitements thermiques en creuset scellé sous atmosphère d'argon. La synthèse a été réalisée en partant d'un précurseur ANi_x (A=Pr, Nd) défini en fonction de la stoechiométrie à atteindre et de magnésium.

Le traitement thermique optimal s'est avéré être de 20 jours à 900°C. La température et le temps de traitement thermique d'un pseudo binaire sont diminués par rapport à ceux des binaires correspondants.

Pour chacun des composés synthétisés, des analyses à la microsonde électronique de Castaing, de diffraction des rayons X et des analyses ICP-OES, ont permis de montrer les différentes structures des phases en présence au sein des échantillons ainsi que leurs compositions chimiques. Les deux types de composés, A_2B_7 et A_5B_{19} , présentent deux structures cristallographiques pour une même phase. L'une est de structure rhomboédrique et l'autre de structure hexagonale.

Les propriétés d'hydrogénation de ces 3 composés ont été mesurées sous 10 MPa à 25 °C et 40°C. Ces pressions sont souvent supérieures à 0,1 MPa et les composés ne sont pas utilisables sous cette forme dans une batterie NiMH. Seul le composé $Pr_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ a été testé en cyclage, sa capacité maximale est de 71 mAh.g⁻¹. La valeur est faible mais cela s'explique par la position du plateau de pression qui n'est pas entièrement compris dans la gamme de pression 0.01-0.1 MPa. Des substitutions sur le site du nickel permettrait d'abaisser les plateaux de pression afin de rendre utilisable en électrochimie ce type de matériaux.

On remarque que la substitution influence les propriétés des composés étudiés. Il est donc important de comprendre ce phénomène afin de sélectionner les composés les plus pertinents aux applications électrochimiques ou solide-gaz. Un travail sur différents taux de substitution a été réalisé sur le système La-Mg-Ni dans le chapitre 5.

10. Bibliographie

- [1] A. Férey, "Elaboration and characterization of AB_x (A=La,Mg B=Ni and $x=3$ to 4) hydride forming alloys to be used as active materials for negative electrode of NiMH battery," Université Paris 12-Val de Marne, 2008.

5. EFFET DU TAUX DE MAGNESIUM DANS LES COMPOSES PSEUDO BINAIRES La-Mg-Ni	168
1. Les composés (La,Mg)₂Ni₇	169
a. Caractérisation structurale	169
b. Caractérisation des propriétés thermodynamiques en voie solide-gaz	171
c. Caractérisation des propriétés électrochimiques	173
d. Discussion	175
2. Les composés (La,Mg)₅Ni₁₉	176
a. Caractérisation structurale	176
b. Caractérisation des propriétés thermodynamiques en voie solide-gaz	178
c. Caractérisation des propriétés électrochimiques	179
d. Discussion	181
3. Discussion	181
4. Bibliographie	183

5. EFFET DU TAUX DE MAGNESIUM DANS LES COMPOSES PSEUDO BINAIRES La-Mg-Ni

Lors de la substitution de la terre rare par le magnésium, il a été montré que seuls certains sites dans la structure cristalline sont concernés par la substitution du magnésium. De ce fait la substitution est limitée théoriquement par le remplissage maximum de ces sites. Les calculs de ces limites ont été réalisés et sont présentés dans le Tableau 5-1.

Composition	Taux de substitution maximum	Formule théorique au taux maximum
AB ₃	66%	A _{0.33} Mg _{0.66} Ni ₃
A ₂ B ₇	50%	A ₁ Mg ₁ Ni ₇
A ₅ B ₁₉	40%	A ₃ Mg ₂ Ni ₁₉
AB ₅	0	ANi ₅

Tableau 5-1 : Taux maximum d'insertion du magnésium dans les composés pseudo binaires A-Mg-Ni

Il a été montré dans le chapitre 4 de notre étude que la variation de la quantité de magnésium insérée influe grandement sur la composition de notre échantillon. Une étude complémentaire sur le magnésium substitué dans les composés du système La-Mg-Ni et son influence sur les propriétés structurales, thermodynamiques et électrochimiques des composés a donc été réalisée.

Au total, 6 compositions différentes ont été synthétisées pour les composés (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉, Tableau 5-2. Ils ont été synthétisés selon la méthode décrite dans le chapitre 4. La terre rare étant le lanthane, le temps de traitement thermique est de 10 jours.

Ces différents composés ont été caractérisés au niveau structural et chimique grâce à la diffraction des rayons X, l'ICP, la microsonde électronique de Castaing. Leurs propriétés d'absorption vis-à-vis de l'hydrogène par voie solide-gaz et par voie électrochimique ont également été caractérisées.

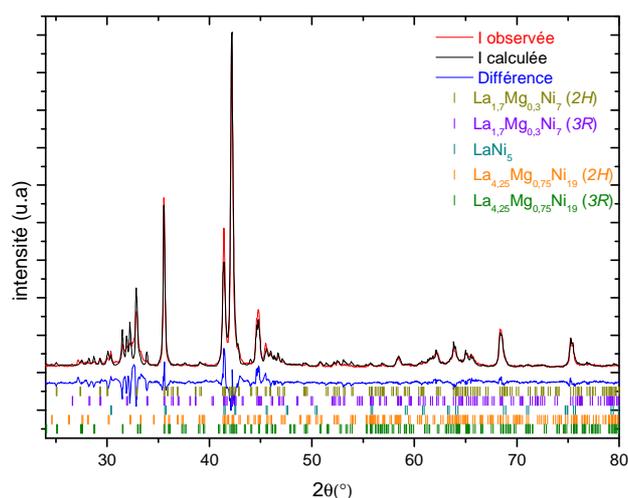
Stœchiométrie	Taux de substitution du lanthane par le magnésium		Composition Nominale
	(% atomique)		
(La, Mg) ₂ Ni ₇	15		La _{1,7} Mg _{0,3} Ni ₇
	25		La _{1,5} Mg _{0,5} Ni ₇
	45		La _{1,1} Mg _{0,9} Ni ₇
(La, Mg) ₅ Ni ₁₉	15		La _{4,25} Mg _{0,75} Ni ₁₉
	25		La _{3,75} Mg _{1,25} Ni ₁₉
	35		La _{3,25} Mg _{1,75} Ni ₁₉

Tableau 5-2 : Composés pseudo binaires La-Mg-Ni synthétisés

1. Les composés (La,Mg)₂Ni₇

a. Caractérisation structurale

Tous les composés (La,Mg)₂Ni₇ ont été recuits à 900°C pendant 10 jours. Lors des caractérisations structurales des 3 composés, présentées dans le Tableau 5-3 et les Figure 5-1, Figure 5-2 et Figure 5-3, on constate que si les compositions globales correspondent aux compositions nominales voulues, les phases en présence sont différentes selon le taux de substitution par le magnésium.

Figure 5-1 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé La_{1,7}Mg_{0,3}Ni₇

Le composé $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$ est un mélange de cinq phases. On trouve les phases $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$ $2H$ et $3R$ ainsi que les phases $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$ $2H$ et $3R$ et pour finir la phase LaNi_5 .

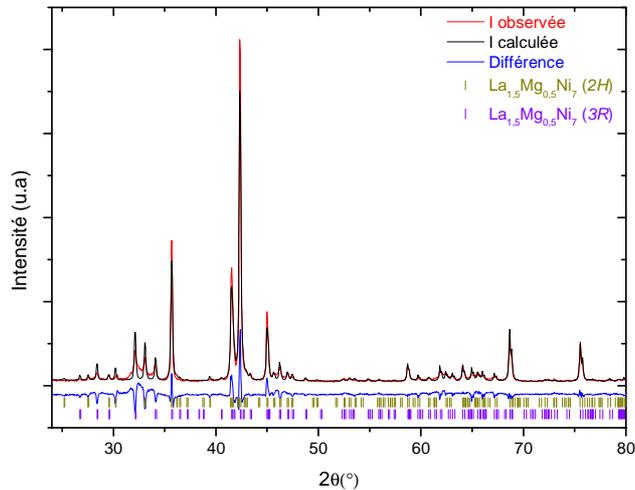


Figure 5-2 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$

Le composé $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ est lui constitué uniquement de phase A_2B_7 . Cette phase est présente sous ces deux formes polytypiques, la forme rhomboédrique étant la forme majoritaire, elle représente 67 % massique de l'échantillon.

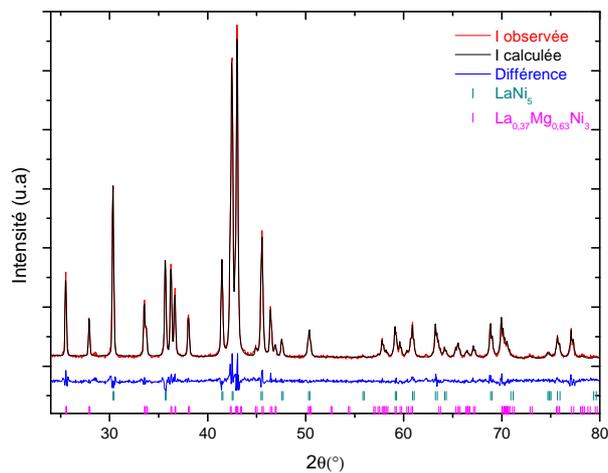


Figure 5-3 : Diagramme de diffraction des rayons X du composés $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$

Le composé $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$ est constitué de deux phases, $\text{La}_{0.37}\text{Mg}_{0.63}\text{Ni}_3$ et LaNi_5 . Il ne contient pas de phase $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$.

Composition nominale	Composition réelle donnée par ICP	Phases en présence et proportions	
La _{1,7} Mg _{0,3} Ni ₇	La _{1,62} Mg _{0,38} Ni _{6,84}	La _{1,66(1)} Mg _{0,34(1)} Ni ₇ (<i>H</i>)	13(1)
		La _{1,73(1)} Mg _{0,27(1)} Ni ₇ (<i>R</i>)	41(1)
		LaNi ₅	3(1)
		La _{1,56(1)} Mg _{0,44(1)} Ni ₁₉ (<i>H</i>)	19(1)
		La _{1,57(1)} Mg _{0,43(1)} Ni ₁₉ (<i>R</i>)	24(1)
La _{1,5} Mg _{0,5} Ni ₇	La _{1,4} Mg _{0,6} Ni _{6,74}	La _{1,44(1)} Mg _{0,56(1)} Ni ₇ (<i>H</i>)	33(1)
		La _{1,50(1)} Mg _{0,50(1)} Ni ₇ (<i>R</i>)	67(1)
La _{1,1} Mg _{0,9} Ni ₇	La _{1,06} Mg _{0,94} Ni _{6,92}	LaNi ₅	36(1)
		La _{0,37(1)} Mg _{0,63(1)} Ni ₃	64(1)

Tableau 5-3 : Récapitulatif de la caractérisation structurale des composés (La, Mg)₂Ni₇

b. Caractérisation des propriétés thermodynamiques en voie solide-gaz

Les composés sont caractérisés en voie solide-gaz en traçant leurs courbes PCT dans le domaine de pression 0-10 MPa à 25°C. Avant la mesure de la courbe PCT, on procède à l'activation de l'échantillon. Le composé est placé sous 1 MPa d'hydrogène à 25°C. Dans les trois cas, il absorbe quelques minutes après le premier contact avec le gaz. L'échantillon est alors désorbé sous vide primaire à 80°C. L'opération est ensuite répétée trois fois avant de procéder à la mesure de la courbe PCT.

Composition réelle	Capacité sous 1MPa (% massique)	
	Cycle 1/ cycle de la PCT	
	Pression de plateau (MPa)	
	Absorption	Désorption
La _{1,7} Mg _{0,3} Ni ₇	1.49/1.12(5)	0.031(1)
		0.018(1)
La _{1,5} Mg _{0,5} Ni ₇	1.56/1.38(5)	0.024(1)
		0.014(1)
La _{1,1} Mg _{0,9} Ni ₇	0.34/0.35(5)	0.245(1)
		0.152(1)

Tableau 5-4 : Récapitulatif de la caractérisation en hydrogénation des composés (La, Mg)₂Ni₇

Le Tableau 5-4 regroupe les capacités et pressions de plateau obtenues pour les trois compositions de l'étude. La Figure 5-4 représente les courbes PCT obtenues.

Si le composé $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$ présente une courbe PCT avec un plateau bien défini, une capacité massique élevée et la stabilité en cyclage la plus importante des trois composés synthétisés, ce n'est pas le cas des deux autres composés.

Le composé $\text{La}_{1,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_7$ présente une capacité massique très faible, environ 3 fois moins importante que la capacité des deux autres compositions, et un plateau de pression largement supérieur à celui des deux autres composés. La présence importante de phase AB_5 dans l'échantillon explique la plus haute pression de plateau. La présence de phase AB_3 qui s'amorphise et perd sa capacité de manière très importante explique la faible capacité.

Le composé $\text{La}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_7$ possède une capacité plus importante que $\text{La}_{1,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_7$, cependant il voit son plateau de pression très incliné et perd environ 30% de sa capacité entre le premier cycle et le cinquième cycle.

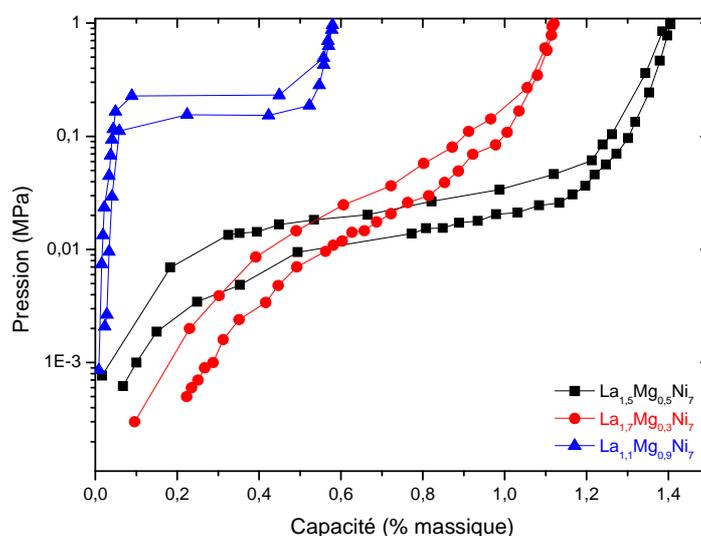


Figure 5-4 : Courbes PCT des composés pseudo binaires $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ à 25°C .

La Figure 5-5 présente l'évolution de la capacité maximum en voie solide-gaz des composés $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ en fonction du taux de magnésium substitué. La capacité présente un maximum autour de 25% de la terre rare substituée par le magnésium. C'est également pour ce taux de substitution que les propriétés en termes de stabilité et pression de plateau sont les meilleures et les plus adaptées à une application électrochimique.

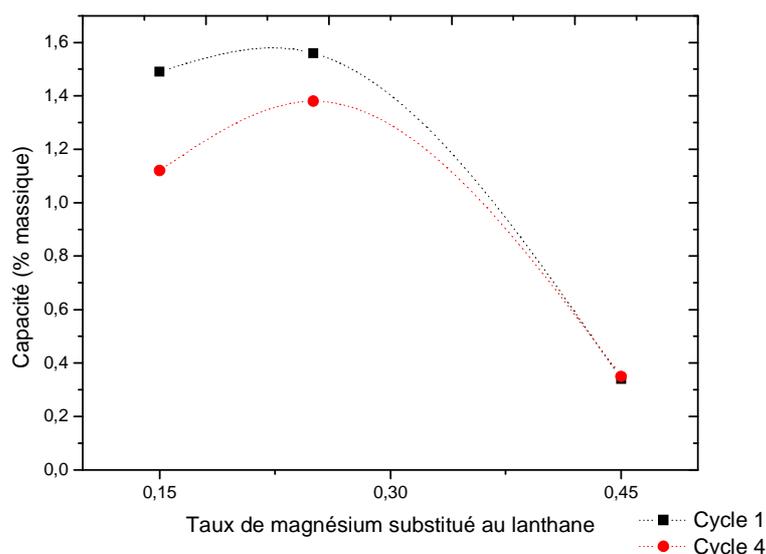


Figure 5-5 : Evolution de la capacité en voie solide-gaz selon le taux de magnésium de l'échantillon à 25°C (les pointillés reliant les points sont présents pour guider le lecteur mais ne représentent pas de mesure).

c. Caractérisation des propriétés électrochimiques

Leur pression de plateau le permettant, les composés ont également été caractérisés par voie électrochimique. Les composés sont montés en électrode selon la technique décrite dans le chapitre 2. Leur réaction en cyclage, la résistance de polarisation et le coefficient de diffusion de l'hydrogène ont été mesurés. Le Tableau 5-5 regroupe les valeurs obtenues, la Figure 5-6 présente les courbes de cyclage. La Figure 5-7 montre la courbe du logarithme du courant anodique en fonction du temps et la Figure 5-8 montre l'évolution de la capacité en fonction du taux de magnésium.

Composé	Capacité maximale	Capacité à 25 cycles	R_p	D_H/a^2
	(mAh.g ⁻¹)	(mAh.g ⁻¹)	(mΩ)	(s ⁻¹)
La _{1,7} Mg _{0,3} Ni ₇	107.1	79.6	349,27	2,86
La _{1,5} Mg _{0,5} Ni ₇	309.5	284.8	278,34	3,59
La _{1,1} Mg _{0,9} Ni ₇	51.5	22.2	2202,64	0,45

Tableau 5-5 : Récapitulatif de la caractérisation électrochimique des composés (La, Mg)₂Ni₇

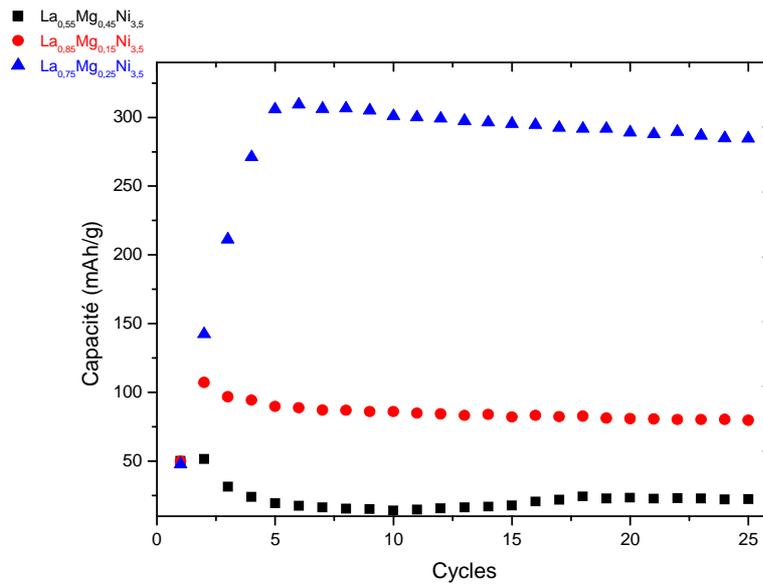


Figure 5-6 : Courbes de cyclage des composés $(La, Mg)_2Ni_7$

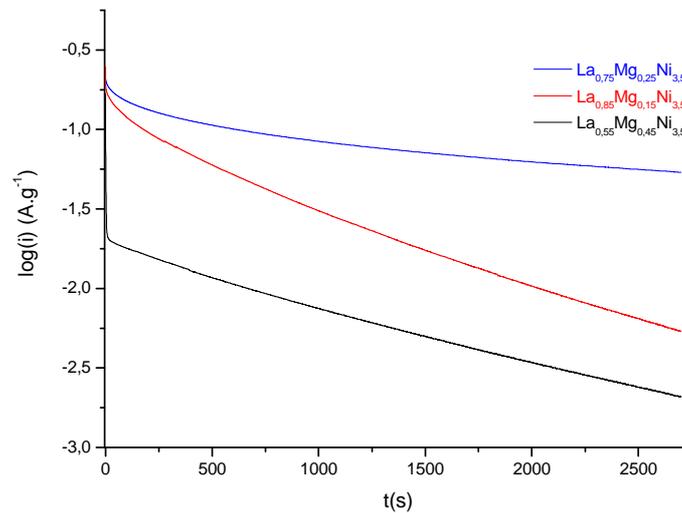


Figure 5-7 : Courbe du logarithme du courant anodique en fonction du temps

On constate que les composés $La_{1.7}Mg_{0.3}Ni_7$ et $La_{1.1}Mg_{0.9}Ni_7$ atteignent leur capacité maximale au second cycle tandis que le composé $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ l'atteint lui au cinquième cycle. Ce dernier est celui qui présente la capacité la plus élevée et les meilleures caractéristiques électrochimiques, à savoir la résistance de polarisation la plus faible, qui caractérise une cinétique de réaction à l'électrode élevée, et le coefficient D_H/a^2 le plus élevé, coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage ramené au carré du rayon moyen des particules. Les résultats électrochimiques sont en accord avec les mesures des courbes PCT effectuées ci-dessus.

On constate que la courbe de la Figure 5-8 et les deux courbes de la Figure 5-5 ont la même allure. On observe un maximum des capacités en électrochimie et en voie solide gaz autour de 25%.

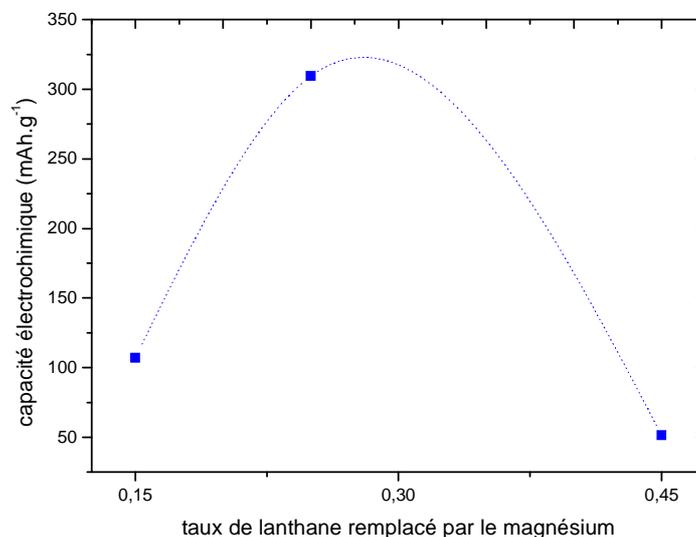


Figure 5-8 : Evolution des capacités électrochimiques et en solide-gaz en fonction du taux de magnésium pour les composés $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ (les pointillés reliant les points sont présents pour guider le lecteur mais ne représentent pas de mesure).

d. Discussion

Trois compositions ont été synthétisées, toutes sont de stœchiométrie globale A_2B_7 . On constate cependant qu'une seule des compositions, la substitution à 25% en magnésium, ne contient que de la phase A_2B_7 . Au taux de substitution de 45%, on ne trouve plus de phase A_2B_7 dans le composé $\text{La}_{1,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_7$ et ce, malgré la composition globale qui elle est $\text{La}_{1,06}\text{Mg}_{0,94}\text{Ni}_{6,92}$. Il est uniquement constitué de phase $\text{La}_{0,37(1)}\text{Mg}_{0,63(1)}\text{Ni}_3$ et LaNi_5 . On peut en déduire que la phase $\text{La}_{1,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_7$ n'existe pas à 900°C dans ces conditions de synthèse. La limite de substitution n'est donc pas uniquement dépendante de la structure du composé mais aussi de la température de traitement thermique et vraisemblablement des conditions de synthèse. On constate aussi avec le composé $\text{La}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_7$, substitué à 15% en magnésium, que si la phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ existe, elle se retrouve au sein d'un mélange de phases et donc, que la température de traitement thermique de 900°C associée à la technique de synthèse n'est pas optimale pour l'obtenir dans son état monophasé. Les conditions de synthèse et de recuit sont réalisées pour la substitution du lanthane par le magnésium dans le composé $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_7$ qui est lui monophasé en phase A_2B_7 . Les deux types structuraux, $2H$ et $3R$, de la phase A_2B_7 sont présent au sein de l'échantillon.

Les phases en présence dans les différents composés ont une influence primordiale sur les propriétés thermodynamiques que ce soit en voie solide-gaz ou en voie électrochimique. Dans notre cas, le composé monophasé La_{1.7}Mg_{0.3}Ni₇ est le composé avec les meilleures propriétés de sa série. La question qui se pose est de savoir si les bonnes propriétés sont imputables au taux de substitution du composé ou à son caractère monophasé. Il faudrait pour répondre à la question obtenir des composés monophasés à différents taux de substitutions.

2. Les composés (La,Mg)₅Ni₁₉

a. Caractérisation structurale

Tout les composés (La,Mg)₅Ni₁₉ ont été recuit à 900°C pendant 10 jours. Les caractérisations structurales des 3 composés sont présentées dans le Tableau 5-6 et les Figure 5-9, Figure 5-10 et Figure 5-11.

Composition nominale	Composition réelle donnée par ICP	Phases en présence	Proportions (%massique)
		LaNi ₅	8(1)
La _{4.25} Mg _{0.75} Ni ₁₉	La _{4.05} Mg _{0.95} Ni _{18.70}	La _{4.2(1)} Mg _{0.80(1)} Ni ₁₉ (<i>H</i>)	43(1)
		La _{4.05(1)} Mg _{0.95(1)} Ni ₁₉ (<i>R</i>)	49(1)
		La _{3.85(1)} Mg _{1.15(1)} Ni ₁₉ (<i>H</i>)	37(1)
La _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉	La _{3.65} Mg _{1.35} Ni _{18.95}	La _{3.90(1)} Mg _{1.10(1)} Ni ₁₉ (<i>R</i>)	35(1)
		La _{1.58(1)} Mg _{0.42(1)} Ni ₇ (<i>R</i>)	23(1)
		LaNi ₅	5(1)
La _{3.25} Mg _{1.75} Ni ₁₉	La _{2.85} Mg _{2.15} Ni _{18.25}	LaNi ₅	33(1)
		La _{0.42(1)} Mg _{0.58(1)} Ni ₃	67(1)

Tableau 5-6 : Récapitulatif de la caractérisation structurale des composés (La, Mg)₅Ni₁₉

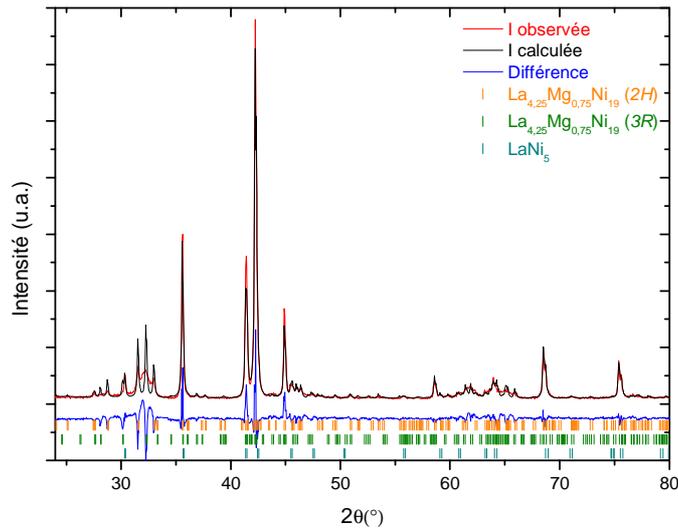


Figure 5-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$.

On constate, comme dans le cas de la stœchiométrie A_2B_7 , que si les compositions globales correspondent aux compositions nominales voulues, les phases en présence sont différentes selon le taux de substitution par le magnésium. Le composé $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$ est constitué à 92% massique de phase $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$, il contient également 8% de phase LaNi_5 .

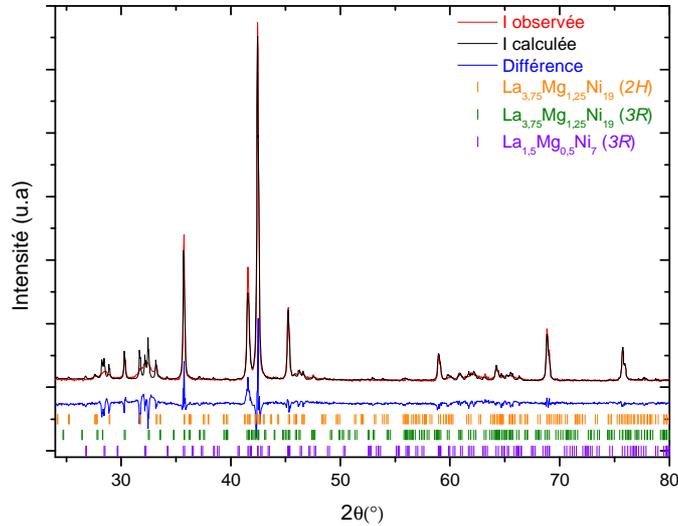


Figure 5-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$.

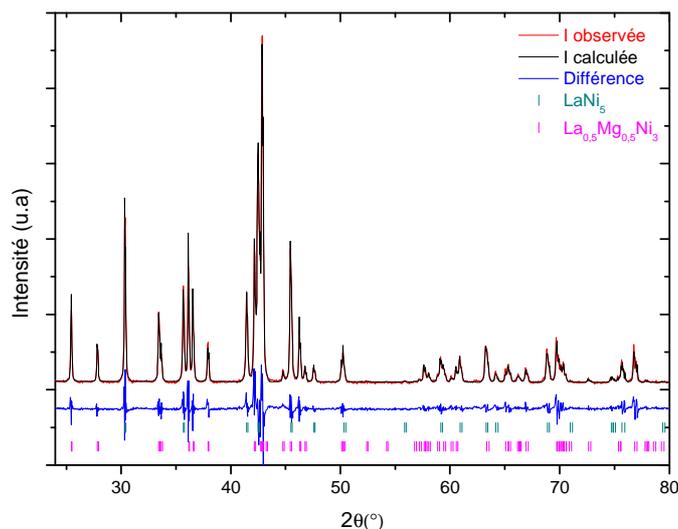


Figure 5-11 : Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $\text{La}_{3,25}\text{Mg}_{1,75}\text{Ni}_{19}$.

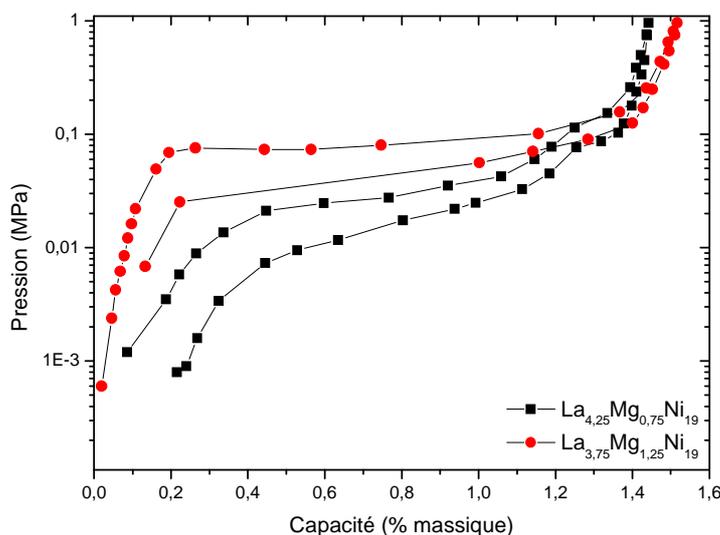
Le composé $\text{La}_{3,25}\text{Mg}_{1,75}\text{Ni}_{19}$ est constitué de deux phases, $\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_3$ et LaNi_5 . La phase de stœchiométrie A_5B_{19} n'est pas présente au sein de l'échantillon.

b. Caractérisation des propriétés thermodynamiques en voie solide-gaz

Les propriétés thermodynamiques de ces composés sont caractérisées en voie solide-gaz en traçant leurs courbes PCT dans le domaine de pression 0-10 MPa à 25°C. La mesure est réalisée suivant le même mode opératoire que pour les composés $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$. Compte tenu de la composition cristallographique du composé $\text{La}_{3,25}\text{Mg}_{1,75}\text{Ni}_{19}$, la mesure de la courbe PCT n'a pas été réalisée. Le Tableau 5-7 regroupe les capacités et pressions de plateau obtenues. La Figure 5-12 présente les courbes PCT.

La présence de deux plateaux distincts sur la courbe PCT du composé $\text{La}_{4,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{19}$ confirme l'existence de deux phases distinctes au sein de celui-ci. Le plateau de pression 2, le plus élevé, est attribué à la phase LaNi_5 . Par contre malgré le caractère polyphasé du composé $\text{La}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$, on n'observe qu'un plateau unique sur la courbe PCT, ce plateau se situe à plus haute pression que le premier plateau de $\text{La}_{4,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{19}$ et se termine à la pression du second plateau de $\text{La}_{4,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{19}$. Les deux capacités obtenues sont proches, 1.44 et 1.52 % massique.

Composition réelle	Capacité sous 1MPa (% massique)	Pression de plateau (MPa)		
$\text{La}_{4,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{19}$	1.44(5)	Plateau 1	Absorption	0.026(1)
			Désorption	0.020(1)
		Plateau 2	Absorption	0.136(1)
			Désorption	0.086(1)
$\text{La}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$	1.52(5)	-	Absorption	0.078(1)
		-	Désorption	0.042(1)

Tableau 5-7 : Récapitulatif de la caractérisation en hydrogénation à 25°C des composés $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$.

Figure 5-12 : Courbes PCT des composés $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ synthétisés.

c. Caractérisation des propriétés électrochimiques

Les composés ont également été caractérisés par voie électrochimique. Leur réaction en cyclage, la résistance de polarisation et le coefficient de diffusion de l'hydrogène ont été mesurés. Les composés sont montés en électrode selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 2. Le Tableau 5-8 regroupe les valeurs obtenues, les Figure 5-13 et Figure 5-14 donnent les courbes de mesures électrochimiques réalisées.

Composé	Capacité maximale	Capacité à 25 cycles	R_p	D_H/a^2
	(mAh.g^{-1})	(mAh.g^{-1})	($\text{m}\Omega$)	(s^{-1})
$\text{La}_{4,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Ni}_{19}$	310.8	239.8	1515.2	2,86
$\text{La}_{3,75}\text{Mg}_{1,25}\text{Ni}_{19}$	109.9	99.2	8810.57	3,59

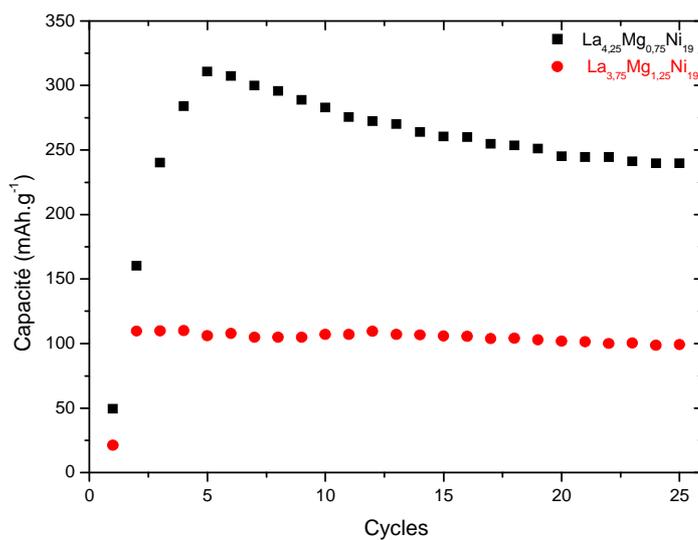
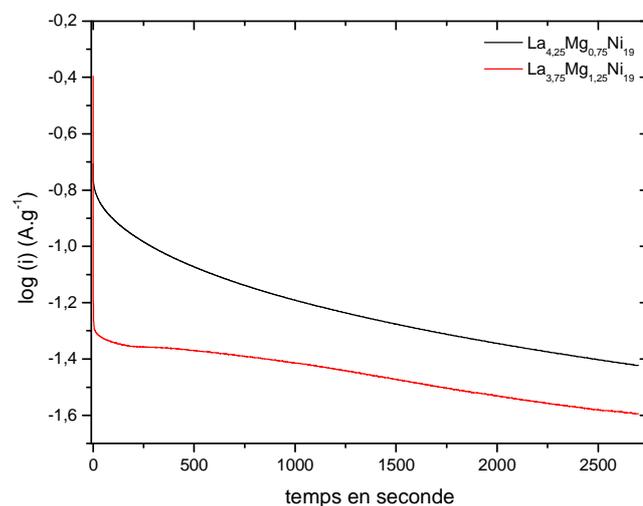
 Tableau 5-8 : Récapitulatif de la caractérisation électrochimique des composés $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$

 Figure 5-13 : Courbes de cyclage des composés $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$


Figure 5-14 : Courbe du logarithme du courant anodique en fonction du temps

Le composé $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$ atteint sa capacité maximale de 310.8 mAh.g^{-1} au cinquième cycle, cette capacité décroît par la suite jusqu'à perdre 33% au 25^{ème} cycle. Le composé $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ atteint la capacité de 109.9 mAh.g^{-1} au quatrième cycle et se stabilise rapidement pour garder la même capacité jusqu'au 25^{ème} cycle. Le composé $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$ présente les meilleures caractéristiques électrochimiques des deux composés, à savoir la résistance de polarisation la plus faible et le coefficient de diffusion le plus élevé.

d. Discussion

Parmi les trois composés synthétisés dans la stœchiométrie A_5B_{19} , c'est le composé $\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$ qui présente la meilleure adéquation entre synthèse et traitement thermique. Le composé est obtenu à 92% alors que pour la substitution au taux supérieur de 25%, on obtient de la phase A_2B_7 en quantité importante.

Comme dans le cas des $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$, le composé dont la substitution s'approche le plus du taux limite de magnésium ne contient plus de phase A_5B_{19} voulue mais se divise en phase AB_3 et AB_5 . On peut en déduire qu'à la température de traitement thermique de 900°C le composé $\text{La}_{3.25}\text{Mg}_{1.75}\text{Ni}_{19}$ n'existe pas.

Comme pour les composés de la série $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$, c'est le composé le plus proche de l'état monophasé qui est le plus performant en terme de propriétés thermodynamiques. On constate également que selon les phases présentes dans l'échantillon, la courbe PCT peut ne présenter qu'un seul plateau de pression alors que le composé est polyphasé. Cela montre que les pressions de plateau des différentes phases sont proches les unes des autres. On peut aussi concevoir que les différentes phases présentent des gradients de concentration ce qui amènerait des changements de pression plus progressifs.

3. Discussion

La synthèse de la série de composés à taux variable de magnésium a mis en lumière plusieurs points remarquables dans l'étude des composés pseudo binaires et leurs propriétés.

La température de traitement thermique et la synthèse de composés à taux variant nécessitent des ajustements pour chaque taux de magnésium voulu. On observe que dans certaines conditions la limite de substitution définie théoriquement est abaissée.

La technique de synthèse conditionne les phases obtenues par la suite. Dans la série des composés (La,Mg)₅Ni₁₉, la technique employée mène à un composé polyphasé pour la substitution à 25% mais est mieux adaptée à un taux de substitution de 15%. Ce n'était pas le cas pour la synthèse en deux étapes employée dans la thèse de Marie Amélie Férey [1].

Le caractère monophasé de l'échantillon est primordial dans l'obtention des meilleures propriétés thermodynamiques. Dans le cas du taux de substitution à 25%, le composé de notre étude et celui de la thèse de Marie Amélie Férey, signalé par une étoile [1], ont la même composition globale. La différence se situe au niveau des phases en présence au sein des échantillons. Le composé monophasé présente les meilleures propriétés thermodynamiques, Tableau 5-9.

Composé	Capacité massique (sous 1MPa, à 25°C)	Pression de plateau (désorption, en MPa)
La _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉ monophasé*	1.55(1)	0.017(5)
La _{3.75} Mg _{1.25} Ni ₁₉ pluriphasé	1.52(1)	0.043(5)

Tableau 5-9 : Comparaison de deux composés La_{3.75}Mg_{1.25}Ni₁₉ contenant des phases différentes.

La synthèse employée est donc également un facteur conditionnant les phases en présence. On peut procéder à la comparaison de deux taux de magnésium dans une même stœchiométrie et avec des composés quasi monophasés. Pour cela on compare le composé obtenu par Marie Amélie Férey [1], signalé par une étoile dans le Tableau 5-10, et le composé substitué à 15% de notre étude.

On prend pour le composé La_{4.25}Mg_{0.75}Ni₁₉ le premier plateau qui correspond alors à la phase A₅B₁₉. On constate qu'avec l'augmentation du taux de magnésium on augmente la capacité et diminue la pression de plateau. Cela conforte l'idée qu'il existe un taux de substitution optimum.

Composé	Capacité massique (25°C)	Pression de plateau (désorption, en MPa)
$\text{La}_{4.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{19}$	1.44(1)	0.020(5)
$\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ *	1.55(1)	0.017(5)

Tableau 5-10 : Comparaison de deux composés $(\text{La,Mg})_5\text{Ni}_{19}$ monophasés à taux de Mg différents

La mise en relation du taux de magnésium et du caractère monophasé montre que les deux points sont nécessaires pour obtenir les meilleures propriétés thermodynamiques.

4. Bibliographie

[1] A. Férey, "Elaboration and characterization of AB_x ($\text{A}=\text{La,Mg}$ $\text{B}=\text{Ni}$ and $x=3$ to 4) hydride forming alloys to be used as active materials for negative electrode of NiMH battery," Université Paris 12-Val de Marne, 2008.

6. DISCUSSION GENERALE	186
1. Méthodes d'élaboration	186
2. Influence de la stœchiométrie	188
3. Influence de la substitution	188
4. Influence de la terre rare	190
5. Limite de substitution du magnésium	191
6. Influence des phases en présence	192
7. Description du composé idéal	192
8. Prise en compte du coût des matériaux	193
9. Bibliographie	194

6. DISCUSSION GENERALE

1. Méthodes d'élaboration

Lors de cette étude, la question de la synthèse s'est révélée être déterminante pour l'obtention des phases envisagées. Que ce soit vis-à-vis des composés binaires ou pseudo binaires, le choix de la technique de synthèse et des conditions de traitements thermiques conditionne le composé final obtenu et donc ses propriétés.

Dans le cas des composés binaires, les composés $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ n'étaient pas publiés à ce jour. Les conditions de synthèse optimales pour l'obtention de composés monophasés ont été déterminées. Partant des conditions de synthèse d'un composé proche, $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$, obtenu par Férey [1], il a été constaté que dans le cas du praséodyme et du néodyme la température de traitement thermique nécessaire pour l'obtention de la phase est plus élevée. Le Tableau 6-1 présente les conditions d'obtention des composés binaires.

Composé	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (heures)
La_2Ni_7	950	72
$\text{La}_5\text{Ni}_{19}$	1000	168
Pr_2Ni_7	1000	840
$\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$	1100	840
$\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$	1100	840

Tableau 6-1 : Conditions de traitement thermique nécessaires à l'obtention des composés binaires monophasés.

La mise à l'équilibre des composés contenant du praséodyme et néodyme est allongée par rapport à celle du lanthane. La masse molaire de ces éléments est plus élevée, la mobilité des atomes est diminuée. Le diagramme de phase des deux systèmes Nd-Ni et Pr-Ni est donc à actualiser pour inclure ces deux nouvelles phases. Si leur existence est démontrée, il faut encore définir leur domaine d'existence, qui compte tenu des conditions d'obtention sera un domaine restreint comme cela a été montré pour composé $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ [2].

Les composés pseudo binaires nécessitent de modifier la technique de synthèse compte tenu de la présence du magnésium. Les conditions de traitement thermique sont également modifiées. La métallurgie des poudres est suivie d'un traitement thermique en four résistif.

Dans le cadre de cette étude, seuls les composés du système Pr-Ni ont été obtenus monophasés. Le Tableau 6-2 compare les conditions d'obtention à celles des composés du système La-Ni issu de [1].

Composé	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (heures)
$\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	900	240
$\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	900	240
$\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$	900	480
$\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	900	480

Tableau 6-2 : Conditions de recuit nécessaires à l'obtention des composés pseudo binaires monophasés.

La substitution de la terre rare par le magnésium entraîne une baisse de la température du traitement thermique nécessaire à l'obtention des composés, et ce dans le cas du lanthane comme dans celui du praséodyme. Aucune différence entre la température pour le lanthane et pour le praséodyme n'est observée dans le cas des pseudo binaires, la durée du temps de traitement thermique reste toutefois plus longue afin d'éviter les problèmes d'homogénéité.

Si le recuit des composés est primordial dans l'obtention des phases étudiées ici, le choix des précurseurs de synthèse n'est pas non plus sans conséquences. On constate en étudiant le composé $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ que, si dans notre cas celui-ci n'est pas monophasé après un recuit de 10 jours à 900°C, il l'est dans le cas du travail de Férey [1]. La seule différence entre les deux composés réside dans la méthode de synthèse. Si dans notre étude on part des précurseurs ANi_x et Mg, dans l'autre cas ce sont des précurseurs ANi_y et Mg_2Ni qui sont utilisés. Cette différence montre que le chemin de synthèse influence la formation des phases dans l'échantillon.

Un autre point mis en relief dans ce travail est le lien entre la quantité de magnésium perdue pendant la synthèse et la technique employée. Dans le cas des creusets en acier, il a été observé que la quantité de magnésium perdue n'est pas liée au taux de substitution mais à la technique de synthèse. Pour différents taux de substitution, la quantité de magnésium perdue est invariante. Cette observation renseigne sur l'origine de la perte du magnésium lors de la synthèse qu'on attribue alors au creuset.

Des observations des creusets après synthèse seront entreprises afin de déterminer l'origine du phénomène. On peut envisager différentes hypothèses telle qu'une diffusion dans le creuset ou la formation d'un dépôt de magnésium sur la paroi interne du creuset.

2. Influence de la stœchiométrie

Il a été montré lors de cette étude que la stœchiométrie a une influence importante sur les propriétés des composés synthétisés. Dans le cas des binaires monophasés des systèmes Pr-Ni et Nd-Ni et des mesures en voie solide gaz du chapitre 3, on observe que plus la stœchiométrie x se rapproche de 5, moins la perte de capacité est importante au fur et à mesure des cycles. Les couches AB_5 stabilisent donc la structure. Cette observation encourage l'optimisation des composés de stœchiométrie A_5B_{19} , ceux-ci sont de ce fait les plus résistants et peuvent être substitués par du magnésium. La présence de la phase AB_5 , si elle est résistante au cyclage en voie solide gaz, a une influence négative en électrochimie. La pression de plateau est augmentée et de ce fait la capacité restituée en électrochimie diminue.

3. Influence de la substitution

La Figure 6-1 représente l'évolution du volume de la brique élémentaire des composés de type $A_{1-x}Mg_xNi_{3.5}$ et $A_{1-x}Mg_xNi_{3.8}$ ($A=Pr, Nd$) selon le taux de magnésium x . Pour les deux stœchiométries, les deux terres rares et les deux structures $2H$ et $3R$, on observe que la substitution par le magnésium provoque une diminution du volume de la brique élémentaire et donc du volume de maille des composés.

La Figure 6-2 présente l'influence de la substitution du magnésium sur la capacité en voie solide-gaz. Le magnésium augmente la capacité massique pour les trois composés. Le magnésium a un rayon atomique ($r_{Mg}=1.60\text{Å}$) plus petit que celui des terres rares ($r_{La}=1.87\text{Å}$, $r_{Nd}=1.82\text{Å}$ et $r_{Pr}=1.83\text{Å}$), Les sites d'absorption étant majoritairement tétraédriques, le rayon atomique plus petit du magnésium entraîne une augmentation de l'espace interatomique et de ce fait, une taille de site tétraédrique plus importante. Cela permet d'absorber plus d'hydrogène. Le magnésium étant plus léger, il augmente également la capacité massique.

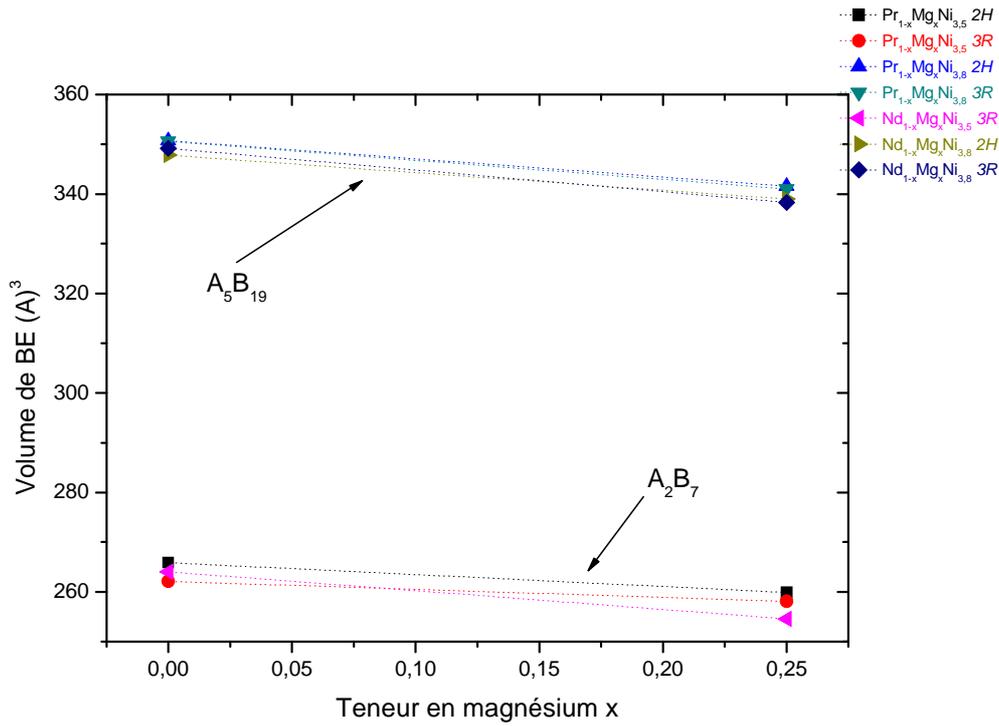


Figure 6-1 : Influence de la teneur en magnésium sur le volume de la brique élémentaire des composés

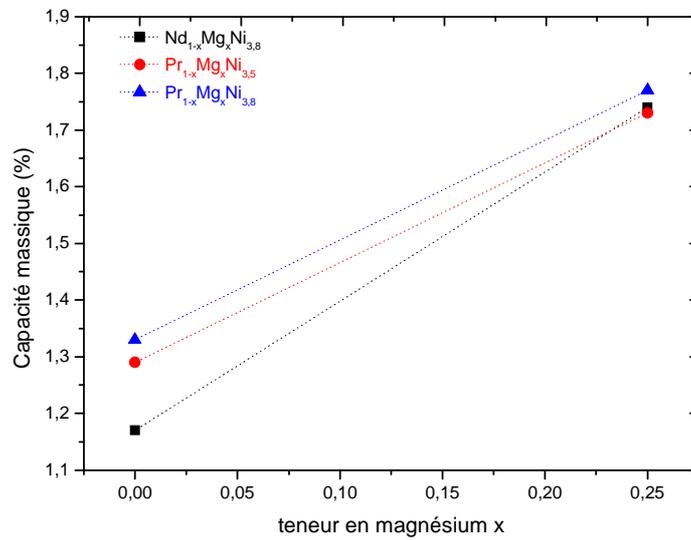


Figure 6-2 : Influence du taux de magnésium x sur la capacité en voie solide-gaz des composés



Les composés substitués au magnésium diffèrent de leurs homologues binaires au niveau de l'activation lors de la mesure des courbes PCT. Les composés binaires absorbent de manière quasi immédiate l'hydrogène et plus quantitativement au premier cycle. Les composés pseudo binaires nécessitent plusieurs activations pour parvenir à leur maximum d'absorption et parfois un chauffage sous hydrogène.

Cette différence d'activation peut s'expliquer par la différence entre les composés binaires et les composés pseudo binaires, à savoir la présence de magnésium. Celle-ci rendrait plus sensibles les composés à l'oxydation. Dans les composés pseudo binaires, une fine couche d'oxyde peut se former à la surface et rendre l'activation plus difficile. On constate également la baisse de la cinétique d'absorption par rapport à celle des binaires.

4. Influence de la terre rare

Les composés des systèmes Pr-Ni, Nd-Ni, Pr-Mg-Ni et Nd-Mg-Ni absorbent l'hydrogène à des pressions supérieures à celle des composés des systèmes La-Ni et La-Mg-Ni. Les rayons atomiques du praséodyme et du néodyme sont inférieurs à celui du lanthane ($r_{La}=1.87 \text{ \AA}$, $r_{Nd}=1.82 \text{ \AA}$ et $r_{Pr}=1.83 \text{ \AA}$). Du fait de cette diminution du rayon, la pression d'absorption de l'hydrogène est supérieure pour Nd et Pr. On constate cependant que l'extrapolation des courbes PCT pour les composés au lanthane montre que les composés à base de praséodyme et de néodyme ont, à pression d'hydrogène équivalente, une capacité massique plus importante malgré leur masse molaire plus élevée ($M_{La}=138.91 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{Pr}=140.91 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{Nd}=144.24 \text{ g.mol}^{-1}$).

En réussissant la substitution d'autres éléments de transition sur les sites du nickel dans ces composés afin de diminuer les pressions de plateau, la capacité restituée pourrait être plus importante que celle des pseudos binaires La-Mg-Ni. Des métaux comme le cobalt et l'aluminium sont des candidats pour cette substitution. Des composés de type $Nd_{0.75}Mg_{0.25}(Ni_{0.8}Co_{0.2})_{3.8}$ ont été synthétisés par Pan en 2007 [3]. Ces composés sont constitués de phase A_2B_7 et de phase AB_5 , la capacité restituée en électrochimie est de l'ordre de 325 mAh.g^{-1} . L'aluminium a lui été testé sur des stœchiométries de type AB_x ($3 < x < 3.5$) [4]. Ces travaux montrent que la substitution sur le groupe du nickel peut amener les propriétés d'absorption dans la gamme nécessaire à l'application électrochimique.

5. Limite de substitution du magnésium

Parmi les composés pseudo binaires de cette étude, les deux composés $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{3.25}\text{Mg}_{1.75}\text{Ni}_{19}$ ne présentent pas les phases attendues, même si leurs compositions globales sont respectées. En effet si leur stœchiométrie globale est celle d'une phase A_2B_7 pour le premier et A_5B_{19} pour le second, on s'aperçoit qu'aucune des ces deux phases n'apparaît dans les échantillons synthétisés. Les deux composés sont en réalité un mélange de phase AB_3 et de phase AB_5 . Pour ces composés pseudo binaires, une substitution limite provenant de la structure cristallographique du composé existe.

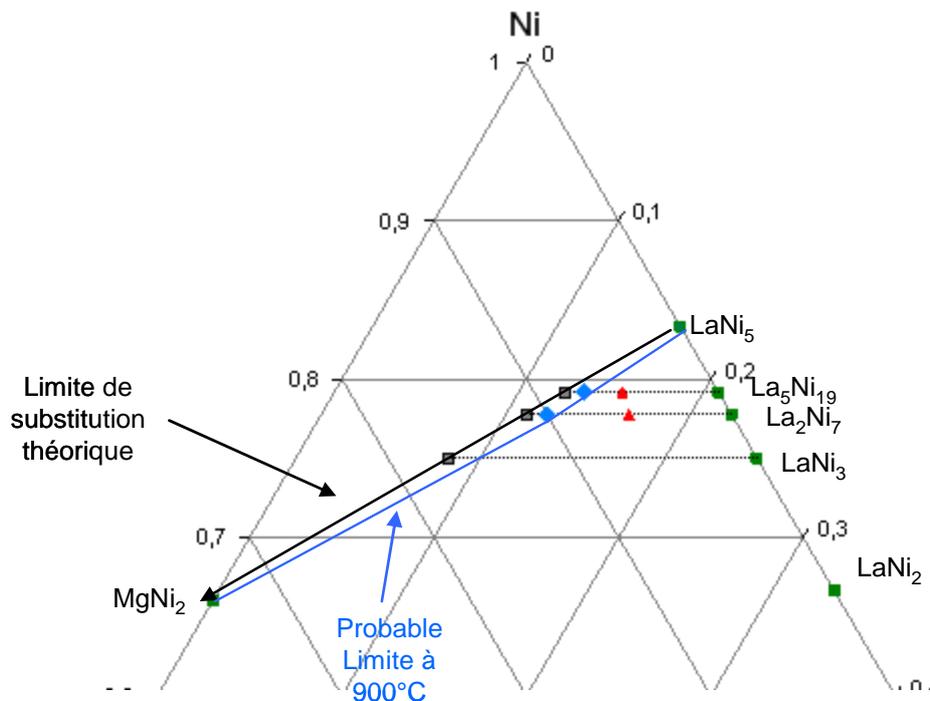


Figure 6-3 : Diagramme partiel du système ternaire La-Mg-Ni à 900°C. les diamants bleus correspondent au point expérimentaux $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{3.25}\text{Mg}_{1.75}\text{Ni}_{19}$, les carrés verts correspondent au composés binaires, les triangles rouges aux composés monophasés $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$

Cette limite est représentée par la droite reliant LaNi_5 à MgNi_2 sur le diagramme ternaire présenté dans la Figure 6-3. Cette substitution théorique n'est pas valable pour toutes les températures de traitement thermique. Les composés de cette étude ont été synthétisés avec un traitement thermique à 900°C. Dans ce cas la limite de substitution devient la ligne bleue reliant LaNi_5 à MgNi_2 dans la Figure 6-3.

Les représentations des diagrammes ternaires sont des coupes pour une température donnée, la limite réelle varie donc en fonction du traitement thermique avec pour limite maximale celle dictée par la cristallographie.

6. Influence des phases en présence

Les phases étudiées dans ce travail sont de structures proches par le fait des intercroissances. Cette proximité se retrouve dans les propriétés d'absorption de l'hydrogène. Sur les courbes PCT mesurées sur les composés multiphasés de l'étude, on constate que dans plusieurs cas il n'y a qu'un plateau. Ce phénomène d'accommodation des pressions d'équilibre avait déjà été observé sur les composés La-Mg-Ni par Férey [1, 5]. Il n'y a pas de différence des pressions d'équilibre entre les phases hexagonales et rhomboédriques pour une même composition.

7. Description du composé idéal

Si tous les points issus de ce travail sont mis en commun afin de définir un composé avec le meilleur potentiel électrochimique pour une application NiMH, il en ressort que la stœchiométrie de ce composé serait de type A_5B_{19} celle-ci se révélant plus capacitive et plus résistante à la perte de capacité en cyclage. La substitution du magnésium serait entre 15 et 25 %. La terre rare ou le mélange de terres rares contiendrait du praséodyme et du néodyme seul si la substitution sur le nickel permet d'abaisser la pression de plateau de manière appropriée ou au sein d'un mélange avec le lanthane le cas échéant. Le composé serait monophasé.

Des études sur des mélanges de terres rares pour l'élément A de stœchiométrie AB_5 et A_2B_7 montrent que le lanthane gagne à être substitué par du néodyme et du praséodyme, car une augmentation de la capacité, et une résistance à la perte de capacité améliorée sont obtenues, [4, 6, 7].

8. Prise en compte du coût des matériaux

Le but de cette étude était de prendre en compte les facteurs scientifiques dans l'élaboration du meilleur composé. Il reste néanmoins à prendre en compte le facteur coût qui dans le cas des terres rares reste un élément crucial. En effet le cours des terres rares est soumis à de fortes fluctuations comme le montre la Figure 6-4.

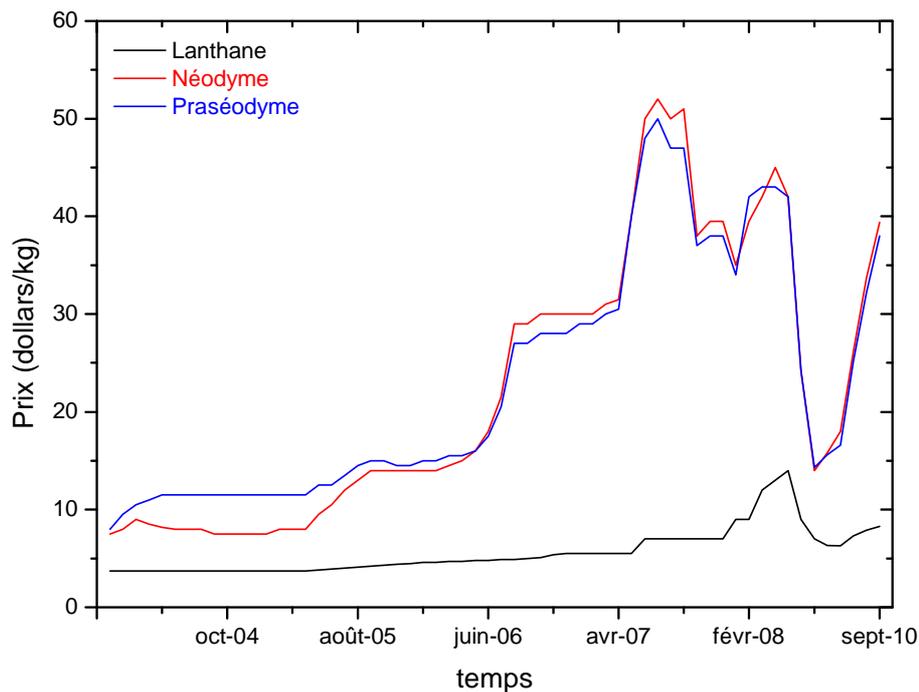


Figure 6-4 : Evolution du cours des terres rares de cette étude (source : <http://en.smm.cn>).

Pour pouvoir être utilisées dans les batteries NiMH, les terres rares telles que le praséodyme et le néodyme doivent rester compétitives dans la considération gain technique/ coût des matières premières. Certaines fluctuations des marchés peuvent multiplier le prix au kilo de ces deux terres rares par un facteur 5.

Le remplacement du lanthane en totalité par le néodyme et le praséodyme n'est pas actuellement envisageable compte tenu du marché actuel, il faut donc également travailler sur des composés optimisés au niveau de la terre rare. De même, le coût des éléments de transition à substituer au nickel sera à étudier.

9. Bibliographie

- [1] A. Férey, "Elaboration and characterization of AB_x (A=La,Mg B=Ni and x=3 to 4) hydride forming alloys to be used as active materials for negative lectrode of NiMH battery," Université Paris 12-Val de Marne, 2008.
- [2] Yamamoto, , K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu, and K. Nishio, "Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of LaNi alloys in the composition range of La_{77.8} ~ 83.2 at.%Ni," *Acta Materialia*, vol. 45, pp. 5213-5221, 1997.
- [3] C. C. R. Pan, R, "Study on the Structure and Electrochemical Properties of Novel Nd-Mg-Ni-Co Hydrogen Storage Alloys," presented at Materials issues in a hydrogen economy, Rhicmond, Virginia, USA, 2007.
- [4] G. Y. Shang, S. M. Han, J. S. Hao, Y. Liu, X. L. Zhu, Y. Li, and D. Y. Xie, "Study on self-discharge property of Nd_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.10+x}Al_{0.20} (x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30) hydrogen storage alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, pp. 573-576, 2010.
- [5] A. Férey, F. Cuevas, M. Latroche, B. Knosp, and P. Bernard, "Elaboration and characterization of magnesium-substituted La₅Ni₁₉ hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 1710-1714, 2009.
- [6] K. Giza, W. Iwasieczko, H. Bala, V. V. Pavlyuk, and H. Drulis, "Hydrogenation behaviour of La_{0.5}R_{0.5}Ni_{4.8}Al_{0.1}Li_{0.1} (R = La, Ce, Pr or Nd) alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 913-915, 2009.
- [7] S. Xiangqian, C. Yungui, T. Mingda, W. Chaoling, D. Gang, and K. Zhenzhen, "The structure and 233 K electrochemical properties of La_{0.8-x}Nd_xMg_{0.2}Ni_{3.1}Co_{0.25}Al_{0.15} (x = 0.0-0.4) hydrogen storage alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 2661-2669, 2009.

Conclusion générale

L'étude des systèmes binaires Pr-Ni et Nd-Ni pour les stœchiométries AB_3 , $AB_{3.5}$ (A_2B_7), $AB_{3.8}$ (A_5B_{19}) et AB_5 a permis de déterminer les conditions de synthèse de ces matériaux mais aussi de trouver deux nouvelles phases Pr_5Ni_{19} et Nd_5Ni_{19} . Ces deux phases sont présentes sous deux formes structurales. La première est de forme hexagonale de structure type Sm_5Co_{19} (de groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la seconde est rhomboédrique de structure type Ce_5Co_{19} (de groupe d'espace $R\bar{3}m$). Les propriétés structurales ont été déterminées pour les quatre composés dans chacun des deux systèmes.

L'étude du comportement de ces composés vis-à-vis de l'hydrogène a montré que tous absorbent rapidement après la mise en contact avec le gaz à température ambiante et pour une gamme de pression allant de 0 à 10 MPa. Mis à part pour la stœchiométrie AB_5 , les composés montrent une perte de capacité au cyclage. Cette perte diminue avec l'augmentation de la stœchiométrie. Ce phénomène est attribué à la résistance des couches AB_5 qui stabilise la structure et diminue l'amorphisation du matériau et de ce fait, sa perte de capacité. La gamme de pression dans laquelle les composés binaires absorbent ne permet pas une application électrochimique.

La substitution d'une partie de la terre rare par du magnésium permet de modifier les propriétés de ces composés. Le magnésium plus léger et plus petit que la terre rare permet d'augmenter la capacité massique du composé, mais il nécessite des méthodes de synthèse adaptées à sa pression de vapeur saturante. La métallurgie des poudres, en partant d'un précurseur de type AB_x et de magnésium, suivie d'un traitement thermique dans un creuset scellé sous argon est la mieux adaptée à la synthèse de ces composés. Une perte constante de magnésium est observée pour chaque creuset, probablement liée à une réaction entre le magnésium sous sa forme vapeur et l'intérieur du creuset.

Le magnésium n'agit pas uniquement sur la capacité du composé. La température et le temps de traitement thermique nécessaire à son obtention sont diminués. La pression d'absorption du composé est également diminuée.

Cette étude a permis de déterminer les conditions de synthèse nécessaires à l'obtention des composés $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$. Les composés $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ sont obtenus quasi monophasés. Le composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ est polyphasé. Les phases synthétisées présentent, de même que pour les composés binaires, les deux structures cristallographiques hexagonale et rhomboédrique. Le magnésium se substitue uniquement sur les sites de la terre rare de la couche A_2B_4 des composés. Le gain de capacité pour une substitution de 25% de la terre rare par le magnésium est autour de 34% pour les composés $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ et $\text{Pr}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$ et de 48% pour le composé $\text{Nd}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$. La substitution semble être la plus profitable pour les composés à base de néodyme. Cette augmentation est d'autant plus intéressante que le magnésium est un élément moins coûteux que les terres rares.

La pression d'équilibre est diminuée par la substitution par le magnésium. Dans le cas du composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, elle s'approche de la zone adaptée à une application électrochimique et permet ainsi de restituer une capacité maximum de 71 mAh.g^{-1} .

Cette capacité pourrait être augmentée grâce à un travail de substitution sur le nickel. En effet, une substitution par du cobalt ou de l'aluminium permettrait d'ajuster la fenêtre de pression afin de récupérer la totalité de la capacité obtenue en voie solide-gaz du composé en électrochimie.

La substitution par le magnésium influant sur les propriétés des composés, la dernière partie de ce travail a été d'étudier différents taux de substitution sur les composés $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La,Mg})_5\text{Ni}_{19}$. Plusieurs points ont été mis en lumière par cette étude. La substitution ne se faisant que sur les sites de la terre rare de la couche A_2B_4 , il est possible de déterminer la limite théorique de substitution. La limite est de 50% pour la stœchiométrie A_2B_7 soit le composé LaMgNi_7 et de 40% pour la stœchiométrie A_5B_{19} soit le composé $\text{La}_3\text{Mg}_2\text{Ni}_{19}$. On constate que pour un traitement thermique à 900°C , la limite théorique n'est pas atteinte. Les phases $\text{La}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{3.25}\text{Mg}_{1.75}\text{Ni}_{19}$, dont les taux de substitution respectent pourtant la limite théorique, n'existent pas et se décomposent en phase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ et phase LaNi_5 .

Le traitement thermique des composés est à adapter pour chaque taux de substitution. La température de 900°C , si elle est adaptée à l'obtention du composé monophasé $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, donne des composés polyphasés à d'autres taux de substitution.

De même que le traitement thermique, la technique de synthèse influe sur les phases en présence dans le composé. Dans le cas du composé $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$, un changement de précurseur pour la même température de traitement thermique conduit à un composé monophasé ou polyphasé.

Dans le cas de différents taux de substitution sur une stœchiométrie A_2B_7 , on remarque un optimum des propriétés d'absorption par voie solide gaz autour de 25% de substitution. Ce maximum coïncide avec le maximum des propriétés électrochimiques.

Le caractère monophasé de l'échantillon semble également jouer un rôle sur les propriétés de celui-ci. Dans le cas de notre étude les deux composés substitués au magnésium qui sont monophasés sont ceux possédant les propriétés optimales vis-à-vis de l'hydrogène. Il serait intéressant d'obtenir pour les différents taux de substitution, des composés exclusivement monophasés afin de les comparer entre eux.

La stœchiométrie A_5B_{19} , compte tenu de son caractère plus capacitif et de sa meilleure résistance à la perte de capacité, semble être la plus intéressante pour un composé électrochimique même si sa pression d'équilibre reste supérieure à celle des stœchiométries A_2B_7 .

De cette étude, il ressort que les composés à base de praséodyme et néodyme sont des candidats prometteurs pour des composés utilisés en électrochimie moyennant une substitution optimale de la terre rare par le magnésium. Un travail de substitution sur le nickel est également à faire afin d'ajuster les pressions d'équilibre des composés pour les rendre appropriées à l'utilisation en électrochimie.

De nouvelles phases ont été caractérisées pendant cette étude, leurs hydrures ont été étudiés également. Il faudrait cependant faire des mesures d'hydrogénation in situ en diffraction de neutrons afin de déterminer la structure de ces hydrures et trancher sur l'existence de plusieurs plateaux sur les courbes PCT de ceux-ci. Des mesures à basse température nous renseigneraient également sur ce possible phénomène.

Les structures hexagonales et rhomboédriques existent dans les systèmes binaires et pseudo binaires. Des études en microscopie sont en cours de réalisation au sein du projet ANR MAHYA afin de caractériser de manière plus approfondie les empilements. Des calculs de stabilité sont également en cours sur les différentes structures et stœchiométrie.