



HAL
open science

Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x ($A=La, Mg$; $B=Ni$ ET $x=3$ à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH

Marie Amélie Petit Petit Férey

► **To cite this version:**

Marie Amélie Petit Petit Férey. Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x ($A=La, Mg$; $B=Ni$ ET $x=3$ à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH. Autre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0007 . tel-00623152

HAL Id: tel-00623152

<https://theses.hal.science/tel-00623152>

Submitted on 5 Oct 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 XII-VAL DE MARNE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS XII

Discipline : Chimie et Sciences des Matériaux

Ecole Doctorale (ED 183) : Sciences et Ingénierie : Matériaux, Modélisation et Environnement

Présentée et soutenue publiquement le 30 Janvier 2008 par

Marie Amélie PETIT FÉREY

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES HYDRURABLES DE
TYPE AB_x (A=La, Mg ; B=Ni ET x=3 À 4) EN VUE DE LEUR UTILISATION
COMME MATIÈRE ACTIVE POUR ÉLECTRODE NÉGATIVE
D'ACCUMULATEUR NI-MH**

Jury :	<i>M. J-Y. Nédélec</i>	<i>Professeur, Université de Paris XII</i>	<i>Examineur</i>
	<i>Mme A. Rougier</i>	<i>Chargé de Recherche CNRS, Amiens</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>Mme M. Gupta</i>	<i>Professeur, Université de Paris XI</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>M. F. Béguin</i>	<i>Professeur, Université d'Orléans</i>	<i>Examineur</i>
	<i>M. B. Knosp</i>	<i>Docteur Ingénieur, Société Saft, Bordeaux</i>	<i>Examineur</i>
	<i>M. M. Latroche</i>	<i>Directeur de Recherche CNRS, Thiais</i>	<i>Directeur de thèse</i>

UNIVERSITÉ PARIS XII-VAL DE MARNE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS XII

Discipline : Chimie et Sciences des Matériaux

Ecole Doctorale (ED 183) : Sciences et Ingénierie : Matériaux, Modélisation et Environnement

Présentée et soutenue publiquement le 30 Janvier 2008 par

Marie Amélie PETIT FÉREY

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES HYDRURABLES DE
TYPE AB_x (A=La, Mg ; B=Ni ET x=3 À 4) EN VUE DE LEUR UTILISATION
COMME MATIÈRE ACTIVE POUR ÉLECTRODE NÉGATIVE
D'ACCUMULATEUR NI-MH**

Jury :	<i>M. J-Y. Nédélec</i>	<i>Professeur, Université de Paris XII</i>	<i>Examineur</i>
	<i>Mme A. Rougier</i>	<i>Chargé de Recherche CNRS, Amiens</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>Mme M. Gupta</i>	<i>Professeur, Université de Paris XI</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>M. F. Béguin</i>	<i>Professeur, Université d'Orléans</i>	<i>Examineur</i>
	<i>M. B. Knosp</i>	<i>Docteur Ingénieur, Société Saft, Bordeaux</i>	<i>Examineur</i>
	<i>M. M. Latroche</i>	<i>Directeur de Recherche CNRS, Thiais</i>	<i>Directeur de thèse</i>

À Martin et Nicolas,

REMERCIEMENTS

La thèse est le résultat d'un travail de longue haleine qui constitue une expérience intense et enrichissante.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Annick Percheron-Guégan, ancienne directrice du Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares à Thiais, qui a bien voulu m'accueillir il y a plus de trois ans maintenant au sein de son équipe. Son expérience et ses précieux conseils m'ont beaucoup apporté.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame Aline Rougier, chargé de recherche au laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à l'Université de Picardie (Amiens), ainsi qu'à Madame Michèle Gupta, professeur à l'Université Paris Sud d'Orsay (Paris XI) et chercheur au laboratoire de Thermodynamique et Physico Chimie d'Hydrures et d'Oxydes, pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Yves Nédélec, professeur à l'Université de Créteil (Paris XII), Monsieur François Béguin, professeur à l'Université d'Orléans et chercheur au Centre de Recherche sur la Matière Divisée, ainsi que Monsieur Bernard Knosp, chercheur à la société Saft de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur Michel Latroche, directeur de l'équipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est à Thiais, mon directeur de thèse, d'avoir encadré ce travail de thèse en se rendant toujours disponible malgré un emploi du temps très chargé. Je tiens à lui présenter toute ma gratitude pour la confiance et les encouragements qu'il a su me donner pour mener à bien ce projet.

Ce travail de thèse a été effectué en étroite collaboration avec la société Saft. Je désire exprimer toute ma gratitude à Monsieur Bernard Knosp pour son aide et ses précieux conseils prodigués au cours de ces trois années en temps qu'interlocuteur privilégié. Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de la société Saft et plus particulièrement Mademoiselle Carine Boizumeau et Madame Michèle Baudry qui ont assuré le suivi des essais électrochimiques. Je remercie notamment la société Saft et Madame Anne de Guibert, directrice de la recherche, pour son soutien financier.

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay en collaboration avec Madame Françoise Bourée-Vigneron. Je la remercie vivement de son aide.

J'associe à ces remerciements l'ensemble des membres du laboratoire qui ont contribué par leur compétence et leur bonne humeur à faire de ces trois années une expérience enrichissante. Je tiens à remercier particulièrement mes deux collègues de bureau Monsieur Fermin

Cuevas et Monsieur Jean-Marc Joubert, avec qui j'ai partagé de très bons moments tout en travaillant dans un environnement calme et détendu.

De plus je ne manquerai pas d'associer à ces remerciements Madame Françoise Briaucourt qui m'a initiée à la synthèse par fusion par induction et Monsieur Eric Leroy qui a réalisé les analyses à la microsonde électronique, sans oublier tous les membres du laboratoire qui ont contribué à ce que le travail soit réalisé dans une ambiance agréable et sympathique.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif de mes parents. Un grand merci de votre affection et pour vos encouragements. Une grande pensée pour mon frère Olivier et mes sœurs Armelle et Clémence.

Mes plus grands remerciements vont à Nicolas, mon mari qui m'a soutenu et encouragé tout au long de mon cursus universitaire. Sa grande patience, son écoute et ses conseils pertinents m'ont beaucoup apporté durant ces trois années !! Petit clin d'œil, je lui dédie mes dépouillements de neutrons.

Enfin je terminerai mes remerciements par mon rayon de soleil, Martin qui a vu le jour à la fin de ma troisième année de thèse. Son courage, sa bonne humeur (dès le réveil) et sa joie de vivre ont été un véritable stimulant tout au long de la rédaction, même si jongler entre les couches, les biberons et la rédaction n'a pas été évident surtout quand on débute le métier de maman !

Martin, tes sourires et ton innocence m'ont permis d'aller jusqu'au bout de ces trois années d'effort (presque quatre).

Merci à mon p'tit Loulou et à mon Malou !

RÉSUMÉ

Les applications portables et stationnaires des accumulateurs Ni-MH nécessitent sans cesse des autonomies de plus en plus importantes. Cet accroissement d'autonomie peut être obtenu en développant de nouveaux composés intermétalliques hydrurables de type AB_x ($3 < x < 4$) de plus grande capacité massique. Le groupe A de ces composés est constitué de La partiellement substitué par du Mg, qui est beaucoup plus léger et diminue la masse molaire de l'alliage, et le groupe B contenant du Ni partiellement substitué par d'autres éléments de transition. Après une étude bibliographique approfondie, le travail de cette thèse consiste à rechercher tout d'abord les conditions optimales d'élaboration d'intermétalliques de composition $La_{1-y}Mg_yNi_x$ ($0 < y < 1$; $3 < x < 4$). Puis ces composés sont caractérisés du point de vue structural et physico chimique (diffraction des rayons X et microsonde électronique), et leurs propriétés vis-à-vis de l'hydrogène (réaction solide-gaz et électrochimique) sont étudiées.

Mots clés : Stockage de l'hydrogène, accumulateurs Ni-MH, composés intermétalliques, propriétés d'hydrogénation, propriétés électrochimiques.

Title: 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 Ni-MH battery.

ABSTRACT

Mobile and stationary applications for Ni-MH batteries require continuously more and more energy density. This increased autonomy can be obtained by developing new hydride-forming compounds of AB_x -type ($3 < x < 4$) with larger weight capacities. The A element of these compounds is constituted of La partially substituted by light Mg, allowing a reduced molar weight. The B element is made of Ni that can be partially substituted by other transition metals. After an extensive bibliographic study, this thesis presents the research work to find optimum conditions for the synthesis of Mg-containing intermetallic compounds $La_{1-y}Mg_yNi_x$ ($0 < y < 1$; $3 < x < 4$). These compounds are then characterized from the structural and chemical point of views (X-ray diffraction and microprobe analysis) and their hydrogen-related properties are studied and compared (solid-gas and electrochemical reactions).

Keywords: Hydrogen storage, Ni-MH battery, intermetallic compounds, hydrogenation properties, electrochemical properties.

Discipline: Chimie et Sciences des Matériaux

Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est – Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares, CNRS, 2 à 8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: LES COMPOSES INTERMETALLIQUES HYDRURABLES	4
1.1. Les hydrures métalliques	4
1.1.1. Les composés intermétalliques	4
1.1.2. Les composés de type AB_2 : C14/C15/C36	5
1.1.2.1. Propriétés structurales des composés de type AB_2	5
1.1.2.2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB_2	6
1.1.2.3. Propriétés structurales des hydrures des composés type AB_2	7
1.1.3. Les composés de type AB_5	8
1.1.3.1. Propriétés structurales des composés de type AB_5	8
1.1.3.2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB_5	9
1.1.3.3. Propriétés structurales des hydrures des composés de type AB_5	9
1.1.4. Les composés présentant des structures en intercroissance $[A_2B_4] / [AB_5]$	11
1.1.4.1. Propriétés structurales des composés présentant un empilement des couches $[A_2B_4] / [AB_5]$	11
1.1.4.2. Propriétés d'hydrogénation des composés présentant un empilement des couches A_2B_4/AB_5	13
1.2. Les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène	14
1.2.1. Synthèse des hydrures	14
1.2.2. Courbes isothermes PCT	15
1.2.2.1. Comportement idéal	15
1.2.2.2. Comportement réel	17
1.2.3. Influence de la composition et des substitutions au niveau des sous réseaux A et B sur les propriétés d'hydrogénation	18
1.2.4. Les propriétés structurales des hydrures	20
1.3. Les composés binaires des systèmes La-Mg, La-Ni, Mg-Ni et leurs hydrures	22
1.3.1. Système binaire La-Mg	22
1.3.1.1. Diagramme de phases	22
1.3.1.2. Propriétés structurales	23
1.3.1.3. Propriétés d'hydrogénation	24
1.3.2. Système binaire La-Ni	24
1.3.2.1. Diagramme de phases	24
1.3.2.2. Propriétés structurales	26
1.3.2.3. Propriétés d'hydrogénation	28
1.3.3. Système binaire Mg-Ni	29
1.3.3.1. Diagramme de phases	29
1.3.3.2. Propriétés structurales	30

1.3.3.3. Propriétés d'hydrogénation	30
1.4. Les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni et leurs hydrures	31
1.4.1. Diagramme de phases pseudo binaire (La-Mg)-Ni	31
1.4.2. Propriétés structurales	34
1.4.3. Propriétés d'hydrogénation	35
1.5. Les accumulateurs Ni-MH	37
1.5.1. Principes généraux	37
1.5.2. L'électrode d'hydroxyde de nickel	38
1.5.3. L'électrode métal hydrure	39
1.5.3.1. Formation de l'hydrure	39
1.5.3.2. Équivalence pression d'équilibre et potentiel électrochimique	40
1.5.3.3. Équivalence capacité solide-gaz et capacité électrochimique	40
1.5.4. Réactions secondaires	41
1.6. Performances des accumulateurs Ni-MH	42
CHAPITRE 2: LES METHODES EXPERIMENTALES	44
2.1. Synthèse des composés intermétalliques	44
2.1.1. Méthodes d'élaboration	44
2.1.1.1. Fusion par induction	44
2.1.1.2. Mécanosynthèse	45
2.1.1.2.1. Principe de la méthode	45
2.1.1.2.2. Appareillage	46
2.1.1.2.3. Préparation des échantillons	47
2.1.1.3. Métallurgie des poudres	47
2.1.2. Traitements thermiques de mise à l'équilibre	48
2.2. Caractérisation structurale des composés intermétalliques	50
2.2.1. Microsonde électronique de Castaing	50
2.2.1.1. Principe de la microsonde de Castaing	50
2.2.1.2. Appareillage	50
2.2.1.3. Préparation des échantillons	51
2.2.1.3.1. Conditions d'acquisition	52
2.2.1.3.2. Traitement des données	52
2.2.1.3.3. Imagerie	55
2.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre	55
2.2.2.1. Principe de la diffraction des rayons X	55
2.2.2.2. Appareillage	57
2.2.2.3. Préparation des échantillons	58
2.2.2.4. Analyse des diffractogrammes	58
2.3. Synthèse et caractérisation des hydrures métalliques	63
2.3.1. Synthèse des hydrures métalliques	63
2.3.2. Caractérisation d'hydrogénation des hydrures	64

2.3.3. Caractérisation structurale des hydrures : la diffraction des neutrons	66
2.4. Caractérisation électrochimique	67
2.4.1. Montage des accumulateurs	67
2.4.2. Conditions de cyclage	69
2.5. Conclusions sur les méthodes expérimentales	70
CHAPITRE 3: LES COMPOSES BINAIRES DE TYPE LANi_x X=3, 3.5, 3.8	73
3.1. Élaboration des composés binaires La-Ni	73
3.2. Caractérisation structurale des composés binaires	74
3.2.1. Composé LaNi ₃	74
3.2.2. Composé La ₂ Ni ₇	76
3.2.3. Composé La ₅ Ni ₁₉	78
3.3. Caractérisation des hydrures des composés binaires	81
3.3.1. Composé LaNi ₃ H _x	81
3.3.2. Composé La ₂ Ni ₇ H _y	84
3.3.3. Composé La ₅ Ni ₁₉ H _z	85
3.4. Discussion	87
3.5. Conclusions sur les composés binaires de type LaNi_x	88
CHAPITRE 4: LES COMPOSES PSEUDO BINAIRES (LA -MG)-NI	90
4.1. Détermination de la méthode d'élaboration et choix des précurseurs	90
4.1.1. Choix de la méthode d'élaboration	90
4.1.1.1. <i>La fusion par induction</i>	91
4.1.1.2. <i>La mécanosynthèse</i>	91
4.1.1.3. <i>La métallurgie des poudres</i>	92
4.1.2. Choix des précurseurs	93
4.1.2.1. <i>Eléments purs (La, Mg, Ni)</i>	93
4.1.2.2. <i>Compositions définies binaires</i>	96
4.1.2.3. <i>Compositions intermédiaires binaires</i>	99
4.1.3. Conclusions sur l'étude de la méthode d'élaboration	102
4.2. Les composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni_x (x=3, 3.5 et 3.8)	104
4.2.1. Synthèse des composés	104
4.2.2. Caractérisation structurale des composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni _x (x=3, 3.5 et 3.8)	107
4.2.2.1. <i>Composé (La, Mg)Ni₃</i>	107
4.2.2.2. <i>Composé (La, Mg)₂Ni₇</i>	109
4.2.2.3. <i>Composé (La, Mg)₅Ni₁₉</i>	111

4.2.3. Caractérisation des hydrures des composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni _x (x=3, 3.5 et 3.8)	114
4.2.3.1. Propriétés d'hydrogénation	114
4.2.3.1.1. Composé (La, Mg)Ni ₃	114
4.2.3.1.2. Composé (La, Mg) ₂ Ni ₇	116
4.2.3.1.3. Composé (La, Mg) ₅ Ni ₁₉	117
4.2.3.2. Caractérisation par diffraction neutronique	119
4.2.4. Mesures électrochimiques des composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni _x (x=3, 3.5 et 3.8)	121
4.2.4.1. Composé (La, Mg)Ni ₃	121
4.2.4.2. Composé (La, Mg) ₂ Ni ₇	122
4.2.4.3. Composé (La, Mg) ₅ Ni ₁₉	123
4.2.5. Discussion	125
4.2.6. Conclusions sur les composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni _x (x=3, 3.5 et 3.8)	127
4.3. Les composés pseudo binaires polyphasés de type (La, Mg)Ni_x (3 < x < 4)	128
4.3.1. Synthèse des composés polyphasés de type (La, Mg)Ni _x (3 < x < 4)	128
4.3.2. Caractérisation structurale des composés polyphasés de type (La, Mg)Ni _x (3 < x < 3.8)	129
4.3.3. Caractérisation des hydrures des composés polyphasés de type (La, Mg)Ni _x (3 < x < 3.8)	133
4.3.4. Mesures électrochimiques des composés polyphasés de type (La, Mg)Ni _x (3 < x < 4)	135
4.3.5. Discussion	137
4.3.6. Conclusions sur les composés polyphasés de type (La, Mg)Ni _x (3 < x < 3.8)	139
4.4. Conclusions	140
CHAPITRE 5: DISCUSSION	142
5.1. Optimisation des méthodes d'élaboration	142
5.2. Corrélations entre les propriétés structurales et les propriétés d'hydrogénation	143
5.3. Corrélations entre les propriétés d'hydrogénation et les propriétés électrochimiques	150
5.4. Corrélations entre les propriétés structurales, électrochimiques et d'hydrogénation	152
5.4.1. Influence du magnésium	152
5.4.2. Influence de la stoechiométrie	155
5.4.3. Comparaison avec les données de la littérature	156
5.4.3.1. Le composé (La, Mg)Ni ₃	156
5.4.3.2. Le composé (La, Mg) ₂ Ni ₇	158
5.4.4. Comparaison avec les composés AB ₅ de type CaCu ₅	159
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	161
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	164

INTRODUCTION

Les propriétés d'absorption d'hydrogène des composés intermétalliques ont été largement étudiées depuis plusieurs décennies car ces composés sont des matériaux potentiellement intéressants pour le stockage de l'énergie.

De nos jours, l'application la plus aboutie commercialement pour ces matériaux est leur utilisation comme matière active dans les électrodes négatives des accumulateurs Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH). Les accumulateurs Ni-MH tendent à remplacer largement les accumulateurs au cadmium dans les applications portables ou stationnaires. En effet, ceux-ci présentent une augmentation de la capacité et une diminution de la nocivité pour l'environnement par rapport au cadmium. Ils sont également aujourd'hui la solution retenue par les constructeurs automobiles pour équiper le parc de batteries de certains véhicules hybrides (HEV) proposés sur le marché.

De plus, l'hydrogène est actuellement reconnu comme étant une solution possible comme vecteur énergétique. En effet, la disparition des énergies primaires est attendue à l'échelle de quelques décennies et l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) entraînent des émissions de gaz polluants responsables du réchauffement climatique. C'est pourquoi de nombreuses études sur cette thématique de l'hydrogène sont aujourd'hui réalisées dans les laboratoires de recherches du monde entier.

Les applications des accumulateurs Ni-MH nécessitent sans cesse des autonomies de plus en plus importantes. Cet accroissement d'autonomie peut être obtenu en développant de nouveaux alliages hydrurables (utilisés comme matière active de l'électrode négative) de grande capacité massique. Les alliages hydrurables utilisés actuellement dans les accumulateurs Ni-MH sont de type AB_5 (A= mélange de terres rares, B=Ni partiellement substitué par Mn, Al et Co) dont la capacité avoisine les 300 mAh/g. Ces alliages présentent le meilleur compromis entre capacité et durée de vie mais il apparaît difficile d'augmenter leur capacité au-delà de 320 mAh/g.

Des travaux récents font état d'alliages de type AB_x ($3 < x < 3.5$) qui présentent des capacités spécifiques pouvant atteindre 400 mAh/g et des durées de vie prometteuses bien qu'encore insuffisantes. Le groupe A de ces alliages est constitué de lanthane partiellement substitué par du magnésium et le groupe B par du nickel partiellement substitué par d'autres éléments dont des éléments de transition et l'aluminium.

Pour améliorer les performances de ce type de composés, il est nécessaire dans un premier temps de mettre au point des procédés d'élaboration qui tiennent compte des spécificités liées à la présence du magnésium qui présente une forte tension de vapeur et qui s'oxyde très facilement. Puis, il faut déterminer la stoechiométrie et les phases formées des composés synthétisés afin d'étudier leurs structures cristallographiques et d'appréhender plus facilement le diagramme de phases du système (La-Mg)-Ni.

Dans un deuxième temps, l'influence de la composition (teneur en magnésium et stoechiométrie) sur les propriétés d'hydrogénation et sur les propriétés électrochimiques de ces composés est analysée.

Ce travail de thèse a donc pour but d'étudier les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni de stoechiométrie comprise entre 3 et 4, en déterminant leurs propriétés structurales, d'hydrogénation et électrochimiques.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les composés intermétalliques de type AB_2 et AB_5 ainsi que les intermétalliques qui présentent une structure en intercroissance de couches $[A_2B_4]/[AB_5]$ tel que les composés AB_3 , A_2B_7 et A_5B_{19} . Ces composés intermétalliques présentent tous une affinité avec l'hydrogène pour former des hydrures métalliques réversibles.

Le second chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. Son but est de montrer que ces méthodes sont bien adaptées à l'étude des composés intermétalliques et de leurs hydrures. Les composés ont été élaborés par fusion par induction, par mécanosynthèse ou par métallurgie des poudres. Puis leurs propriétés structurales ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et analysées à la microsonde électronique. Les propriétés d'hydrogénation ont été mesurées par réaction solide-gaz ainsi que par réactions électrochimiques.

L'objectif du troisième chapitre est de déterminer les propriétés structurales et d'hydrogénation des composés binaires du système La-Ni de stoechiométrie $x=B/A$ telle que $x=3/1$, $7/2$ et $19/5$. La connaissance des propriétés des composés binaires sans magnésium permettra de mieux appréhender celles des composés pseudo binaires contenant du magnésium et présentées dans le chapitre suivant.

En effet, le quatrième chapitre a pour objet de déterminer les méthodes d'élaboration ainsi que les propriétés structurales, d'hydrogénation et électrochimiques des composés intermétalliques pseudo binaires du système (La-Mg)-Ni dont la stœchiométrie des composés synthétisés est comprise entre 3 et 4. Plusieurs méthodes d'élaboration sont envisagées dont la méthode de la métallurgie des poudres à partir d'un composé défini binaire Mg_2Ni et d'une composition intermédiaire binaire $LaNi_z$ dont la stœchiométrie z permet d'adapter la composition finale du composé pseudo binaire. Différents traitements thermiques ont été réalisées afin d'optimiser au maximum la température pour obtenir les compositions souhaitées. Puis les propriétés structurales de ces composés ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microsonde électronique. Ensuite, les déterminations des propriétés d'hydrogénation et électrochimiques ont été entreprises pour mesurer les capacités en réaction solide-gaz et électrochimique et ainsi pouvoir les comparer entre elles.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre a pour objet d'évaluer les relations qui peuvent être établies entre les différentes propriétés chimiques, structurales, d'hydrogénation et électrochimiques mais aussi de déterminer l'effet du magnésium sur les capacités solide-gaz en comparant les propriétés d'hydrogénation des composés binaires La-Ni et celles des composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni pour les stœchiométries $x=3/1$, $7/2$ et $19/5$.

CHAPITRE 1: LES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES HYDRURABLES

1.1. Les hydrures métalliques

Certains éléments métalliques, dits de type A (terres rares ou éléments de transition de début de période) possèdent 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. *A contrario*, les éléments de transition de fin de période, dits de type B possèdent une faible affinité avec l'hydrogène. L'hydrure formé est thermodynamiquement instable et ne peut se former qu'à haute pression.

La Figure 1-1 présente les différents type d'éléments A et B qui forment dans un cas des hydrures stables comme MgH_2 et dans l'autre cas, des hydrures instables par exemple $NiH_{0,8}$. Le classement de ces éléments est fait à partir des enthalpies de formation de l'hydrure (ΔH_f). Si $\Delta H_f < 0$, l'hydrure est stable (éléments de type A) et si $\Delta H_f > 0$, l'hydrure est instable (éléments de type B).

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	-----	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.

1.1.1. Les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques obtenus en combinant les deux types d'éléments A et B peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques des composés intermétalliques AB_n vont dépendre de la nature des

métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé qui peut varier entre $n=1$ et $n=5$. Seul trois types de composés intermétalliques seront décrits ici : les phases de Laves avec $n=2$, les composés type CaCu_5 avec $n=5$ ainsi que des composés présentant une stœchiométrie intermédiaire entre $n=2$ et $n=5$ et qui peuvent se décrire comme une structure en intercroissance de type $[\text{A}_2\text{B}_4] / [\text{AB}_5]$, où $[\text{A}_2\text{B}_4] = 2[\text{AB}_2]$.

1.1.2. Les composés de type AB_2 : C14/C15/C36

Les composés intermétalliques de stœchiométrie $n=2$ sont aussi appelés phases de Laves et cristallisent dans au moins une des trois structures cristallographiques suivantes : MgCu_2 (structure de type cubique C15), MgZn_2 ou MgNi_2 (structure de type hexagonale respectivement C14 ou C36) [1].

1.1.2.1. Propriétés structurales des composés de type AB_2

La structure cristallographique des composés de type C14 est hexagonale et le groupe d'espace est $P6_3/mmc$. Le Tableau 1-1 donne les positions atomiques des composés présentant la structure MgZn_2 [2].

	Position de Wyckoff	x	y	z	Occ.
A	$4f$	$1/3$	$2/3$	$z=1/16$	4
B	$2a$	0	0	0	2
B	$6h$	$x=-1/6$	$2x$	$1/4$	6

Tableau 1-1 : Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions de Wyckoff pour le composé AB_2 de structure type C14.

La structure cristallographique des composés intermétalliques C36 est de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et de type MgNi_2 . Le Tableau 1-2 donne les coordonnées atomiques et leur taux d'occupation pour les composés de structure C36.

	Position de Wyckoff	x	y	z	Occ.
A	4f	1/3	2/3	z=0.655	4
A	4e	0	0	z=0.094	4
B	4f	1/3	2/3	0.125	4
B	6h	x=0.166	2x	1/4	6
B	6h	1/2	0	0	6

Tableau 1-2 : Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions de Wyckoff pour le composé AB₂ de structure type C36.

La structure des intermétalliques de type cubique à faces centrées C15 est du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les coordonnées atomiques sont regroupées dans le Tableau 1-3 [2].

	Positions de Wyckoff	x	y	z	Occ.
A	8a	1/8	1/8	1/8	8
B	16d	1/2	1/2	1/2	16

Tableau 1-3 : Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions de Wyckoff pour le composé AB₂ de structure type C15.

1.1.2.2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB₂

Les composés AB₂ présentent des propriétés d'hydrogénation intéressantes. Ils possèdent une grande capacité d'absorption puisque les composés ZrV₂, ZrCr₂ et ZrMn₂ forment des hydrures contenant au moins 3.5 H/u.f. (Tableau 1-4) [2].

Composés	Capacités (H/u.f.)	H/M
	(P _{H₂} (MPa), T(°C))	
ZrV ₂ ^a	5.4 (0.1, 25)	1.8
LaNi ₂ ^a	4.5 (0.1, 25)	1.5
ZrCr ₂ ^a	3.8 (0.1, 25)	1.27
ZrMn ₂ ^b	3.6 (0.8, 25)	1.2
TiCr _{1.9} ^b	3.5 (1.4, -78)	1.21
TiMn _{1.6} ^b	2 (2.0, 20)	0.77

^a structure C15, ^b structure C14

Tableau 1-4 : Propriétés d'hydrogénation des composés binaires de type phase de Laves [2]

Les composés intermétalliques à base de Zr, qui sont caractérisés par une stabilité plutôt élevée, peuvent absorber jusqu'à 5 H/u.f. pour ZrV_2 et près de 4 H/u.f. pour $ZrCr_2$ et $ZrMn_2$. Au contraire, $TiCr_2$ présente une pression d'équilibre élevée, même à basse température [3,4]. Le cas de $TiMn_2$ est particulier à cause du grand domaine d'homogénéité de cette phase dans le système binaire Ti-Mn, qui permet de substituer partiellement Mn par Ti pour modifier les propriétés de l'hydrure.

A cause de la stabilité de leurs hydrures, la composition des composés à base de zirconium peut être modifiée pour satisfaire aux besoins des applications. Des substitutions peuvent être effectuées sur les sites A et/ou B et la stœchiométrie globale B/A peut être ajustée comme dans le cas de $TiMn_2$.

1.1.2.3. Propriétés structurales des hydrures des composés type AB_2

Dans le cas des structures C14 et C15, l'hydrogène peut occuper des sites interstitiels tétraédriques : A_2B_2 , AB_3 et B_4 .

Les sites A_2B_2 sont les sites les plus souvent occupés, car ce sont les plus larges et ils présentent une forte affinité avec l'hydrogène, ceci à cause de la forte réactivité avec l'élément de type A.

Pour les composés de structure C15, les sites interstitiels disponibles pour l'occupation des atomes d'hydrogène sont représentés dans le Tableau 1-5.

Position de Wyckoff	Coordonnées du site	Atomes au sommet des sites	Nbre de sites par cellule unitaire
8b	(x, x, x) x=1/4	B_4	1 (8)
32e	(x, x, x) x=5/32	AB_3	4 (32)
96g	(x, x, 0) x=3/16	A_2B_2	12 (96)

Tableau 1-5 : Sites interstitiels tétraédriques de la structure AB_2 phases de Laves de type C15 [5].

1.1.3. Les composés de type AB₅

1.1.3.1. Propriétés structurales des composés de type AB₅

Les composés de type AB₅ cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu₅ dont le groupe d'espace est *P6/mmm*. Le composé LaNi₅ est l'exemple type des intermétalliques de type CaCu₅. La maille est constituée d'une alternance de deux types de plan (Figure 1-2). 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'hexagone d'atomes de nickel en position $3g$.

Les paramètres de maille du composé LaNi₅ sont $a=b=5.018 (\pm 0.001) \text{ \AA}$ et $c=3.981 (\pm 0.001) \text{ \AA}$. Le volume de maille est donc de $V=86.81 (\pm 0.01) \text{ \AA}^3$.

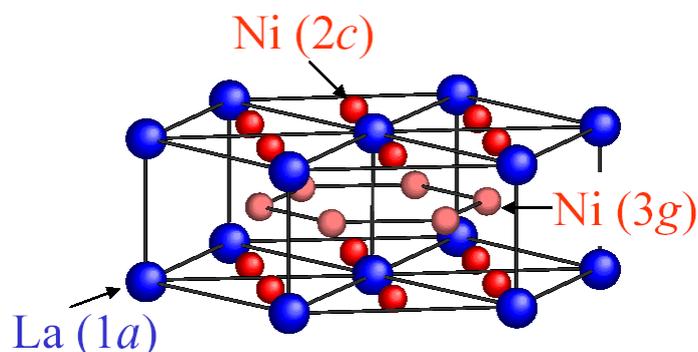


Figure 1-2 : Structure cristalline hexagonale de type CaCu₅ du composé intermétallique LaNi₅ montrant les différentes positions atomiques du lanthane ($1a$) et du nickel ($2c$ et $3g$).

Les coordonnées atomiques (x, y, z) correspondant aux différentes positions de Wyckoff sont données dans le Tableau 1-6.

	Positions de Wyckoff	x	y	z	Occ.
La	$1a$	0	0	0	1
Ni	$2c$	$1/3$	$2/3$	0	2
Ni	$3g$	$1/2$	0	$1/2$	3

Tableau 1-6 : Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions de Wyckoff pour le composé LaNi₅.

1.1.3.2. Propriétés d'hydrogénation des composés de type AB₅

Les propriétés d'hydrogénation du composé LaNi₅ ont été rapportées en premier par Van Vucht [6]. Ce composé absorbe facilement et réversiblement l'hydrogène (6.6 H/u.f.) à température ambiante et sous une pression d'équilibre de 0.2 MPa. Le doublement de la maille de l'intermétallique selon l'axe *c* est observé lors de l'hydrogénation à cause la mise en ordre partielle des atomes d'hydrogène. Une expansion de volume de maille est observée, de l'ordre de 25% [7].

Dans les années 70, il a été envisagé d'utiliser LaNi₅ comme matériau d'électrode négative dans les accumulateurs Ni-MH [8,9]. Cependant, ses propriétés thermodynamiques, mal adaptées pour l'application électrochimique, n'ont pas permis son utilisation dans les accumulateurs commerciaux.

En substituant le nickel par d'autres éléments (Mn, Al, Co...), les propriétés thermodynamiques et électrochimiques ont pu être adaptées. De nombreux travaux ont permis d'améliorer les performances électrochimiques de ces composés en effectuant des multisubstitutions du nickel, d'une part. D'autre part, le lanthane a été remplacé par un mélange de terres rares, appelé mischmetal (Mm), ce qui a notamment permis de réduire le coût des alliages. Le Tableau 1-7 présente les capacités d'absorption de l'hydrogène pour les composés LaNi₅ substitués.

Composés de type CaCu ₅	Capacité (H/u.f.) à 40°C	H/M
	(<i>P</i> en MPa)	
LaNi ₅	6.24 (2.5)	1.04
LaNi ₄ Mn	5.82 (1.0)	0.97
LaNi ₄ Fe	5.24 (1.0)	0.87
LaNi _{4.7} Al _{0.3}	5.85 (1.0)	0.975
LaNi ₄ Cu	5.45 (1.0)	0.91

Tableau 1-7 : Capacités des composés de type AB₅ exprimées en atomes d'hydrogène par unité formulaire [10].

1.1.3.3. Propriétés structurales des hydrures des composés de type AB₅

L'absorption d'hydrogène entraîne une augmentation des paramètres de maille *a* et *c*. Des mesures de diffraction des rayons X effectuées sur le composé LaNi₅ [11] montrent un accroissement d'environ 8% des paramètres *a* et *c* après absorption de 6.6 deutérium/u.f.

Dans le composé hydruré, l'hydrogène occupe des sites interstitiels répondant à différents critères géométriques et électroniques dont, notamment, la taille du site et l'environnement. Westlake [12] a montré que la taille de site, définie par le rayon d'une sphère pouvant s'inscrire dans l'interstice, doit être supérieure à 0.4 Å. D'autre part, ces sites doivent être distants entre eux d'au moins 2.1 Å du fait des répulsions entre atomes d'hydrogène [13]. Enfin, l'environnement sera déterminant puisque selon le type d'atomes coordonnant, le site sera plus ou moins occupé par l'hydrogène.

Un des premiers modèles structuraux proposé obtenu à l'aide de mesures de diffraction des neutrons comportait 5 sites d'occupation des atomes d'hydrogènes : 4 sites tétraédriques de coordination (A_2B_2) , $(AB_3)^2$ et (B_4) et un site octaédrique (A_2B_4) [7]. Par la suite, un modèle à 7 sites a été proposé dans le cas de $LaNi_5$ afin de prendre en compte la présence d'une raie de surstructure indexée en doublant le paramètre c et en abaissant la symétrie. Sa présence serait due à une mise en ordre des atomes de deutérium dans $LaNi_5D_x$ (pour $5.0 < x < 6.7$) ce qui induit des sites supplémentaires [14,15].

La structure de l'hydrure des composés de type AB_5 substitués est décrite par un modèle à 4 sites tétraédriques d'occupation des atomes d'hydrogène de coordination B_4 ($4h$), A_2B_2 ($6m$) et 2 AB_3 ($12n$ et $12o$) (Tableau 1-8) [16-18].

LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}H_{5.6}	Système cristallin:		
	hexagonal		
	Groupe d'espace: <i>P6/mmm</i>		
Site d'occupation de l'hydrogène	x	y	z
$4h$	1/3	2/3	0.376
$6m$	0.136	0.272	1/2
$12n$	0.464	0	0.100
$12o$	0.223	0.446	0.317

Tableau 1-8 : Paramètres cristallographiques des sites d'absorption de l'hydrogène dans l'hydrure $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}H_{5.6}$ [7,17].

1.1.4. Les composés présentant des structures en intercroissance $[A_2B_4] / [AB_5]$

1.1.4.1. Propriétés structurales des composés présentant un empilement des couches $[A_2B_4] / [AB_5]$

Les composés intermétalliques dont la composition nominale est comprise entre 66 – 83 % at. de l'élément B peuvent être décrits comme un empilement de couches de type phase de Laves $[AB_2]$ qui correspond à $2 \times [AB_2] = [A_2B_4]$ et de couches de type $CaCu_5$ $[AB_5]$. La formule générale de ces composés peut s'exprimer de la façon suivante $[A_2B_4] \cdot n[AB_5]$ soit $A_{n+2}B_{5n+4}$ en utilisant l'expression de Khan [19] pour la formule générale, $LaNi_x$ avec $x = \frac{(5n+4)}{(n+2)}$ où n est le nombre de couches $[AB_5]$.

x	Composés	n	Structure des empilements $[A_2B_4] / n[AB_5]$
2	A_2B_4	0	$[A_2B_4]$
3	A_3B_9	1	$[A_2B_4] \cdot 1[AB_5]$
3.5	A_4B_{14}	2	$[A_2B_4] \cdot 2[AB_5]$
3.8	A_5B_{19}	3	$[A_2B_4] \cdot 3[AB_5]$
5	AB_5	∞	$[AB_5]$

Tableau 1-9 : Description des empilements des couches $[A_2B_4] / n[AB_5]$ en fonction du composé [19]

Le Tableau 1-9 présente le nombre de couches $[AB_5]$ en fonction de la stœchiométrie du composé AB_x .

Les recherches sur le système Sm-Ni ont révélées l'existence de composés intermétalliques variés dont le composé Sm_5Ni_{19} formé à partir des composés $SmNi_5$ (type $CaCu_5$) et $SmNi_2$ (type phase de Laves) [20].

La structure primaire des couches de type $CaCu_5$ et de type phase de Laves sont présentées Figure 1-3. D'après Kohno et al. les couches primaires des phases de Laves sont de deux types : soit C14 de type $MgZn_2$ (Laves 1) soit C15 de type $MgCu_2$ (Laves 2) [21]. La différence entre les deux types de phases de Laves réside dans la position de l'atome B (Ni) de la troisième couche en partant du bas et de la position de l'atome A (La, Mg) de la quatrième couche. De là découle la position des atomes B (Ni) de la cinquième couche et ainsi de la suite de l'empilement, à savoir si l'empilement part vers la gauche ou vers la droite.

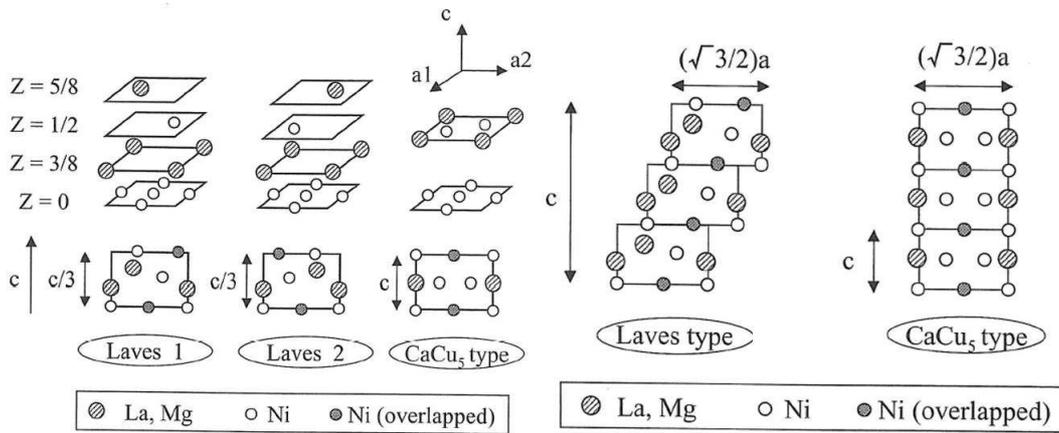


Figure 1-3 : Structure des couches primaires de type phase de Laves et CaCu_5 [21].

La Figure 1-3 montre donc l'accumulation selon la direction c de l'unité LaNi_2 (de type phases de Laves) d'une part, et de l'unité LaNi_5 (type CaCu_5) d'autre part.

Plusieurs composés polytypes (par exemple 2H, 3R d'après la notation de Ramsdell [22]) ont été déterminés par microscopie électronique en transmission pour les composés Sm_2Ni_7 et $\text{Sm}_5\text{Ni}_{19}$ [20]. Les transformations polytypiques qui s'expriment par 2H, 3R, etc., ont été observées pour chaque composition du système La-Ni par exemple LaNi_3 , La_2Ni_7 et $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$. La différence entre la représentation schématique 2H et 3R est la distance de l'axe c , qui est plus grande pour le composé 3R, mais présente un axe a du même ordre de grandeur. Il existe aussi une différence d'empilement entre R et H : H est du type ABAB et R est du type ABCABC.

La Figure 1-4 rassemble les représentations schématiques des composés du système La-Ni ayant une structure en empilement de couches $[\text{A}_2\text{B}_4] / n[\text{AB}_5]$. Pour chaque composé, les structures de type 2H et 3R sont observées, ce qui correspond respectivement soit à une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) soit à une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

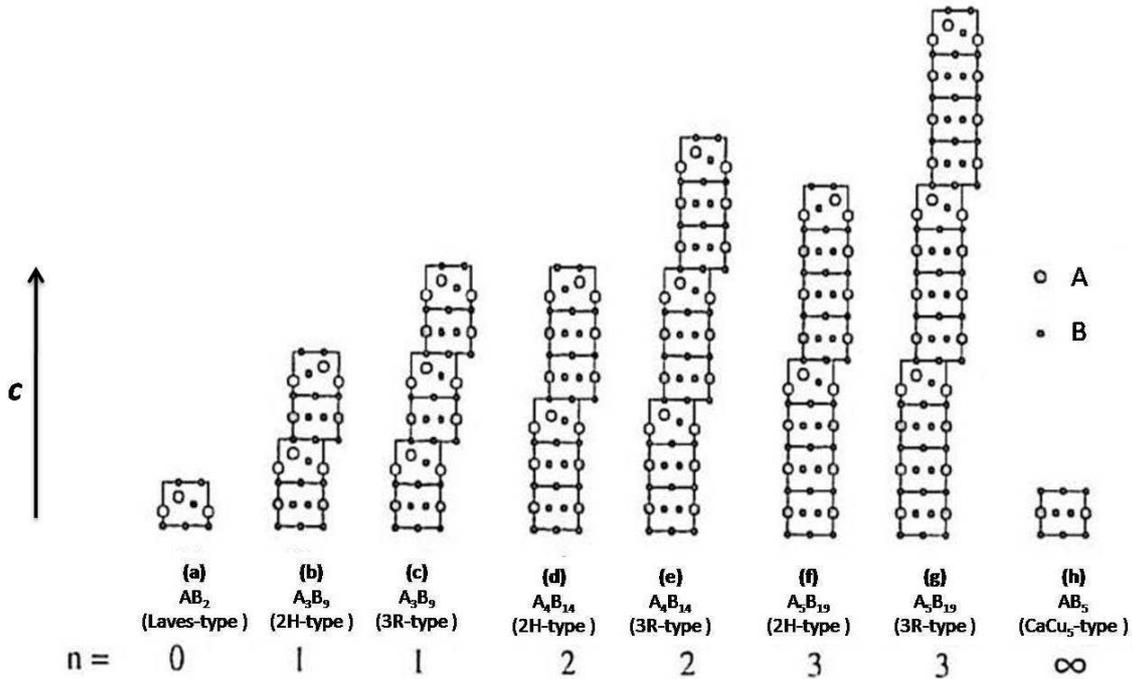


Figure 1-4 : Représentation schématique des structures des composés présentant des intercroissances $[A_2B_4]/n[AB_5]$ [23].

L'existence d'un arrangement hexagonal et d'un arrangement rhomboédrique suppose une différence de stabilité entre les deux formes allotropiques. Cependant la transformation entre les deux structures 2H et 3R semble être un processus sans diffusion [24]. Ceci pourrait expliquer une coexistence des deux formes même après un recuit d'homogénéisation. Les différentes conditions lors de l'élaboration des composés peuvent favoriser la formation d'une structure au détriment de l'autre. En effet la forme hexagonale est stable à basse température alors que la forme rhomboédrique est obtenue à haute température [25].

1.1.4.2. Propriétés d'hydrogénation des composés présentant un empilement des couches A_2B_4/AB_5

Les composés de type AB_3 et A_2B_7 sont connus et leurs propriétés d'hydrogénation ont été étudiées [25-28]. Les propriétés structurales du composé de type A_5B_{19} ont été mesurées [19,29], alors que leurs propriétés d'hydrogénation n'ont pas fait l'objet d'étude.

Le Tableau 1-10 regroupe les capacités des composés AB_3 et A_2B_7 qui présentent une structure en intercroissance de couches $[A_2B_4] / n[AB_5]$.

Composés	Capacités (H/u.f.)	H/M
	T (°C)	
AB ₃ (LaNi ₃)	5.3 (25)	1.32
A ₂ B ₇ (La ₂ Ni ₇)	11.3 (25)	1.25

Tableau 1-10 : Capacités des composés AB₃ et A₂B₇ de structure en intercroissance [A₂B₄] / n[AB₅] [28].

1.2. Les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène

1.2.1. Synthèse des hydrures

Le processus d'hydruration en réaction solide-gaz peut être décrit par quatre étapes réversibles :

(a) L'adsorption des molécules d'hydrogène gazeux à la surface du composé :



(b) La dissociation de l'hydrogène adsorbé donne deux atomes adsorbés :



(c) L'absorption des atomes d'hydrogène dans le composé :



(d) La diffusion de l'hydrogène dans le composé

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



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

Lors de 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 LaNi₅, la taille des grains passe de 25 μm à 5 μm entre le second et le cinquième cycle d'hydrogénation [30]. En réaction solide-gaz ce phénomène de décrépitation permet d'augmenter la surface active ce qui augmente la vitesse d'absorption d'hydrogène.

1.2.2. Courbes isothermes PCT

1.2.2.1. Comportement idéal

Les propriétés thermodynamiques des hydrures sont généralement obtenues en mesurant la pression d'hydrogène en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée à une température donnée. Une courbe pression-composition (ou isotherme) est alors obtenue à une température donnée (Figure 1-5).

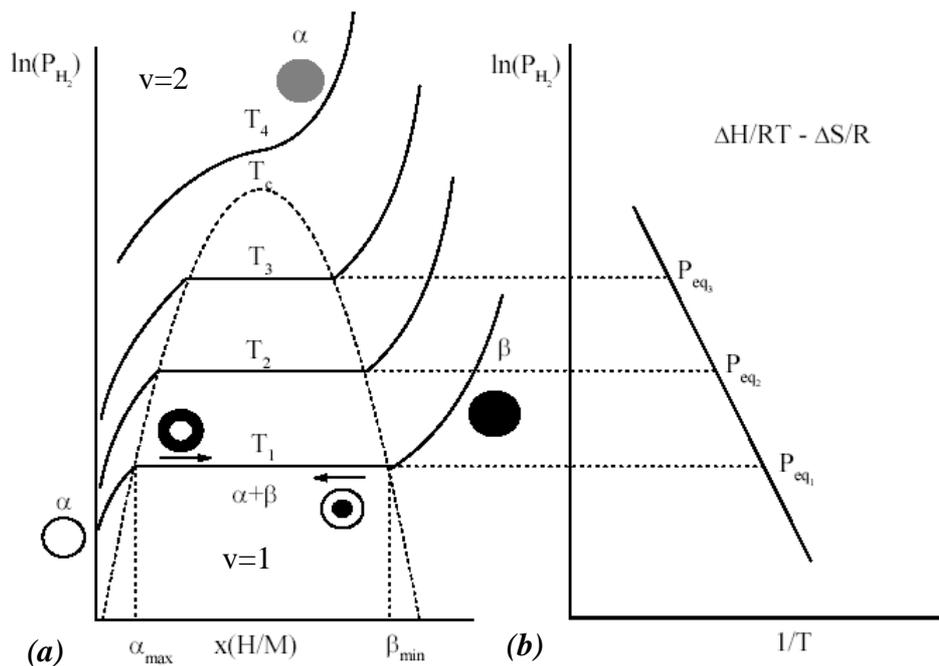


Figure 1-5 : (a) Courbes Pression-Composition-Température pour des températures croissantes ($T_1 < T_2 < T_3 < T_c < T_4$). T_c représente la température critique au-delà de laquelle le domaine de non-miscibilité n'existe plus. (b) Représentation de la décroissance du logarithme de la pression d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température relative à la loi de Van't Hoff.

La courbe isotherme peut être décrite en trois parties :

Formation de la solution solide α

Pour de faibles concentrations d'hydrogène, les atomes s'insèrent dans le réseau métallique. Une solution solide appelée phase α est alors formée selon la réaction suivante :



La pression d'hydrogène est alors fortement dépendante de la concentration. D'après la loi de Gibbs, la variance v du système est donnée par :

$$v = c + n - \varphi \qquad \text{Équation 1-6}$$

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), aucune constante d'équilibre ne lie les phases, et deux phases sont en présence (gaz et solide). La variance du système est donc égale à deux. A température constante, la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

Formation de la phase hydrure β

Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte (x), 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 :



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, reste inchangée tant que la réaction n'est pas complète d'où l'apparition d'un plateau.

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 1-5 (a) 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.

D'après la loi de Van't Hoff, la pression de plateau est reliée à la température par :

$$\ln (P_{H_2}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Équation 1-8}$$

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 leur valeur par la mesure des isothermes à différentes températures.

1.2.2.2. Comportement réel

Les courbes isothermes décrites précédemment sont idéales. En fait, la majorité des composés intermétalliques qui forment des hydrures présentent des courbes isothermes dont le plateau est incliné et un décalage entre les courbes d'absorption et de désorption est observé (phénomène d'hystérésis). La Figure 1-6 montre une courbe isotherme schématisant un comportement réel.

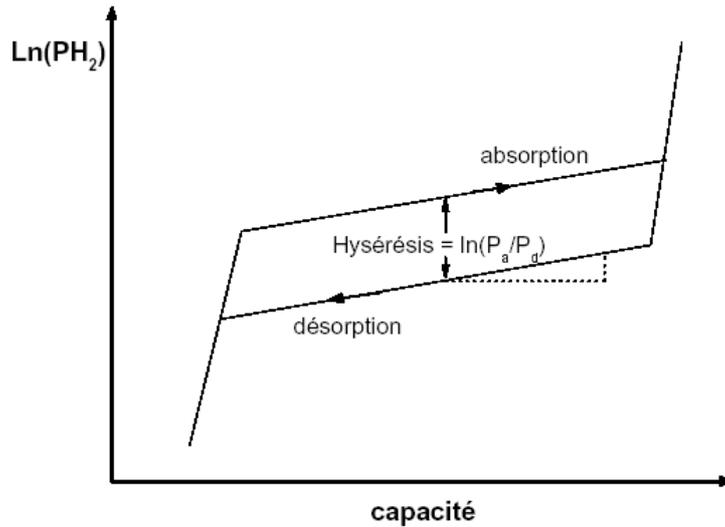


Figure 1-6 : Représentation schématique des courbes isothermes d'absorption et de désorption présentant une hystérésis et une inclinaison de plateau.

L'inclinaison du plateau est en général expliquée par une inhomogénéité de composition du composé intermétallique. En effet, le plateau d'un composé non recuit est généralement plus incliné que celui du même composé après recuit [31].

Le phénomène d'hystérésis se manifeste par la non superposition des courbes isothermes d'absorption et de désorption. L'hystérésis est expliquée par les contraintes générées lors de l'insertion et la désinsertion de l'hydrogène [32]. La pression d'équilibre de désorption (P_d) est inférieure à la pression d'équilibre d'absorption (P_a). Cela est généralement attribué à l'excès d'énergie nécessaire pour accommoder les contraintes associées à l'expansion de volume lors de la formation de l'hydrure [33,34]. L'hystérésis peut être exprimée par la différence d'énergie libre ΔG :

$$\Delta G_{H_2}(\text{hyst}) = RT \ln \left(\frac{P_a}{P_d} \right) \quad \text{Équation 1-9}$$

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

Afin d'ajuster les propriétés thermodynamiques des hydrures de composés binaires AB_x , des substitutions de l'élément A ou de l'élément B peuvent être entreprises [35]. Cependant, il existe dans de nombreux cas une limite de solubilité de l'élément substituant dans la matrice

qu'il est important de ne pas dépasser pour éviter les changements de structure cristalline ou l'apparition de phases secondaires.

Pour une structure donnée, une relation linéaire existe entre le taux de substitution et le volume de maille de l'intermétallique. De façon similaire, la pression d'équilibre d'une famille de composés intermétalliques varie linéairement en fonction du volume de maille. Une réduction du volume de maille entraîne généralement une augmentation de la pression d'équilibre (Figure 1-7). Cette propriété permet donc un ajustement précis de la pression d'équilibre en contrôlant le taux de substitution.

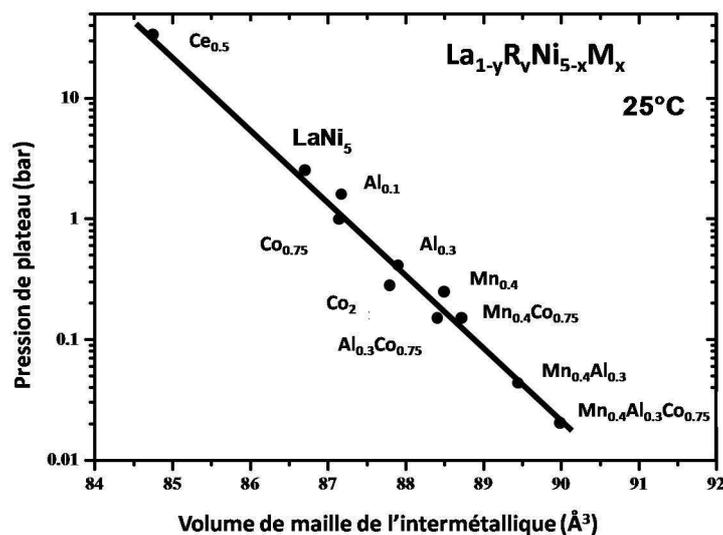


Figure 1-7 : Relation linéaire de la pression de plateau en fonction du volume de maille de l'intermétallique pour différents composés $La_{1-y}R_yNi_{5-x}M_x$ à température ambiante [35].

Une relation linéaire peut aussi être établie entre la capacité et la composition de l'intermétallique (Figure 1-8). En ajustant la composition, la capacité va pouvoir être optimisée. La capacité est la plus élevée pour le lanthane et la plus faible pour le nickel. En combinant ces deux éléments, la capacité obtenue est intermédiaire et varie en fonction de la teneur en nickel. Plus la teneur en nickel augmente, plus la capacité diminue.

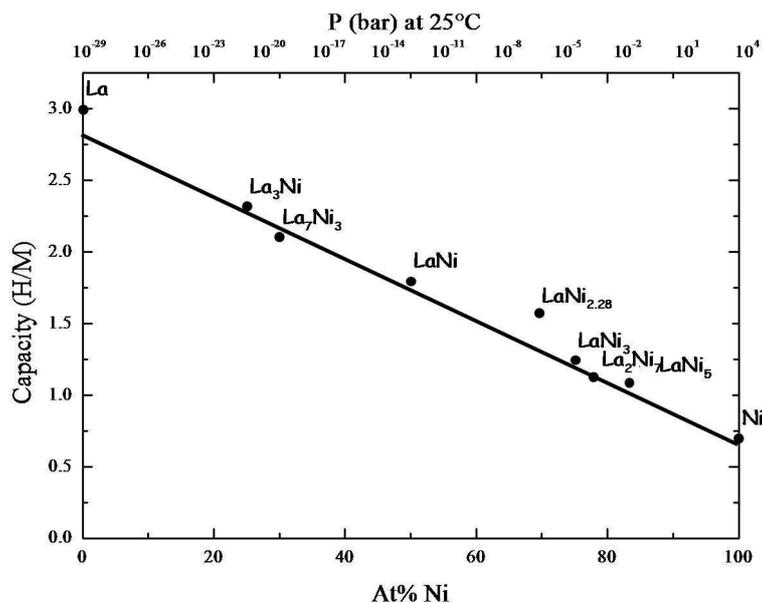


Figure 1-8 : Relation linéaire entre la capacité et la stœchiométrie (en pourcentage atomique de nickel) des composés intermétalliques appartenant au système La-Ni [27].

Outre la modification des plateaux d'équilibre et de la capacité, la substitution influence d'autres paramètres tels que la durée de vie, la résistance à la corrosion, la cinétique de réaction. Mais ces effets diffèrent en fonction des éléments de substitution. Ainsi le nickel est reconnu pour améliorer la dissociation de l'hydrogène et donc la cinétique d'hydrogénation. Le cobalt et l'aluminium ont un effet significatif sur la durée de vie de l'alliage en augmentant sa résistance à la corrosion même si l'aluminium diminue fortement la capacité [36,37]. La substitution du nickel par le manganèse dans le composé LaNi₅ n'affecte pas la capacité mais diminue la durée de vie [36]. Le choix du substituant est donc important pour ne pas dégrader certaines propriétés d'hydrogénation.

1.2.4. Les propriétés structurales des hydrures

Toutes les structures des composés intermétalliques ne sont pas conservées lors de l'hydrogénation. En effet, si les structures des composés intermétalliques de type AB₅ (structure hexagonale) et de type AB₂ (structures cubique ou hexagonale) sont en général conservées, les structures des composés de type AB (structure cubique centrée) [38,39] changent au cours de l'hydrogénation, c'est le cas par exemple des composés TiFe, TiNi et TiCo.

Les hydrures métalliques sont formés en occupant les sites interstitiels du réseau métallique avec des atomes d'hydrogène. La quantité maximale d'hydrogène absorbée peut atteindre entre un et deux atomes d'hydrogène par atome métallique. 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 préférentiellement occupés 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.

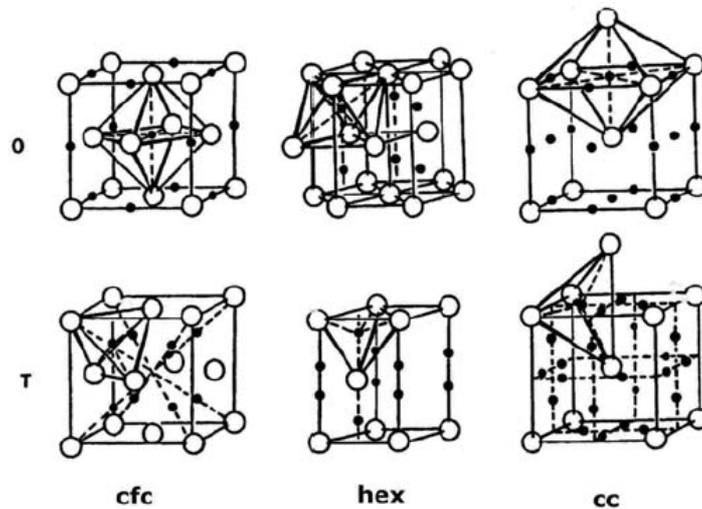


Figure 1-9 : Représentation schématique des sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques d'absorption de l'hydrogène dans les structures cubique à faces centrées (cfc), hexagonale (hex) et cubique centrée (cc) [40].

Les sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) de certaines structures typiques (cubique à faces centrées, hexagonale et cubique centrée) sont présentés à la Figure 1-9. La taille et le nombre de sites interstitiels par atome métallique sont donnés dans le Tableau 1-11.

Structure	cfc		hex ^a		cc	
	O	T	O	T	O	T
Site géométrique	O	T	O	T	O	T
Nbre / at mét.	1	2	1	2	3	6
Taille ^b (r=rayon atomique)	0.414 r	0.225 r	0.414 r	0.225 r	0.155 r	0.291 r

Tableau 1-11 : Taille et nombre de sites interstitiels par atome métallique dans les structures cubique à faces centrées (cfc), hexagonale (hex) et cubique centrée (cc). ^a pour un rapport c/a de 1.633. ^b rayon maximum d'une sphère accommodée dans l'espace interstitiel dans l'unité du rayon atomique du métal r.

1.3. Les composés binaires des systèmes La-Mg, La-Ni, Mg-Ni et leurs hydrures

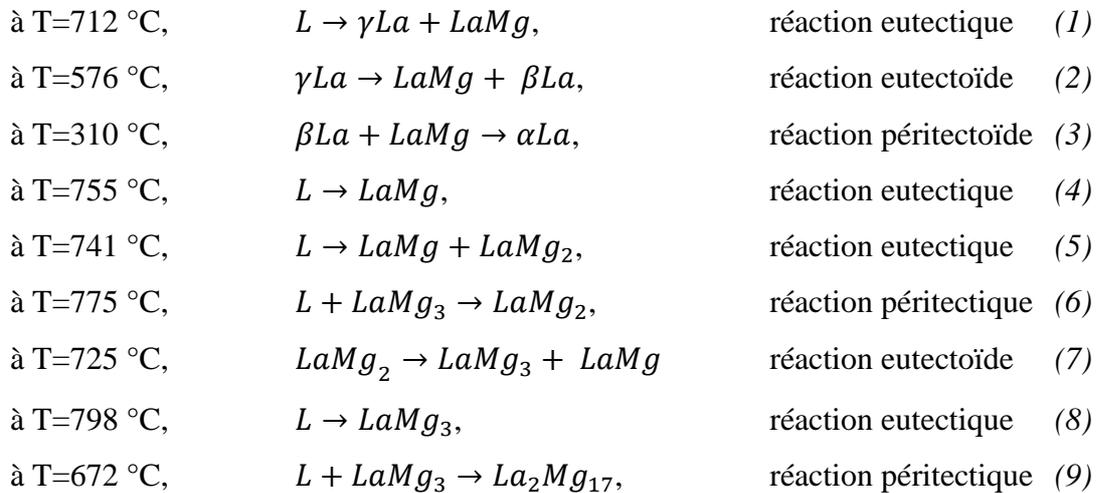
Les trois systèmes binaires La-Mg, La-Ni et Mg-Ni sont décrits dans les paragraphes suivants. Les composés définis vont être commentés ainsi que les réactions mises en jeu entre les composés. Les propriétés structurales de ces composés définis seront données et quelques informations concernant leurs hydrures le cas échéant quand elles sont connues.

1.3.1. Système binaire La-Mg

1.3.1.1. Diagramme de phases

Dans le système binaire La-Mg, ils se forment quatre composés dont un est congruent, le composé $LaMg_3$. Les autres, $LaMg$, $LaMg_2$ et La_2Mg_{17} sont obtenus au cours d'une réaction péritectique.

D'après le diagramme de phase (Figure 1-10), les réactions dans le système La-Mg sont les suivantes :



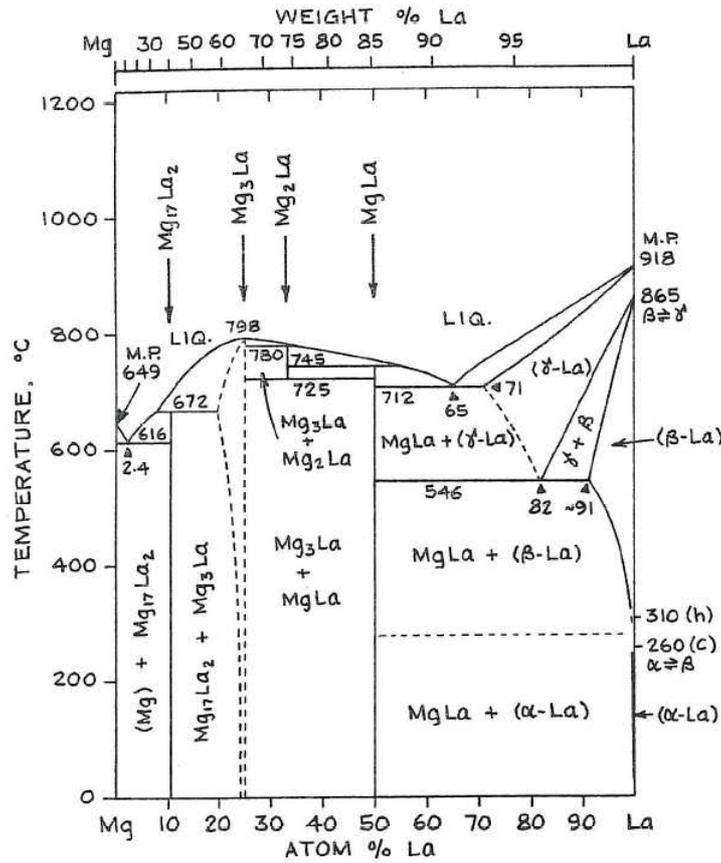


Figure 1-10 : Diagramme de phase du système binaire La-Mg [41].

1.3.1.2. Propriétés structurales

Les paramètres de maille et le groupe d'espace de ces composés sont regroupés dans le Tableau 1-12. Les composés formés dans le système La-Mg sont tous de structure cubique mis à part le composé La₂Mg₁₇ qui a une structure hexagonale.

Phases	α-La	β-La	γ-La	LaMg	LaMg ₂	LaMg ₃	La ₂ Mg ₁₇	Mg
Groupe d'espace	double hexagonal	cubique	cubique	cubique	cubique	cubique	hexagonal	hexagonal
	$P6_3/mmc$	$Fm\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Paramètres de maille (Å)	a=3.770 c=12.159	a=5.296	a=4.26	a=3.963	a=8.787	a=7.509	a=10.36 c=10.24	a=3.2094 c=5.2105

Tableau 1-12 : Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire La-Mg [41].

1.3.1.3. Propriétés d'hydrogénation

Le magnésium est connu pour absorber de forte quantité d'hydrogène jusqu'à 7.6 % massique. L'hydrure de magnésium est stable à température ambiante. La réversibilité de la réaction ne peut se faire qu'à haute température et à pression ambiante. Par contre, ce métal présente une cinétique d'absorption/désorption très lente. Des composés de type Mg-Terre rare et leurs hydrures peuvent être directement synthétisés soit à partir de méthodes de métallurgie conventionnelles telles que la fusion, le frittage et la mécanosynthèse, soit par haute pression d'hydrogène [42].

Composés	Capacité (H/u.f.)	H/M
La	3	3
LaMg ₂	7	2.33
LaMg ₃	9	2.25
Mg	2	2

Tableau 1-13 : Capacités de certains composés du système binaire La-Mg [42].

Les capacités d'absorption d'hydrogène de certains composés du système binaire La-Mg sont regroupées dans le Tableau 1-13. Les pressions d'équilibre sont toutefois très basses (10^{-25} MPa pour le La et 10^{-8} MPa pour le Mg) et le système La-Mg forme des hydrures très stables.

1.3.2. Système binaire La-Ni

1.3.2.1. Diagramme de phases

La première étude systématique du système La-Ni a été réalisée en 1947 par Vogel [43], qui a répertorié six composés intermétalliques : La₃Ni, LaNi, LaNi₂, LaNi₃, LaNi₄ et LaNi₅. Par contre Vogel émet un doute sur l'exactitude de la stœchiométrie des composés LaNi₃ et LaNi₄. Plus tard d'autres études montreront que les compositions exactes des composés sont LaNi₃ et La₂Ni₇ [25,44].

Buschow et al. [45] rapportent en 1972, l'existence d'une nouvelle phase LaNi_{L1.4} de composition approximative. Celle-ci sera déterminée comme la phase La₂Ni₃ [46].

Virkar et al. [25] indiquent que le composé La₂Ni₇ (α) de structure type Ce₂Ni₇ se forme à température ambiante et que le composé La₂Ni₇ (β) de structure type Gd₂Co₇ cristallise à

haute température. Zhang et al. [47] en révisant le diagramme La-Ni, proposent une température de transformation du composé $\alpha La_2Ni_7 \leftrightarrow \beta La_2Ni_7$ à 976 °C et une température de fusion du composé βLa_2Ni_7 de 1014 °C. De plus il démontre que le composé $LaNi_2$ n'existe pas en tant que phase à l'équilibre, mais plutôt comme une phase de Laves lacunaire $La_{0.875}Ni_2$ ($LaNi_{2.28}$).

Le diagramme d'équilibre du système La-Ni comprend trois composés congruents : La_3Ni , $LaNi$ et $LaNi_5$. Les autres composés La_2Ni_3 , $LaNi_{2.28}$, $LaNi_3$, La_2Ni_7 et La_5Ni_{19} sont formés à l'issue d'une réaction péritectique.

Les différentes réactions (eutectique et péritectique) sont décrites ci-après.

à T=495 °C,	$L \rightarrow La_3Ni + \beta La,$	réaction eutectique (1)
à T=485 °C,	$L \rightarrow La_3Ni + LaNi,$	réaction eutectique (2)
à T=670 °C,	$L \rightarrow LaNi + La_2Ni_3,$	réaction eutectique (3)
à T=690 °C,	$L + LaNi_{2.28} \rightarrow La_2Ni_3$	réaction péritectique (4)
à T=795 °C,	$L + LaNi_3 \rightarrow LaNi_{2.28}$	réaction péritectique (5)
à T=955 °C,	$L + La_2Ni_7 \rightarrow LaNi_3$	réaction péritectique (6)
à T=995 °C,	$L + La_5Ni_{19} \rightarrow La_2Ni_7$	réaction péritectique (7)
à T=1027 °C,	$L + LaNi_5 \rightarrow La_5Ni_{19}$	réaction péritectique (8)
à T=1270 °C,	$L \rightarrow LaNi_5 + Ni$	réaction eutectique (9)

La Figure 1-11 (a) représente le diagramme de phases du système binaire La-Ni dans son ensemble mais le composé La_5Ni_{19} n'y figure pas. La Figure 1-11 (b) est une partie du diagramme de phase du système La-Ni plus récent où le composé La_5Ni_{19} est représenté. En effet, pour la première fois une phase à l'équilibre est observée entre le composé La_2Ni_7 et le composé $LaNi_5$ par Diaf [48] en 1986 puis par Yamamoto et al. [49] en 1997. Cette phase est stable vers 1000 °C puis se décompose en La_2Ni_7 et $LaNi_5$ vers 900 °C.

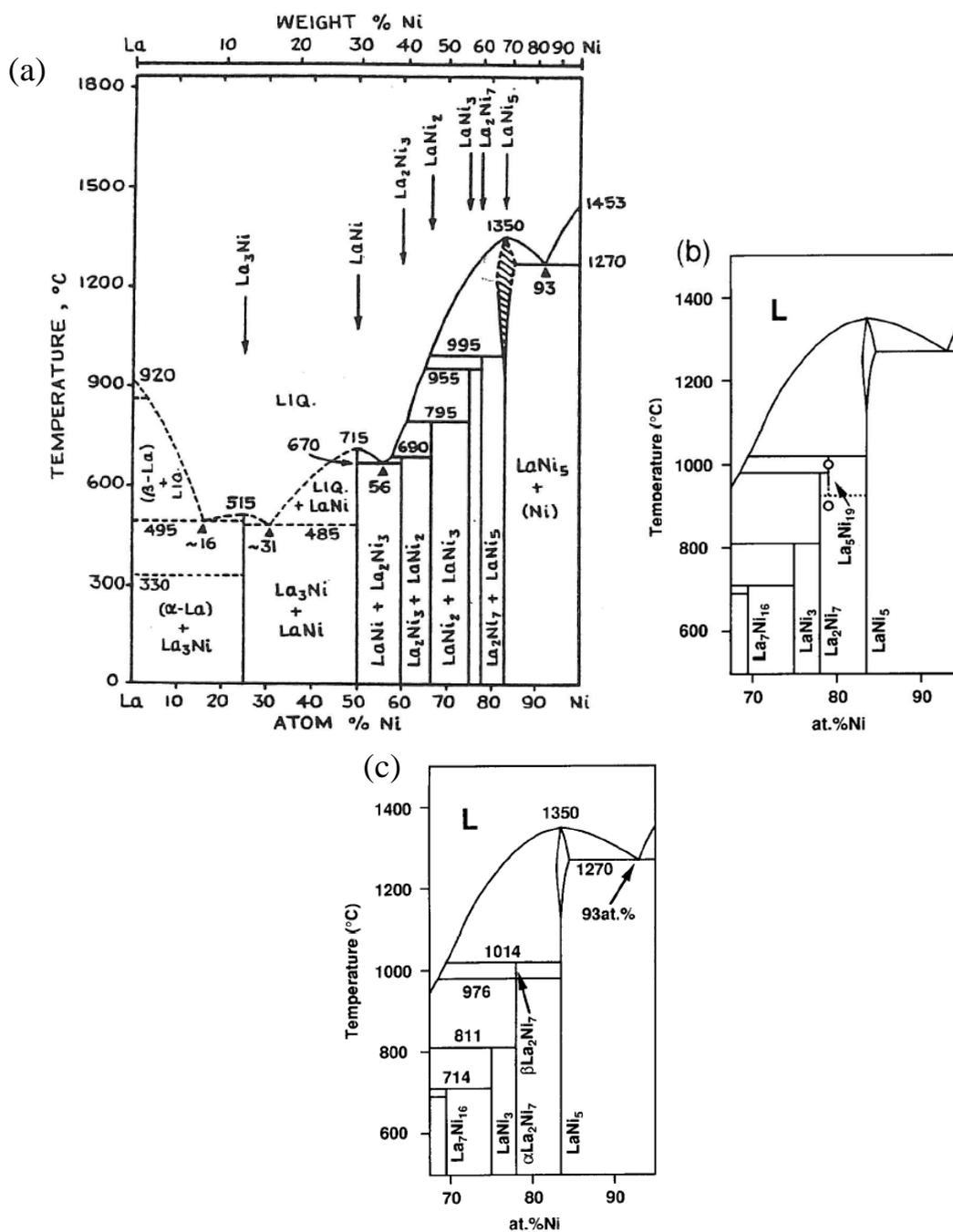


Figure 1-11 : (a) Diagramme de phases de l'ensemble du système binaire La-Ni [41]. (b) et (c) Diagramme de phases d'une partie du système La-Ni précisant l'emplacement du composé La₅Ni₁₉ et la présence des deux formes cristallographiques du composé La₂Ni₇ [49].

1.3.2.2. 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 1-14.

Phases	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille (Å)
α -La	double hexagonal $P6_3/mmc$	La	a=3.770 c=12.159
β -La	cubique $Fm\bar{3}m$	Cu	a=5.296
LaNi	orthorhombique $Cmcm$	CrB	a=3.907 b=10.810 c=4.396
La ₂ Ni ₃	orthorhombique $Cmca$	La ₂ Ni ₃	a=5.1138 b=9.7316 c=7.9075
LaNi _{2.286}	cubique $Fm\bar{3}m$	MgCu ₂	a=7.372
LaNi ₃	rhomboédrique $R\bar{3}m$	PuNi ₃	a=5.089 c=25.01
La ₂ Ni ₇	hexagonal $P6_3/mmc$	Ce ₂ Ni ₇	a=5.058 c=24.71
	rhomboédrique $R\bar{3}m$	Gd ₂ Co ₇	a=5.056 c=36.98
La ₅ Ni ₁₉	hexagonal $P6_3/mmc$	Ce ₂ Co ₇ Cu ₃	a=5.050 c=32.64
	rhomboédrique $R\bar{3}m$	Ce ₅ Co ₁₉	a=5.020 c=48.06
LaNi ₅	hexagonal $P6_3/mmc$	CaCu ₅	a=5.018 c=3.981
Ni	cubique $Fm\bar{3}m$	Cu	a=3.5238

Tableau 1-14 : Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire La-Ni [29,50].

Les composés La₂Ni₇ et La₅Ni₁₉ peuvent cristalliser dans deux systèmes différents selon les conditions de formation du composé. Dans le cas du composé La₂Ni₇, le premier système de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) se forme à basse température jusqu'à 976 °C. Le deuxième système cristallise à haute température de 976 °C à 1014 °C en structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

Dans le cas du composé La₅Ni₁₉, la structure à basse température est hexagonale de type Ce₂Co₇Cu₃ (α -La₅Ni₁₉) [29], et à haute température, la structure est rhomboédrique de type Ce₅Co₁₉ (β -La₅Ni₁₉) [19]. Mais le domaine d'existence de cette phase La₅Ni₁₉ étant réduit, la température de transformation α -La₅Ni₁₉ \leftrightarrow β -La₅Ni₁₉ n'a pas été mesurée.

1.3.2.3. Propriétés d'hydrogénation

Les compositions des hydrures des composés intermétalliques du système La-Ni sont obtenues pour des pressions d'hydrogène dans la moitié des cas, inférieures à 0.1 MPa et dans l'autre moitié des cas, la pression d'hydrogène est comprise entre 3.0 et 5.0 MPa, à température ambiante (Tableau 1-15). D'autres auteurs donnent des mesures d'hydrogénation similaires : $\text{LaNi}_2\text{H}_{4.5}$, $\text{LaNi}_3\text{H}_{5.3}$ et $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5-7}$. Par contre pour le composé La_2Ni_7 , l'hydrure obtenu contient une concentration d'hydrogène un peu plus faible $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{10}$ [27].

Composés	Capacités (H/u.f.) (T (°C))	H/M	Structure 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 1-15 : Propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire La-Ni [27,28].

La_3Ni absorbe l'hydrogène jusqu'à la composition $\text{La}_3\text{NiH}_{8.5}$ à température ambiante et pression atmosphérique. L'hydrure ainsi formé est amorphe et se décompose en LaH_3+Ni .

LaNi forme $\text{LaNiH}_{3.1}$ à température et pression ambiante. L'hydrure formé ne présente pas de raies caractéristiques du composé LaNi aux rayons X ou à d'autres composés du système La-Ni. Il se peut qu'en hydrogénant le composé LaNi, un composé ternaire La-Ni-H avec une nouvelle structure cristallographique se soit formée.

$\text{LaNi}_{2.28}$ forme aussi un hydrure à température et pression ambiante $\text{LaNi}_{2.28}\text{H}_{4.2}$ de structure amorphe. Au-delà d'une hydrogénation à 100 °C, l'hydrure $\text{LaNi}_{2.28}\text{H}_{4.2}$ se décompose en LaH_3+Ni . Ce phénomène a aussi été observé avec d'autres terres rares notamment avec le cérium [51].

LaNi_3 et La_2Ni_7 présentent des propriétés similaires. En effet, l'hydrogénation se fait à température ambiante mais pour des pressions d'hydrogène plus élevées, entre 3.0 et 5.0 MPa. Les hydrures ainsi formés ont pour composition $\text{LaNi}_3\text{H}_{5.3}$ et $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{11.3}$ et présentent un état amorphe.

LaNi₅ absorbe de l'hydrogène pour former l'hydrure LaNi₅H_{6.5-7} et présente une structure dérivée de type CaCu₅. C'est le seul composé qui garde une structure proche de la structure initiale au cours de l'hydrogénation. Tous les autres composés hydrurés sont amorphes ou présentent une nouvelle structure.

1.3.3. Système binaire Mg-Ni

1.3.3.1. Diagramme de phases

Seulement deux composés se forment dans le système binaire Mg-Ni, le premier Mg₂Ni est obtenu à partir d'une réaction péritectique, et le deuxième est un composé congruent MgNi₂. Les principales réactions (eutectique et péritectique) sont décrites ci-dessous.

à T=506 °C, $L \rightarrow Mg + Mg_2Ni$, réaction eutectique (1)

à T=760 °C, $L + MgNi_2 \rightarrow Mg_2Ni$, réaction péritectique (2)

à T=1097 °C, $L \rightarrow MgNi_2 + Ni$, réaction eutectique (3)

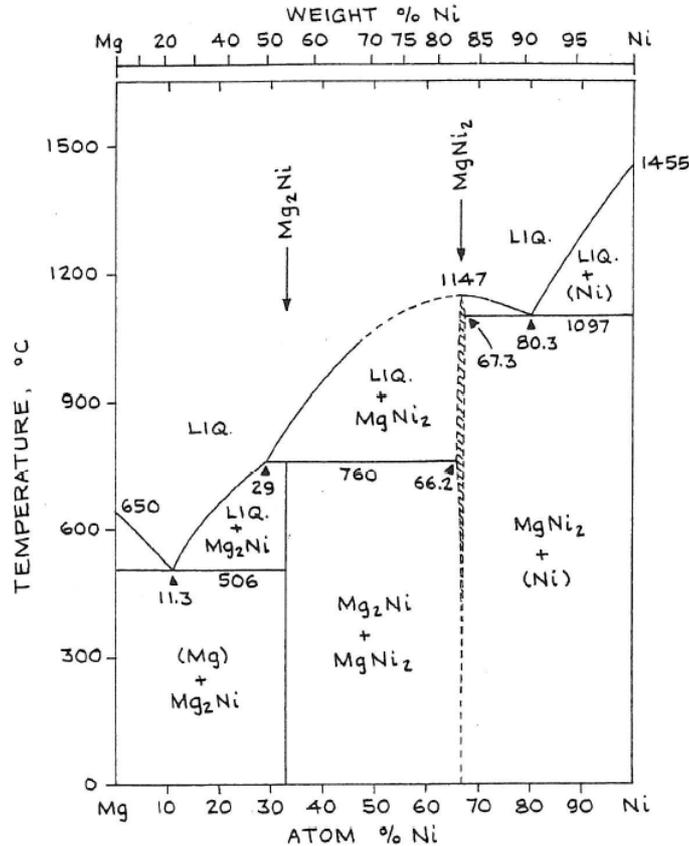


Figure 1-12 : Diagramme de phase du système binaire Mg-Ni [41].

Les composés du système binaire Mg-Ni sont généralement synthétisés par mécanosynthèse et dans certains cas par métallurgie des poudres en raison de la forte tension de vapeur du magnésium qui est de 0.1 MPa à 1110 °C.

1.3.3.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des composés du système binaire Mg-Ni sont regroupées dans le Tableau 1-16. Les deux composés formés Mg_2Ni et $MgNi_2$ cristallisent sous la forme hexagonale mais dans des groupes d'espace différents : $P6_222$ et $P6_3/mmc$ respectivement.

Phases	Mg	Mg_2Ni	$MgNi_2$	Ni
Groupe d'espace	hexagonal	hexagonal	hexagonal	cubique
	$P6_3/mmc$	$P6_222$	$P6_3/mmc$	$Fm\bar{3}m$
Paramètres de maille (Å)	a=3.2094	a=5.208	a=4.815	a=3.5238
	c=5.2105	c=13.243	c=15.80	

Tableau 1-16 : Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire Mg-Ni [50].

1.3.3.3. Propriétés d'hydrogénation

Reilly et al. [52] ont montré en 1968 que le composé intermétallique Mg_2Ni pouvait former un hydrure Mg_2NiH_4 . Cet intermétallique peut donc stocker 3.6 % massique d'hydrogène. La réversibilité de la réaction se fait à plus basse température (environ 250 °C) que pour l'hydrure MgH_2 ($T > 350$ °C). Par conséquent, ce composé est intéressant pour le stockage de l'hydrogène.

La structure de l'hydrure Mg_2NiH_4 a été étudiée [53]. Il apparaît vers 230 °C une transition entre la phase monoclinique (basse température) et la phase cubique (haute température).

Composés	Capacité (H/u.f.) ($P_{(H_2)}$ (MPa), T (°C))	H/M
Mg	2	2
Mg ₂ Ni	4 (1.0, 200)	1.33
MgNi ₂	-	-
Ni	0.8 (6-10×10 ² , 250)	0.8

Tableau 1-17 : Propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire Mg-Ni [54].

Le Tableau 1-17 regroupe les propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire Mg-Ni. Des deux composés intermétalliques du système Mg-Ni, le composé MgNi₂ ne réagit pas avec l'hydrogène, pour des pressions supérieures à 3.0 MPa et à des températures supérieures à 350 °C. Par contre le composé Mg₂Ni réagit rapidement avec l'hydrogène à 2.1 MPa et à 325 °C [52].

1.4. Les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni et leurs hydrures

1.4.1. Diagramme de phases pseudo binaire (La-Mg)-Ni

Depuis quelques années, un grand intérêt se porte sur le système (La-Mg)-Ni, qui possède un grand potentiel pour le stockage de l'hydrogène. En couplant le système La-Ni avec le magnésium, les intermétalliques pseudo binaires ainsi formés sont très prometteurs pour absorber et désorber l'hydrogène. De plus le magnésium est beaucoup plus léger et aussi moins cher que les terres rares.

Les intermétalliques (La-Mg)-Ni sont dit pseudo binaires et non ternaires car le magnésium se substitue sur les sites du lanthane pour former une solution solide.

Différentes techniques d'élaboration sont utilisées pour synthétiser les composés pseudo binaires, comme la fusion par induction, le frittage, la mécanosynthèse et la synthèse par combustion hydrogénée. La méthode d'élaboration la plus couramment utilisée est la fusion par induction.

Cependant, le diagramme de phases ternaire La-Mg-Ni est mal établi aujourd'hui. Seulement quelques données sont disponibles dans la littérature.

En effet, dans les tables des diagrammes de phases, le système La-Mg-Ni est peu étudié [55].

De Negri et al. [56,57] ont étudié le système La-Mg-Ni à 500 °C pour des compositions de 0 à 66.7 % at. Ni et de 66.7 à 100 % at. Ni.

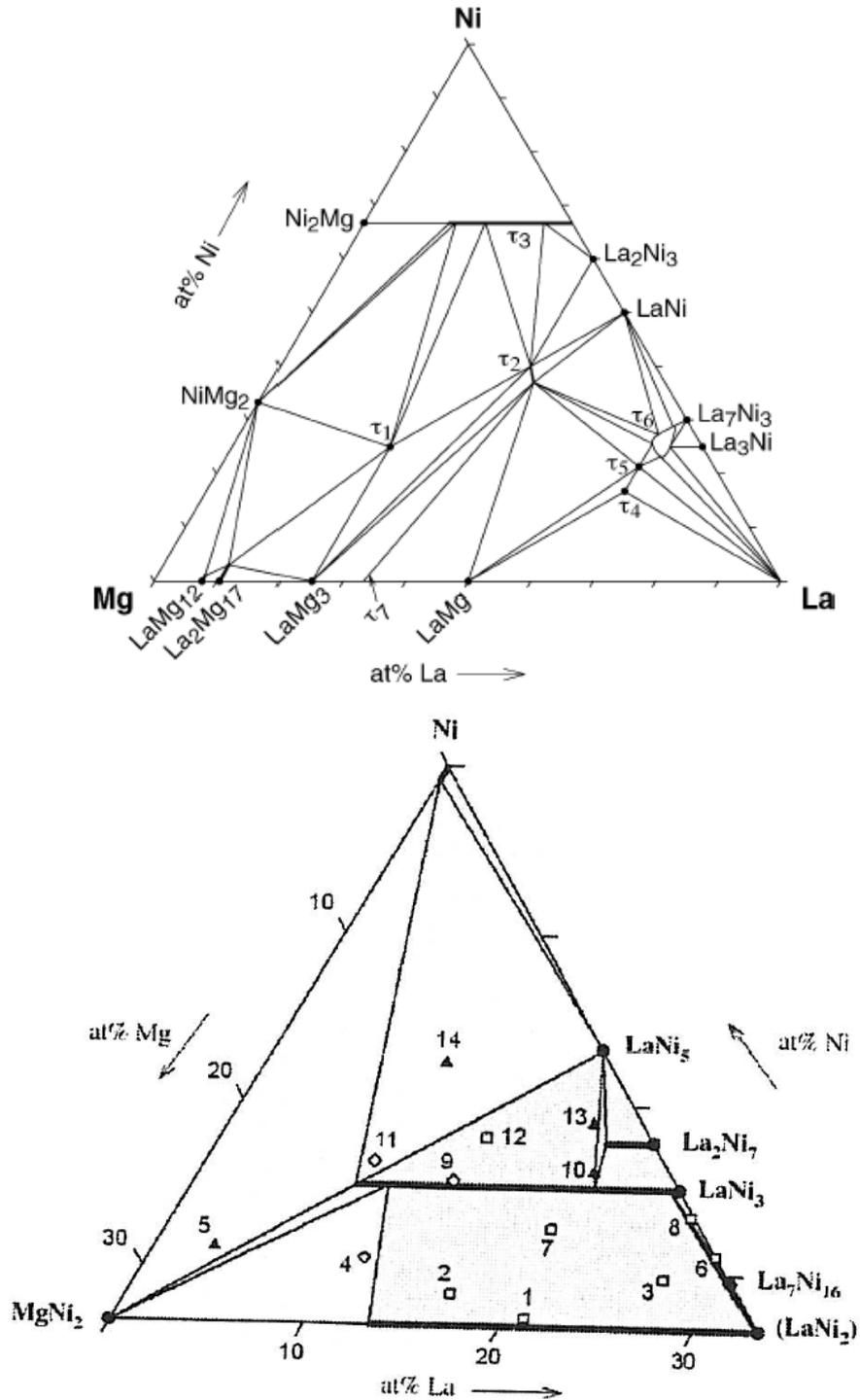


Figure 1-13 : Diagramme ternaire du système La-Mg-Ni entre 0 et 100 % at. Ni à 500 °C [56,57].

La composition des composés dénommés τ_n ($n=1,2,\dots,7$) et 1 à 14 du diagramme de phases du système La-Mg-Ni est donnée dans le Tableau 1-18. Les composés marqués par un triangle sont des composés constitués de trois phases, par un carré sont des composés constitués de deux phases et par un losange des composés hors équilibre.

Composés	Composition de la phase
τ_1	LaMg ₂ Ni
τ_2	~ La ₂ MgNi ₂
τ_3	(La _{1-x} Mg _x)Ni ₂ , 0<x≤0.60
τ_4	La ₂ Mg _{0.5} Ni _{0.5}
τ_5	La ₂ Mg _{0.34} Ni _{0.66}
τ_6	La ₆₆₋₇₀ Mg _{2.8-7.7} Ni _{23.2-28.8}
τ_7	La _{1-x} Mg ₂ Ni _x , x=0.0155
1	La _{21.0} Mg _{12.0} Ni _{67.0}
2	La _{16.5} Mg _{15.0} Ni _{68.5}
3	La _{27.0} Mg _{3.5} Ni _{69.5}
4	La _{11.0} Mg _{18.5} Ni _{70.5}
5	La _{3.5} Mg _{27.0} Ni _{69.5}
6	La _{29.0} Ni _{71.0}
7	La _{19.5} Mg _{8.0} Ni _{72.5}
8	La _{26.0} Mg _{0.5} Ni _{73.5}
9	La _{13.0} Mg _{11.5} Ni _{75.5}
10	La _{20.0} Mg _{5.0} Ni _{75.0}
11	La _{8.5} Mg _{15.0} Ni _{76.5}
12	La _{13.5} Mg _{8.5} Ni _{78.0}
13	La _{18.5} Mg _{2.5} Ni _{79.0}
14	La _{9.0} Mg _{8.5} Ni _{82.5}

Tableau 1-18 : Phases ternaires La-Mg-Ni du diagramme de phases [56,57].

Les compositions représentées sur le diagramme de phases dans la partie la plus riche en nickel sont pour la plupart polyphasées, c'est-à-dire contenant deux ou trois phases. Le domaine de solubilité du magnésium varie selon la nature du composé. La limite de solubilité du magnésium dans la phase La₂Ni₇ est faible de l'ordre de 3 % at. alors que celle dans la phase LaNi₃ est supérieure à 15 % at., et pour La₇Ni₁₆, elle est supérieure à 20 % at. Par contre pour le composé LaNi₅, celle-ci est nulle. Ceci entraîne alors un domaine de substitution plus ou moins grand. Les composés LaNi₃ et La₇Ni₁₆ ont de larges domaines de substitution.

1.4.2. Propriétés structurales

Peu de phases intermétalliques (La-Mg)-Ni ont été étudiées et elles sont brièvement décrites. Dans la partie riche en nickel du diagramme, le composé de stœchiométrie $\text{La}_{20,0}\text{Mg}_{5,0}\text{Ni}_{75,0}$ qui peut aussi être écrit comme $(\text{La}, \text{Mg})_3\text{Ni}_9$ (dans le Tableau 1-18, ce composé a le numéro 10) a été rapporté par plusieurs auteurs [58,59]. La structure cristallographique de ce composé a été établie comme hexagonale de type PuNi_3 et décrite comme un empilement de couches en alternance de structure type phase de Laves et CaCu_5 .

Oesterreicher et al. [60] révèlent que la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$ a une structure C15 de type MgCu_2 pour x compris entre 0 et 0.67. Par contre Kadir et al. [61] et Guénée et al. [62] signalent que le composé de stœchiométrie LaMgNi_4 cristallise dans le système cubique de type MgCu_4Sn et non dans le système C15.

Phases	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille (Å)
			a=4.227
LaMg_2Ni	<i>Cmcm</i>	CuMgAl_2	b=10.303 c=8.360
$(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Ni}_2$ $0 < x \leq 0.60$	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	MgCu_2	a=7.198, x=0.25
	<i>F$\bar{4}3m$</i>	MgCu_4Sn	a=7.179, x=0.5
La_2MgNi_2	<i>P4/mbm</i>	Mo_2FeB_2	a=7.544 c=3.852
LaMg_2Ni_9	<i>R$\bar{3}m$</i>	PuNi_3	a=4.9235 c=23.866
La_2MgNi_9	<i>R$\bar{3}m$</i>	PuNi_3	a=5.0336 c=24.2759
$\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$	<i>P6$_3$/mmc</i>	Ce_2Ni_7	a=5.033 c=24.237
$\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$	<i>R$\bar{3}m$</i>	Gd_2Co_7	a=5.034 c=36.287
$\text{La}_4\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{19}$	<i>P6$_3$/mmc</i>	$\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{Cu}_3$	a=5.042 c=32.232

Tableau 1-19 : Propriétés structurales des principaux composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni [56-59,63].

Le composé La_2MgNi_2 cristallise dans un système quadratique de type Mo_2FeB_2 , déterminé par Hoffman et al. [64]. La structure cristalline du composé LaMg_2Ni , qui montre une

formation congruente à 630 °C, a été déterminée par Renaudin et al. [65], qui a trouvé une symétrie orthorhombique de type CuMgAl_2 .

Kohno et al. [58] ont été parmi les premiers à étudier les propriétés d'hydrogénation du composé $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$. Pour ce qui concerne les propriétés structurales, il faudra attendre 2006 avec Zhang et al. [66]. En accord avec le diagramme binaire La-Ni, le composé La_2Ni_7 est un intermétallique allotropique, qui peut cristalliser dans deux systèmes cristallographiques différents, hexagonal de type Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$) ou rhomboédrique de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$). En substituant le magnésium sur les sites du lanthane, la structure cristalline qu'elle soit hexagonale ou rhomboédrique ne change pas. Etant donné que le magnésium est plus petit ($r_{\text{Mg}}=1.60 \text{ \AA}$) que le lanthane ($r_{\text{La}}=1.87 \text{ \AA}$), les paramètres de mailles vont diminuer. Comme pour l'intermétallique La_2Ni_7 , $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ a une structure en intercroissance de couches de type MgNi_2 et CaCu_5 .

Enfin, le composé $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ est présenté sous la forme $\text{La}_4\text{Mg}(\text{Ni, Co})_{19}$ par Hayakawa et al. [23] et sous la forme hexagonale de type $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{Cu}_3$ (groupe d'espace $P6_3/mmc$). Mais comme pour le composé binaire $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ le composé $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ existerait aussi sous la forme rhomboédrique de type $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$), mais n'a pas été décrit. De même que pour l'intermétallique $(\text{La, Mg})_4\text{Ni}_{14}$, $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ a une structure en empilement de couches $[\text{A}_2\text{B}_4] / [\text{AB}_5]$.

Les propriétés structurales des principaux composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni données dans la littérature sont répertoriées dans le Tableau 1-19.

Pour les composés à base de magnésium qui présentent une structure en empilement des couches $[\text{A}_2\text{B}_4] / [\text{AB}_5]$, comme $(\text{La, Mg})_3\text{Ni}_9$, $(\text{La, Mg})_4\text{Ni}_{14}$ et $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$, le magnésium pourrait se substituer au lanthane sur plusieurs sites qui proviennent soit des couches $[\text{A}_2\text{B}_4]$ soit $[\text{AB}_5]$. Or le composé MgNi_5 n'existe pas. Le magnésium ne pourra donc se substituer au lanthane que sur les sites provenant des couches $[\text{A}_2\text{B}_4]$ [23,63].

1.4.3. Propriétés d'hydrogénation

Les propriétés d'hydrogénation de certains composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni ont été mesurées et sont répertoriées dans le Tableau 1-20.

La substitution du lanthane par du magnésium entraîne un changement de comportement vis-à-vis de l'hydrogène. En effet, les processus de cinétique d'absorption et désorption

d'hydrogène, ainsi que la stabilité de l'hydrure formé varient en fonction de la quantité de magnésium substitué et de la stœchiométrie de l'intermétallique.

Composés	Capacités (H/u.f.) ($P_{(H_2)}$ (MPa), T (°C))
La _{0.5} Mg _{0.5} Ni ₂	3.4 (1.0, 25)
LaMgNi ₂	pas d'hydrure
LaMg ₂ Ni ₉	2.04 (0.5, 25)
La ₂ MgNi ₉	12.6 (0.5, 25)
La ₃ MgNi ₁₄	19.6 (1.0, 20)

Tableau 1-20 : Propriétés d'hydrogénation des principaux composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni [59,60,67].

Le composé LaNi₂ forme un hydrure assez stable alors que le composé MgNi₂ ne forme pas d'hydrure dans les conditions de pression et température ambiantes (0.1 MPa et 25 °C). Le composé La_{1-x}Mg_xNi₂ substitué au magnésium absorbe l'hydrogène de manière réversible jusqu'à une teneur en magnésium $x=0.67$ à température et pression ambiantes. Au-delà de cette valeur, Oesterreicher et al. [60] n'ont pas observé la formation d'hydrure.

De plus, les composés à base de magnésium sont connus pour avoir une cinétique de réaction très lente. Cette lenteur de réaction associée aux composés présentant des vitesses de réaction plus rapides, modifie la réaction de cinétique globale du composé pseudo binaire (La-Mg)-Ni.

Les composés de structure type PuNi₃, La_{3-x}Mg_xNi₉ ($0 < x < 3$) présentent aussi des propriétés d'hydrogénation différentes en rapport avec la quantité de magnésium substituée. Pour $x=2$, la quantité d'hydrogène absorbée est de 2.04 H/u.f. alors que pour une teneur en magnésium $x=1$, la capacité est de 12.6 H/u.f à température ambiante et une pression inférieure à 1.0 MPa [59].

L'intermétallique (La, Mg)₄Ni₁₄ se présente le plus souvent sous forme d'un mélange des deux structures hexagonale (α) et rhomboédrique (β), dont les proportions dépendent des conditions d'élaboration. Les mécanismes de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ ne sont pas bien connus.

Zhang et al. [67] ont étudié les propriétés d'hydrogénation de La_{4-x}Mg_xNi₁₄ ($x=0.6-1.2$) à température ambiante et à une pression maximale de 1.0 MPa. Pour le composé La₃MgNi₁₄, la capacité maximale mesurée est de 19.6 H/u.f.

Jusqu'à présent aucun auteur n'a rapporté les propriétés d'hydrogénation de l'intermétallique (La, Mg)₅Ni₁₉.

1.5. Les accumulateurs Ni-MH

1.5.1. Principes généraux

Les accumulateurs Ni-MH sont composés d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel ainsi que d'une électrode négative composé d'un intermétallique hydrurable électriquement isolées l'une de l'autre par un séparateur. L'ensemble est imprégné par une solution alcaline KOH fortement concentrée (8.7 N) qui assure la conductivité ionique entre les deux électrodes (Figure 1-14). La forte concentration de l'électrolyte permet de s'affranchir d'éventuels problèmes de limitation par la diffusion des ions ou d'appauvrissement local de la solution en OH⁻.

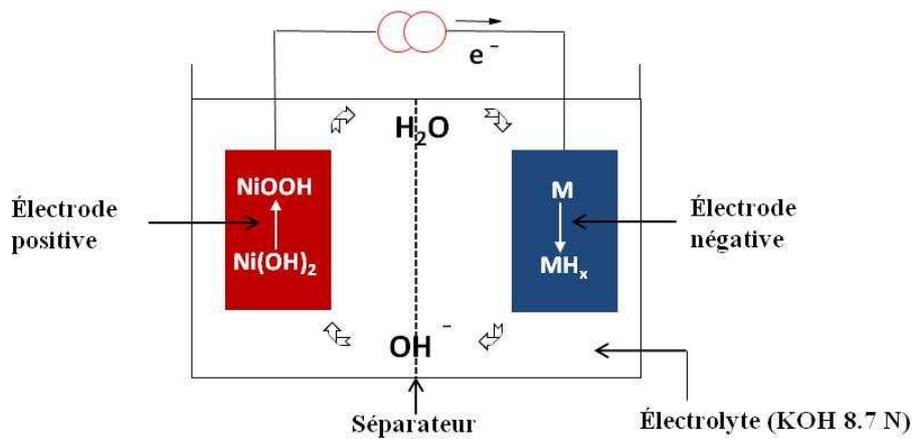
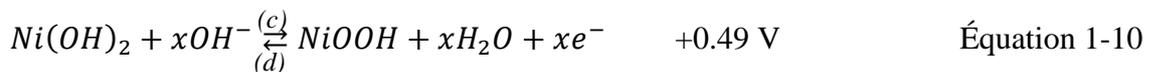


Figure 1-14 : Représentation schématique d'une batterie Ni-MH.

Les principales réactions électrochimiques mises en jeu entre les deux électrodes à la charge (c) et à la décharge (d) peuvent être écrites :

à l'électrode positive,



à l'électrode négative,



Durant la charge, les espèces divalentes Ni^{II} sont oxydées en un état trivalent 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.

L'équation 1-11 montre que chaque hydrogène absorbé correspond au stockage d'un électron. Les potentiels d'équilibre des deux électrodes dépendent du pH (Figure 1-15). Le potentiel d'équilibre de l'hydrure métallique est d'environ - 0.8 V à pH=14, ce qui est très proche de celui de Cd/Cd(OH)₂ (- 0.809 V). Ainsi le remplacement de l'électrode de cadmium des accumulateurs NiCd par l'électrode de type hydrure a été facilité. Le potentiel d'équilibre de la réaction 1-10 est proche de + 0.49 V, ce qui conduit à un potentiel théorique de l'accumulateur de 1.3 V.

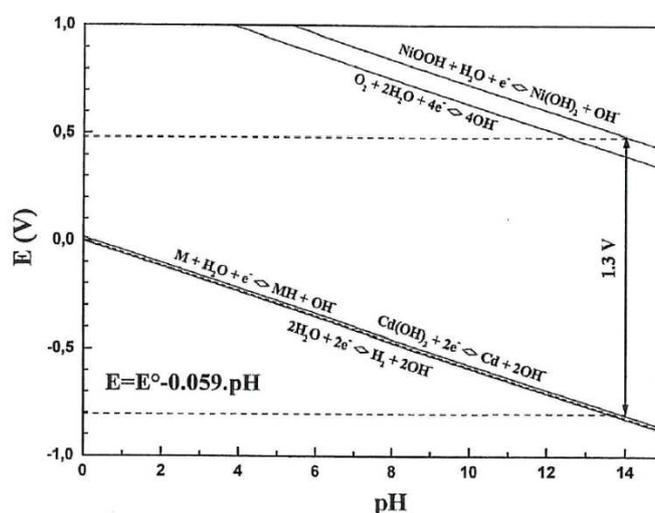


Figure 1-15 : Courbes potentiel-pH de diverses réactions ayant lieu dans les batteries alcalines [68].

1.5.2. L'électrode d'hydroxyde de nickel

Les réactions de charge-décharge de l'électrode de nickel énoncées précédemment sont en fait plus complexes. Des transitions structurales réversibles 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 1-16.

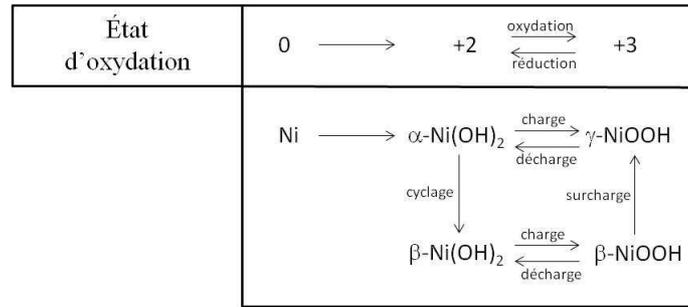


Figure 1-16 : Représentation schématique du diagramme de Bode correspondant aux relations entre les divers hydroxydes et oxyhydroxydes impliqués dans le cyclage de l'électrode de nickel [69].

L'espèce hydratée divalente $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ peut être formée électrochimiquement à partir de l'espèce métallique à des potentiels relativement négatifs. Durant le cyclage, 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 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

1.5.3. L'électrode métal hydrure

1.5.3.1. Formation de l'hydrure

Dans le cas d'une hydratation par réaction électrochimique, plusieurs étapes successives se produisent (Figure 1-17) :

- (a) La réaction de transfert de charge à la surface, ce qui peut être représentée dans la solution alcaline par la réaction :

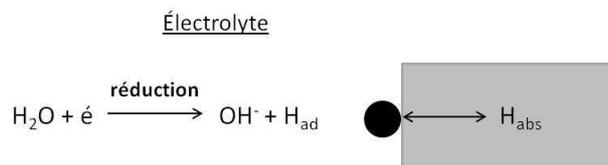


Figure 1-17 : Représentation schématique du phénomène d'hydruration intervenant dans la réaction électrochimique.

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

(b) L'absorption (abs) de l'hydrogène adsorbé (ad) par le composé intermétallique



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

(c) Transformation $\alpha \rightarrow \beta$, la phase α seule, la phase β en équilibre avec la phase



Dans le cas de l'hydrogénation par voie électrochimique, il n'y a pas d'étape de dissociation de la molécule d'hydrogène qui a lieu lors de l'hydrogénation en phase solide-gaz, les protons provenant de la dissociation de la molécule d'eau passent directement au niveau de l'interface métal / électrolyte.

1.5.3.2.Équivalence pression d'équilibre et potentiel électrochimique

Les propriétés d'absorption et de désorption du composé intermétallique sont généralement caractérisées par le diagramme pression-composition comme il a été mentionné précédemment. Une relation directe existe entre la pression d'équilibre de l'hydrogène ($P_{(H_2)}$) et le potentiel ($E_{(e)}$) de l'électrode métal-hydrure [70] :

$$E_{(e)} = \frac{RT}{nF} \ln P_{(H_2)} \quad \text{Équation 1-15}$$

où R est la constante des gaz parfait, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction et F la constante de Faraday (96500 C).

1.5.3.3.Équivalence 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 est liée à la capacité mesurée en réaction solide-gaz par la réaction :

$$C(\text{mAh/g}) = \frac{xF}{3.6M} \quad \text{Équation 1-16}$$

où M représente la masse molaire du matériau en g/mol et x la quantité d'hydrogène absorbée par mole de composé intermétallique.

1.5.4. Réactions secondaires

Pour assurer le bon fonctionnement des accumulateurs étanches Ni-MH, l'électrode de nickel possède la capacité limitante (Figure 1-18). Cette configuration favorise le dégagement d'oxygène en fin de charge par oxydation des ions OH^- selon la réaction :



L'oxygène peut être transporté vers l'électrode métal-hydrure (MH) où il va être réduit à l'interface MH / électrolyte en ions hydroxyde :

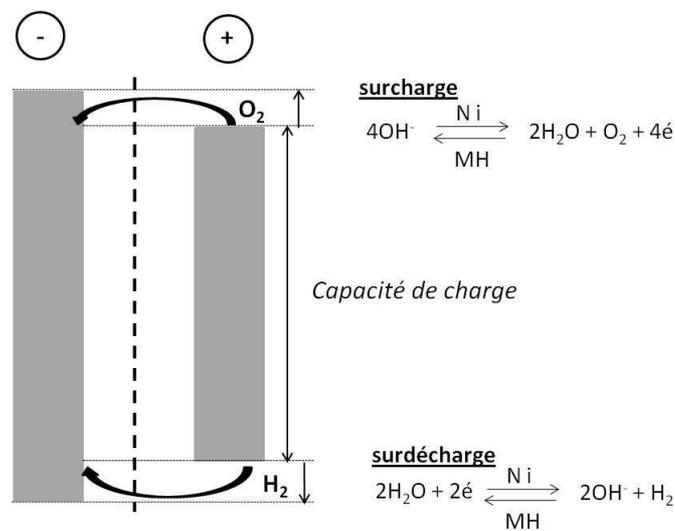
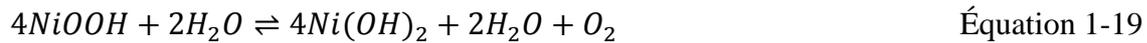


Figure 1-18 : Représentation schématique d'une batterie Ni-MH étanche dans laquelle la capacité de l'électrode de nickel est limitante ce qui favorise la recombinaison de l'oxygène à l'électrode négative.

Ce mécanisme permet d'une part 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 circuit ouvert. Le taux d'autodécharge est fortement dépendant des conditions externes et notamment de la température. Il représente environ 1% de perte de capacité de stockage nominale par jour à température ambiante. Le phénomène d'autodécharge provient 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 :



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

1.6. Performances des accumulateurs Ni-MH

Les performances d'une batterie Ni-MH sont mesurées par différentes grandeurs dont les plus importants sont la capacité, la puissance, 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 totale d'électricité mise en jeu dans la réaction chimique exprimée en Coulomb ou en Ampère-heure. Cette quantité est généralement exprimée par rapport à la masse de matière active (Ah/g). 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).

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 de l'électrode positive (perte de matière, changement de phases...).

La puissance, exprimée en Watt par kg (W/kg), 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 la formule :

$$P[W/kg] = \frac{U[V] \times I[A]}{m[kg]} \quad \text{Équation 1-20}$$

La durée de vie calendaire est une conséquence de la corrosion des matériaux d'électrodes lors du stockage de l'accumulateur. La corrosion est 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 termes de durée de vie en surcharge permanente (éclairages de sécurité).

CHAPITRE 2: LES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. La première partie présente les méthodes de synthèse des composés intermétalliques. Une seconde partie décrit les techniques utilisées pour caractériser la structure et la composition des intermétalliques. Enfin, les méthodes d'élaboration et de caractérisation des hydrures par voie solide-gaz et par voie électrochimique sont aussi présentées à la fin de ce second chapitre.

2.1.Synthèse des composés intermétalliques

2.1.1. Méthodes d'élaboration

Plusieurs méthodes de synthèse des intermétalliques ont été envisagées : la fusion par induction, le broyage mécanique et la métallurgie des poudres. Le principe, l'appareillage et la préparation des échantillons par ces trois méthodes sont présentés ci-dessous.

2.1.1.1.Fusion par induction

Les alliages synthétisés dans un four à induction haute fréquence (200 kHz), ont été préparés par co-fusion d'éléments purs. Du fait de l'oxydation très rapide du lanthane et du magnésium, ceux – ci sont manipulés, limés et pesés sous atmosphère contrôlée en boîte à gant (< 0.3 ppm O_2 , < 3 ppm H_2O).

Les métaux sont placés dans un creuset segmenté non inductif en cuivre refroidi par circulation d'eau (technique du creuset froid). La circulation d'un courant alternatif dans une bobine crée un fort champ magnétique au centre de celle-ci, générant ainsi des courants de Foucault dans l'échantillon conducteur. Par effet Joule, ces courants provoquent l'échauffement des métaux jusqu'à leur fusion. La lévitation partielle de l'échantillon par rapport au creuset limite la contamination de l'échantillon.

Les fusions sont effectuées sous vide secondaire (10^{-9} - 10^{-10} MPa) ou sous atmosphère d'argon, ce qui permet de limiter les pertes de matières pour le cas des éléments volatils. Cinq fusions successives sont réalisées, entre lesquelles l'échantillon est retourné, ceci dans le but d'en améliorer l'homogénéité. Les masses d'alliages ainsi élaborées sont de l'ordre de 10 à 15 g.



Figure 2-1 : Four à induction haute fréquence (200 MHz).

Pour les alliages contenant des éléments volatils (magnésium), un excès de 5 % en masse de cet élément est ajouté afin de compenser les pertes dues à la sublimation au cours de la fusion. La Figure 2-1 représente un alliage situé dans le creuset en cuivre segmenté au cours de la fusion.

2.1.1.2. Mécanosynthèse

2.1.1.2.1. Principe de la méthode

La technique de la mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs composés définis ou éléments purs pour les faire réagir ensemble à basse température (Figure 2-2). La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de solutions solides hors d'équilibre directement à l'état cristallin.

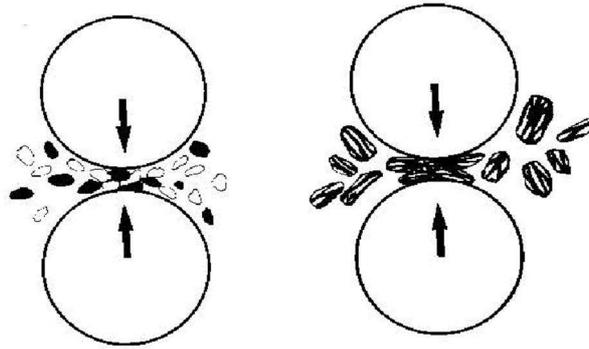


Figure 2-2 : Représentation schématique de la dynamique et de la fragmentation des poudres lors du broyage mécanique.

La mécanosynthèse est un procédé de co-broyage mécanique à haute énergie. Le broyage est effectué dans des récipients cylindriques (jarres) contenant des billes en acier inoxydable. La jarre est soumise à un mouvement planétaire qui entraîne des chocs entre les billes et la poudre métallique (Figure 2-3). La répétition continue des chocs conduit à une poudre de basse cristallinité de phases stables et, parfois à la formation de nouvelles phases métastables. La morphologie, la formation des phases et le degré de cristallinité final du matériau dépendent des conditions de mécanosynthèse (durée de broyage, rapport entre la masse de billes et la masse de poudre, vitesse de rotation de la jarre, atmosphère).

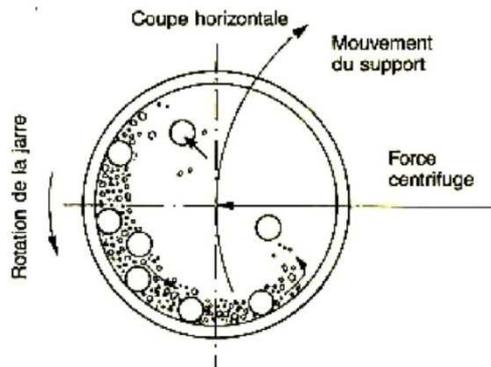


Figure 2-3 : Mouvement des billes à l'intérieur de la jarre.

2.1.1.2.2. Appareillage

La mécanosynthèse se réalise à partir d'un broyeur planétaire Fritsch de type P7 ou P4. Ce type de broyeur engendre à la fois des mouvements de friction et des chocs aux particules de poudre. Les jarres de volume 50 cm³ et les billes de diamètre 7 mm ($m = 1,4$ g) sont en acier

inoxydable. Le rapport masse des billes/masse des poudres est choisi dans notre cas à 10/1 et la vitesse de rotation des jarres est fixée à 1200 tours.min⁻¹.

Avec le broyeur à mouvement planétaire, les jarres tournent sur elles-mêmes et sont portées par un plateau lui-même en rotation (Figure 2-4). Un inconvénient de la technique est l'adhésion des poudres sur les parois de la jarre et à la surface des billes.

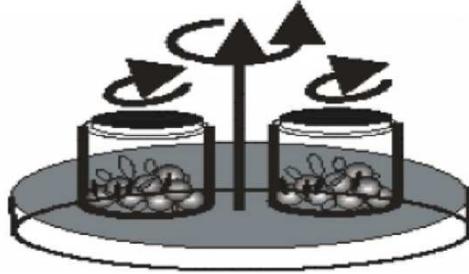


Figure 2-4 : Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres.

2.1.1.2.3. Préparation des échantillons

Les poudres sont soigneusement pesées avant de les mettre dans la jarre avec les billes en acier. Le nombre de billes est calculé en fonction de la masse de poudre. Cette manipulation s'effectue en boîte à gants, sous atmosphère inerte.

2.1.1.3. Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est différente des autres techniques métallurgiques parce qu'elle n'implique pas la fusion complète des poudres mises en œuvre.

Elle permet la fabrication de certaines pièces en alliages à très haut point de fusion, en matériaux poreux qui seraient très difficiles à obtenir par une autre technique.

La métallurgie des poudres consiste à comprimer sous argon un mélange de poudres (soit les éléments purs, soit un mélange de composés définis ou précurseurs) à l'aide d'une presse uniaxiale ($P_{\max} = 4 \text{ T}$). La pastille ainsi obtenue est de diamètre 8 ou 10 mm et l'épaisseur est de l'ordre de quelques centimètres.

La compression a pour but de réduire la porosité initiale de la poudre. Cette porosité sera d'autant plus réduite que la pression sera importante, mais d'autres facteurs entrent en ligne de compte :

- forme et distribution des particules ;
- présence d'un lubrifiant, d'un liant.

La compressibilité est améliorée en utilisant un mélange de deux ou trois classes de granules. Le lubrifiant permet de réduire le frottement au contact de la matrice et, pour les poudres de faible compressibilité, un liant doit être ajouté.

Le frittage ou la consolidation est réalisé dans un four à une température proche de la fusion du composé. Il est souvent réalisé sous vide ou sous atmosphère protectrice pour éviter l'oxydation par l'oxygène de l'air.

Le traitement thermique de frittage entraîne trois processus qui interviennent simultanément :

- la soudure entre les particules ;
- la recristallisation ;
- l'élimination plus ou moins importante de la porosité, conduisant à une densité très proche de la valeur théorique.

Ces processus ont pour point commun l'intervention du phénomène de diffusion mais sont compliqués par les caractéristiques des poudres, les modes de mise en forme, les conditions de traitement thermique.

2.1.2. Traitements thermiques de mise à l'équilibre

Après élaboration par fusion par induction ou par mécanosynthèse, les échantillons subissent un traitement thermique afin d'améliorer leur homogénéité, d'obtenir une meilleure cristallinité et de tendre vers l'équilibre thermodynamique.

Pour la métallurgie des poudres, le traitement thermique permet de faire réagir les éléments ou les précurseurs entre eux à des températures inférieures aux températures de fusion de ceux-ci.

Dans le cadre de cette étude, deux modes de traitement thermique ont été utilisés. Tout d'abord, un creuset en acier inoxydable est fermé par une soudure à l'arc sous atmosphère

contrôlée d'argon en boîte à gants. C'est une technique adaptée pour la synthèse de composés à base de magnésium. En effet, le magnésium a une forte tension de vapeur et s'oxyde facilement au contact de l'air. L'avantage du traitement thermique en creuset scellé est que toutes les étapes de la synthèse se font en boîte à gants (fermeture, remplissage et ouverture du creuset). De ce fait, le composé synthétisé n'est jamais en contact avec l'air. L'autre avantage est qu'il n'y a pas ou peu de perte de magnésium au cours du traitement thermique (sauf sur les parois du creuset) du fait de la pression de vapeur élevée au sein du creuset.

Pour éviter toute contamination du composé par l'acier du creuset lors du traitement thermique, un creuset en tantale est disposé à l'intérieur de celui-ci. Une fois le traitement thermique terminé, le creuset est plongé dans l'eau froide afin de tremper la structure obtenue. Les dimensions du creuset sont : 1,5 mm d'épaisseur, 12 mm de diamètre et 30 mm de hauteur (Figure 2-5).

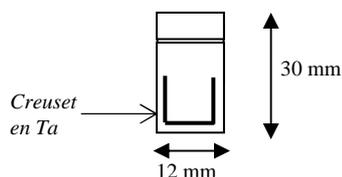


Figure 2-5 : Représentation schématique du type de creuset en acier inoxydable utilisé lors de la synthèse par métallurgie des poudres.

L'autre méthode est de réaliser le traitement thermique dans une ampoule en silice scellée. Dans ce cas, le traitement thermique peut se faire soit sous vide secondaire, soit sous pression réduite d'argon. L'alliage est préalablement enveloppé dans une feuille de tantale avant d'être mis dans l'ampoule, afin d'éviter toute contamination par la silice lors du traitement thermique. L'ampoule est alors placée dans un four tubulaire. Selon la composition des alliages, la température et la durée du traitement thermique sont adaptées. Afin de figer l'état d'équilibre obtenu grâce au traitement thermique, l'ampoule de silice est plongée dans l'eau froide directement à la sortie du four.

2.2. Caractérisation structurale des composés intermétalliques

Après l'élaboration et le traitement thermique de recuit, les composés sont caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre et analysés à la microsonde électronique de Castaing afin de déterminer la nature des phases présentes, leur état de cristallinité ainsi que leurs paramètres structuraux.

2.2.1. Microsonde électronique de Castaing

L'analyse par microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) permet de caractériser les matériaux par l'obtention de la composition chimique de la phase principale et des phases secondaires éventuellement présentes.

2.2.1.1. Principe de la microsonde de Castaing

Le principe d'analyse est fondé sur l'exploitation des signaux émis par un point particulier de l'échantillon soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. Les interactions de ces électrons avec les atomes présents dans le petit volume irradié, de l'ordre du μm^3 , entraîne des émissions caractéristiques du matériau, notamment l'émission X, qui permet de déterminer la composition de la zone étudiée. La comparaison entre l'intensité émise par un témoin et celle émise par l'échantillon donne accès au pourcentage atomique de chaque élément présent dans la matrice.

2.2.1.2. Appareillage

La microsonde de Castaing est essentiellement composée d'un canon à électrons, d'une colonne d'optique électronique et de plusieurs spectromètres à dispersion de longueur d'onde.

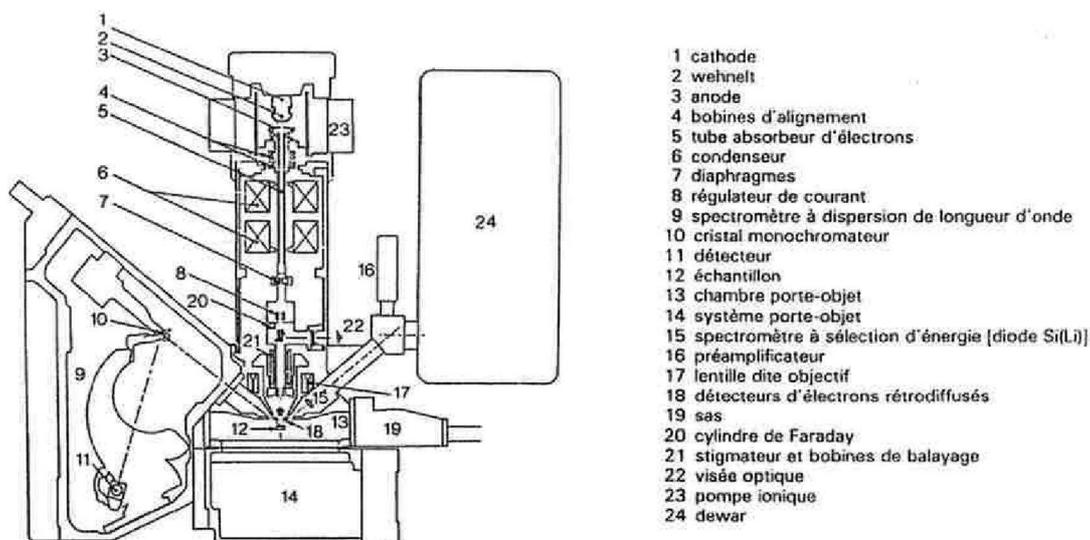


Figure 2-6 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de la microsonde électronique de Castaing [71].

Le canon à électrons (cathode de tungstène) délivre un faisceau électronique monocinétique focalisé à la surface de l'échantillon grâce à des diaphragmes et lentilles électromagnétiques contenus dans la colonne d'optique électronique. Les photons X caractéristiques des éléments ionisés sont collectés sur le cristal monochromateur des spectromètres disposés autour de la colonne. La longueur d'onde est sélectionnée en faisant varier l'angle d'incidence θ du cristal monochromateur selon la loi de Bragg. Seuls les photons de la longueur d'onde caractéristiques de l'élément à doser vont être réfléchis en direction de la fenêtre d'entrée du compteur qui constitue le détecteur X. L'exploitation de toute la gamme de longueur d'onde utile pour la microanalyse nécessite l'emploi de plusieurs monochromateurs de distances réticulaires différentes.

2.2.1.3. Préparation des échantillons

Une partie de l'échantillon est enrobée soit dans la résine époxy, soit dans l'alliage de Wood. L'échantillon est alors poli sur du papier abrasif de granulométrie décroissante. La finition est réalisée avec un drap recouvert de pâte diamantée de granulométrie $3\ \mu\text{m}$ puis $\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$ lubrifié à l'éthanol.

2.2.1.3.1. Conditions d'acquisition

Les caractéristiques des monochromateurs utilisés lors de l'analyse sont regroupées dans le Tableau 2-1. Les cristaux monochromateurs diffèrent en fonction des éléments analysés : un cristal de fluorure de lithium (LiF) est utilisé soit pour analyser les éléments dont le numéro atomique est compris entre 40 et 69 (par exemple : La, Ce, Pr, Nd) grâce à la raie L_{α} , soit les éléments dont le numéro atomique est compris entre 15 et 27 (par exemple : Mn, Fe, Co, Ni) grâce à la raie K_{α} . La présence de magnésium, de numéro atomique 12, est mise en évidence par la raie K_{α} à l'aide d'un cristal de type TAP.

Cristal analyseur	Domaines analysés	Numéro atomique des éléments analysés			
		Raie K_{α}	Raie L_{α}	Raies M_{α} - M_{β}	
LIF	Fluorure de lithium LIF	0.17-063 nm	15 à 27	40 à 69	76 à 94
TAP	Thallium Acid Phtalate $C_8H_5O_4Tl$	0.53-2.11 nm	8 à 16	23 à 42	62 à 82

Tableau 2-1 : Caractéristiques des monochromateurs LIF et TAP.

2.2.1.3.2. Traitement des données

L'intensité $I_A(\text{éch})$ d'un élément chimique A provenant de l'échantillon, pour une raie donnée, est mesurée à l'aide d'un spectromètre à cristal analyseur. Indépendamment, on mesure l'intensité émergeant d'un témoin, pur ou complexe, $I_A(\text{std})$ pour ce même élément. Le rapport de ces deux valeurs permet d'accéder à la concentration de première approximation (également appelée concentration apparente ou k-ratio) :

$$k_A = I_A(\text{éch})/I_A(\text{std}) \quad \text{Équation 2-1}$$

L'intensité X émise par la cible dépend de l'énergie des électrons excitateurs, de la nature de l'atome excité, du rayonnement caractéristique considéré mais également des autres éléments chimiques présents. En raison de cet effet de matrice, des écarts plus ou moins importants à la loi stricte de proportionnalité entre l'intensité X et la concentration se manifestent. Ces écarts peuvent être représentés par trois facteurs correctifs : un terme de numéro atomique (Z), un terme d'absorption (A) et un terme de fluorescence (F). La prise en compte de ces effets

correspond à la procédure ZAF qui permet d'exprimer la concentration apparente k_A en fonction de la concentration massique 'vraie' d'un élément A donné : $k_A = C_A \cdot (ZAF)$. Inversement, un calcul itératif permet de restituer les concentrations des divers éléments présents dans l'échantillon, en appliquant pour chacun d'eux la relation : $C_i = k_i \cdot (ZAF)^{-1}$. Seuls seront traités ici les effets de numéro atomique et d'absorption, la correction de fluorescence étant de moindre importance.

Correction de numéro atomique

Cet effet traduit le fait que pour un élément donné, l'intensité X caractéristique engendrée dépend de la nature de la cible dans laquelle est présent l'élément. Ce terme de numéro atomique est lui-même constitué de deux facteurs :

- un facteur de rétrodiffusion (R) : il prend en compte le fait que certains électrons incidents n'effectuent pas la totalité de leur parcours ionisant dans la cible, mais sont rétrodiffusés hors de celle-ci avec une énergie supérieure à l'énergie de seuil E_c . Ce facteur décroît lorsque le nombre atomique de la cible croît.
- un facteur de ralentissement (1/S) : le nombre d'ionisations engendrées le long du parcours n'est pas strictement proportionnel à la concentration massique, mais influencé par un facteur qui dépend de la nature de la cible par l'intermédiaire du ralentissement.

Dans la mesure où l'effet du nombre atomique est *a priori* différent dans l'échantillon et dans le témoin, le facteur correctif (R/S) sera appliqué aux deux quantités. L'intensité engendrée dans un échantillon complexe s'écrit donc :

$$I_A \propto C_A \cdot \left(\frac{R}{S}\right)_{éch} \qquad \text{Équation 2-2}$$

Correction d'absorption

Un photon caractéristique résultant du retour à l'équilibre d'un atome excité ou ionisé à une certaine probabilité d'être absorbé dans la cible elle-même et donc de ne pas être détecté. Un terme correctif $f(\chi)$ est introduit dont l'expression est donnée par :

$$f(\chi) = \frac{F(\chi)}{F(0)} = \frac{\int_0^\infty \varphi(\rho z) \exp(-\chi \cdot \rho z) \cdot d(\rho z)}{\int_0^\infty \varphi(\rho z) \cdot d(\rho z)} \quad \text{Équation 2-3}$$

où $\varphi(\rho z)$: fonction représentant l'intensité engendrée dans une couche $d(\rho z)$ situé à la profondeur ρz ,
 $F(\chi)$: transformée de Laplace de $\varphi(\rho z)$,
 $F(0)$: transformée de Laplace pour une intensité engendrée dans une couche isolée de même épaisseur.

Finalelement, en tenant compte à la fois des effets d'absorption et de numéro atomique, l'intensité émergente d'un échantillon complexe est :

$$I_A \propto C_A \cdot \left(\frac{R}{S}\right)_{éch} \cdot f(\chi)_{éch} \quad \text{Équation 2-4}$$

Toutefois, dans le cadre de l'analyse des éléments très légers (ou de couches superficielles), la méthode ZAF atteint ses limites théoriques. En effet, le facteur correctif d'absorption $f(\chi)$ est non conforme à la réalité pour de fortes valeurs de χ , la courbe $\varphi(\rho z)$ qui donne des résultats plus réalistes est alors utilisée. Le but de cette méthode globale est de définir, pour chaque cas d'analyse, les courbes $\varphi(\rho z)$ qui donnent la répartition en profondeur de l'émission X et permettent de faire les corrections d'absorption et de fluorescence. Il faut, pour cela, approcher de la façon la plus exacte possible la fonction $\varphi(\rho z)$ sous une forme analytique intégrable. Les formes retenues sont celles de Pouchou et al. [72] qui représentent la fonction $\varphi(\rho z)$ par deux branches paraboliques se raccordant pour satisfaire aux conditions de surface et de formes imposées, les paramètres étant l'ionisation superficielle $\varphi(0)$, la profondeur ultime d'ionisation, la position du maximum et la valeur de l'intégrale représentant l'intensité primaire engendrée. Ce modèle combine les corrections d'absorption et de numéro atomique, grâce à une description réaliste de la distribution $\varphi(\rho z)$. Il permet une amélioration générale de l'analyse.

2.2.1.3.3. Imagerie

La microsonde électronique est équipée d'un système de détecteurs permettant d'obtenir des images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés. En balayant le faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon, il est possible d'effectuer une cartographie de l'échantillon pour un élément déterminé en fonction du cristal analyseur. Dans la majorité des cas, la résolution de cet appareil est suffisante pour observer les phases en présence.

2.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La méthode de la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure, les paramètres de maille des composés et aussi de déterminer la nature et la quantité de phases secondaires.

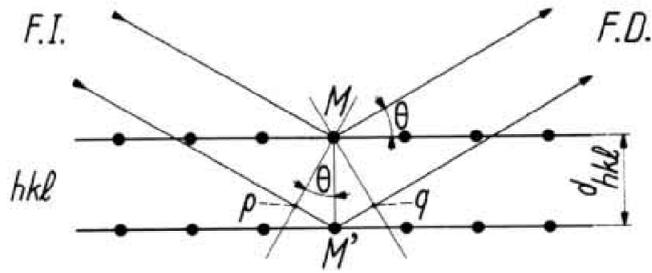
2.2.2.1. Principe de la diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) illumine un composé, une partie du faisceau est diffusé par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est illustrée sur la Figure 2-7 et connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme :

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad \text{Équation 2-5}$$

avec d : distance entre deux plans atomiques réticulaires consécutifs,
 θ : angle des rayons x incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,
 n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence θ déterminés par l'arrangement tridimensionnel des atomes. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions.



F.D. faisceau de rayons X diffractés
F.I. faisceau de rayons X incidents
(hkl) famille de plans réticulaires
 Longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents : λ
 Différence de marche entre deux rayons incidents :
 $pM' + M'q = 2 d_{hkl} \sin \theta$
 Loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$
 avec n ordre de la réflexion

Figure 2-7 : Loi de Bragg.

Pour obtenir un diagramme Debye-Scherrer ou diagramme de poudres, on fait tomber un faisceau divergent, monochromatique de rayons X sur un échantillon polycristallin. Il y a toujours un grand nombre de petits cristaux pour lesquels une famille de plans réticulaires donnés (h_1, k_1, l_1) fait avec le faisceau incident un angle θ_1 défini par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{h_1k_1l_1} \sin \theta_1 \quad \text{Équation 2-6}$$

Chacun de ces cristaux donne un faisceau réfléchi, dévié d'un angle $2\theta_1$ par rapport au faisceau incident comme indiqué sur la Figure 2-8 (a). L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône axé sur le faisceau incident et d'angle au sommet $2\theta_1$ (Figure 2-8 (b)). Chaque cône est caractéristique d'une certaine distance réticulaire $d_{h_1k_1l_1}$ et d'un certain ordre n de réflexion.

De la mesure de l'angle θ_1 , connaissant λ , on peut calculer $d_{h_1k_1l_1}/n$, et déterminer ainsi les distances entre les différents plans réticulaires du cristal.

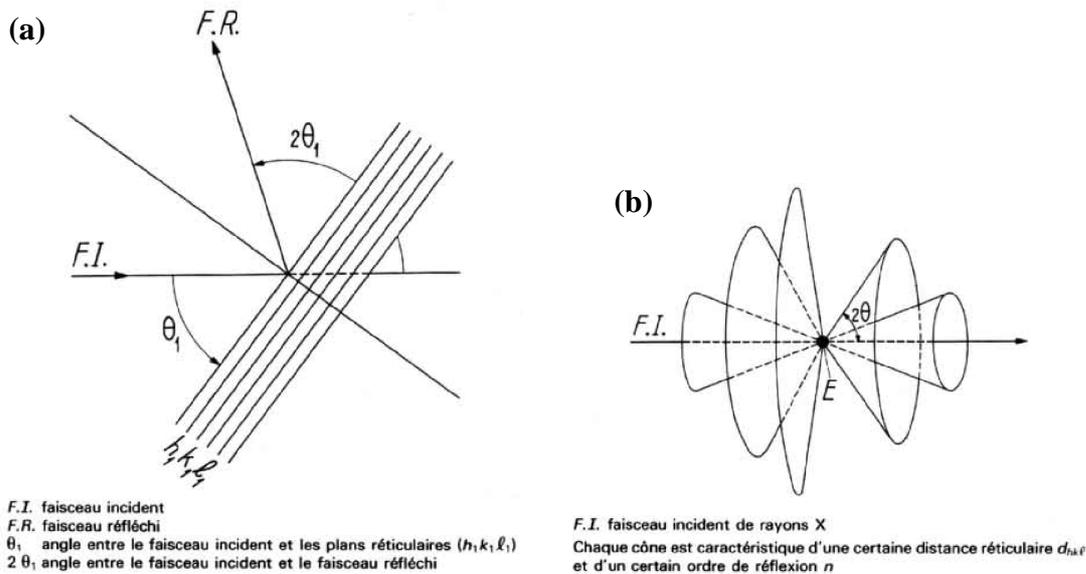


Figure 2-8 : (a) Méthode de Debye-Scherrer. Géométrie de la réflexion : diffraction du faisceau par un cristal correctement orienté. (b) Cônes de diffraction des rayons X par l'échantillon E.

Il existe de très nombreux montages permettant la mise en œuvre pratique de cette méthode.

Ces montages diffèrent par :

- la manière d'obtenir le rayonnement monochromatique, (filtre, monochromateur, compteur à fort pouvoir de résolution en énergie) ;
- le type d'échantillon utilisé (poudre, échantillon massif, échantillon mince) ;
- le type de détecteur de rayons X utilisé (film).

2.2.2.2.Appareillage

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus à partir d'un diffractomètre D8 Advance de marque BRUKER AXS. L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano avec une source de RX. L'échantillon et le détecteur se situent sur un cercle de focalisation. Le montage est de type $\theta - \theta$: l'échantillon est fixe, alors que le détecteur et la source de RX sont placés sur le cercle de focalisation tournant autour de l'échantillon avec un angle θ chacun. La géométrie Bragg-Brentano permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de mesurer une intensité diffractée importante. Le diffractomètre est composé des éléments suivants :

- Un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$) alimenté par un générateur dont la tension est fixée à 40 kV et l'intensité à 40 mA.
- Un goniomètre haute résolution à axe horizontal qui se compose d'un boîtier comportant la couronne porte – échantillon et la couronne porte – détecteur.
- Un système de fentes de trois types : fente de Soller, de divergence et d'antidiffusion.
- Un monochromateur arrière (monocristal de graphite) permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence.
- Un porte – échantillon en rotation autour de la perpendiculaire à l'axe du goniomètre. Cette rotation a pour avantage de réduire l'orientation préférentielle des cristallites.
- Un détecteur de type compteur à scintillation qui permet de mesurer l'intensité des RX de longueur d'onde comprises entre 0.05 nm et 0.3 nm.

2.2.2.3. Préparation des échantillons

Un morceau d'alliage est broyé dans un mortier d'agate puis tamisé afin d'obtenir une poudre dont la taille est inférieure à 63 μm . Celle – ci est ensuite déposée sur une plaquette en altuglas à l'aide d'un ruban adhésif double face. Le domaine angulaire balayé s'étend généralement de $2\theta = 20^\circ$ à 120° par pas de 0.02° .

2.2.2.4. Analyse des diffractogrammes

Les diagrammes de diffraction sont affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof [73]. Dans cette approche, il est nécessaire de disposer d'un modèle structural qui permet d'affiner la globalité du profil.

Le but de cette méthode d'affinement est de parvenir au meilleur accord possible entre le diagramme de diffraction observé et celui calculé. L'ajustement du profil et des intensités permettra *in fine* de déterminer les paramètres structuraux (positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, et éventuellement les taux d'occupation), le facteur d'échelle, les paramètres

de maille, les coefficients de la fonction représentant le bruit de fond ainsi que les paramètres décrivant la largeur et la forme des raies de diffraction.

Ces différents paramètres sont ajustés par la méthode des moindres carrés, par minimisation de l'équation suivante :

$$M = \sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \quad \text{Équation 2-7}$$

où $y_{i_{obs}}$ représente l'intensité observée et $y_{i_{calc}}$ l'intensité calculée au pas i du diffractogramme. Le terme ω_i représente la pondération assignée à chaque intensité, sa valeur est l'inverse de la variance soit $1/(y_{i_{calc}})^{1/2}$.

L'intensité calculée est obtenue en additionnant les contributions des réflexions de Bragg et du fond continu :

$$y_{i_{calc}} = y_{bi} + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{k_{\phi}} L \cdot A \cdot T \cdot P \cdot |F_{k_{\phi}}|^2 \cdot \Omega_{ik} \quad \text{Équation 2-8}$$

où

- y_{bi} : intensité du bruit de fond au pas i ,
- S_{ϕ} : facteur d'échelle de la phase ϕ ,
- L : terme contenant les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité,
- A : facteur d'asymétrie,
- T : facteur de transmission,
- P : facteur prenant en compte l'orientation préférentielle,
- $F_{k_{\phi}}$: facteur de structure correspondant à la réflexion k , calculé à partir de la position des atomes,
- Ω_{ik} : fonction de profil qui décrit la forme de la raie k en relation avec l'angle de Bragg θ_k .

La position des raies est contrainte par les paramètres de maille et leur intensité doit être ajustée en même temps que les paramètres de la fonction profil.

Dans le cadre de notre étude, la méthode de Rietveld va nous permettre d'analyser de manière plus précise les différentes structures synthétisées. A partir de cette méthode, il est possible de qualifier et de quantifier chaque phase, de faire la différence entre les variétés allotropiques (Rhomboédrique et Hexagonale), mais aussi de quantifier les taux d'occupation lors de la substitution d'un atome par un autre (rapport La/Mg par exemple).

Sur un diffractogramme, une phase cristalline est caractérisée par un ensemble de raies de diffraction de positions et d'intensités spécifiques. Lorsque plusieurs phases cristallines sont étudiées, le diffractogramme résultant est la superposition des raies individuelles de chacune des phases, les intensités variant proportionnellement au volume de chacune d'entre-elle. L'analyse de phases cristallines par diffraction des rayons X est la mesure de ces informations (positions des pics, intensités) pour caractériser les phases présentes et leurs proportions relatives.

Lors d'un affinement Rietveld, le modèle structural fourni pour chaque phase, les pouvoirs diffusants relatifs de chacune de ces phases, ce qui permet l'obtention directe des proportions massiques relatives des phases simulées. L'intensité de chaque pic est calculée (Éq. 2-9) en prenant en compte les diverses contributions extérieures (appareillages, etc.), le facteur de structure de la phase concernée, et le volume de cette phase (grâce à un facteur d'échelle). Le dosage pondéral direct d'une phase i parmi N s'effectue de la façon suivante :

$$X_i = \frac{S_i \rho_i (V_i)^2}{\sum_{j=1}^N S_j \rho_j (V_j)^2} \quad \text{Équation 2-9}$$

avec S_j le facteur d'échelle de la phase j , ρ_j sa masse volumique et V_j le volume de maille.

Bruit de fond

L'intensité du bruit de fond est approximée en utilisant une fonction polynomiale de degré n dont les coefficients a_0, a_1, \dots, a_n peuvent être affinés :

$$y_{bi} = \sum_{i=0}^n a_i (2\theta - 2\theta_i)^i \quad \text{Équation 2-10}$$

avec 2θ , l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi.

Dans certains cas, cette méthode ne s'avère pas satisfaisante, il est alors possible de définir le fond continu par interpolation linéaire à partir d'un fichier de départ contenant les couples $(2\theta, y(2\theta))$ obtenus manuellement.

La fonction de profil

Plusieurs fonctions permettant de décrire la forme des raies sont accessibles (Gaussienne, Lorentzienne...). Dans notre cas, l'utilisation d'une fonction pseudo Voigt est particulièrement bien adaptée au profil de raies obtenues. Cette fonction est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et lorentzienne (L) de même largeur H selon :

$$\Omega = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Équation 2-11}$$

avec η le taux de lorentzienne de la pseudo Voigt.

La dépendance angulaire de la largeur de pic H est généralement représentée par la fonction de Cagliotti :

$$H = (U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W)^{1/2} \quad \text{Équation 2-12}$$

où U, V et W sont des paramètres affinés dans le processus.

Qualité de l'affinement

A l'issue de l'affinement, la validité de celui-ci est évalué par deux critères ; d'une part par l'examen du diffractogramme calculé par rapport au diffractogramme observé (à l'aide du logiciel DMPLLOT) et d'autre part par les facteurs d'accord.

Les facteurs d'accord qui vérifient la qualité de l'ajustement de profil total doivent être les plus petits possibles. Les principaux facteurs sont :

- le résidu :

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}|}{\sum_i y_{i_{obs}}} \quad \text{Équation 2-13}$$

- le résidu pondéré :

$$R_{wp} = 100 \times \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{\sum_i w_i y_{i_{obs}}^2} \right]^{1/2} = 100 \times \left[\frac{M}{\sum_i w_i y_{i_{obs}}^2} \right]^{1/2} \quad \text{Équation 2-14}$$

- le facteur attendu en l'absence d'erreur systématique :

$$R_{exp} = 100 \times \left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_i^2} \right] \quad \text{Équation 2-15}$$

avec (N-P+C) le nombre de degrés de liberté du système (N étant le nombre de points utilisés dans l'affinement, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes).

On considère également le paramètre statistique χ^2 qui doit tendre vers 1 :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{M}{N-P+C} \quad \text{Équation 2-16}$$

En pratique, l'ajustement n'est jamais parfait et les valeurs de χ^2 obtenues sont supérieures à l'unité.

Ces différents paramètres rendent compte de la qualité de l'affinement dans son ensemble. Le facteur de Bragg quant à lui rend compte de l'accord entre les intensités intégrées observées et calculées :

- le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}}|}{\sum_k |I_{k_{obs}}|} \quad \text{Équation 2-17}$$

Les conditions utilisées lors des affinements sont regroupées dans le Tableau 2-2.

Paramètres à affiner	Fonction utilisée	Paramètres affinés
Bruit de fond	Polynôme de degré 2	a_0, a_1, a_2
Décalage de zéro		z
Facteur d'échelle pour chaque phase		S
Paramètres de maille		a, c
Positions atomiques		x, y, z
Taux d'occupation		Occ
Facteurs d'agitation thermique		B
Forme de raie	Pseudo-Voigt : $\Omega = \eta L + (1 - \eta)G$	η
Largeur à mi-hauteur	$H = (U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W)^{1/2}$	U, V, W

Tableau 2-2 : Conditions de l'affinement structural par la méthode de Rietveld.

2.3.Synthèse et caractérisation des hydrures métalliques

2.3.1. Synthèse des hydrures métalliques

La réactivité des intermétalliques avec l'hydrogène étant fortement dépendante de l'état de surface, une partie de l'alliage 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 banc d'hydrogénation (Figure 2-9) est composé d'un ensemble de volumes étalonnés (volume central V , volumes réservoirs V_{R1} et V_{R2}), de capteurs de pression à jauges de contraintes, de sensibilité à 0.1 ou 1 MPa, fournissant un signal en mV proportionnel à la pression. Le composé intermétallique contenu dans le porte échantillon peut être mis sous vide, grâce à une pompe primaire, ou sous pression d'hydrogène. Ces différents éléments sont reliés par l'intermédiaire de capillaires en cuivre et d'un ensemble de vannes permettant de les isoler. Un bain thermostaté permet de conserver l'ensemble à une température de 25 °C, mais la température de l'échantillon peut être modifiée au cours de la mesure.

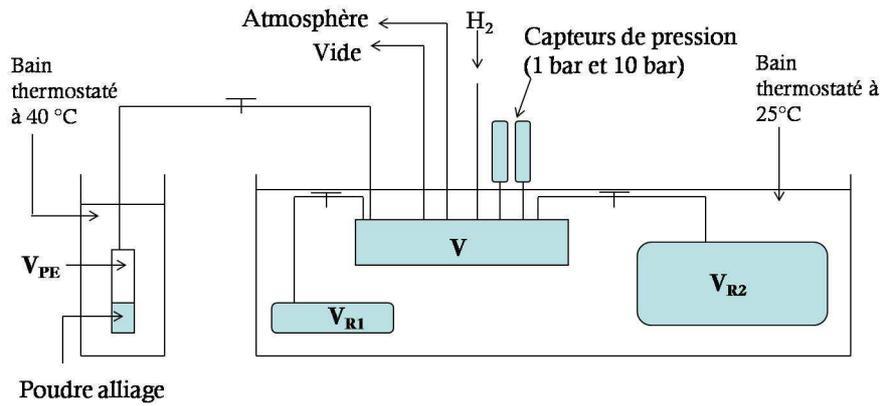


Figure 2-9 : Représentation schématique du banc d'hydrogénation, mettant en évidence les différents éléments constitutifs.

2.3.2. Caractérisation d'hydrogénation des hydrures

La quantité d'hydrogène absorbée par l'alliage est déterminée par la méthode volumétrique de Sievert dans le banc d'hydrogénation décrit précédemment. Le porte échantillon est préalablement mis sous vide primaire afin d'éliminer les espèces adsorbées en surface. Une quantité d'hydrogène est ensuite introduite dans le montage. Le nombre de moles d'hydrogène peut être déterminé grâce à la loi des gaz parfaits à partir de la mesure de la pression d'hydrogène (P) et à la connaissance du volume étalonné (V_B) :

$$n_0 = \frac{P \cdot V_B}{R \cdot T} \quad \text{Équation 2-18}$$

On suppose ici que la loi des gaz parfaits est applicable à la température (T) et dans le domaine de pression (P) utilisé.

Après la mise en contact du gaz avec l'échantillon, une quantité d'hydrogène va être absorbée par la poudre jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur d'équilibre au cours du temps. La quantité d'hydrogène absorbée est obtenue par différence entre la quantité d'hydrogène gazeux initiale (n_0) et finale (n_f) selon :

$$\delta = n_0 - n_f = \frac{P_i \cdot V_B - P_f \cdot (V_B + V_{PE})}{R \cdot T} \quad \text{Équation 2-19}$$

avec P_i et V_B respectivement la pression et le volume d'hydrogène avant la détente, P_f et (V_B+V_{PE}) les pressions et volumes après détente et absorption de l'hydrogène.

La capacité en hydrogène (Y_i) du composé intermétallique après le $i^{\text{ème}}$ absorption exprimée en mole d'atomes d'hydrogène par mole de matière active est donc :

$$Y_i = 2 \frac{M}{m} \sum_i \delta_i \quad \text{Équation 2-20}$$

avec M : la masse molaire de l'échantillon,
 m : la masse de matière active introduite dans le porte échantillon.

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 dérivée de l'équation de Van der Waals 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 et pressions [74].

Ainsi pour une mole d'hydrogène :

$$\left(P + \frac{a(P)}{V_m^\alpha}\right) \cdot (V_m - b(P)) = R \cdot T \quad \text{Équation 2-21}$$

où $a(P)$: 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 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Avant la mesure de l'isotherme, les échantillons sont activés. Un cycle d'activation correspond à une absorption sous 1 MPa d'hydrogène et une désorption sous vide primaire (10^{-7} MPa). Ce traitement entraîne la création de nouvelles surfaces par décrépitation du composé lors de l'hydrogénation. Après cinq cycles d'activation, il a été démontré que la granulométrie était stationnaire. L'isotherme est mesurée par méthode incrémentale par absorption d'une quantité donnée d'hydrogène jusqu'à la capacité maximale du composé.

L'ensemble des points (Y_i, P_i) constitue ainsi la branche d'absorption de l'isotherme. 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. Dans les conditions d'équilibre, la cinétique de certains composés vis-à-vis de l'hydrogène peut être relativement lente et l'obtention d'une isotherme complète peut nécessiter de long temps de mesure (jusqu'à 48 heures pour l'obtention de l'équilibre).

2.3.3. Caractérisation structurale des hydrures : la diffraction des neutrons

Le caractère ondulatoire des neutrons, dont la longueur d'onde et les distances interatomiques dans les solides sont comparables, donne lieu, tout comme les rayons X, à des phénomènes de diffraction dans les solides mono ou polycristallins. Dans les deux cas, les paramètres du réseau cristallin ainsi que son motif peuvent être déterminés.

Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes, alors que les neutrons interagissent avec le noyau. Avec les neutrons, la longueur cohérente de diffusion (b_c) varie avec le numéro atomique (Z) de l'élément, ce qui permet de distinguer des éléments voisins, et peut fortement varier entre deux isotopes (par exemple entre l'hydrogène et le deutérium, $b_c(\text{H}) = -0.3739 \cdot 10^{-14}$ m et $b_c(\text{D}) = 0.6671 \cdot 10^{-14}$ m). De plus, la croissance de l'amplitude de diffusion avec le numéro atomique rend les rayons X peu sensibles aux éléments légers. Dans le cas des neutrons, il n'existe pas de relation entre le numéro atomique et la longueur de diffusion cohérente, permettant ainsi d'observer les éléments légers.

La diffraction neutronique donne la possibilité de déterminer les phases en présence, la quantité de deutérium absorbée ainsi que la nature et le taux d'occupation des sites d'absorption pour chaque phase. Compte tenu de sa faible diffusion incohérente, le deutérium est également utilisé à la place de l'hydrogène en supposant qu'aucune différence structurale n'existe entre l'hydrure et le deutérure d'un composé intermétallique. L'affinement global du profil des diagrammes de diffraction est obtenu par la méthode de Rietveld [73] comme pour la diffraction des rayons X.

Les mesures de diffraction neutronique ont été réalisées pour une teneur en deutérium déterminée par la méthode de Sievert et à température ambiante sur l'instrument 3T2

($\lambda=1.225 \text{ \AA}$, neutrons thermiques) au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay. Il s'agit d'un diffractomètre deux axes constitué d'un collimateur, d'un monochromateur en germanium, et d'un détecteur de 60° formé de détecteurs $^3\text{He}/\text{Xe}$ (Figure 2-10).

L'échantillon est activé à température ambiante sur un banc d'hydrogénation par cinq cycles d'absorption / désorption de deutérium. Au cours du dernier cycle d'absorption (détermination de la teneur en deutérium), le porte échantillon est isolé sous 1 MPa de deutérium. La diffraction neutronique de l'échantillon est alors réalisée.

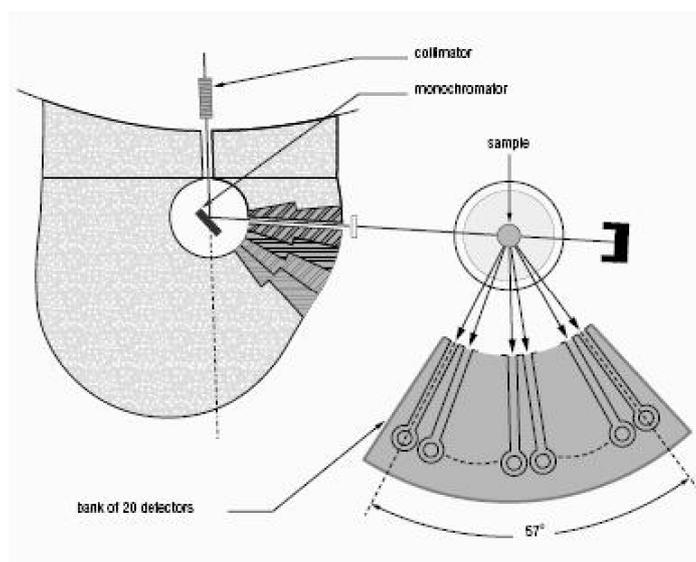


Figure 2-10 : Représentation schématique de l'instrument 3T2 situé au LLB - Saclay.

2.4. Caractérisation électrochimique

2.4.1. Montage des accumulateurs

Les échantillons sont réduits en poudre par broyage mécanique et tamisés en boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'obtenir des poudres de granulométrie inférieure à $63 \mu\text{m}$. La poudre métallique (65 %) est mélangée avec de la poudre de nickel (30 %) ainsi qu'à une suspension de PTFE (polytétrafluoroéthylène) en solution ammoniacuée (5 %). L'ajout de nickel permet d'améliorer la conductivité électrique et le PTFE agit comme liant mécanique. De l'éthanol est alors ajouté au mélange ce qui conduit à l'obtention d'une pâte. La fibrillation du PTFE par évaporation de l'éthanol est obtenue en étalant plusieurs fois la pâte à

l'aide d'un rouleau en verre. Des cales de 0.5 mm d'épaisseur, disposées en dessous du rouleau, permettent d'obtenir une épaisseur de pâte constante.

Des plaques de 5 cm² (2 cm × 2.5 cm) sont alors comprimées deux à deux sur les collecteurs de courant à l'aide d'une presse en appliquant une pression de 2 tonnes. Les collecteurs de courant sont fabriqués par soudure par points entre une grille de nickel (format 3.7 cm × 2.1 cm) et une bande de nickel qui seront fixés à la borne de l'accumulateur.

Les accumulateurs sont fabriqués en associant cette électrode avec deux plaques d'hydroxyde de nickel constituant l'électrode positive. Cette dernière 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 séparées l'une de l'autre par un séparateur en polypropylène qui évite la mise en court-circuit du système. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) concentrée à 8.7 N qui assure la conductivité ionique. Les accumulateurs sont préalablement placés sous vide afin d'imprégner les deux électrodes et les séparateurs de potasse. Le PTFE présentant un caractère hydrophobe, le pompage sous vide permet de dégazer l'air contenu dans les porosités (imprégnation). Les essais sont réalisés en régime intensostatique en cellules semi-ouvertes ou étanches à la pression atmosphérique.

Lors des mesures électrochimiques en cellule semi-ouvertes, les éléments sont mis sous pression atmosphérique. L'hydrogène qui est formé au cours du cyclage est dégagé rapidement.

Les mesures en cellules étanches se font sous pression d'hydrogène qui est dégagé au cours du cyclage. En effet la membrane entre les électrodes permet d'éviter toute recombinaison de l'hydrogène lors du cyclage. La pression d'hydrogène à l'intérieur de la cellule étanche est comprise entre 0.1 MPa et 0.5 MPa, ce qui permet d'améliorer la capacité de décharge de l'accumulateur. La mise sous pression des cellules étanches est réalisée uniquement en régime lent.

Pour chaque alliage testé, une série de 4 à 5 accumulateurs est montée en parallèle, ce qui permet d'avoir une bonne statistique sur les valeurs de capacités mesurées. Les capacités de décharge qui sont données correspondent à la moyenne des capacités mesurées par les 4 accumulateurs de même composition.

2.4.2. Conditions de cyclage

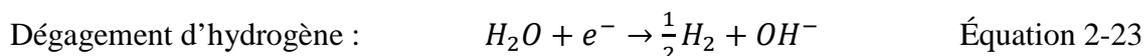
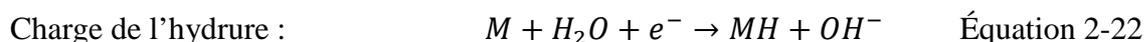
Les mesures sont réalisées en régime intentiostatique. Une précharge des cellules est effectuée pendant 2 h à 35 mA/g (régime C/10). Le régime C/10 correspond à une charge de la capacité maximale (environ 350 mAh/g) en 10 heures. La précharge est suivie d'un traitement de décapage destiné à éliminer les oxydes de surface et de faire réagir les électrodes avec la potasse. Il consiste à placer les accumulateurs pendant 3h à la température de 70 °C.

Une première charge à 35 mA/g pendant 16 h est alors effectuée, suivie d'un repos d'une heure et d'une décharge à 70 mA/g. Celle-ci est interrompue lorsque la tension aux bornes de l'accumulateur atteint 0.9 V. Ce régime appelé régime lent, est utilisé pour mesurer les capacités des 10 premiers cycles puis tous les 100 cycles environ. Entre ces mesures, le régime rapide est utilisé. Celui-ci consiste à faire des charges de 48 minutes à 350 mA/g et des décharges de 50 minutes à 350 mA/g.

	Charge		Repos	Décharge		Seuil de coupure
	Durée	Régime		Durée	Régime	
Régime lent	16 h	35 mA/g (C/10)	1 h	5 - 10 h	70 mA/g (C/5)	+ 0.9 V
Régime rapide	48 min	350 mA/g (C)	1 h	50 min	350 mA/g (C)	+ 0.9 V

Tableau 2-3 : Conditions de cyclage des accumulateurs en régime lent et rapide.

Durant la charge, la réaction d'hydruration du composé est en compétition avec le dégagement d'hydrogène.



De ce fait, la mesure de capacité de charge n'est pas possible car on ne mesure pas le dégagement d'hydrogène en cellule semi ouverte. Les cellules étanches permettent de mesurer la pression d'hydrogène dégazée lors de la décharge et de mesurer la capacité réelle de l'accumulateur.

En décharge, aucun dégagement de gaz n'est observé et, par conséquent, la mesure de capacité peut être effectuée pour les deux types de cellules. L'allure de la courbe de décharge est présentée sur la Figure 2-11.

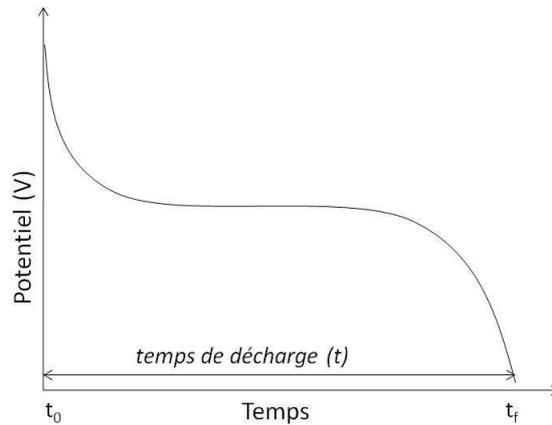


Figure 2-11 : Courbe de décharge en régime intensostatique.

La mesure du temps de décharge (t) permet de déterminer la capacité de décharge selon :

$$C[mA h/g] = \frac{i[mA].t[h]}{m[g]} \quad \text{Équation 2-24}$$

- avec
- C : la capacité de décharge,
 - i : l'intensité de courant,
 - t : le temps de décharge,
 - m : la masse d'alliage contenue dans l'électrode négative.

2.5. Conclusions sur les méthodes expérimentales

La première partie de ce travail consiste à optimiser les méthodes d'élaboration des composés intermétalliques à base de magnésium, afin d'obtenir les phases souhaitées ainsi que leurs propriétés structurales. Les différentes méthodes envisagées pour la synthèse de ces composés sont la fusion par induction, la mécanosynthèse et la métallurgie des poudres.

L'utilisation de la synthèse par fusion par induction permet de préparer les composés intermétalliques en partant des éléments 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.

La mécanosynthèse permet d'obtenir des composés présentant des phases stables et métastables, mais avec un rendement parfois limité. De plus la contamination par les constituants de la jarre est observée.

La métallurgie des poudres n'a pas de contraintes particulières, mais certaines réactions peuvent parfois rester incomplètes du fait d'une cinétique de réaction lente en phase solide.

Quelque soit la méthode utilisée, un traitement thermique est réalisé et reste à optimiser (température et durée du recuit) pour obtenir les phases et les proportions désirées.

Afin de vérifier si la méthode d'élaboration est adaptée à la composition, deux méthodes fines et complémentaires de caractérisation ont été utilisées : la diffraction des rayons X et la microanalyse à la microsonde électronique de Castaing. L'analyse des diagrammes de diffraction permet l'identification des phases (cristallinité, structures et forme allotropique) et de déterminer avec une grande précision (10^{-3} Å) les paramètres de maille ainsi que le volume de maille des phases observées. La microsonde électronique, quant à elle, permet de déterminer la composition des phases présentes et d'en obtenir la stœchiométrie (rapport B/A).

La synthèse des hydrures peut se faire soit par voie directe entre le composé intermétallique et l'hydrogène, 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 'pseudo-industrielles' au Laboratoire de Recherche de la société Saft. Les cellules de test seront soit semi étanches dans des bacs en plastique thermosoudés, soient étanches dans des cellules fermées en acier. Ces mesures électrochimiques permettent de déterminer les capacités déchargées ainsi que la durée de vie des électrodes.

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales des hydrures, ceux-ci ont été caractérisés par des mesures de diffraction de neutrons. L'hydrogène étant un élément léger, l'utilisation des neutrons est indispensable pour caractériser les propriétés structurales des hydrures. Le deutérium a été utilisé dans cette étude afin de minimiser les effets importants de diffusion incohérente dans le cas de l'hydrogène.

Ces méthodes d'élaboration 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.

CHAPITRE 3: LES COMPOSES BINAIRES DE TYPE $LaNi_x$ $x=3, 3.5, 3.8$

D'après la littérature, des données (propriétés structurales et d'hydrogénation) existent concernant les composés intermétalliques $LaNi_3$ et La_2Ni_7 . Par contre les propriétés structurales et d'hydrogénation du composé intermétallique La_5Ni_{19} sont mal connues (cf. Chapitre 1). C'est pourquoi avant d'étudier le système pseudo binaire (La-Mg)-Ni et les différentes phases (AB_3 , A_2B_7 et A_5B_{19}), il semble important de bien connaître les propriétés de certains composés binaires du diagramme de phase La-Ni.

La première partie de ce travail consiste à synthétiser les composés intermétalliques $LaNi_3$, La_2Ni_7 et La_5Ni_{19} en limitant la présence de phases secondaires. Les traitements thermiques sont donc optimisés afin d'obtenir des composés monophasés. Une fois les composés intermétalliques synthétisés, les propriétés structurales sont déterminées à partir de la méthode de la diffraction des rayons X et de leur analyse par la microsonde électronique de Castaing. Puis les propriétés d'hydrogénation vis-à-vis de l'hydrogène sont mesurées à partir d'un banc d'hydrogénation jusqu'à 1 MPa et à 25°C.

3.1.Élaboration des composés binaires La-Ni

Les composés intermétalliques sont synthétisés par fusion par induction sous vide secondaire. Plusieurs fusions ont été réalisées afin d'homogénéiser le composé, puis la synthèse est suivie d'un recuit d'homogénéisation sous argon. Les conditions du recuit vont dépendre du diagramme de phases du système La-Ni. La Figure 3-1 rappelle les domaines d'existence des trois composés $LaNi_3$, La_2Ni_7 et La_5Ni_{19} .

Les composés $LaNi_3$ et La_2Ni_7 sont issus de réactions péritectiques à 811 °C et 977 °C respectivement (Éq. 3-1 et Éq. 3-2) alors que le composé La_5Ni_{19} se forme à partir d'une réaction péritectoïde à 1014 °C (Éq. 3-3) dont le domaine d'existence est réduit.



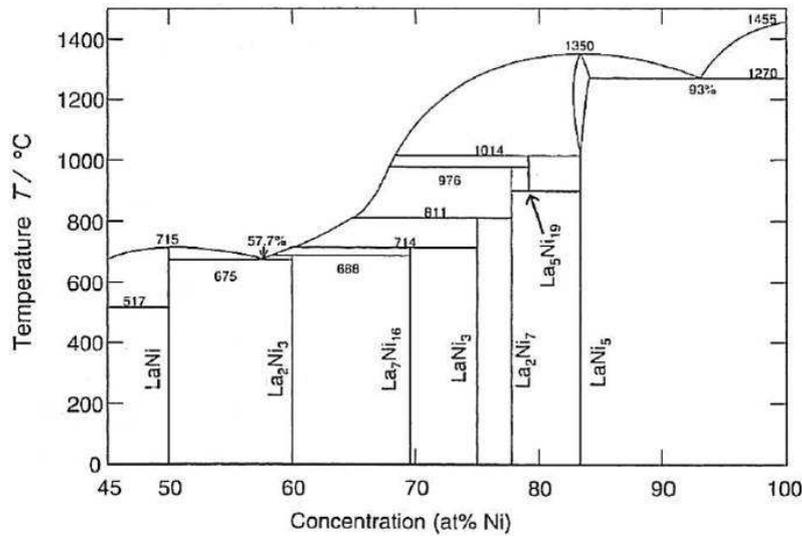


Figure 3-1 : Diagramme binaire partiel du système La-Ni (50-100 % at. Ni) [23].

Pour les composés $LaNi_3$, La_2Ni_7 et La_5Ni_{19} , plusieurs synthèses ont été effectuées avant d'obtenir les bonnes conditions d'élaboration. Pour le composé $LaNi_3$, les températures de recuit sont comprises entre 730 et 750 °C, avec une durée de 12 à 168 h. Les températures de recuit du composé La_2Ni_7 varient entre 900 et 950 °C, avec des durées allant de 48 à 72 h. Enfin le composé La_5Ni_{19} a été préparé à des températures comprises entre 950 et 1000°C, de 168 à 240 h.

Les conditions du traitement thermique qui ont été retenues sont présentées dans le Tableau 3-1.

Composition	Température (°C)	Durée (h)
$LaNi_3$	750	96
La_2Ni_7	950	72
La_5Ni_{19}	1000	168

Tableau 3-1 : Conditions d'élaboration des intermétalliques $LaNi_x$ de stœchiométrie $x=B/A= 3, 3.5$ et 3.8 .

3.2. Caractérisation structurale des composés binaires

3.2.1. Composé $LaNi_3$

Le diagramme des rayons X du composé binaire $LaNi_3$ montre la présence de deux phases, une $LaNi_3$ de type $PuNi_3$ et l'autre La_7Ni_{16} de type $MgCu_2$ (Figure 3-2). La phase de type

PuNi_3 est mesurée comme largement majoritaire. En effet d'après la méthode Rietveld, plus de 96.8 % massique du composé est constitué de phase LaNi_3 de type PuNi_3 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

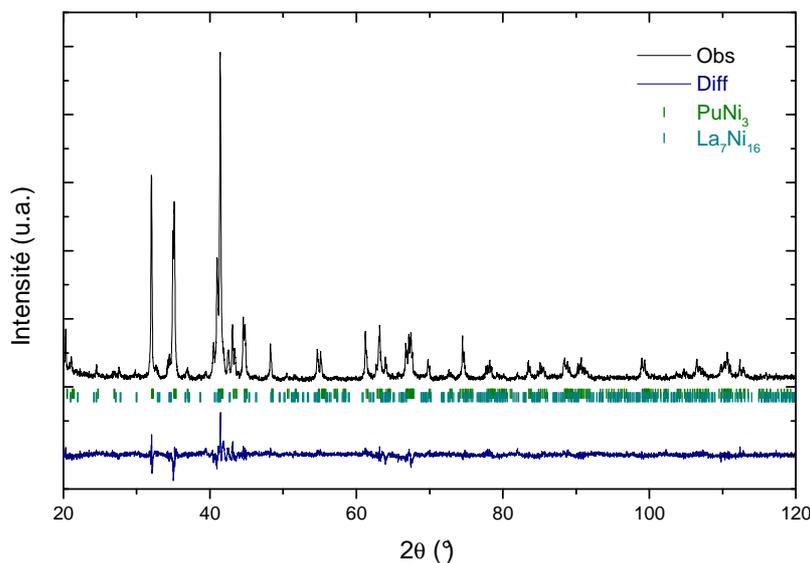


Figure 3-2 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé LaNi_3 .

Les paramètres de maille et le volume de maille obtenus par diffraction des rayons X ainsi que la composition analysée par la microsonde électronique des deux phases observées sont regroupées dans le Tableau 3-2.

Phases observées	Proportions (% mass.)	Paramètres de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Composition analysée
LaNi_3 type- PuNi_3	96.8 (3)	a=5.083 (1) c=25.105 (2)	561.76 (5)	$\text{LaNi}_{2.97(\pm 0.19)}$
$\text{La}_7\text{Ni}_{16}$	3.2 (1)	a=7.368 (1) c=14.554 (6)	790.16 (2)	$\text{LaNi}_{2.21(\pm 0.37)}$

Tableau 3-2 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X et microsonde électronique de Castaing du composé LaNi_3 .

L'analyse de ce composé à la microsonde électronique montre la présence de deux phases (Figure 3-3). Tout d'abord la phase LaNi_3 de composition exacte $\text{LaNi}_{2.97(\pm 0.19)}$, puis la phase secondaire $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ de composition $\text{LaNi}_{2.21(\pm 0.37)}$.

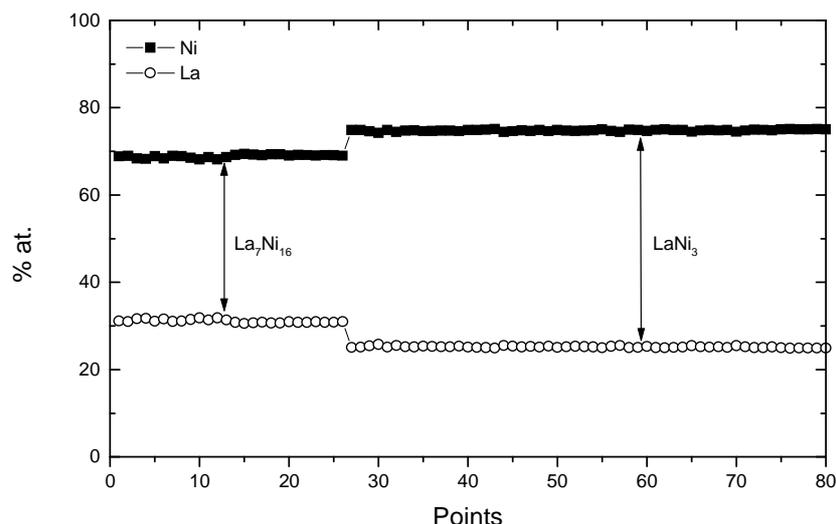


Figure 3-3 : Résultats de l'analyse du composé LaNi_3 à la microsonde électronique.

Ces résultats confirment les phases observées par diffraction de rayons X. Le composé LaNi_3 est donc composé d'une phase majoritaire de type PuNi_3 et d'une phase secondaire $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, très proche de la structure MgCu_2 . On rappelle que la phase $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ est en fait un dérivé lacunaire en La de la phase C15 ($\text{La}_{0.875}\text{Ni}_2$).

3.2.2. Composé La_2Ni_7

L'analyse par diffraction des rayons X du composé La_2Ni_7 montre la présence d'un seul composé mais sous deux formes cristallographiques différentes (Figure 3-4). La première forme est de type Ce_2Ni_7 de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la deuxième forme cristalline est de type Gd_2Co_7 de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

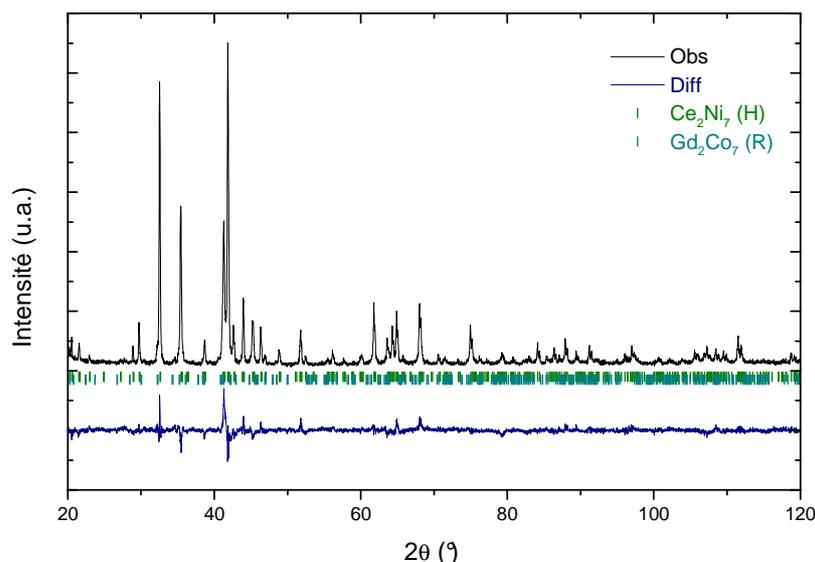


Figure 3-4 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé La_2Ni_7 .

La forme hexagonale est présente en proportion plus importante (98.3 % massique) que la forme rhomboédrique (1.7 % massique), ce qui paraît normale puisque la structure hexagonale est dite de basse température ($T < 976\text{ °C}$).

Le Tableau 3-3 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille ainsi que la composition exacte des deux structures cristallographiques du composé La_2Ni_7 .

Phases observées	Proportions (% mass.)	Paramètres de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Composition analysée
La_2Ni_7 type- Ce_2Ni_7 (H)	98.3 (7)	a=5.061 (6) c=24.686 (5)	547.72 (3)	$\text{LaNi}_{3.47(\pm 0.11)}$
La_2Ni_7 type- Gd_2Co_7 (R)	1.7 (4)	a=5.094 (7) c=35.739 (2)	803.36 (1)	

Tableau 3-3 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X et analyse par microsonde électronique de Castaing du composé La_2Ni_7 .

L'analyse à la microsonde électronique ne permet pas de différencier la structure hexagonale de la structure rhomboédrique, mais seulement de donner la composition moyenne observée (Figure 3-5).

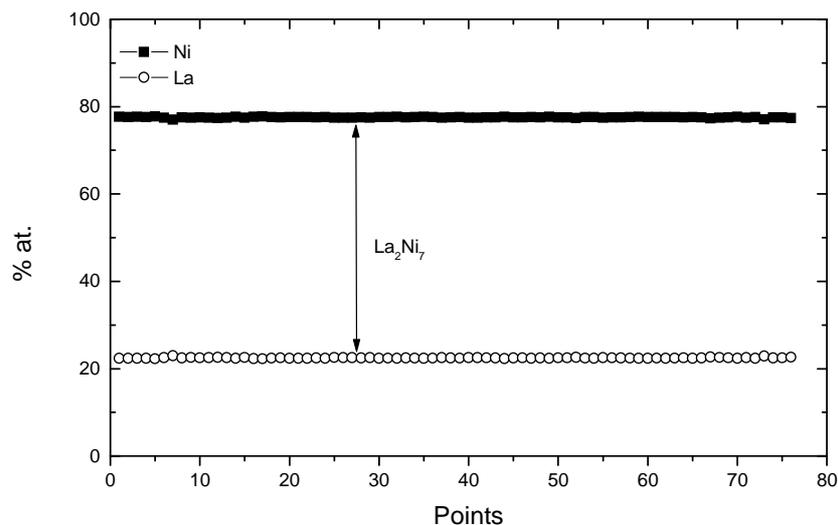


Figure 3-5 : Résultats de l'analyse du composé La_2Ni_7 à la microsonde électronique.

La composition analysée par la microsonde confirme donc que le composé binaire synthétisé est bien un composé, de composition moyenne $LaNi_{3.47(\pm 0.11)}$. Ceci conforte les résultats obtenus lors de l'analyse du diagramme de diffraction des rayons X.

3.2.3. Composé La_5Ni_{19}

La Figure 3-6 montre le diagramme de diffraction de rayons X du composé La_5Ni_{19} après le traitement thermique. Deux phases sont observées La_5Ni_{19} et $LaNi_5$. La phase La_5Ni_{19} se présente sous deux formes cristallographiques (R et H), comme il a été observé pour la phase La_2Ni_7 .

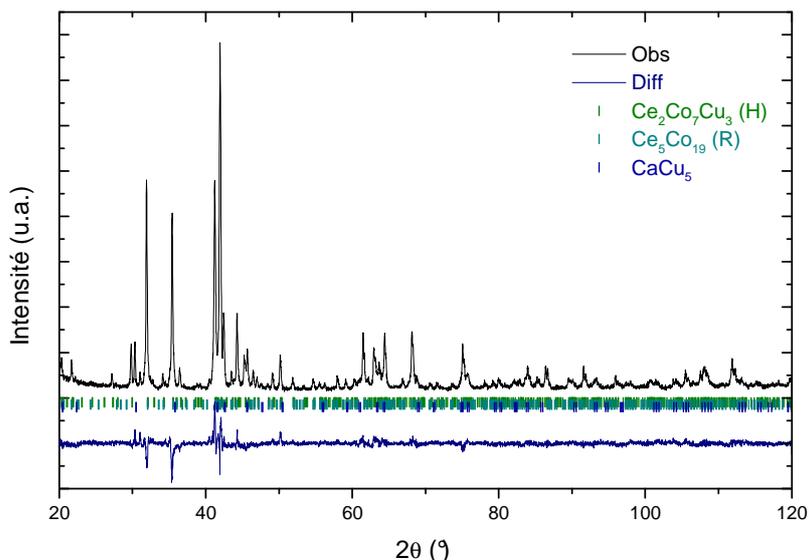


Figure 3-6 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$.

De manière analogue à la phase La_2Ni_7 , la structure hexagonale se forme à basse température, et la structure rhomboédrique est dite de haute température. Or le domaine d'existence de cette phase est assez restreint, il paraît peu évident de déterminer les domaines de températures d'apparition de ces deux structures.

A 1000 °C, la structure prédominante est la forme hexagonale de la phase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ de type $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{Cu}_3$ (groupe d'espace $P6_3/mmc$). La structure rhomboédrique de la phase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) est présente avec une proportion de l'ordre de 13 % massique. Enfin, une quantité non négligeable de la phase LaNi_5 (10 %) est également observée.

Phases observées	Proportions (% mass.)	Paramètres de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Composition analysée
$\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ type- $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{Cu}_3$ (H)	76.9 (2)	a=5.050 (8) c=32.640 (6)	721.13 (5)	$\text{LaNi}_{3.77(\pm 0.2)}$
$\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ type- $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (R)	13.1 (1)	a=5.054 (8) c=47.171 (4)	1043.79 (8)	
LaNi_5 type- CaCu_5	9.9 (9)	a=5.019 (4) c=3.978 (3)	86.80 (4)	$\text{LaNi}_{5(\pm 0.09)}$

Tableau 3-4 : Paramètres et volume de maille des phases observées par diffraction des rayons X et microsonde électronique de Castaing du composé $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$.

Le Tableau 3-4 récapitule les paramètres et le volume de maille des deux phases La_5Ni_{19} et $LaNi_5$, ainsi que les proportions mesurées par diffraction des rayons X et leur composition analysée par microsonde.

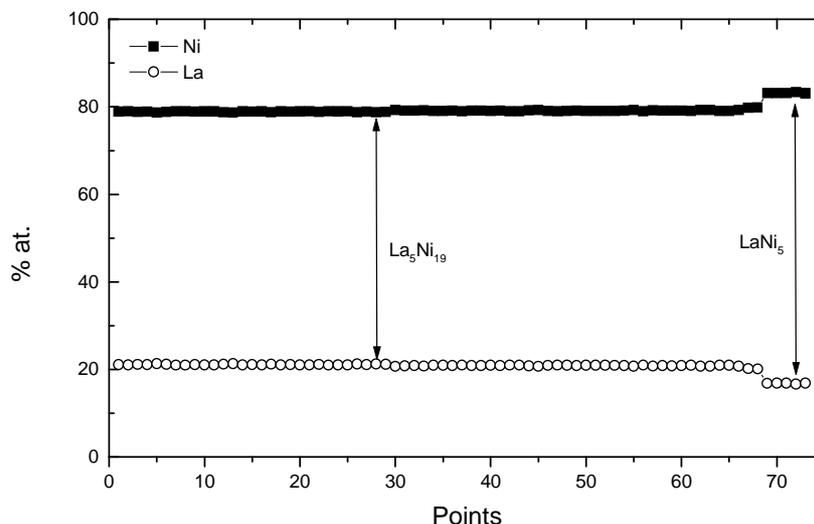


Figure 3-7 : Résultats de l'analyse du composé La_5Ni_{19} à la microsonde électronique.

La Figure 3-7 montre les résultats obtenus par analyse à la microsonde. On observe deux phases, la première est de composition $LaNi_{3.77(\pm 0.2)}$ et la deuxième est de composition $LaNi_5$. Ces résultats concordent parfaitement avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

La phase $LaNi_5$ est considérée comme une phase secondaire qu'il est difficile de ne pas obtenir même en petite quantité. En effet la phase $LaNi_5$ est plus stable que la phase La_5Ni_{19} et le domaine d'existence de cette dernière phase est très étroit.

Que ce soit pour le composé intermétallique La_2Ni_7 ou pour le composé intermétallique La_5Ni_{19} , la transformation Rhomboédrique-Hexagonale est une transformation sans diffusion. Une fois que la phase rhomboédrique est formée, il n'est pas possible de la transformer par traitement thermique en phase hexagonale et inversement, quelque soit la température et la durée du recuit.

3.3. Caractérisation des hydrures des composés binaires

Les composés binaires La-Ni de stœchiométrie $x=B/A=3$ et 3.5 absorbent l'hydrogène à température ambiante [27,28]. Ce sont des composés qui s'activent facilement mais qui ont tendance à s'amorphiser au fur et à mesure des cycles. C'est pourquoi un seul cycle d'absorption / désorption a été réalisé avant les mesures de l'isotherme à température ambiante et sous 1 MPa d'hydrogène.

Par contre, à notre connaissance aucune donnée n'existe dans la littérature concernant les propriétés d'hydrogénation du composé intermétallique La_5Ni_{19} .

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

3.3.1. Composé $LaNi_3H_x$

Le composé $LaNi_3$ absorbe l'hydrogène à température ambiante quelques heures après avoir été mis en contact avec l'hydrogène au cours du premier cycle d'activation. Une fois l'équilibre atteint, l'hydrogène est désorbé en mettant l'échantillon sous vide primaire pendant 24 h. La capacité mesurée lors de ce premier cycle est de 1.41 % massique sous 0.8 MPa d'hydrogène à température ambiante, soit un hydrure de formule $LaNi_3H_{4.4}$.

Au cours du second cycle, la courbe pression-composition est mesurée (Figure 3-8). Cette courbe PCT a été obtenue à température ambiante sous une pression maximale de 1 MPa d'hydrogène.

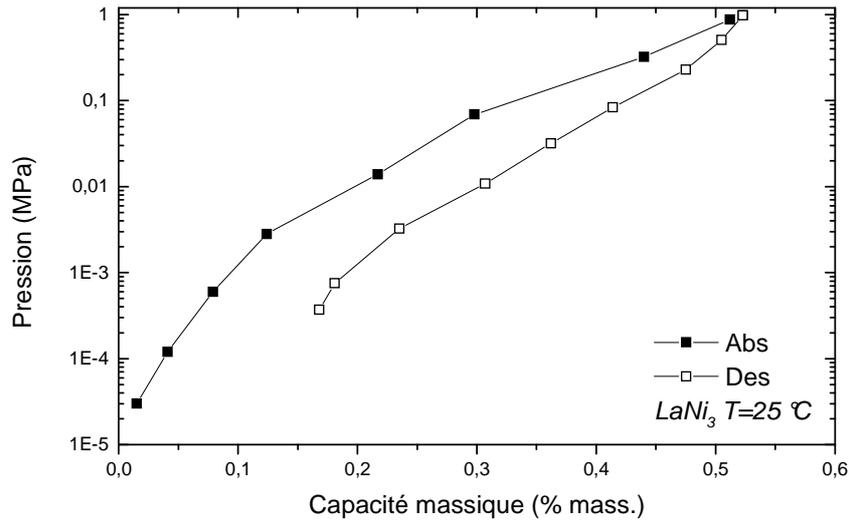
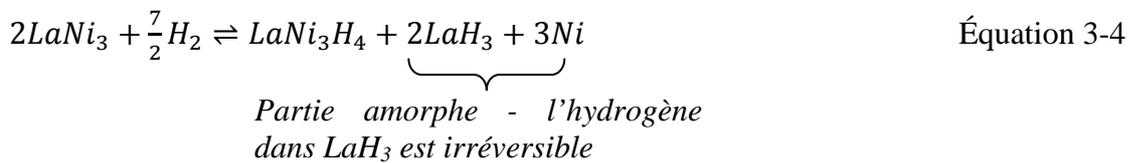


Figure 3-8 : Isotherme du composé $LaNi_3$ à $25^\circ C$ sous 1 MPa d'hydrogène.

Cette isotherme ne présente pas de plateau de pression que ce soit à l'absorption ou à la désorption de l'hydrogène. La variation de pression en fonction de la teneur en hydrogène est caractéristique d'un comportement de type solution solide dans l'intermétallique. La perte de capacité en cyclage (de 1.41 % massique à 0.52 % massique en deux cycles) peut être attribuée à une décomposition du composé $LaNi_3$ selon la réaction suivante :



L'hydrure LaH_3 est très stable et perd en réversibilité. La décomposition de $LaNi_3$ en LaH_3 et Ni entraîne une amorphisation du composé. Cet hydrure se forme à température ambiante.

Capacité (% mass.)	Pression équilibre (MPa)
$LaNi_3$	0.52
	-

Tableau 3-5 : Récapitulatif de la capacité et de la pression d'équilibre pour le composé $LaNi_3$.

Cette perte de capacité peut s'expliquer, comme pour l'absence de plateau, par la perte de cristallinité du composé en présence de l'hydrogène. Au contact de l'hydrogène le composé $LaNi_3$ va former deux hydrures : d'abord $LaNi_3H_4$ qui va désorber l'hydrogène et LaH_3 qui

est beaucoup plus stable. C'est justement à cause de cet hydrure LaH_3 qui est irréversible que la capacité va diminuer au cours des cycles.

Afin de valider cette hypothèse, le composé LaNi_3 est analysé par diffraction des rayons X après hydrogénation et déshydrogénation, celui-ci a été complètement désorbé sous vide primaire après l'isotherme (Figure 3-9).

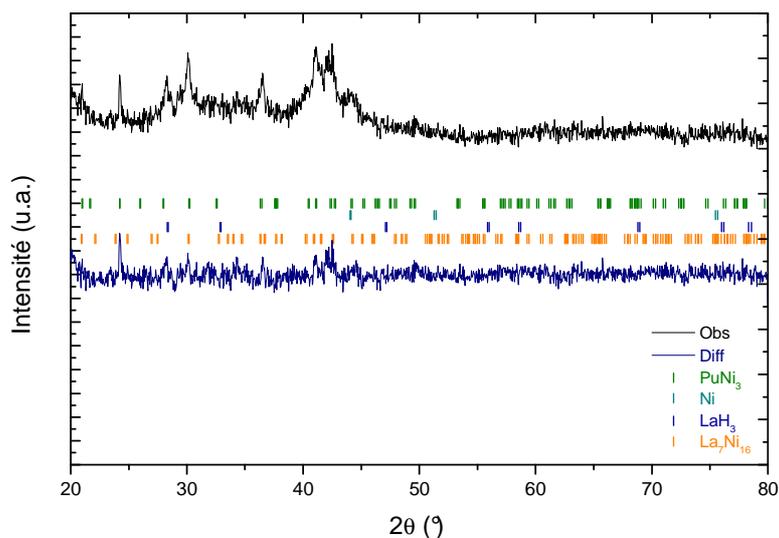


Figure 3-9 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé LaNi_3 après hydrogénation.

Le diagramme de rayons X du composé LaNi_3 après hydrogénation démontre que les pics de diffraction sont moins bien définis et que le fond continu a augmenté (Figure 3-2).

Après l'analyse du diagramme par la méthode Rietveld, plusieurs phases sont analysées et quantifiées : 68.4 % massique de phase LaNi_3 , 3.5 % massique de phase $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, 9.9 % massique de phase LaH_3 et 18,2 % massique de Ni. La qualité de ces données est peu précise, elles donnent juste un ordre de grandeur.

	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
LaNi_3	-2.7	+14.5	+8.3
$\text{La}_7\text{Ni}_{16}$	+1.3	-1.6	+1.1

Tableau 3-6 : Variation des paramètres et du volume de maille des phases LaNi_3 type PuNi_3 et $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ avant et après hydrogénation.

L'hypothèse émise au départ sur la décomposition du composé $LaNi_3$ de la réaction avec l'hydrogène en deux hydrures dont l'un très stable LaH_3 , est vérifiée par l'analyse de la Figure 3-9.

Le Tableau 3-6 montre la variation des paramètres de maille a et c et du volume de maille V avant et après l'hydrogénation des phases $LaNi_3$ et La_7Ni_{16} . Le volume de maille est augmenté de près de 10 % pour la phase $LaNi_3$. En effet, l'hydrure de $LaNi_3$ est stable puisqu'il n'est pas complètement désorbé, ce qui n'est pas le cas de La_7Ni_{16} (+ 1.1 %) qui présente une faible augmentation de volume de maille car il a désorbé son hydrogène.

3.3.2. Composé $La_2Ni_7H_y$

Le composé La_2Ni_7 absorbe facilement l'hydrogène sans traitement de surface à température ambiante. Avant de mesurer l'isotherme, deux cycles d'absorption / désorption ont été réalisés. Le premier cycle d'hydrogénation montre que le composé La_2Ni_7 peut atteindre une capacité de 0.95 % massique à température ambiante et sous 0.8 MPa d'hydrogène. L'hydrure ainsi formé a pour composition $La_2Ni_7H_{6.5}$.

Un second cycle d'activation est réalisé jusqu'à 0.9 MPa d'hydrogène avant de mesurer l'isotherme.

Au troisième cycle d'hydrogénation la courbe pression-composition de l'intermétallique La_2Ni_7 est mesurée à 25 °C (Figure 3-10).

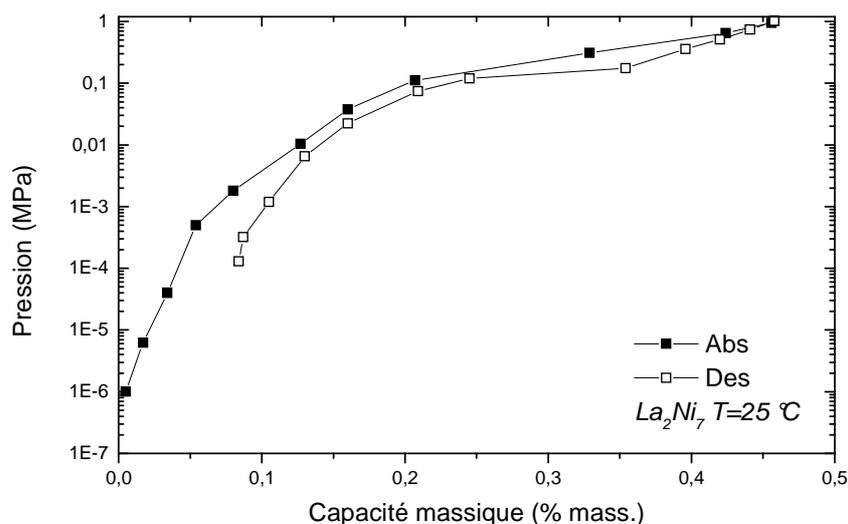


Figure 3-10 : Isotherme d'absorption et de désorption du composé La_2Ni_7 à 25°C sous 1 MPa d'hydrogène.

L'isotherme présente une branche montante caractéristique de la phase α et un plateau de pression. Pour obtenir la branche montante caractéristique de la phase β , il aurait fallu mesurer l'isotherme à des pressions plus élevées comprises entre 5 et 10 MPa.

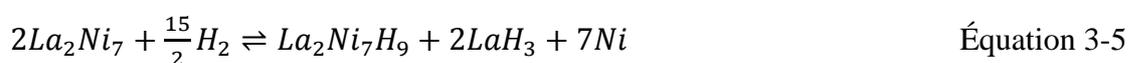
La différence entre l'absorption et la désorption (hystérésis) est peu importante.

	Capacité (% mass.)	Pression équilibre (MPa)
La_2Ni_7	0.46	0.14

Tableau 3-7 : Récapitulatif de la capacité et de la pression d'équilibre pour le composé La_2Ni_7 .

D'après le Tableau 3-7, la capacité d'absorption d'hydrogène restituée pour le composé La_2Ni_7 est de 0.46 % massique soit un hydrure de formule $La_2Ni_7H_{3.1}$ au troisième cycle d'hydrogénation. La pression de plateau a été mesurée en désorption à 0.14 MPa à température ambiante.

Entre le premier et le troisième cycle d'hydrogénation, le composé La_2Ni_7 a perdu de la capacité à absorber de l'hydrogène. Cette perte de capacité est de l'ordre de 52 %. La réaction ci-dessous peut l'expliquer.



L'intermétallique La_2Ni_7 au contact de l'hydrogène se décompose, comme pour l'intermétallique $LaNi_3$ en plusieurs composés dont deux hydrures $La_2Ni_7H_9$ et LaH_3 et du nickel métallique. L'hydrure de lanthane est très stable et perd de la réversibilité, donc de la capacité.

3.3.3. Composé $La_5Ni_{19}H_z$

Le composé La_5Ni_{19} absorbe l'hydrogène de manière spontanée sans traitement de surface préalable et à température ambiante. Comme pour les composés précédents, deux cycles d'absorption / désorption jusqu'à 1 MPa sont effectués. La première absorption d'hydrogène montre que le composé La_5Ni_{19} est capable d'absorber 0.74 % massique à 0.8 MPa et à température ambiante. L'hydrure formé au cours du premier cycle est de la forme $La_5Ni_{19}H_{13.3}$.

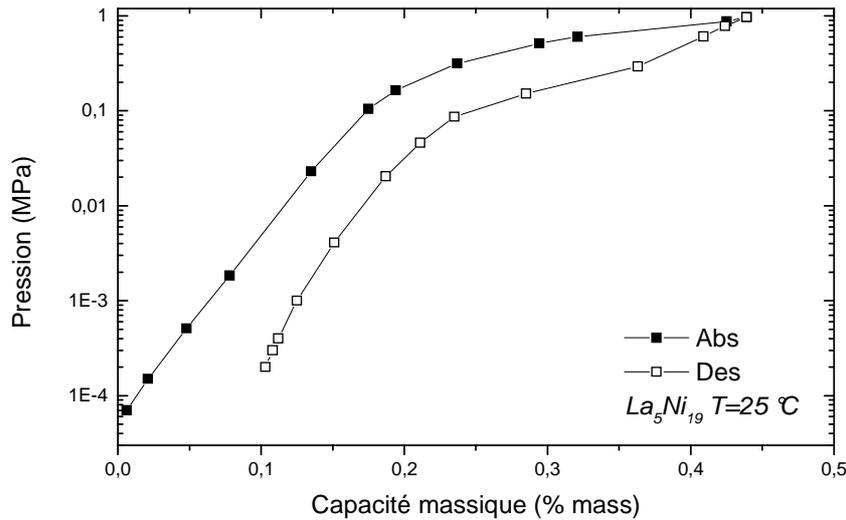


Figure 3-11 : Isotherme d'absorption et de désorption du composé La_5Ni_{19} à $25^\circ C$ jusqu'à 1 MPa d'hydrogène.

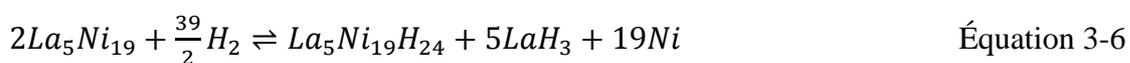
La Figure 3-11 décrit l'allure de l'isotherme du composé La_5Ni_{19} mesurée à température ambiante et jusqu'à 1 MPa. La courbe d'absorption montre la présence de la branche α et d'un plateau unique.

	Capacité (% mass.)	Pression équilibre (MPa)
La_5Ni_{19}	0.44	0.2

Tableau 3-8 : Récapitulatif de la capacité et de la pression d'équilibre pour le composé La_5Ni_{19} .

D'après la Figure 3-11 et le Tableau 3-8, la capacité obtenue lors de l'absorption de l'hydrogène par le composé La_5Ni_{19} est de 0.44 % massique sous 1 MPa. L'hydrure ainsi formé est $La_5Ni_{19}H_{7.8}$. Pour des pressions d'hydrogène élevées comprises entre 5 et 10 MPa, la capacité augmente et elle est de 1.24 % massique sous 6 MPa et à température ambiante.

Entre le premier et le second cycle, une perte de capacité de l'ordre de 40 % est constatée comme pour les composés intermétalliques $LaNi_3$ et La_2Ni_7 . Ceci pourrait être expliqué, comme pour les composés $LaNi_3$ et La_2Ni_7 par une décomposition de l'intermétallique au cours de l'hydrogénation en un hydrure de lanthane LaH_3 très stable et en nickel métallique en plus de l'hydrure de La_5Ni_{19} .



3.4. Discussion

Les trois composés intermétalliques synthétisés présentent une structure pouvant se décrire comme un empilement de couches $[LaNi_5]$ / $[La_2Ni_4]$. En fonction de la stœchiométrie, le nombre de couches $[LaNi_5]$ augmente. En effet, le composé La_3Ni_9 ($3 LaNi_3$) est constitué d'une couche $[LaNi_5]$ et d'une couche $[La_2Ni_4]$. Le composé La_4Ni_{14} ($2 La_2Ni_7$) a une structure qui comprend deux couches $[LaNi_5]$ et une couche $[La_2Ni_4]$. Le composé La_5Ni_{19} est constitué de trois couches $[LaNi_5]$ et d'une seule couche $[La_2Ni_4]$. Nous faisons l'hypothèse que les capacités mesurées sont directement reliées à cette structure en intercroissance.

Il a été décrit au chapitre 1 que le composé $La_{0.875}Ni_2$ pouvait absorber 1.5 H/M (soit 4.5 H/u.f.) d'hydrogène sous 0.1 MPa et à 25 °C. Le composé $LaNi_5$ peut lui absorber jusqu'à 1.1 H/M (soit 6.6 H/u.f.) d'hydrogène proche de la température ambiante et sous 1 MPa.

En combinant les capacités des composés $LaNi_5$ et La_7Ni_{16} , il est possible de prédire les capacités des composés $LaNi_3$ et La_2Ni_7 , de les comparer avec les données de la littérature et d'extrapoler la capacité pour le composé La_5Ni_{19} .

$$C_{La_{n+2m}Ni_{5n+4m}} = (n \times C_{LaNi_5}) + (m \times C_{La_2Ni_4}) \quad \text{Équation 3-7}$$

avec n , le nombre de couches $[LaNi_5]$

m , le nombre de couches $[La_2Ni_4]$

soit pour $LaNi_3$,

$$C_{La_3Ni_9} \equiv (1 \times 6.6) + (2 \times 4.5) = 15.6 \text{ H/u.f.}$$

$$C_{LaNi_3} = \frac{15.6}{3} = 5.2 \text{ H/u.f.}$$

de même pour La_2Ni_7 ,

$$C_{La_2Ni_7} = 11 \text{ H/u.f.}$$

et pour La_5Ni_{19} ,

$$C_{La_5Ni_{19}} = 28.8 \text{ H/u.f.}$$

Ce sont des valeurs prédictives. Or d'après la littérature, la composition des hydrures des intermétalliques $LaNi_3$ et La_2Ni_7 sont respectivement $LaNi_3H_5$ et $La_2Ni_7H_{10}$, ce qui est en bon accord avec les valeurs de capacités calculées plus haut. La capacité théorique du composé La_5Ni_{19} serait alors de 28.8 H/u.f. Mais aucune valeur de la littérature ne peut y être comparée, car ce composé n'a pas fait l'objet d'étude antérieure à celle-ci.

La composition de l'hydrure de l'intermétallique LaNi_3 mesurée dans cette étude est de 4.4 H/u.f. soit $\text{LaNi}_3\text{H}_{4.4}$, et celle de l'intermétallique La_2Ni_7 est de 8 H/u.f. soit $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_8$. La composition de ces hydrures est très proche de celle calculée plus haut [26].

Les valeurs de capacité calculée sont supérieures à celles qui ont été obtenues au cours de ce travail. La pression d'hydrogène maximale utilisée pour mesurer la capacité est plus faible que celle utilisée dans la littérature, ce qui pourrait expliquer cette différence. De plus l'amorphisation partielle du composé, la présence des deux formes cristallographiques (R et H) pour les composés La_2Ni_7 et $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ et pour le composé $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ la présence de la phase LaNi_5 peuvent expliquer les différences entre les capacités mesurées et celles estimées par le calcul.

Il existe une relation linéaire entre le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé et le pourcentage de nickel de chaque composé intermétallique. En effet, plus la stœchiométrie des composés augmentent, plus la capacité diminue. Ceci avait été démontré par Oesterreicher et al. [27] avec les composés $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, LaNi_3 , La_2Ni_7 et LaNi_5 . Les conditions d'obtention de ces hydrures sont une pression d'hydrogène comprise entre 5 et 10 MPa et à une température de 25 °C.

Il a été observé que les capacités, quelque soit la stœchiométrie du composé, diminuaient au fur et à mesure des hydrogénations. Ceci pourrait être expliqué par la perte de cristallinité du composé qui peut provenir de la décomposition du composé au cours de l'hydrogénation notamment en hydrure de lanthane.

D'après Oesterreicher [27] la structure des hydrures des composés LaNi_3 et La_2Ni_7 est de type amorphe, tout comme le composé $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, alors que le composé LaNi_5 garde sa structure lors de l'hydrogénation. La perte de cristallinité des composés intermétalliques LaNi_3 , La_2Ni_7 et $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ pourrait être en partie due à une amorphisation de la couche $[\text{La}_2\text{Ni}_4]$ de la structure en intercroissance de ces composés.

3.5. Conclusions sur les composés binaires de type LaNi_x

Les composés binaires du système La-Ni de stœchiométrie $x=B/A=3, 3.5$ et 3.8 ont été élaborés par fusion par induction, suivi d'un traitement thermique dans le but d'homogénéiser

la microstructure. La caractérisation par DRX et microsonde de Castaing ont permis de montrer que la structure principale du composé $LaNi_3$ est rhomboédrique de type $PuNi_3$, et que le composé La_2Ni_7 présentait deux structures pour une même composition qui sont : hexagonale de type Ce_2Ni_7 et rhomboédrique de type Gd_2Co_7 . Pour ce qui concerne le composé La_5Ni_{19} , deux structures ont également été observées pour la composition majoritaire. La première structure est hexagonale de type $Ce_2Co_7Cu_3$, et la deuxième structure est rhomboédrique de type Ce_5Co_{19} .

Les propriétés d'hydrogénation de ces trois composés ont été mesurées sous 1 MPa et à 25 °C. Il a été constaté :

- d'une part que les capacités diminuaient au fur et à mesure des cycles d'hydrogénation quelque soit la stœchiométrie,
- d'autre part que la capacité d'absorption de l'hydrogène diminuait lorsque la stœchiométrie du composé binaire augmentait.

Les pressions de plateau ont été mesurées lors de la désorption et au milieu de celui-ci, lorsque qu'il y en avait un. En effet, le composé $LaNi_3$ ne présente pas de plateau à l'absorption et à la désorption. Par contre les composés La_2Ni_7 et La_5Ni_{19} présentent des plateaux d'équilibre au-dessus de 0.1 MPa.

Cette étude a donc permis de déterminer les propriétés structurales et d'hydrogénation des composés binaires $LaNi_3$, La_2Ni_7 et La_5Ni_{19} . En substituant du magnésium au lanthane, qui est beaucoup plus petit et léger, nous souhaiterions améliorer les capacités afin d'utiliser ces composés comme matière active d'électrode négative des accumulateurs Ni-MH.

CHAPITRE 4: LES COMPOSES PSEUDO BINAIRES (LA -MG)-NI

But de l'étude

Les composés binaires LaNi_x ont été synthétisés et leurs propriétés structurales et d'hydrogénation ont été analysées. Ces composés de stœchiométrie $x=3, 3.5$ et 3.8 présentent des capacités massiques insuffisantes à température ambiante. En substituant partiellement au lanthane du magnésium, beaucoup plus léger, il est possible d'améliorer les capacités massiques de ces composés. En effet, la capacité massique du composé est directement liée à la masse molaire, ce qui permet d'améliorer les capacités électrochimiques.

Depuis quelques années, les composés à base de R-Mg-Ni (R : terres rares) retiennent l'attention comme matériau d'électrodes pour les accumulateurs Ni-MH à cause de leur forte capacité à stocker l'hydrogène et de leur pression d'équilibre adaptée, en comparaison à des matériaux d'électrodes de type AB_5 . Plusieurs composés de fortes capacités ont été rapportés pour des compositions allant de AB_3 à AB_4 (A : terre rare, Ca, Mg ; B : métaux de transition, Al) et présentent des propriétés électrochimiques très intéressantes [58,75].

Parmi les composés du système pseudo binaire (La-Mg)-Ni, le composé $(\text{La, Mg})_3\text{Ni}_9$ de type PuNi_3 a fait l'objet de nombreuses études, notamment par Kohno et Liao [58,76] qui mesurent une capacité électrochimique de décharge de 390 mAh/g, qui est supérieure à celle des matériaux d'électrodes actuellement utilisés dans les accumulateurs Ni-MH commercialisés qui est de 320 mAh/g.

4.1. Détermination de la méthode d'élaboration et choix des précurseurs

4.1.1. Choix de la méthode d'élaboration

Plusieurs méthodes de synthèse ont été envisagées pour élaborer les composés intermétalliques pseudo binaire (La-Mg)-Ni : la fusion par induction, la mécanosynthèse et la métallurgie des poudres.

En partant des éléments purs La, Mg et Ni, les trois méthodes ont été mises en œuvre afin de déterminer celle qui est la plus appropriée pour ce type de composé.

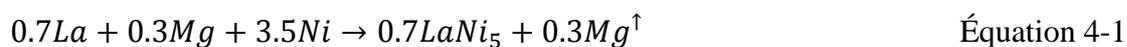
4.1.1.1. La fusion par induction

La fusion par induction est la méthode la plus couramment utilisée dans la littérature pour synthétiser les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni. Cependant deux inconvénients majeurs sont à prendre en compte. Tout d'abord le magnésium possède une forte tension de vapeur ($T = 1110\text{ °C}$ à $P = 0.1\text{ MPa}$), comme il a déjà été dit précédemment, et il s'oxyde facilement. Malgré toutes les précautions prises avant d'effectuer la fusion, il est inévitable d'exposer les éléments même un court instant à l'air avant le transfert dans le creuset du four à induction.

D'autre part, le lanthane, le magnésium et le nickel ont des températures de fusion très différentes. Le nickel devient liquide à 1455 °C , le lanthane à 918 °C et le magnésium à 650 °C . Le temps d'atteindre la température de liquéfaction du nickel dans le four, le magnésium, avec sa très forte tension de vapeur, a déjà commencé à se déposer sur les parois froides du tube en silice du four à induction ce qui modifie de façon notable la composition nominale.

Dans le but de limiter l'évaporation du magnésium, plusieurs essais ont été réalisés en utilisant des gaz caloporteurs (argon, hélium) à la place du vide secondaire du four, pour tenter de ralentir l'évaporation du magnésium.

Ainsi une synthèse à partir des éléments purs La, Mg et Ni en quantité stœchiométrique $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ (rapport B/A=3.5) a été réalisée sous argon. Les analyses par DRX et EPMA ont donné au final un composé binaire La-Ni de stœchiométrie B/A=5 selon la réaction 4-1. On en conclut que tout le magnésium s'est évaporé, ce qui conduit à la stœchiométrie $\text{La}_{0.7}\text{Ni}_{3.5}$ soit LaNi_5 . Compte tenu des difficultés, cette méthode n'a pas été retenue pour la suite de ce travail.



4.1.1.2. La mécanosynthèse

Le broyage réactif des éléments purs La, Mg et Ni a été envisagé car cette méthode présente l'avantage de faire réagir les éléments entre eux sans élévation notable de température et on s'affranchit ainsi des problèmes liés à la tension de vapeur du magnésium. De plus, le

chargement et le mélange des éléments s'effectuent sous argon purifié ce qui permet de limiter l'oxydation.

Au cours du broyage, les éléments réagissent entre eux mais conduisent à des phases mal cristallisés. Un recuit à basse température entre 500 °C et 700 °C sous atmosphère de gaz inerte est alors nécessaire pour que le composé ainsi formé retrouve une structure cristalline.

Lors des premiers essais, des temps très courts de broyage ont été réalisés. En ouvrant la jarre de mécanosynthèse en boîte à gants, il a été constaté que la poudre métallique collait aux parois. C'est pourquoi, durant chaque broyage, la jarre est régulièrement ouverte et la poudre est en grande partie décollée mécaniquement des parois. La poudre qui est récupérée est ensuite mise sous forme de pastille et est soumise à un recuit.

Après le traitement thermique à basse température ($T=750$ °C), l'analyse du composé formé par mécanosynthèse montre que le composé a une composition finale $\text{La}_{0.7}\text{Ni}_{3.5}$ soit LaNi_5 . Le magnésium collé aux parois de la jarre n'a pas pris part à la réaction. En effet, le magnésium est très ductile et lors du broyage celui-ci interagit avec les parois de la jarre.

Compte tenu de ces difficultés, cette deuxième méthode de synthèse n'a pas été retenue pour la suite de ce travail.

4.1.1.3. La métallurgie des poudres

L'un des principaux avantages de la métallurgie des poudres est que toutes les manipulations (préparation des éléments en poudre, pastillage et conditionnement en creuset pour le traitement thermique) peuvent se faire en boîte à gants sous atmosphère d'argon comme pour la mécanosynthèse. Ainsi le magnésium n'est pas oxydé lors des différentes manipulations. L'autre avantage de cette méthode est l'utilisation d'un creuset scellé pour le traitement thermique. Ce milieu confiné permet de limiter les pertes de magnésium.

Les premiers essais sont assez concluants, puisqu'après le traitement thermique en creuset scellé, le composé synthétisé a été analysé et présente plusieurs phases dont la majorité appartient bien au système pseudo binaire (La-Mg)-Ni. Le magnésium s'est substitué au lanthane. Cette troisième méthode de synthèse a donc été retenue pour la suite de ce travail.

Des trois méthodes d'élaboration, celle-ci est la mieux appropriée pour synthétiser des composés pseudo binaires. Cependant il reste encore à optimiser le choix des précurseurs et les conditions du traitement thermique afin d'obtenir les compositions souhaitées.

4.1.2. Choix des précurseurs

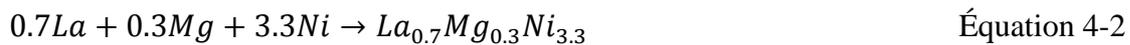
La méthode de synthèse retenue est donc la métallurgie des poudres en creuset scellé sous atmosphère d'argon. Différents précurseurs peuvent être utilisés pour élaborer des composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni :

- les éléments purs La, Mg et Ni,
- les composés définis binaires,
- et les compositions intermédiaires binaires.

4.1.2.1. Eléments purs (La, Mg, Ni)

La première observation est la différence de température de fusion entre chaque élément. La plus grande différence réside entre le nickel et le magnésium.

Le composé de composition nominale $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.3}$ a été synthétisé par réaction des éléments purs à 750 °C pendant 48 h en creuset scellé sous argon. La réaction est décrite ci-dessous (Éq. 4-2).



Après le traitement thermique, ce composé a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 4-1) et microsonde électronique. Sur le diagramme de diffraction X, cinq phases sont mises en évidence avec la méthode Rietveld : une phase de type $PuNi_3$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$), une de type $MgCu_2$ (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$), une de type Ni (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$), une de type La_2O_3 (groupe d'espace $P\bar{3}m1$) et la dernière phase de type Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$).

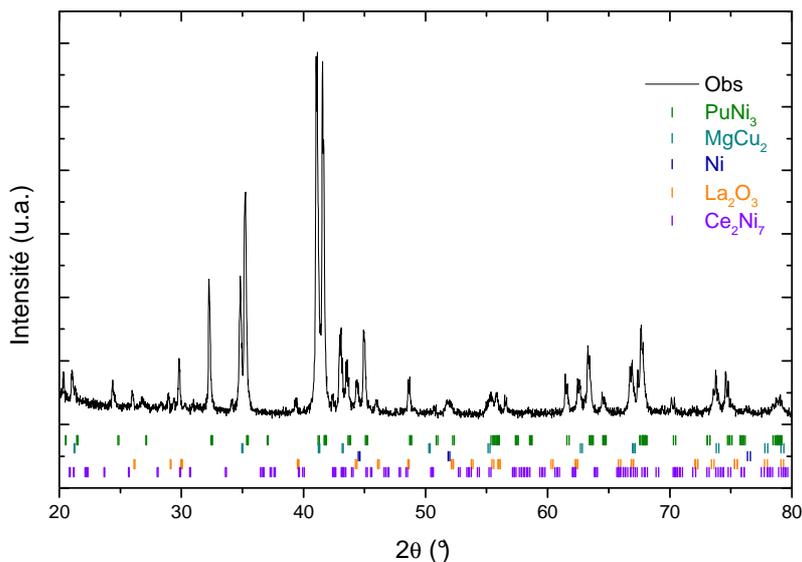


Figure 4-1 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'intermétallique $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ formé en partant des éléments purs.

La présence de toutes ces phases métalliques a été confirmée par la microsonde électronique (Figure 4-2), par contre l'oxyde n'a pas été dosé. Cette figure confirme aussi que le magnésium est bien substitué au lanthane pour les phases de stœchiométrie $x=B/A=2, 3$ et 3.5 . Il reste cependant du nickel métallique qui n'a pas réagi avec les autres éléments. Une dernière constatation peut être faite, la présence d'oxyde de lanthane malgré les précautions qui ont été prises. L'oxyde de lanthane a pu se former après la synthèse, à l'ouverture du creuset, à partir du lanthane métallique qui n'aurait pas totalement réagi.

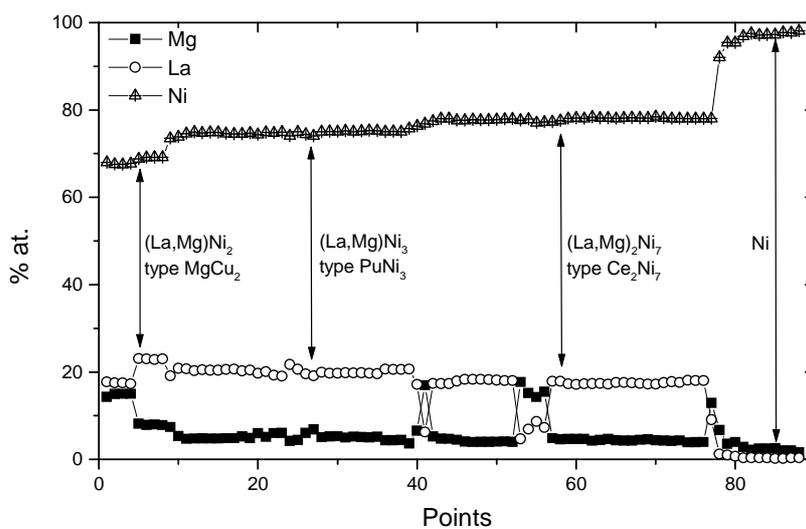


Figure 4-2 : Analyse à la microsonde électronique du composé synthétisé $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ à partir des éléments purs La, Mg et Ni.

En utilisant la méthode de Rietveld, il est possible de quantifier chaque phase observée. La phase majoritaire dans ce composé de stœchiométrie nominale $x=B/A=3.3$ est la phase (La, Mg)Ni₃ avec 57.3 % massique dont la composition mesurée est La_{0.80(±0.03)}Mg_{0.20(±0.03)}Ni_{2.96(±0.07)}. La deuxième phase la plus importante est la phase (La, Mg)Ni₂ avec 28 % massique et de composition mesurée La_{0.64(±0.11)}Mg_{0.36(±0.11)}Ni_{2.16(±0.07)}. Les trois autres phases sont présentes avec moins de 10 % massique. A partir de ces données (proportion et nature des phases), il est possible de déterminer la composition finale du composé synthétisé à partir des éléments purs La, Mg et Ni. Cette composition finale est donc La_{0.74(±0.10)}Mg_{0.26(±0.10)}Ni_{2.88(±0.08)}. La stœchiométrie a diminué de 13 % at. par rapport à la composition nominale La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.3}, ce qui peut expliquer la réaction incomplète du nickel avec les autres éléments.

Le Tableau 4-1 répertorie les paramètres de maille, les proportions et les compositions mesurées des phases observées pour le composition La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.3}.

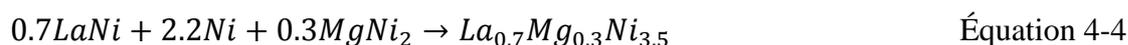
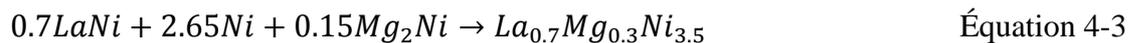
Phases Observées	Structure type	Paramètres de maille (Å)	Proportions (% mass.)	Composition analysée
(La, Mg)Ni ₂	MgCu ₂	a=7.257 (5)	28 (2)	La _{0.64(±0.11)} Mg _{0.36(±0.11)} Ni _{2.16(±0.07)}
(La, Mg)Ni ₃	PuNi ₃	a=5.077 (3) c=24.813 (3)	57.3 (2)	La _{0.80(±0.03)} Mg _{0.20(±0.03)} Ni _{2.96(±0.07)}
(La, Mg) ₂ Ni ₇	Ce ₂ Ni ₇	a=4.923 (1) c=23.920 (1)	8.3 (2)	La _{0.72(±0.18)} Mg _{0.28(±0.18)} Ni _{3.51(±0.09)}
Ni	Mg	a=3.524 (5)	3.4 (5)	Ni
La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	a=3.936 (6) c=6.135 (2)	3 (2)	La ₂ O ₃

Tableau 4-1 : Caractérisation structurale de l'intermétallique La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.3} formé en partant des éléments purs.

La métallurgie des poudres en partant des éléments purs La, Mg et Ni n'a pas été retenue du fait de la présence d'oxyde malgré la synthèse en boîte à gants et de la présence d'éléments purs qui n'ont pas totalement réagi au cours du traitement thermique comme le nickel. D'autres précurseurs sont envisagés, les composés définis binaires, qui permettront de modifier les températures de fusion, d'augmenter la réactivité du mélange de poudres et de diminuer les phénomènes d'oxydation par effet d'alliage. En effet, les métaux sous forme de poudres s'oxydent plus facilement que les métaux déjà alliés entre eux et sous forme massif.

4.1.2.2. Compositions définies binaires

Plusieurs composés définis binaires sont envisagés pour synthétiser le composé $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.5}$ à partir de la métallurgie des poudres : $LaNi$, La_2Ni_7 , $LaNi_5$, Mg_2Ni et $MgNi_2$. Les équations possibles sont regroupées ci-dessous. Pour les équations 4-3 et 4-4, il est nécessaire d'ajouter du nickel métallique pour ajuster la stœchiométrie.



Le Tableau 4-2 regroupe les valeurs des températures de fusion des différents composés définis binaires. Les composés La_2Ni_7 , $LaNi_5$ et $MgNi_2$ ont des températures de fusion assez proches, ce qui va permettre d'avoir des températures de traitement thermique plus efficaces avec une bonne réactivité entre les précurseurs.

Composés définis binaires	Températures de fusion (°C)
$LaNi$	715
La_2Ni_7	976
$LaNi_5$	1350
Mg_2Ni	760
$MgNi_2$	1147

Tableau 4-2 : Récapitulatif des températures de fusion des composés définis binaires.

Les composés binaires du système La-Ni ont été synthétisés par fusion par induction sous vide secondaire. Les composés du système binaire Mg-Ni ont été élaborés par métallurgie des poudres pour Mg_2Ni et par mécanosynthèse pour $MgNi_2$.

Les trois réactions décrites par les équations 4-3 à 4-5 ont été réalisées en creuset scellé, mais les deux premières ne donnent pas de résultats satisfaisants. En effet, le nickel métallique a été observé comme phase résiduelle après le traitement thermique. Il semble que le point de fusion élevé du nickel soit défavorable pour ce type de réaction.

Par contre, la dernière réaction qui fait intervenir les composés La_2Ni_7 , $LaNi_5$ et $MgNi_2$ donne des résultats encourageants. La Figure 4-3 représente le diagramme de rayons X du composé

élaboré à partir de l'équation 4-5, à 1000 °C pendant 240 h sous atmosphère d'argon dans un creuset scellé.

D'après la diffraction des rayons X, quatre phases sont observées, dont $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ qui se présente sous deux formes cristallographiques de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$), la phase de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et la phase de type CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$).

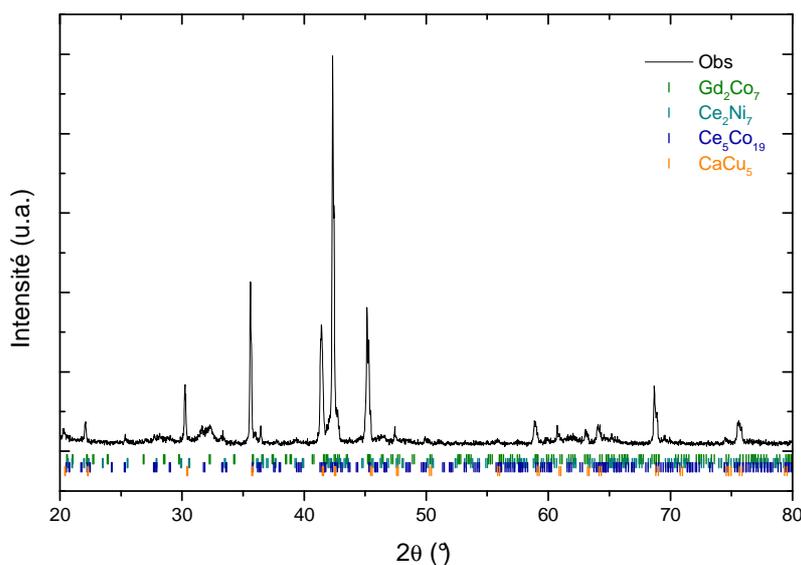


Figure 4-3 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'intermétallique $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{3,5}$ formé à partir des composés définis binaires (Éq. 4-5) à 1000 °C pendant 240 h.

L'analyse à la microsonde représentée Figure 4-4 confirme d'une part la présence de trois phases : $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$, $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ et LaNi_5 , et montre d'autre part la présence de magnésium substitué au lanthane pour les phases de stœchiométrie $x=3.5$ et 3.8 .

Cette analyse conforte les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Il est alors possible de déterminer la composition de chaque phase et leur abondance relative (Tableau 4-3).

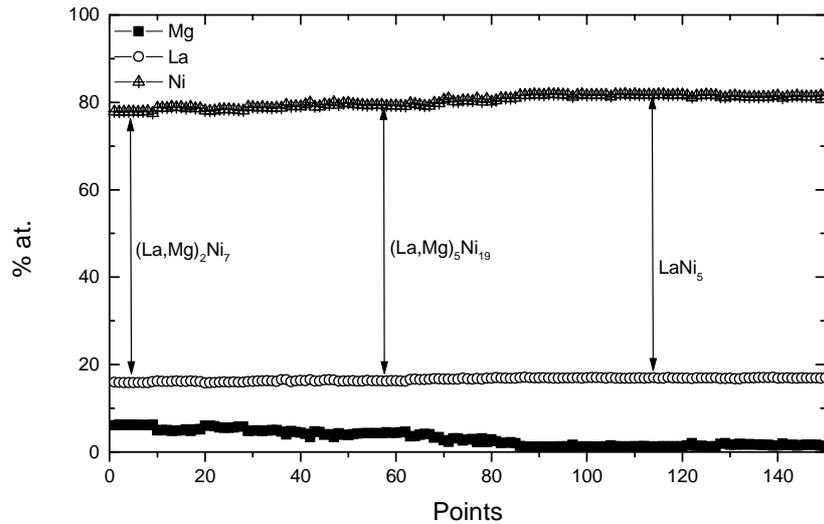


Figure 4-4 : Analyse à la microsonde électronique du composé $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ à partir des composés définis La_2Ni_7 , LaNi_5 et MgNi_2 .

D'après le Tableau 4-3, la phase majoritaire est de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ avec 36.7 % massique, puis les secondes phases les plus importantes sont la phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ de type Gd_2Co_7 avec 28.4 % massique et la phase de type CaCu_5 avec 28 % massique. La phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ de type Ce_2Ni_7 est considérée comme minoritaire avec 6.9 % massique. Les compositions analysées de chaque phase par microsonde sont données dans le Tableau 4-3.

Phases Observées	Structure type	Paramètres de maille (Å)	Proportions (% mass.)	Composition analysée
$(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$	R	$a=5.020$ (3) $c=36.066$ (6)	28.4 (2)	$\text{La}_{0.76(\pm 0.09)}\text{Mg}_{0.24(\pm 0.09)}\text{Ni}_{3.64(\pm 0.02)}$
	H	$a=4.970$ (8) $c=23.902$ (6)	6.9 (1)	
$(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$	R	$a=5.022$ (6) $c=48.009$ (3)	36.7 (3)	$\text{La}_{0.80(\pm 0.07)}\text{Mg}_{0.20(\pm 0.07)}\text{Ni}_{3.87(\pm 0.02)}$
LaNi_5	CaCu_5	$a=5.024$ (3) $c=3.989$ (4)	28 (1)	$\text{LaNi}_{5(\pm 0.01)}$

Tableau 4-3 : Caractérisation structurale des phases formées par métallurgie des poudres à partir des composés définis La_2Ni_7 , LaNi_5 et MgNi_2 du c composé $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$.

En combinant les résultats de la microsonde et de la diffraction des rayons X, il est possible de déterminer la stœchiométrie nominale du composé synthétisé. La composition finale du composé synthétisé à partir des composés définis binaires est $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.166}\text{Ni}_{3.5}$. La différence

de teneur en magnésium est de 50 % at. entre la composition nominale et finale. Cette perte de magnésium peut être expliquée par sa réactivité en phase vapeur avec les parois du creuset.

Les résultats obtenus par la métallurgie des poudres en partant des composés définis binaires sont encourageants mais la quantité de phase LaNi_5 reste trop importante. Un dernier type de précurseur est à envisager : les compositions intermédiaires binaires.

4.1.2.3. Compositions intermédiaires binaires

Une autre possibilité de synthétiser le composé $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ par métallurgie des poudres consiste à partir de compositions intermédiaires binaires. Au lieu de partir des composés définis comme La_2Ni_7 et LaNi_5 , on part d'une composition constituée du mélange de ces deux phases.

L'intérêt de cette méthode est d'obtenir un composé présentant une microstructure fine du mélange des deux phases LaNi_5 et La_2Ni_7 . Au lieu de synthétiser deux composés comme pour l'équation 4-5, une seule synthèse est nécessaire.

Cette composition dite intermédiaire est obtenue lors de la synthèse par fusion par induction des éléments La et Ni (Éq. 4-6). La stœchiométrie finale de ce composé intermédiaire est donc $B/A=4.8$. Aucun recuit n'est réalisé à la suite de la fusion par induction. La stœchiométrie est définie en fonction de la composition de l'intermétallique. Pour cet exemple, la composition nominale est $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ (Éq. 4-7).



D'après le diagramme de phase du système La-Ni, la composition intermédiaire $\text{LaNi}_{4.8}$ se décompose en 92.8 % massique de LaNi_5 et 7.2 % massique de La_2Ni_7 .

Afin de vérifier les phases formées, la composition intermédiaire binaire a été caractérisée par diffraction des rayons X. La Figure 4-5 montre le diagramme de rayons X de la composition $\text{LaNi}_{4.8}$. Trois phases sont observées : la première est la phase LaNi_5 de type CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$) et les 2 autres sont La_2Ni_7 sous les deux formes cristallographiques de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et de type Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$).

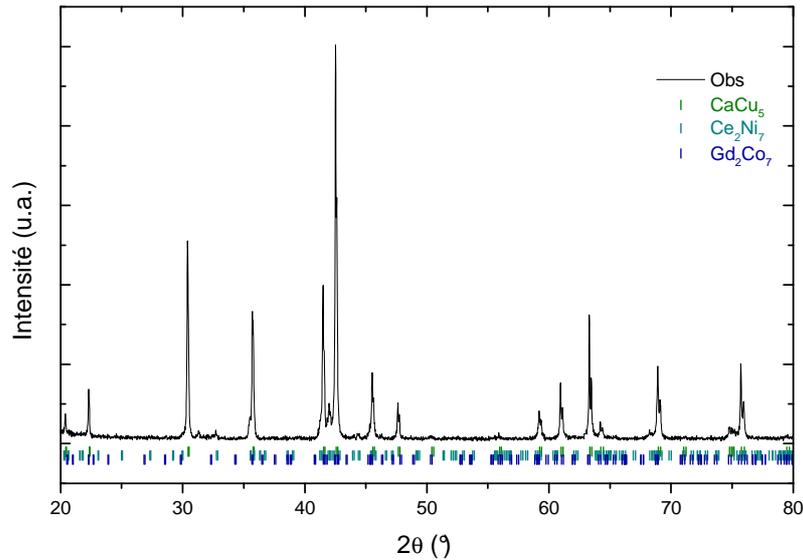


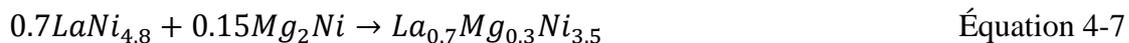
Figure 4-5 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé intermédiaire binaire $\text{LaNi}_{4.8}$.

Les quantités de phases sont regroupées dans le Tableau 4-4. La phase principale est la phase LaNi_5 avec près de 93 % massique, la phase secondaire étant la phase La_2Ni_7 sous ses 2 formes cristallographiques avec 7 % massique. Les proportions des phases formées sont en bon accord avec le diagramme de phase du système La-Ni pour la stœchiométrie désirée.

Phases Observées	Structure type	Paramètres de maille (Å)	Proportions (% mass.)
LaNi_5	CaCu_5	a=5.017 (1) c=3.978 (2)	92.7 (2)
La_2Ni_7	H	a=5.052 (5) c=24.471 (9)	4.7 (1) } 7.3
	R	a=5.031 (2) c=35.936 (8)	

Tableau 4-4 : Caractérisation structurale du composé intermédiaire $\text{LaNi}_{4.8}$.

Après l'analyse de la composition $\text{LaNi}_{4.8}$, la réaction décrite par l'équation 4-7 est effectuée afin de synthétiser l'intermétallique pseudo binaire $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$.



La Figure 4-6 montre le diagramme de diffraction du composé obtenu à 950 °C pendant 240 h en creuset scellé sous atmosphère d'argon. Quatre phases sont analysées par la méthode de Rietveld, dont la phase $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ présente sous les deux formes structurales hexagonale de

type Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et rhomboédrique de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Les deux autres phases présentes sont la phase $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la phase LaNi_5 de type CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$).

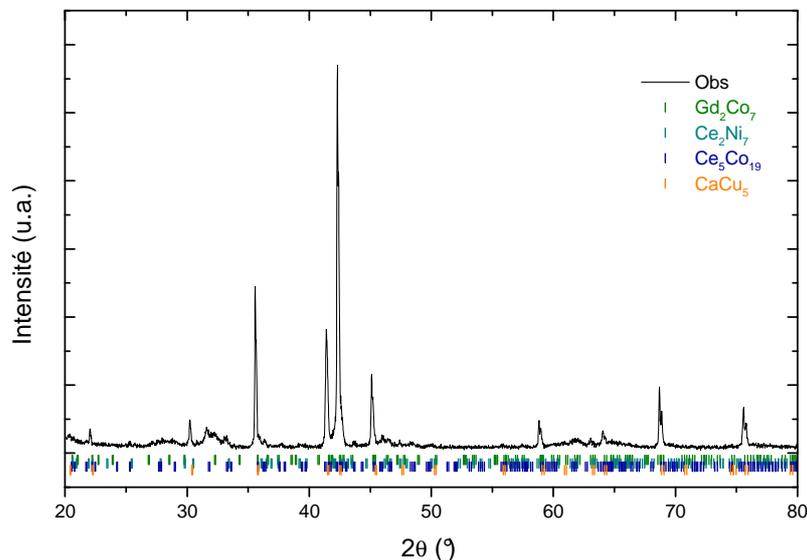


Figure 4-6 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ à partir de la composition intermédiaire binaire.

L'analyse à la microsonde démontre la présence de trois phases de composition $\text{La}_{0.74(\pm 0.02)}\text{Mg}_{0.26(\pm 0.02)}\text{Ni}_{3.61(\pm 0.08)}$, $\text{La}_{0.79(\pm 0.02)}\text{Mg}_{0.21(\pm 0.02)}\text{Ni}_{3.85(\pm 0.07)}$ et LaNi_5 (Figure 4-7).

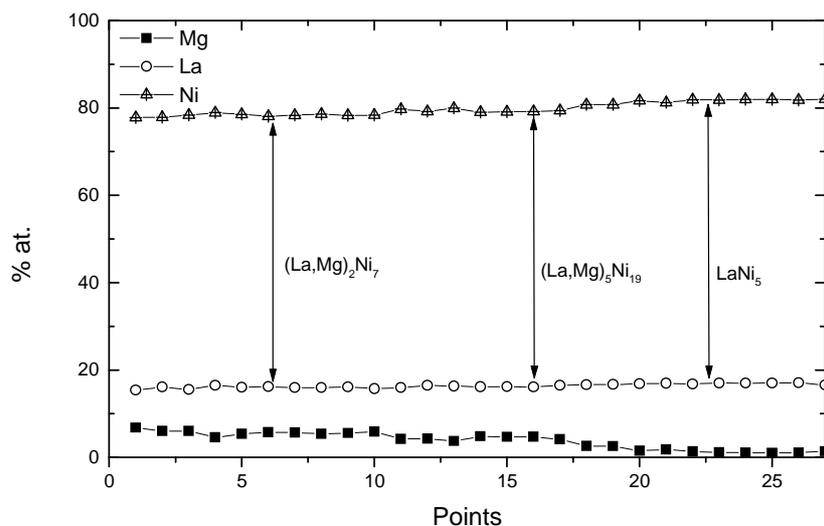


Figure 4-7 : Analyse à la microsonde électronique du composé $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ à partir des compositions intermédiaires.

D'après le Tableau 4-5, la phase majoritaire est la phase (La, Mg)₅Ni₁₉ avec près de 42 % massique, suivie par la phase (La, Mg)₂Ni₇ avec 38 % massique et la phase LaNi₅ avec 20 % massique.

Phases Observées	Structure type	Paramètres de maille (Å)	Proportions (% mass.)	Composition analysée
(La, Mg) ₂ Ni ₇	R	Gd ₂ Co ₇ a=5.022 (3) c=36.022 (5)	25.1 (2)	La _{0.74(±0.02)} Mg _{0.26(±0.02)} Ni _{3.61(±0.08)}
	H	Ce ₂ Ni ₇ a=4.978 (8) c=24.001 (7)		
(La, Mg) ₅ Ni ₁₉	R	Ce ₅ Co ₁₉ a=5.021 (4) c=48.048 (4)	41.7 (3)	La _{0.79(±0.02)} Mg _{0.21(±0.02)} Ni _{3.85(±0.07)}
LaNi ₅		CaCu ₅ a=5.021 (4) c=3.992 (7)	20.3 (2)	LaNi _{5(±0.01)}

Tableau 4-5 : Caractérisation structurale de l'intermétallique La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.5} formé à partir de la composition intermédiaire LaNi_{4.8} et du composé défini Mg₂Ni.

A partir des résultats de la diffraction des rayons X et de la microsonde, il est possible de recalculer la composition finale du composé obtenu : La_{0.7}Mg_{0.18}Ni_{3.5}, alors que la composition nominale était La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.5}. La perte de stœchiométrie est de l'ordre de 40 % at. Mg.

En comparant les proportions de phases obtenues à partir des composés définis La₂Ni₇, LaNi₅ et MgNi₂ avec les phases obtenues à partir des compositions intermédiaires, il est constaté la présence des mêmes phases d'une part et d'autre part la teneur en phase LaNi₅ est plus importante pour la première synthèse (Tableau 4-3).

Cette dernière méthode en partant d'une composition intermédiaire et d'un composé défini binaire permet de préparer des composés pseudo binaires de type (La-Mg)-Ni avec plus de 80 % at. La réaction n'est toutefois jamais complète et on observe toujours une coexistence entre plusieurs phases.

4.1.3. Conclusions sur l'étude de la méthode d'élaboration

Pour la synthèse des composés intermétalliques pseudo binaires de type La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.5}, le choix des précurseurs est primordial. Trois types de précurseurs ont été envisagés : les éléments purs La, Mg et Ni, les composés définis binaires La₂Ni₇, LaNi₅ et MgNi₂ et enfin les

compositions intermédiaires binaires par exemple $\text{LaNi}_{4.8}$ associés à un composé défini binaire du système Mg-Ni.

Les deux composés définis du système Mg-Ni, (Mg_2Ni et MgNi_2) ont été utilisés pour les synthèses des composés intermétalliques $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$.

Le composé binaire MgNi_2 est utilisé pour les équations 4-3, 4-4 et 4-5 (précurseurs de type composés définis binaires), alors que le composé binaire Mg_2Ni est utilisé pour l'équation 4-7 (précurseurs de type compositions binaires intermédiaires). Le changement de stœchiométrie du composé Mg-Ni est du à l'équilibre des équations et à la stœchiométrie des autres composés.

Les deux premiers types de précurseurs donnent des résultats plus ou moins satisfaisants. En partant des éléments purs, il reste du nickel métallique qui n'a pas totalement réagi avec les autres éléments. De plus le lanthane s'est oxydé lors de la synthèse malgré les précautions prises.

En partant des composés définis binaires, on s'affranchit des problèmes d'oxydation mais la quantité de phase LaNi_5 reste trop importante, ce qui signifie que la réaction 4-5 n'est pas totale. La phase LaNi_5 est très stable une fois formée et est difficile à faire réagir avec les autres phases en présence.

Le dernier mode de synthèse en partant d'une composition intermédiaire binaire et d'un composé défini, s'avère être la réaction donnant les meilleurs résultats.

Tout d'abord, la différence de teneur en magnésium entre celle initiale et celle obtenue après synthèse est de l'ordre de 40 % at. Mg. Ceci peut être ajusté en augmentant la quantité de magnésium. D'autre part la quantité résiduelle de phase LaNi_5 observée est plus faible que pour la synthèse en partant des composés binaires, car la phase LaNi_5 est déjà mélangée aux autres phases (La_2Ni_7). Ceci est du à l'effet de la microstructure fine entre LaNi_5 et La_2Ni_7 obtenue lors de la préparation du $\text{LaNi}_{4.8}$.

Enfin le nombre de synthèses est moindre que dans le cas d'une synthèse en partant de 3 composés définis.

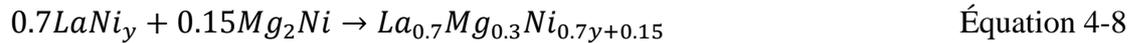
Dans la suite de ce travail, la méthode de synthèse qui a donc été retenue est la métallurgie des poudres en partant des compositions intermédiaires binaires La-Ni et d'un composé défini binaire Mg_2Ni .

4.2. Les composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni_x (x=3, 3.5 et 3.8)

4.2.1. Synthèse des composés

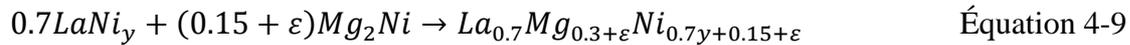
Les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni sont donc élaborés par métallurgie des poudres à partir d'une composition intermédiaire binaire du système La-Ni et d'un composé défini binaire du système Mg-Ni. La réaction met en jeu LaNi_y et Mg₂Ni (Éq. 4-8). La stœchiométrie y va dépendre de la stœchiométrie finale x du composé pseudo binaire, en effet $x=0.7y+0.15$.

Les teneurs en lanthane et en magnésium du composé pseudo binaire sont fixées depuis le début de ce travail. L'élément A est composé à 70 % at. de lanthane et à 30 % at. de magnésium.

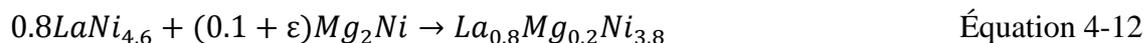
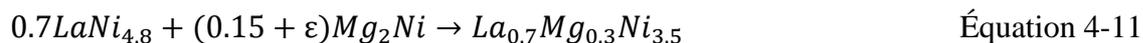


$$x = \frac{B}{A} = \frac{0.7y + 0.15}{0.7 + 0.3} = 0.7y + 0.15$$

Lors des premiers essais de synthèse, il a été observé une différence entre la stœchiométrie nominale et la stœchiométrie finale du composé pseudo binaire. Une perte de magnésium entre 40 et 50 % at. est constatée lors du traitement thermique, ce qui modifie la stœchiométrie finale. C'est pourquoi un réajustement de la teneur en magnésium par l'intermédiaire du composé défini Mg₂Ni est réalisé (Éq. 4-9). Une quantité ε de Mg₂Ni est ajoutée à la réaction ($\varepsilon \sim 30\%$), ce qui augmente aussi la teneur en nickel du composé final, qui peut être rééquilibrée en ajustant la teneur en nickel du composé intermédiaire LaNi_y.



Les Équations 4-10, 4-11 et 4-12 sont les réactions mises en jeu dans le but de synthétiser les composés monophasés (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉. Afin d'obtenir les bonnes conditions du traitement thermique, plusieurs synthèses ont été effectuées pour des températures de traitement thermique allant de 650 °C à 1100 °C et pour des durées variant de 24 h à 240 h. Ces traitements thermiques ont été effectués en creuset scellé sous atmosphère d'argon.



Avant de commencer l'étude des composés pseudo binaires monophasés, il faut déterminer une température de traitement thermique adéquate. L'optimisation de la température est réalisée pour le composé intermétallique de composition initiale $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}$ ($y=4.7$ et $x=3.4$ - Éq. 4-8) Les températures de traitement thermique qui ont été réalisées sont 750, 850, 900, 950 et 1000 °C.

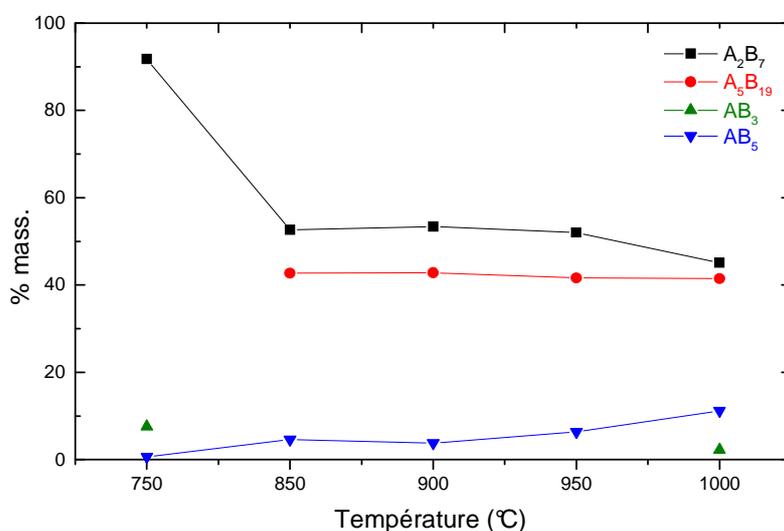


Figure 4-8 : Répartition des phases formées au cours des traitements thermiques à différentes températures pour la composition $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}$.

La Figure 4-8 présente la répartition des phases A_2B_7 (R+H), A_5B_{19} (R), AB_3 (R) et AB_5 (H) obtenues en fonction de la température du traitement thermique pour le composé $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}$. Lorsque la température du traitement thermique augmente, la phase A_2B_7 (R+H) diminue mais présente un palier pour les températures comprises entre 850 °C et 950 °C. La phase AB_5 (H) augmente. Par contre la quantité de phase A_5B_{19} (R) reste constante quelque soit la température hormis à 750 °C.

D'après le diagramme de phases du système La-Ni (Figure 4-9), le domaine d'existence de la phase A_5B_{19} est compris entre 900 °C et 1014 °C. En substituant du magnésium au lanthane, la température d'apparition de la phase A_5B_{19} s'abaisse à 850 °C au lieu de 900 °C. Pour ce

qui concerne les autres phases A_2B_7 , AB_3 et AB_5 , celles-ci ont un domaine d'existence pour la gamme de température 750 °C – 1000 °C.

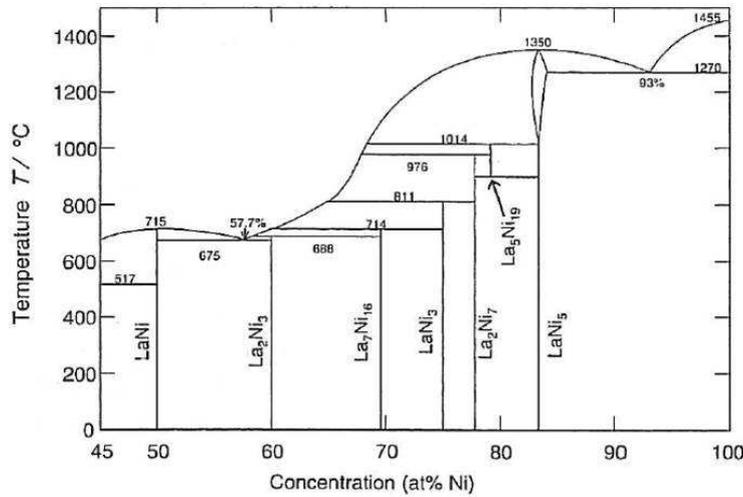


Figure 4-9 : Diagramme de phases partiel du système La-Ni [23].

En comparant les températures de formation des différentes phases du système binaire La-Ni ($LaNi_3$, La_2Ni_7 et La_5Ni_{19}) aux températures de traitement thermique des composés pseudo binaires (Figure 4-8), on observe que la substitution du magnésium abaisse les températures de formation de ces phases.

Les phases qui nous intéressent particulièrement pour l'étude des composés pseudo binaires monophasés sont les phases A_2B_7 et A_5B_{19} dans un premier temps, et dans un deuxième temps la phase AB_3 . D'après la Figure 4-8, la température de traitement thermique idéale est comprise entre 850 °C et 950 °C où il y a coexistence entre les deux phases A_2B_7 et A_5B_{19} . La température qui a été retenue est donc 900 °C.

Pour ce qui concerne la phase AB_3 , d'après la Figure 4-9, son domaine d'existence se termine à 811 °C. Or en substituant du magnésium, cette température est modifiée et des essais de traitement thermique à 900 °C ont été entrepris pour l'obtention de cette phase, ils se sont avérés concluants.

La température de traitement thermique qui est retenue est supérieure à la température de fusion du Mg_2Ni ($T_f=760$ °C) utilisé dans la réaction. Pendant le traitement thermique, le composé défini à base de magnésium va se liquéfier et directement réagir avec la composition intermédiaire $LaNi_y$ pour former le composé souhaité.

La durée des traitements thermiques a été fixée à 240 h soit 10 jours. Dans un premier temps, des essais de traitement thermique dont la durée était plus courte (24 h) ont été réalisés, mais les phases formées n'étaient pas celles souhaitées. La durée des traitements thermiques a été augmentée progressivement à 72 h. Les phases souhaitées n'étant pas toutes obtenues, la durée a donc été portée à 240 h. En effet, le temps pour que la réaction entre le composé défini à base de magnésium et la composition intermédiaire se fasse était trop courte.

Les trois composés (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ obtenus à partir des équations 4-10, 4-11 et 4-12 ont subi un traitement thermique à 900 °C pendant 240 h sous atmosphère d'argon. Puis ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X et analysés par microsonde électronique de Castaing. Les résultats sont décrits ci-dessous.

4.2.2. Caractérisation structurale des composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni_x (x=3, 3.5 et 3.8)

4.2.2.1. Composé (La, Mg)Ni₃

Le diagramme de diffraction des rayons X du composé (La, Mg)Ni₃ est présenté sur la Figure 4-10. Une phase majoritaire de type PuNi₃ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) est observée.

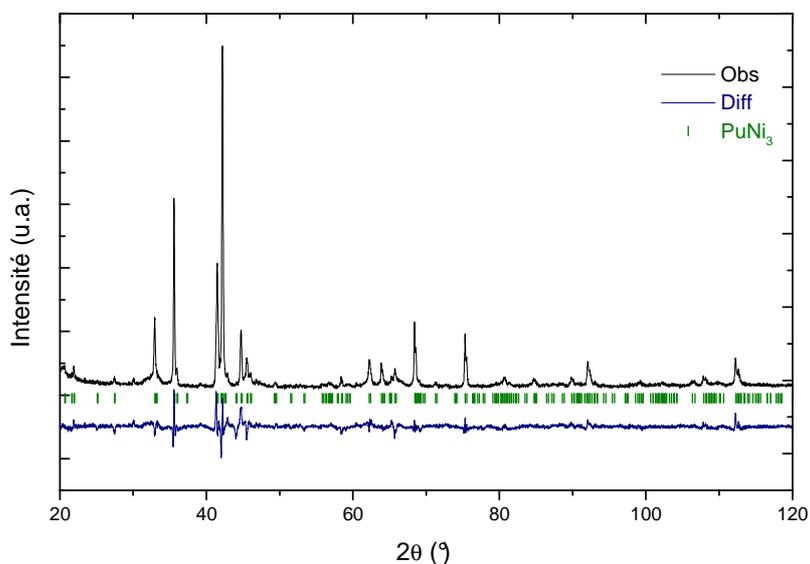


Figure 4-10 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé pseudo binaire de stœchiométrie $x=B/A=3$.

L'analyse Rietveld permet d'affiner les positions atomiques de ce composé. L'hypothèse que le magnésium ne peut pas se localiser sur les sites du lanthane des couches [AB₅] est posée [77]. Le magnésium partage alors le site 6c₁ du lanthane de la couche [A₂B₄]. Le site 3a₁ est occupé uniquement par les atomes de lanthane de la couche [AB₅] (Tableau 4-6).

Atomes	Site de Wyckoff	x	y	z	Occ.
La	3a ₁	0	0	0	3
La	6c ₁	0	0	0.155(4)	3.7(1)
Mg	6c ₁	0	0	0.155(4)	2.3(1)
Ni	3b ₁	0	0	0.5	3
Ni	6c ₂	0	0	0.323(6)	6
Ni	18h ₁	0.499(1)	0.501(2)	0.081(5)	18

Tableau 4-6 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des atomes du composé (La, Mg)Ni₃.

A partir des taux d'occupation des atomes de lanthane et de magnésium du site 6c, il est possible d'estimer la composition du composé (La, Mg)Ni₃. D'après le Tableau 4-6, la composition estimée à partir de l'affinement Rietveld est La_{0.74(1)}Mg_{0.26(1)}Ni₃.

Les paramètres et le volume de maille du composé de stœchiométrie x=3 sont regroupés dans le Tableau 4-7. La composition analysée par microsonde électronique est la suivante : La_{0.71(±0.03)}Mg_{0.29(±0.03)}Ni_{3.04(±0.1)}.

Composé Observé	Structure type	Groupe d'espace	Proportion (% mass.)	Paramètres de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Composition analysée
(La, Mg)Ni ₃	PuNi ₃	R $\bar{3}m$	100	a=5.042 (2) c=24.291 (1)	V=534.81 (4)	La _{0.71(±0.03)} Mg _{0.29(±0.03)} Ni _{3.04(±0.10)}

Tableau 4-7 : Caractérisation structurale du composé pseudo binaire de stœchiométrie x=B/A=3.

Le composé (La, Mg)Ni₃ qui a été synthétisé est donc obtenu monophasé avec des proportions La/Mg quasi-identiques à celles voulues, c'est-à-dire La/Mg=0.7/0.3 et B/A=3. De plus, les compositions obtenues par diffraction des rayons X et microsonde électronique sont très proches.

4.2.2.2. Composé (La, Mg)₂Ni₇

La Figure 4-11 montre le diagramme de diffraction X du composé pseudo binaire (La, Mg)₂Ni₇. L'analyse Rietveld de ce diagramme montre la présence du composé A₂B₇ mais sous deux formes cristallographiques différentes : la forme hexagonale de type Ce₂Ni₇ (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et la forme rhomboédrique de type Gd₂Co₇ (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

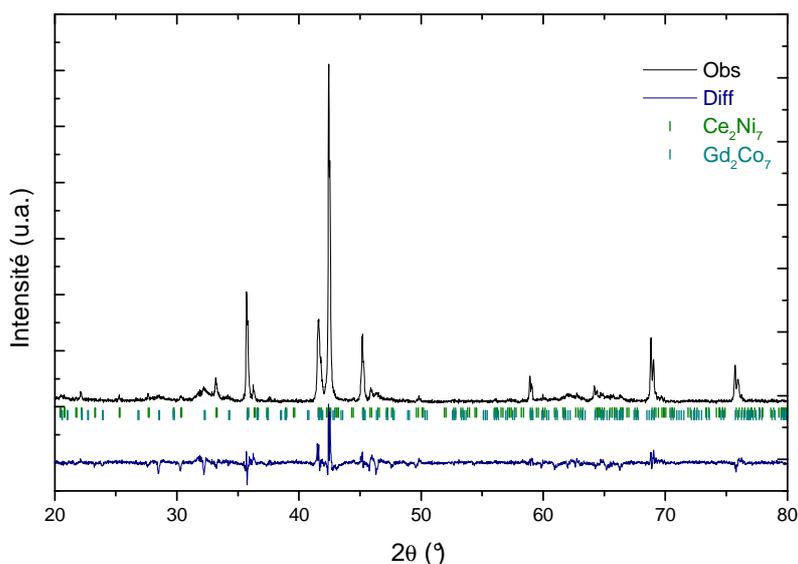


Figure 4-11 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé pseudo binaire de stœchiométrie $x=B/A=3.5$.

Les coordonnées atomiques et les taux d'occupation des deux structures hexagonale et rhomboédrique de l'intermétallique (La, Mg)₂Ni₇ sont regroupées dans le Tableau 4-8. Ces données ont été affinées par la méthode de Rietveld.

Pour chaque atome de lanthane, deux positions sont possibles, ($4f_1$ et $4f_2$) pour la structure hexagonale et ($6c_1$ et $6c_2$) pour la structure rhomboédrique. Or ces sites, quelque soit la structure, ne proviennent pas de la même couche. On rappelle que l'intermétallique (La, Mg)₂Ni₇ présente une structure en intercroissance de couches [LaNi₅] / [(La, Mg)₂Ni₄] pour les formes cristallographiques R et H.

Après plusieurs affinements, il en résulte d'après le Tableau 4-8, que le magnésium est sur le site $4f_2$ du lanthane pour la structure hexagonale et sur le site $6c_2$ pour la structure rhomboédrique.

Phases	Atomes	Sites	x	y	z	Occ.
(La, Mg) ₂ Ni ₇ type Ce ₂ Ni ₇	La	4f ₁	1/3	2/3	0.177 (4)	4
	La	4f ₂	1/3	2/3	0.005 (6)	1.91 (1)
	Mg	4f ₂	1/3	2/3	0.005 (6)	2.09 (1)
	Ni	2a ₁	0	0	0	2
	Ni	4e ₁	0	0	0.158 (1)	4
	Ni	4f ₃	1/3	2/3	0.836 (1)	4
	Ni	6h ₁	0.826 (5)	2x	1/4	6
	Ni	12k ₁	0.837 (3)	2x	0.084 (5)	12
(La, M) ₂ Ni ₇ type Gd ₂ Co ₇	La	6c ₁	0	0	0.047 (5)	6
	La	6c ₂	0	0	0.162 (3)	3.49 (1)
	Mg	6c ₂	0	0	0.162 (3)	2.51 (1)
	Ni	3b ₁	0	0	1/2	3
	Ni	6c ₃	0	0	0.283 (9)	6
	Ni	6c ₄	0	0	0.382 (9)	6
	Ni	9e ₁	1/2	0	0	9
	Ni	18h ₁	1/2	1/2	0.112 (5)	18

Tableau 4-8 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des atomes du composé (La, Mg)₂Ni₇.

Il est possible de déterminer la composition de l'intermétallique en calculant à partir des taux d'occupation la stœchiométrie de chaque élément. La composition moyenne (R et H) de l'intermétallique (La, Mg)₂Ni₇ est donc La_{0.77(1)}Mg_{0.23(1)}Ni_{3.5}. La composition de chacune des structures est La_{0.74(1)}Mg_{0.26(1)}Ni_{3.5} pour l'hexagonale et La_{0.79(1)}Mg_{0.21(1)}Ni_{3.5} pour la rhomboédrique

Les proportions des structures hexagonale et rhomboédrique de la phase A₂B₇ obtenues sont de l'ordre de 50 % /50 % massiques (Tableau 4-9). Les paramètres de maille des deux structures diffèrent par le paramètre *c*, qui est plus grand pour la structure rhomboédrique à cause de la différence d'empilement (H : ABAB et R :ABCABC cf. Chapitre 1). Le paramètre *a* est très peu différent.

Composé Observé	Structure type	Groupe d'espace	Proportion (% mass.)	Paramètres de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Composition analysée
(La, Mg) ₂ Ni ₇	Ce ₂ Ni ₇	<i>P6₃/mmc</i>	46.6 (1)	a=5.016 (3) c=24.057 (2)	V=524.31 (6)	La _{0.76(±0.02)} Mg _{0.24(±0.02)} Ni _{3.58(±0.07)}
	Gd ₂ Co ₇	<i>R$\bar{3}m$</i>	54.4 (1)	a=5.019 (3) c=36.060 (4)	V=786.89 (1)	

Tableau 4-9 : Caractérisation structurale du composé pseudo binaire de stœchiométrie x=B/A=3.5.

L'analyse par microsonde électronique ne permet pas de détecter la différence très faible de composition des deux structures cristallographiques.

Les compositions calculées à partir de l'affinement Rietveld et la composition mesurée par microsonde électronique sont très proches, ce qui confirme la stœchiométrie du composé synthétisé. Cependant, le rapport La/Mg est légèrement supérieur à celui que l'on attendait, c'est-à-dire que la quantité de magnésium substitué est moins importante que prévue malgré la correction ϵ .

4.2.2.3. Composé (La, Mg)₅Ni₁₉

Après le traitement thermique à 900 °C, le composé (La, Mg)₅Ni₁₉ est caractérisé par diffraction des rayons X. Le diagramme est représenté sur la Figure 4-12, et montre la présence du composé A₅B₁₉ sous deux structures différentes, hexagonale et rhomboédrique. La structure hexagonale est de type Ce₂Co₇Cu₃ (groupe d'espace *P6₃/mmc*) et la structure rhomboédrique est de type Ce₅Co₁₉ (groupe d'espace *R $\bar{3}m$*).

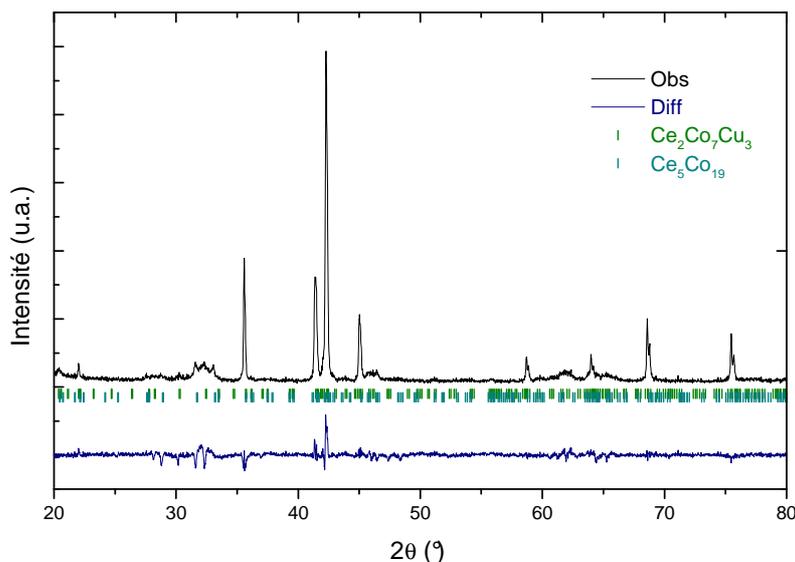


Figure 4-12 : Diagramme de diffraction de rayons X du composé pseudo binaire de stœchiométrie $x=B/A=3.8$.

Le Tableau 4-10 présente les coordonnées atomiques ainsi que les taux d'occupation des atomes du composé $(La, Mg)_5Ni_{19}$. Chaque atome de lanthane a la possibilité de se mettre sur trois sites ($2c_1$, $4f_1$ et $4f_2$) pour la structure hexagonale et ($3a_1$, $6c_1$ et $6c_2$) pour la structure rhomboédrique. Il est rappelé que pour l'intermétallique $(La, Mg)_5Ni_{19}$, le nombre de couches $[LaNi_5]$ est de 3 et le nombre de couches $[(La, Mg)_2Ni_4]$ est de 1, soit la formule $3[LaNi_5].1[(La, Mg)_2Ni_4]$ quelque soit la nature de la structure. Ce qui différencie les deux structures c'est l'arrangement des couches qui entraîne un paramètre de maille c qui est plus grand pour la structure rhomboédrique (ABCABC).

Pour la structure hexagonale, les atomes de lanthane en position $2c$ et $4f_1$ se localisent donc dans la couche $[LaNi_5]$ et le troisième atome de lanthane en position $4f_2$ se localise dans la couche $[(La, Mg)_2Ni_4]$.

Pour la structure rhomboédrique, les atomes de lanthane en position $3a_1$ et $6c_1$ se situent dans la couche $[LaNi_5]$ et le troisième atome de lanthane en position $6c_2$ se situe dans la couche $[(La, Mg)_2Ni_4]$.

L'affinement est effectué en localisant le magnésium sur le site $4f_2$ du lanthane pour la structure hexagonale et sur le site $6c_2$ pour la structure rhomboédrique.

Phases	Atomes	Site	x	y	z	Occ.
(La, Mg) ₅ Ni ₁₉ type Ce ₂ Co ₇ Cu ₃	La	2c ₁	1/3	2/3	1/4	2
	La	4f ₁	1/3	2/3	0.130 (9)	4
	La	4f ₂	1/3	2/3	0.012 (1)	1.98 (1)
	Mg	4f ₂	1/3	2/3	0.012 (1)	2.02 (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	0.129 (2)	4
	Ni	4f ₃	1/3	2/3	0.870 (2)	4
	Ni	12k ₁	0.825 (5)	2x	0.066 (7)	12
Ni	12k ₂	0.841 (4)	2x	0.183 (7)	12	
(La, Mg) ₅ Ni ₁₉ type Ce ₅ Co ₁₉	La	3a ₁	0	0	0	3
	La	6c ₁	0	0	0.076 (2)	6
	La	6c ₂	0	0	0.165 (3)	4.31 (1)
	Mg	6c ₂	0	0	0.165 (3)	1.69 (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	0.416 (5)	6
	Ni	18h ₁	0.509 (2)	0.491 (2)	0.127 (3)	18
	Ni	18h ₂	0.502 (2)	0.498 (2)	0.041 (4)	18

Tableau 4-10 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des atomes du composé (La, Mg)₅Ni₁₉.

Les paramètres de maille, ainsi que le volume de maille de ces deux structures sont regroupés dans le Tableau 4-11. Le paramètre *a* est identique pour les deux structures, par contre le paramètre *c* est plus grand pour la structure rhomboédrique. La phase majoritaire de l'intermétallique est la structure hexagonale avec 59.1 % massique.

Composé Observé	Structure type	Groupe d'espace	Proportion (% mass.)	Paramètres de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Composition analysée
(La, Mg) ₅ Ni ₁₉	Ce ₂ Co ₇ Cu ₃	<i>P6₃/mmc</i>	59.1 (1)	a=5.029 (3) c=32.116 (4)	V=703.68 (1)	La _{0.75(±0.04)} Mg _{0.25(±0.04)} Ni _{3.73(±0.16)}
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}m$</i>	40.9 (1)	a=5.029 (4) c=48.195 (4)	V=1055.61 (1)	

Tableau 4-11 : Caractérisation structurale du composé pseudo binaire de stœchiométrie x=B/A=3.8.

La composition analysée par la microsonde de Castaing $\text{La}_{0.75(\pm 0.04)}\text{Mg}_{0.25(\pm 0.04)}\text{Ni}_{3.73(\pm 0.16)}$ confirme la nature du composé synthétisé. A partir de l'affinement Rietveld, la composition de l'intermétallique synthétisé est $\text{La}_{0.83(1)}\text{Mg}_{0.17(1)}\text{Ni}_{3.8}$, qui correspond à la moyenne pondérée des compositions des structures hexagonale et rhomboédrique respectivement $\text{La}_{0.80(1)}\text{Mg}_{0.20(1)}\text{Ni}_{3.8}$ et $\text{La}_{0.89(1)}\text{Mg}_{0.11(1)}\text{Ni}_{3.8}$.

Il est constaté une légère différence au niveau de la teneur en magnésium pour les compositions obtenues par la méthode de Rietveld et la microsonde électronique. Or la composition calculée à partir du diagramme de rayons X est plus proche de la composition nominale.

4.2.3. Caractérisation des hydrures des composés pseudo binaires monophasés de type $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_x$ ($x=3, 3.5$ et 3.8)

4.2.3.1. Propriétés d'hydrogénation

Les isothermes PCT des composés pseudo binaires $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$, $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ ont été mesurées sur un banc d'hydrogénation jusqu'à 1 MPa d'hydrogène à deux températures différentes, 25 °C et 40 °C.

Les courbes PCT ont été mesurées après une activation de 4 cycles d'absorption / désorption à température ambiante. La courbe isotherme à 25 °C a été mesurée lors de la cinquième hydrogénation et la courbe mesurée à 40 °C a été mesurée à la sixième hydrogénation. L'absorption est réalisée jusqu'à 1 MPa et la désorption est terminée par la mise sous vide primaire de l'échantillon pendant 24h avant de commencer une autre isotherme.

4.2.3.1.1. Composé $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$

La Figure 4-13 représente les courbes isothermes d'absorption et de désorption du composé $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ mesurées à 25 °C et à 40 °C.

Quelque soit la température de la mesure, l'isotherme a la même allure. A l'absorption, la courbe isotherme est composée de trois parties comme décrite dans le chapitre 1, c'est-à-dire une branche montante correspondant à la phase α , suivie d'un plateau de pression, puis une branche montante correspondant à la phase β . Par contre lors de la désorption, les courbes isothermes ne présentent pas de plateau de pression.

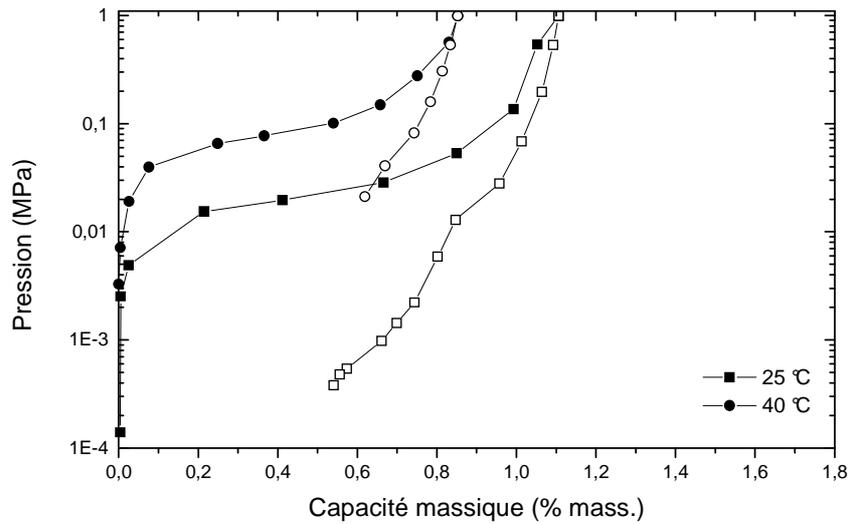


Figure 4-13 : Courbes Pression-Composition Température du composé pseudo binaire de stœchiométrie $x = B/A = 3$.

A 25 °C, la capacité maximale d'absorption de l'hydrogène est de 1.11 % massique, qui est plus importante qu'à 40 °C avec 0.83 % massique.

Au fur et à mesure des cycles d'hydrogénation, la capacité diminue. Cette perte de capacité de 20 % et l'absence de plateau de pression lors de la désorption ne peuvent pas être uniquement expliquées par la différence des températures des isothermes.

Par contre la décomposition du composé en hydrure de lanthane LaH_3 très stable au cours de l'hydrogénation est possible. Le composé devient alors partiellement irréversible et ce qui contribue à une perte de capacité.

Pour vérifier cette hypothèse, un diagramme de rayons X du composé $(La, Mg)Ni_3$ après désorption sous vide primaire a été mesuré et est présenté Figure 4-14.

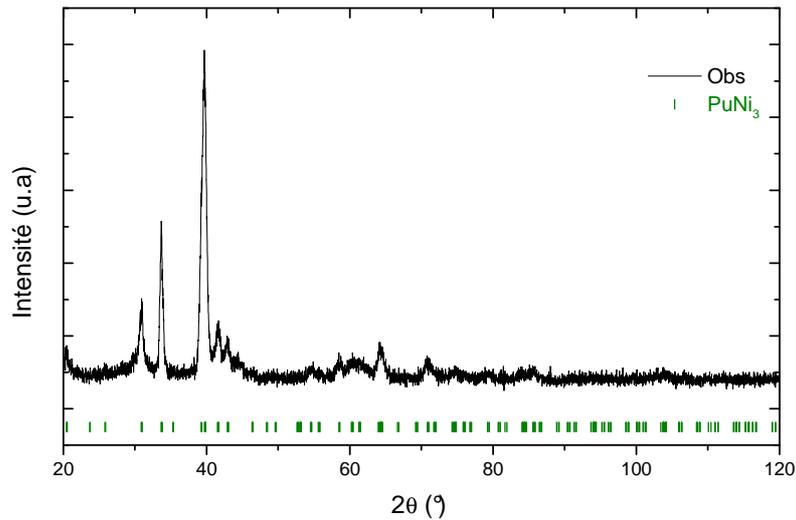


Figure 4-14 : Diagramme de rayons X du composé (La, Mg)Ni₃ après désorption.

La structure cristalline conserve celle de l'intermétallique de type PuNi₃ et de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les paramètres de maille affinés sont alors $a=b=5.318(8) \text{ \AA}$ et $c=26.044(6) \text{ \AA}$, et le volume de maille de $638.09(9) \text{ \AA}^3$. Le volume de maille de l'intermétallique était de $534.81(4) \text{ \AA}^3$. L'expansion du volume de maille est donc de 19 %.

Après hydrogénation et désorption, les pics de diffraction sont plus élargis et le fond continu a augmenté, ce qui montre une perte partielle de cristallinité.

L'hydrure LaH₃ n'a pas été observé mais il est possible que celui-ci contribue sous forme amorphe dans le fond continu qui est important.

4.2.3.1.2. Composé (La, Mg)₂Ni₇

Les courbes isothermes du composé (La, Mg)₂Ni₇ qui ont été mesurées à 25 °C et 40 °C. Elles sont caractéristiques d'un plateau et d'une hystérésis et montrent une bonne réversibilité (Figure 4-15).

De plus, les pressions de plateau augmentent en fonction de la température de l'isotherme. A 25 °C, la pression de plateau est mesurée à 0.032 MPa, alors qu'à 40 °C, la pression de plateau est de 0.06 MPa. Ces valeurs de pressions de plateau vérifient la loi de Van't Hoff

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

Les capacités maximales mesurées à 1 MPa présentent une variation très faible, 1.45 % massique à 25 °C et 1.42 % massique à 40 °C. Lorsque la température augmente, la capacité maximale mesurée diminue légèrement.

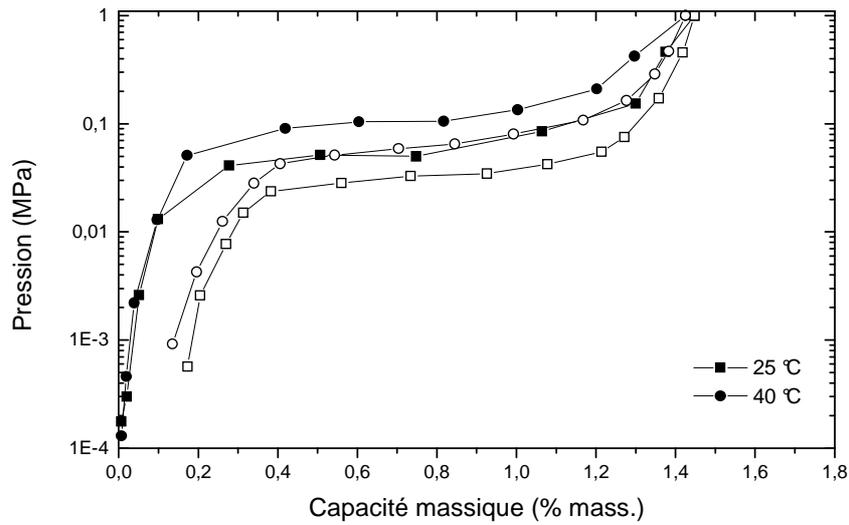


Figure 4-15 : Courbes Pression-Composition Température du composé pseudo binaire de stœchiométrie $x= B/A=3.5$.

4.2.3.1.3. Composé $(La, Mg)_5Ni_{19}$

Les courbes isothermes du composé $(La, Mg)_5Ni_{19}$ sont représentées sur la Figure 4-16 à 25 °C et à 40 °C.

Les pressions de plateau sont mesurées lors de la désorption. A 25 °C, la pression de plateau est de 0.017 MPa et elle est de 0.037 MPa à 40 °C.

Les capacités maximales mesurées sont identiques quelque soit la température de la mesure de l'isotherme, 1.55 % massique, ce qui démontre la bonne réversibilité de ce composé.

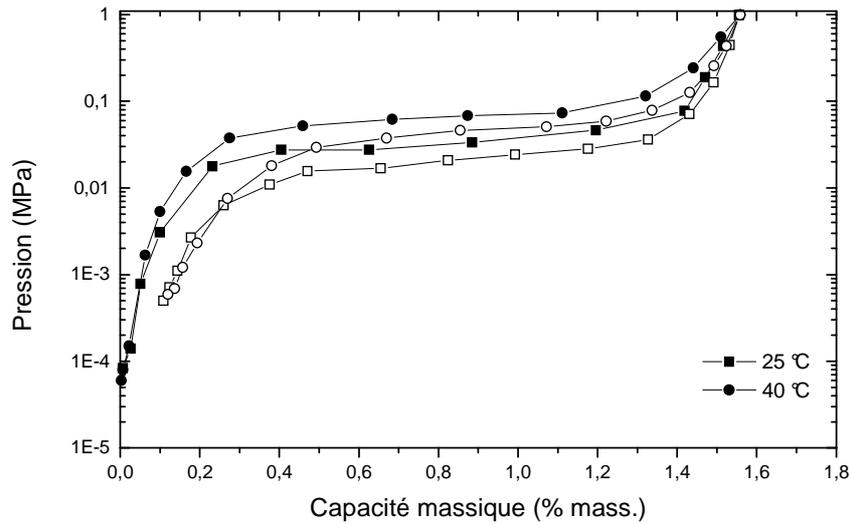


Figure 4-16 : Courbes Pression-Composition Température du composé pseudo binaire de stœchiométrie $x= B/A=3.8$.

Le Tableau 4-12 regroupe les données des pressions de plateau et des capacités maximales sous 1 MPa d'hydrogène des trois compositions (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ à 25 °C et à 40 °C. Il est possible de les comparer car les taux de magnésium substitué sont proches.

Composés	Capacité (% mass.)	Pression de plateau (MPa)
	25 °C / 40 °C	25 °C / 40 °C
La _{0,71} Mg _{0,29} Ni ₃	1.11 / 0.85	- / -
La _{0,76} Mg _{0,24} Ni _{3,5}	1.45 / 1.42	0.032 / 0.060
La _{0,75} Mg _{0,25} Ni _{3,8}	1.55 / 1.55	0.017 / 0.037

Tableau 4-12 : Récapitulatif des pressions d'équilibre et des capacités maximales des hydrures des intermétalliques de stœchiométrie $x=B/A=3, 3.5$ et 3.8 .

Quelque soit la température, les capacités maximales augmentent en fonction de la stœchiométrie. De plus, il est remarqué que les pressions de plateau diminuent avec la stœchiométrie de l'intermétallique. Le composé (La, Mg)₂Ni₇ présente les plus faibles pressions de plateau en comparaison à celles du composé (La, Mg)₂Ni₇.

La réversibilité du système est améliorée et l'hystérésis diminue lorsque la stœchiométrie augmente. En effet, les capacités sont quasi identiques lorsque la température de l'isotherme augmente pour les deux composés (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉.

4.2.3.2. Caractérisation par diffraction neutronique

La structure de l'hydrure du composé (La, Mg)Ni₃ a été caractérisée par diffraction neutronique. La diffraction neutronique donne la possibilité de déterminer les phases en présence, la quantité de deutérium absorbée ainsi que la nature et le taux d'occupation des sites d'absorption de chaque phase.

Le diagramme de diffraction a été mesuré à température ambiante sous 1 MPa de deutérium. Avant la mesure, l'échantillon est complètement chargé en deutérium soit une capacité maximale de 3 D/u.f. La Figure 4-17 présente le diagramme de diffraction des neutrons du composé deutéré pseudo binaire de stœchiométrie x=3.

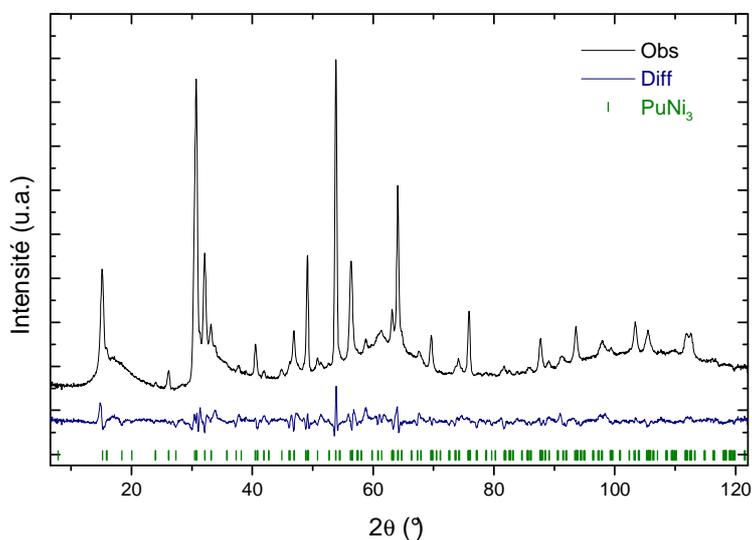


Figure 4-17 : Diagramme de diffraction neutronique du composé deutéré pseudo binaire (La, Mg)Ni₃.

Une seule phase est observée de composition La_{0.71(1)}Mg_{0.29(1)}Ni₃D_{2.8(3)}. La charpente métallique est affinée avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ où les atomes de lanthane se répartissent sur les sites $3a$ (0,0,0) et $6c$ (0,0,0.155). Le magnésium se substitue au lanthane sur les sites $6c$, et les atomes de nickel se répartissent sur les sites $3b$ (0,0,1/2), $6c$ (0,0,0.323) et $18h$ (0.499,0.501,0.081).

La détermination des différents sites disponibles pour l'hydrogène dans la structure PuNi₃ a été réalisée par Burnasheva et al. [78] et Yartys et al. [79]. Il y a 13 sites possibles dont 12 correspondent à des sites tétraédriques (T) et seulement un est octaédrique (O). Ces sites peuvent être décrits suivant 4 environnements : T-B₄, T-AB₃, T-A₂B₂ et O-A₂B₄, et en fonction de la nature de la couche [A₂B₄] ou [AB₅] dans la structure en intercroissance.

Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld [73] du diagramme de diffraction des neutrons sont donnés dans le Tableau 4-13.

La structure du deutérure (La, Mg)Ni₃D_x est décrite par les sites tétraédriques AB₃, A₂B₂ et B₄ des couches [A₂B₄] et [AB₅].

Atomes	Site	x	y	z	Occ.	Capacité
Couche [A₂B₄]						
D ₁ (AB ₃)	6c ₁	0	0	0.860 (7)	3.1 (9)	
D ₂ (B ₄)	6c ₃	0	0	0.542 (1)	2.4 (7)	
D ₃ (A ₂ B ₂)	18h ₃	0.233 (3)	2x	0.884 (9)	1.3 (9)	1.50 D/u.f.
D ₄ (AB ₃)	18h ₆	0.233 (3)	2x	0.123 (9)	3.4 (7)	
D ₅ (A ₂ B ₂)	36i ₁	0.470 (1)	0.992 (2)	0.152 (1)	10.3 (6)	
Couche [A₂B₄]/[AB₅]						
D ₆ (A ₂ B ₂)	18h ₁	0.115 (1)	2x	0.053 (5)	3.4 (6)	0.60 D/u.f.
D ₇ (A ₂ B ₂)	18h ₂	0.833 (3)	2x	0.077 (5)	7.4 (1)	
Couche [AB₅]						
D ₈ (B ₄)	6c ₄	0	0	0.609 (4)	1.1 (6)	
D ₉ (AB ₃)	18h ₅	0.833 (3)	2x	0.012 (2)	3.3 (1)	0.73 D/u.f.
D ₁₀ (AB ₃)	36i ₂	0.488 (6)	0.008 (7)	0.020 (3)	12.7 (4)	

Tableau 4-13 : Données structurales des atomes de deutérium du composé deutéré pseudo binaire (La, Mg)Ni₃.

Il apparaît que les atomes de deutérium ont une occupation préférentielle pour les couches [A₂B₄]. La capacité déterminée par diffraction des neutrons est de 1.50 D/u.f. pour les couches [A₂B₄], alors que la capacité totale du composé deutéré est de 2.83 D/u.f.

L'hydrogénation complète de l'intermétallique (La, Mg)Ni₃ entraîne une importante expansion de volume de maille de 25.6 % entre le métal et le deutérure (Tableau 4-14). Ce phénomène lié à l'occupation des atomes de deutérium dans les sites de la maille cristalline du composé induit de fortes contraintes dans le matériau. Ces contraintes sont à l'origine de la création de défauts dans la structure qui conduisent à une perte de capacité du composé au cours du cyclage absorption / désorption.

(La, Mg)Ni₃D_x (Groupe d'espace $R\bar{3}m$)	
a (Å)	5.406 (8)
c (Å)	26.531 (7)
V (Å ³)	671.76 (2)
$\Delta V/V$ (%)	25.6

Tableau 4-14 : Paramètres et volume de maille du deutérure (La, Mg)Ni₃D_x.

4.2.4. Mesures électrochimiques des composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni_x (x=3, 3.5 et 3.8)

Plusieurs cyclages électrochimiques ont été réalisés pour chaque composé pseudo binaire, afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.

Les courbes comprennent deux parties, la première partie a été mesurée en régime lent uniquement (entre dix et vingt cycles de charge / décharge), puis le régime rapide est lancé pendant plusieurs cycles. Une mesure intermédiaire est effectuée régulièrement, c'est-à-dire que pendant une ou deux mesures, le régime lent est rétabli pour pouvoir mesurer la capacité de décharge.

4.2.4.1. Composé (La, Mg)Ni₃

La courbe de cyclage du composé (La, Mg)Ni₃ est représentée sur la Figure 4-18. Les mesures de capacité ont été obtenues en décharge et à température ambiante. Le nombre de cycles mesurés est limité à 281 cycles.

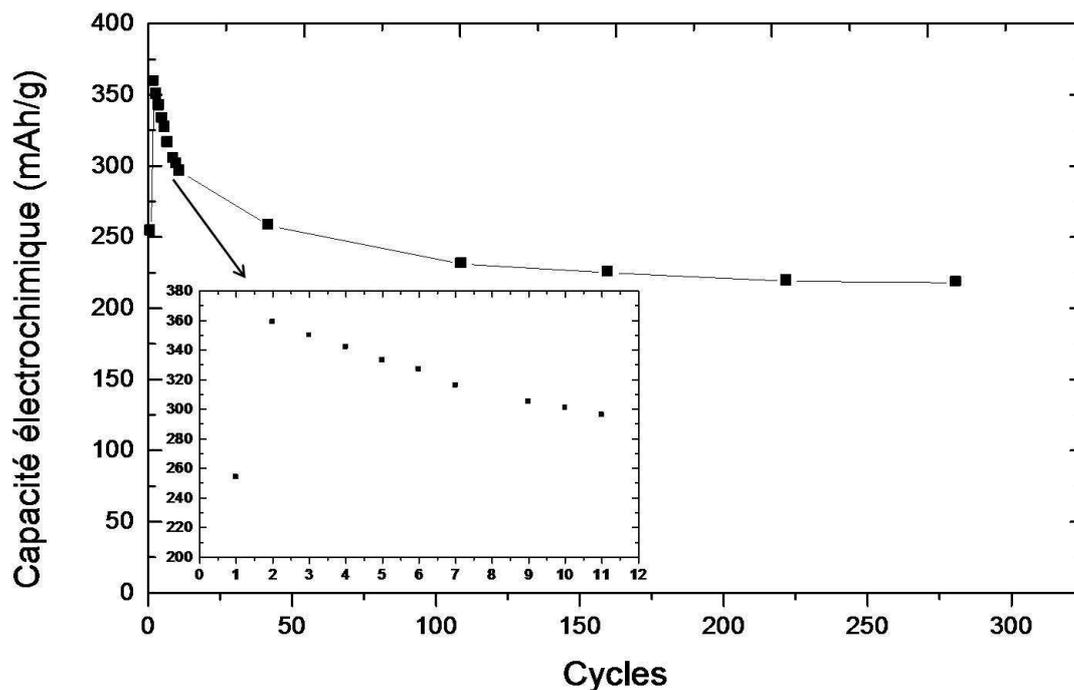


Figure 4-18 : Courbes représentant les capacités électrochimiques de décharge (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles pour le composé pseudo binaire monophasé de stœchiométrie $x=3$.

La capacité atteint son maximum dès le 2^{ème} cycle, à $C=360$ mAh/g, puis décroît jusqu'au 11^{ème} cycle ($C=300$ mAh/g).

A partir du 11^{ème} cycle, un régime rapide est réalisé jusqu'au 281^{ème} cycle. Une légère décroissance de la capacité de décharge est observée jusqu'à la fin du cyclage. La capacité de décharge mesurée au 281^{ème} cycle est de 220 mAh/g soit 39 % de la capacité initiale.

4.2.4.2. Composé $(La, Mg)_2Ni_7$

La Figure 4-19 représente la courbes de cyclage du composé $(La, Mg)_2Ni_7$ à température ambiante. Le cyclage comprend 281 cycles de charge / décharge. Ce sont les mêmes conditions que pour les mesures du composé $(La, Mg)Ni_3$.

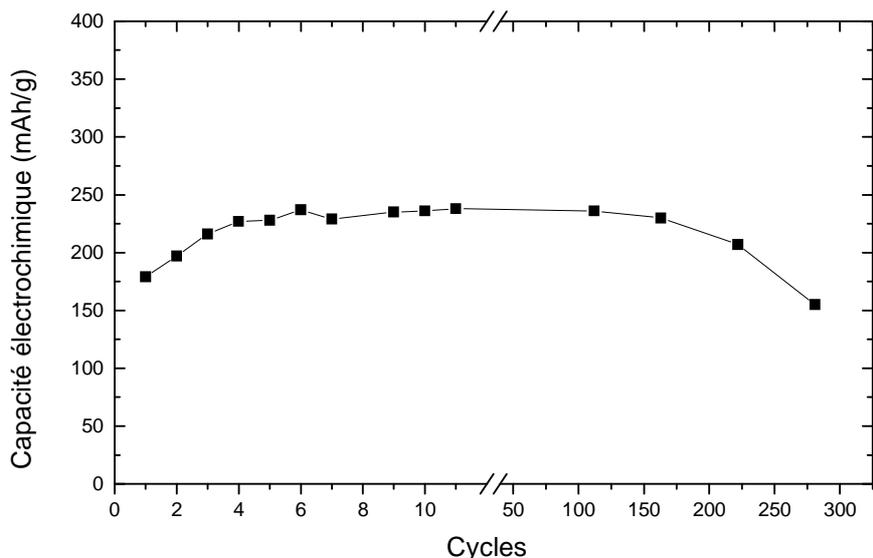


Figure 4-19 : Courbes représentant les capacités électrochimiques de décharge (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles pour le composé pseudo binaire monphasé de stœchiométrie $x=3.5$.

La capacité de décharge atteint son maximum à partir du 6^{ème} cycle, à $C=240$ mAh/g, puis se stabilise jusqu'au 165^{ème} cycle et enfin décroît régulièrement jusqu'à atteindre une capacité de décharge finale de 150 mAh/g au 281^{ème} cycle.

A pression atmosphérique, le composé $(La, Mg)_2Ni_7$ a une capacité limitée. Par contre la durée de vie de ce composé est satisfaisante, puisque la perte de capacité est de 85 mAh/g entre la capacité maximale et la capacité en fin de cyclage.

4.2.4.3. Composé $(La, Mg)_5Ni_{19}$

La courbe de cyclage du composé $(La, Mg)_5Ni_{19}$ est représentée sur la Figure 4-20. Le nombre de cycles de charge / décharge est de 281.

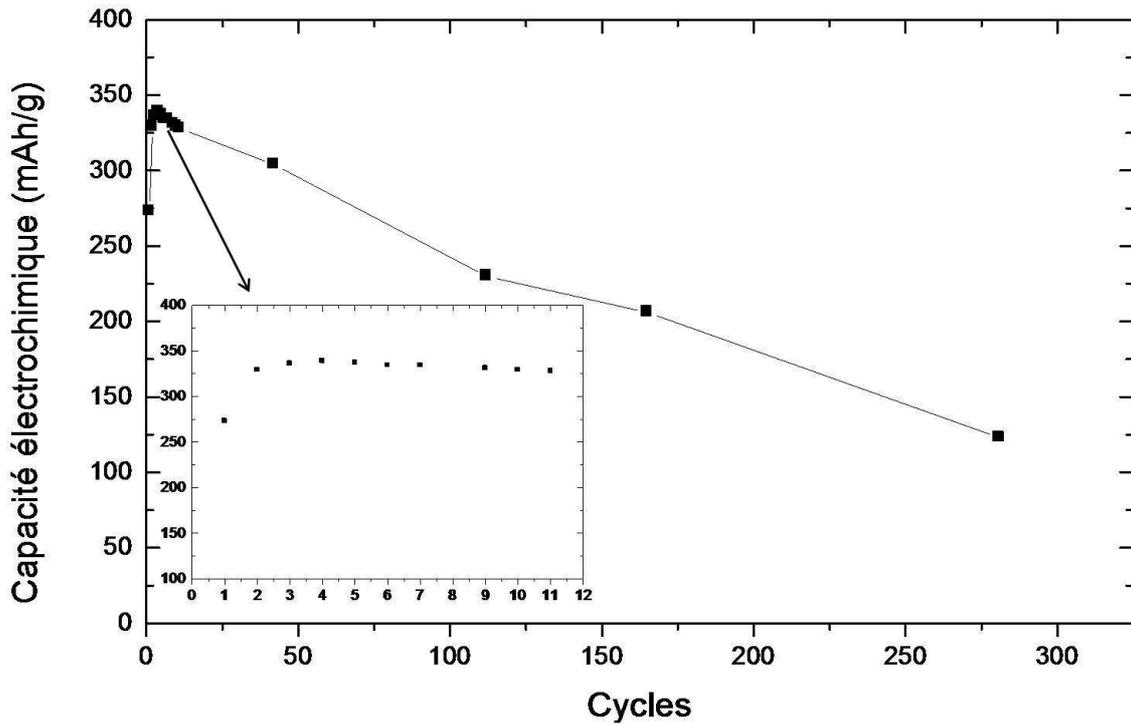


Figure 4-20 : Courbe représentant les capacités électrochimiques de décharge (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles pour le composé pseudo binaire monphasé de stœchiométrie $x=3.8$.

La courbe atteint un maximum à partir du 4^{ème} cycle, à $C=340$ mAh/g, puis se stabilise jusqu'au 11^{ème} cycle. A partir du 42^{ème} cycle, la capacité de décharge décroît régulièrement jusqu'à la fin du cyclage. La capacité de décharge en fin de cyclage est de 130 mAh/g. La perte de capacité est de 62 % entre la capacité maximale et la capacité minimale mesurée à la fin du cyclage. La corrosion par la potasse du composé $(La, Mg)_5Ni_{19}$ peut expliquer la faible durée de vie.

Le Tableau 4-15 regroupe les capacités maximales de décharge des composés $(La, Mg)Ni_3$, $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$ et à quel cycle celles-ci sont mesurées.

Composés	Capacité maximale (mAh/g)	Cycle à C_{max}	% perte de capacité entre C_{max} et C_{fin} cyclage
$(La, Mg)Ni_3$	360	2	39
$(La, Mg)_2Ni_7$	240	6	35
$(La, Mg)_5Ni_{19}$	340	4	62

Tableau 4-15 : Capacités maximales en désorption des composés pseudo binaires de stœchiométrie $x=B/A= 3, 3.5$ et 3.8 .

Le composé pseudo binaire (La, Mg)Ni₃ présente une capacité maximale supérieure aux deux autres composés pseudo binaires (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉. Par contre les capacités de décharge des composés pseudo binaires (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ présentent un plateau, ce qui démontre que ces composés sont stables au moins durant les 11 premiers cycles de charge / décharge à température ambiante.

Le composé pseudo binaire (La, Mg)Ni₃ a une meilleure capacité initiale, mais celle-ci diminue régulièrement. Le composé pseudo binaire (La, Mg)₅Ni₁₉ présente des capacités élevées mais à partir du 50^{ème} cycle de charge/décharge celles-ci diminuent fortement.

Enfin le composé pseudo binaire (La, Mg)₂Ni₇ montre des capacités qui évoluent peu au cours du cyclage.

4.2.5. Discussion

Avant d'étudier les propriétés électrochimiques des composés (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉, il est important de bien connaître leur courbe PCT établie en réaction solide-gaz. En effet, ceci permet de connaître les capacités maximales auxquelles on peut s'attendre et de savoir s'il est possible de mesurer les propriétés électrochimiques en mesurant les pressions de plateau ($P_{\text{éq}} < 0.1$ MPa). L'hydrure doit être stable à pression atmosphérique, car tous les essais électrochimiques sont mesurés à la pression atmosphérique.

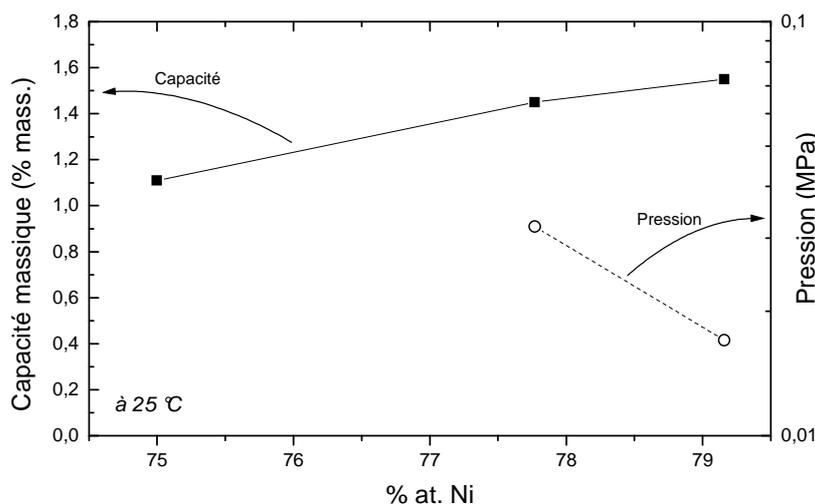


Figure 4-21 : Récapitulatif des propriétés d'hydrogénation des composés pseudo binaires monophasés de stœchiométrie $x=B/A=3, 3.5$ et 3.8 .

La Figure 4-21 représente les propriétés d'hydrogénation mesurées à 25 °C pour les composés pseudo binaires monophasés (La-Mg)-Ni. La capacité augmente et la pression de plateau diminue en fonction du pourcentage atomique de nickel.

Quelque soit la stœchiométrie, la pression de plateau est largement inférieure à la pression atmosphérique, ce qui permet de mesurer les propriétés électrochimiques des trois composés, (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉.

La Figure 4-22 montre les capacités réversibles mesurées en réaction solide gaz sous 0.1 MPa à 25 °C et converties en mAh/g, ainsi que les capacités mesurées à la décharge (en mAh/g) en électrochimie à température ambiante pour les composés (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉.

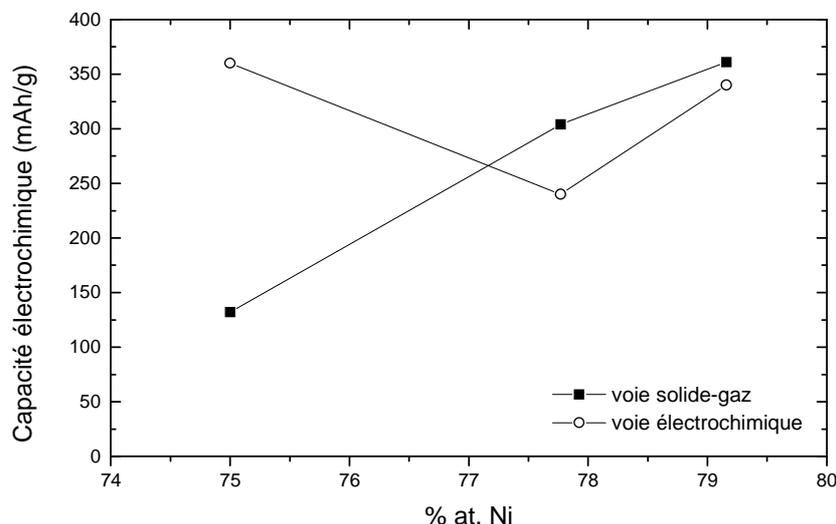


Figure 4-22 : Capacités maximales réversibles en désorption mesurées en réaction solide-gaz et en réaction électrochimique (unité mAh/g).

En réaction solide-gaz, la capacité réversible sous 0.1 MPa augmente en fonction du pourcentage atomique de nickel. Le composé (La, Mg)₅Ni₁₉ présente la meilleure capacité réversible sous 0.1 MPa. Par réaction électrochimique, c'est le composé de stœchiométrie x= 3 qui présente la meilleure capacité de décharge, ce qui n'est pas le cas en réaction solide gaz. Une différence de 227 mAh/g entre les deux types de réaction est observée. On s'attendait à mesurer une capacité électrochimique plus faible du fait de la décomposition de l'intermétallique qui a été observée en réaction solide-gaz.

En réaction électrochimique, la pression d'hydrogène au sein des accumulateurs en cours de mesure est plus faible, inférieure à 0.1 MPa, que la pression d'hydrogène lors des mesures de

capacité maximale en réaction solide-gaz ($P_{\max}=1$ MPa). En réaction solide-gaz au-dessus de 0.1 MPa d'hydrogène, le composé pseudo binaire (La, Mg)Ni₃ se décompose et perd de la réversibilité.

Les composés (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ présentent des capacités électrochimiques comparables à celles mesurées en réaction solide-gaz.

4.2.6. Conclusions sur les composés pseudo binaires monophasés de type (La, Mg)Ni_x (x=3, 3.5 et 3.8)

Après plusieurs essais de synthèse, les composés (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ ont été élaborés par métallurgie des poudres en partant d'une composition intermédiaire binaire LaNi_y (4.1 < y < 4.8) et d'un composé défini binaire Mg₂Ni. La stœchiométrie du composé LaNi_y dépend de la stœchiométrie nominale du composé.

Le traitement thermique a été optimisé pour chaque composé. Au final, les trois composés ont subi un traitement thermique à 900 °C pendant 240 h en creuset scellé sous atmosphère d'argon.

La composition et les propriétés structurales des composés ont été mesurées par diffraction des rayons X et analysées par microsonde électronique, ce qui a permis d'affirmer que les composés synthétisés ont la stœchiométrie voulue, et que les composés (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉, présentent deux structures cristallographiques différentes pour une même composition (hexagonale et rhomboédrique).

Puis les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques ont été mesurées. En réaction solide-gaz, le composé (La, Mg)₅Ni₁₉ présente des capacités élevées de 1.55 %massique à 25 °C et 40 °C. Ces capacités sont plus importantes que pour les deux autres composés. De même les pressions de plateau sont relativement basses, 0.017 et 0.037 MPa respectivement à 25 °C et 40 °C.

Les propriétés structurales de l'hydrure de l'intermétallique (La, Mg)Ni₃ ont été caractérisées par diffraction neutronique. Il a été montré que les atomes de deutérium se mettaient préférentiellement sur les sites des couches [A₂B₄] et que le volume de maille présentait une forte expansion de près de 26 %. Cette forte expansion de volume peut être responsable de la décomposition de l'intermétallique en LaH₃ et Ni.

En réaction électrochimique, les capacités maximales de décharge du composé (La, Mg)Ni₃ sont du même ordre de grandeur (environ 350 mAh/g) que celles qui ont été mesurées pour le composé (La, Mg)₅Ni₁₉.

Les capacités de décharge à température ambiante du composé (La, Mg)₂Ni₇ sont légèrement inférieure à 300 mAh/g.

Ces trois composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni ont des propriétés d'hydrogénation et électrochimiques adaptées à l'application envisagée. Mais le composé (La, Mg)₅Ni₁₉ se démarque des deux autres, car il présente de meilleures capacités d'hydrogénation et électrochimiques. Par contre la durée de vie de celui –ci reste limitée.

Pour la suite de cette étude, il est envisagé de déterminer l'influence de l'équilibre entre les deux phases (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ l'une par rapport à l'autre sur les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques.

Dans la littérature [23,63], les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni_x (x= 3 à 4) sont tous polyphasés A₂B₇ et A₅B₁₉ et dans certains cas contiennent aussi les phases AB₃ et AB₅ selon la stœchiométrie.

Il est intéressant d'étudier le comportement de ces composés polyphasés vis-à-vis de l'hydrogène et de les comparer aux composés monophasés.

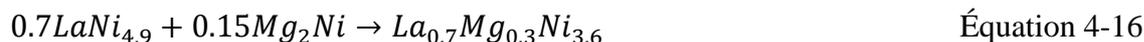
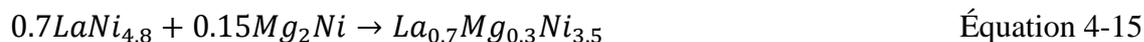
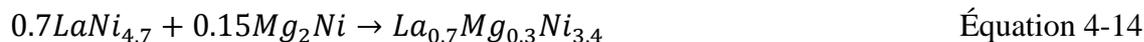
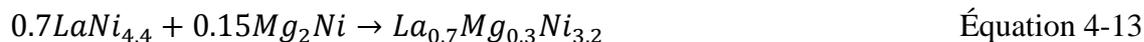
4.3. Les composés pseudo binaires polyphasés de type (La, Mg)Ni_x (3 < x < 4)

Les composés polyphasés dont la stœchiométrie est comprise entre x=3 et x=4 vont présenter plusieurs phases notamment les phases pseudo binaires (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉.

4.3.1. Synthèse des composés polyphasés de type (La, Mg)Ni_x (3 < x < 4)

Les composés polyphasés de stœchiométrie comprise entre x=3 et x=4 ont été synthétisés par métallurgie des poudres en partant de composition intermédiaire binaire LaNi_y et d'un composé défini binaire Mg₂Ni. En faisant varier la stœchiométrie y de la composition intermédiaire, il est possible de modifier la stœchiométrie du composé final. Les équations

des différentes réactions sont décrites ci-dessous. Les composés synthétisés sont donc de stœchiométrie nominale $x=3.2, 3.4, 3.5$ et 3.6 .



La stœchiométrie de la composition intermédiaire $LaNi_y$ varie de $y = 4.4$ à $y = 4.9$.

La température de traitement thermique a été réalisée à 900 °C pendant 240 h en creuset scellé sous atmosphère d'argon. Ce sont les mêmes conditions qui ont été utilisées lors de l'élaboration des composés pseudo binaires monophasés $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$.

4.3.2. Caractérisation structurale des composés polyphasés de type $(La, Mg)Ni_x$ ($3 < x < 3.8$)

Les propriétés structurales des quatre composés ont été analysées par diffraction des rayons X et microsonde électronique.

La Figure 4-23 représente les diagrammes de diffraction de rayons X des composés pseudo binaires de stœchiométrie comprise entre 3.2 et 3.6. Les diagrammes paraissent semblables, mais il est possible de montrer que plusieurs phases coexistent pour chaque composé et en quantités différentes selon la stœchiométrie. Les analyses à la microsonde permettent de confirmer (Figure 4-24) cette analyse.

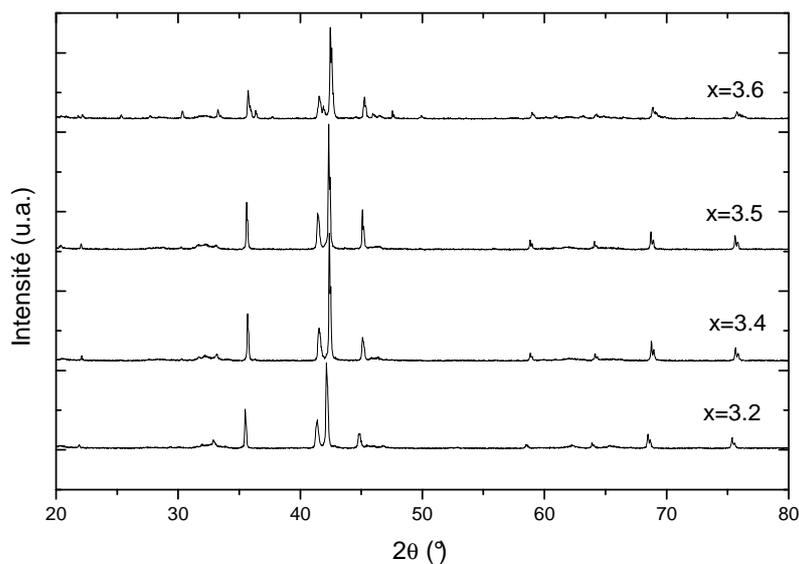


Figure 4-23 : Diagrammes de diffraction de rayons X des composés pseudo binaires polyphasés de stœchiométrie $x=3.2$, 3.4 , 3.5 et 3.6 .

Le composé de stœchiométrie $x=3.2$ comporte trois phases. La première est de type PuNi_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et les deux autres se présentent sous deux formes cristallographiques, hexagonale de type Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et rhomboédrique de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La phase majoritaire est la phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ de structure hexagonale.

Le composé de stœchiométrie $x=3.4$ cristallise sous trois phases différentes, qui sont la phase de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$), la phase de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et la phase de type CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$). La phase principale est la phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ de structure rhomboédrique.

Le composé de stœchiométrie $x=3.5$ présente quatre phases. La première est de type Gd_2Co_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$), la deuxième est de type $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$), la troisième est de type CaCu_5 (groupe d'espace $P6/mmm$), et la dernière est de type PuNi_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$). La phase prépondérante est la phase $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ de structure rhomboédrique.

Enfin trois phases coexistent pour le composé de stœchiométrie $x=3.6$. La première phase est présente sous deux structures cristallographiques différentes, une est hexagonale de type Ce_2Ni_7 (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et l'autre est rhomboédrique de type Gd_2Co_7 (groupe

d'espace $R\bar{3}m$). La deuxième phase est de type Ce_5Co_{19} (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et la dernière est de type $CaCu_5$ (groupe d'espace $P6/mmm$). La phase dominante est la phase $(La, Mg)_2Ni_7$ de structure hexagonale.

La Figure 4-24 représente les analyses à la microsonde des composés polyphasés. Ces figures montrent la présence de plusieurs phases quelque soit la stœchiométrie du composé synthétisé.

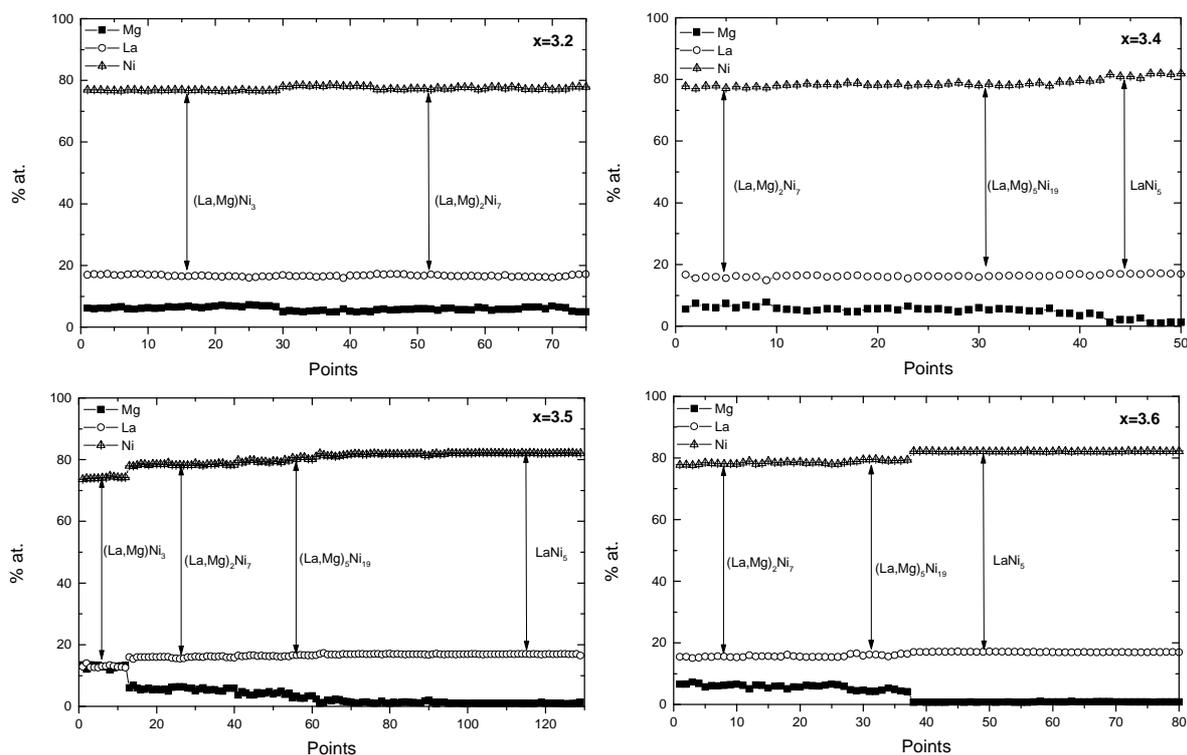


Figure 4-24 : Analyse par microsonde électronique des composés polyphasés pseudo binaires de stœchiométrie $x=3.2, 3.4, 3.5$ et 3.6 .

La microsonde électronique permet de confirmer les résultats de la diffraction et de préciser la composition de chaque phase observée. Les compositions, ainsi que les proportions de chaque phase pour chaque composition sont regroupées dans le Tableau 4-16.

Composés	Phases Observées	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Proportion (% mass.)	Composition analysée
(La, Mg)Ni _{3,2}	Ce ₂ Ni ₇	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.033 (3) c=24.187 (3)	55.7 (3)	La _{0.75(±0.02)} Mg _{0.25(±0.02)} Ni _{3.5(±0.09)}
	Gd ₂ Co ₇	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.032 (4) c=36.261 (4)	39.8 (2)	
	PuNi ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.137 (1) c=24.584 (5)	4.5 (1)	La _{0.72(±0.02)} Mg _{0.28(±0.02)} Ni _{3.3(±0.02)}
(La, Mg)Ni _{3,4}	Gd ₂ Co ₇	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.021 (2) c=36.102 (3)	56.6 (3)	La _{0.73(±0.03)} Mg _{0.27(±0.03)} Ni _{3.57(±0.1)}
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.020 (5) c=48.164 (4)	35.1 (3)	La _{0.81(±0.01)} Mg _{0.19(±0.01)} Ni _{3.87(±0.06)}
	CaCu ₅	<i>P6/mmm</i>	a=5.021 (8) c=4.009 (1)	8.3 (1)	LaNi _{5(±0.01)}
(La, Mg)Ni _{3,5}	Gd ₂ Co ₇	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.019 (2) c=36.036 (3)	36.8 (2)	La _{0.74(±0.02)} Mg _{0.26(±0.02)} Ni _{3.63(±0.06)}
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.017 (2) c=48.064 (1)	53.2 (3)	La _{0.79(±0.02)} Mg _{0.21(±0.02)} Ni _{3.87(±0.07)}
	CaCu ₅	<i>P6/mmm</i>	a=5.017 (3) c=4.005 (1)	10 (1)	LaNi _{5(±0.01)}
(La, Mg)Ni _{3,6}	Ce ₂ Ni ₇	<i>P6₃/mmc</i>	a=4.989 (3) c=24.026 (3)	38.4 (2)	La _{0.72(±0.02)} Mg _{0.28(±0.02)} Ni _{3.6(±0.07)}
	Gd ₂ Co ₇	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.013 (4) c=36.026 (6)	23.9 (2)	
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}m$</i>	a=5.014 (6) c=47.984 (6)	22.3 (2)	La _{0.78(±0.02)} Mg _{0.22(±0.02)} Ni _{3.8(±0.04)}
	CaCu ₅	<i>P6/mmm</i>	a=5.020 (4) c=3.989 (6)	15.4 (1)	LaNi _{5(±0.01)}

Tableau 4-16 : Récapitulatifs des proportions de phases des composés pseudo binaires polyphasés.

Les phases majoritaires sont les phases (La, Mg)₂Ni₇ (les deux structures R et H confondues), (La, Mg)₅Ni₁₉ et LaNi₅. Ce qui différencie les composés pseudo binaires, c'est d'une part la quantité de phase LaNi₅ qui augmente avec la stœchiométrie des composés et d'autre part l'évolution des proportions des phases (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉. La phase (La, Mg)Ni₃ est considérée comme négligeable (< 5 %).

Entre x=3.4 et x=3.6, il existe un équilibre entre les phases (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ avec des proportions variables.

Composés	Composition Nominale	Composition Finale	Perte Mg (% at.)
(La, Mg)Ni _{3.2}	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.2}	La _{0.7} Mg _{0.233} Ni _{3.23}	22.4 %
(La, Mg)Ni _{3.4}	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.4}	La _{0.7} Mg _{0.20} Ni _{3.44}	33.4 %
(La, Mg)Ni _{3.5}	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.5}	La _{0.7} Mg _{0.212} Ni _{3.51}	29.2 %
(La, Mg)Ni _{3.6}	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.6}	La _{0.7} Mg _{0.207} Ni _{3.58}	31.1 %

Tableau 4-17 : Récapitulatif des compositions avant et après la synthèse.

En associant les résultats de l'analyse Rietveld et de la microsonde, il est possible de déterminer la stœchiométrie finale de chaque composé formé. Au cours de la synthèse (mélange des précurseurs et traitement thermique), la composition devient moins riche en magnésium que la valeur nominale.

Le Tableau 4-17 compare les compositions avant et après le traitement thermique. La stœchiométrie est plus élevée que ce qui est attendu, et la perte de magnésium est quasi constante quelque soit la stœchiométrie initiale du composé.

4.3.3. Caractérisation des hydrures des composés polyphasés de type (La, Mg)Ni_x (3 < x < 3.8)

Les propriétés d'hydrogénation des composés pseudo binaires polyphasés ont été mesurées jusqu'à 1 MPa et à 40 °C. La Figure 4-25 présente les courbes isothermes de désorption des quatre composés de stœchiométrie x=3.2, 3.4, 3.5 et 3.6.

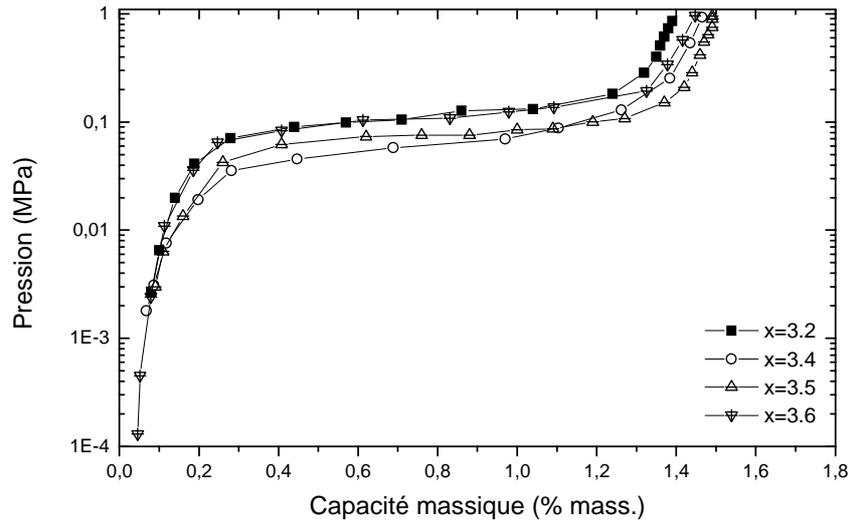


Figure 4-25 : Courbes isothermes en désorption des composés pseudo binaires polyphasés à 40 °C.

Le composé polyphasé $x=3.2$ présente une capacité maximale sous 1 MPa d'hydrogène de 1.39 % massique, ce qui est la capacité massique la plus faible des quatre composés. Lorsque la stœchiométrie augmente, la capacité augmente.

L'évolution des capacités des composés $x=3.4$, 3.5 et 3.6 ne paraît pas significative compte tenu du nombre de phases pour chaque composé. La capacité maximale mesurée pour ces trois composés est proche de 1.5 % massique.

Composés	Capacités maximales (% mass.)	Pressions de plateau de désorption (MPa)
(La, Mg)Ni _{3.2}	1.39	0.11
(La, Mg)Ni _{3.4}	1.46	0.06
(La, Mg)Ni _{3.5}	1.49	0.08
(La, Mg)Ni _{3.6}	1.45	0.11

Tableau 4-18 : Récapitulatifs des pressions d'équilibre et des capacités maximales des composés pseudo binaires polyphasés mesurées à 40 °C.

Les pressions de plateau sont mesurées pour une capacité de l'ordre de 0.8 % massique, ce qui correspond à la moitié du plateau. Les composés $x=3.2$ et $x=3.6$ ont des pressions de plateau supérieures à 0.1 MPa, alors que les composés $x=3.4$ et $x=3.5$ ont des pressions de plateau proches, 0.06 MPa et 0.08 MPa respectivement.

Il est remarqué que les courbes isothermes ne présentent qu'un seul plateau de pression alors que nous aurions pu nous attendre à avoir deux plateaux de pression. En fait, les pression

d'équilibre des phases $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ sont suffisamment proches pour les confondre ici.

4.3.4. Mesures électrochimiques des composés polyphasés de type $(\text{La, Mg})\text{Ni}_x$ ($3 < x < 4$)

Seules les capacités électrochimiques des composés polyphasés $x=3.4$ et $x=3.6$ ont été mesurées en cellules étanches et à température ambiante. En effet, le composé $(\text{La, Mg})\text{Ni}_{3.2}$ qui contient près de 96 % at. de phase $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ a des propriétés structurales assez proches de celles du composé monophasé $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ qui a déjà été mesuré. Le composé polyphasé $(\text{La, Mg})\text{Ni}_{3.5}$ n'a pas été mesuré car pour établir une tendance des capacités électrochimiques seul les stœchiométries intermédiaire et extrême ont été mesurées.

Ces deux composés présentent les mêmes phases mais en proportions différentes. Les mesures électrochimiques en cellules étanches vont permettre de mettre sous pression jusqu'à 0.5 MPa les électrodes pendant la charge notamment lors du régime lent en début de cyclage afin d'activer les composés et d'obtenir les capacités de décharge les plus élevées possibles.

Les quatre premiers cycles de charge / décharge ont été mesurés en cellule ouverte à pression atmosphérique. Puis à partir du 5^{ème} cycle jusqu'au 13^{ème} cycle, la cellule a été mise sous pression d'hydrogène. Au 13^{ème} cycle les vannes des cellules sont restées ouvertes jusqu'au 14^{ème} cycle. Au 15^{ème} cycle, les cellules sont remises sous pression lors de la charge, puis les vannes sont à nouveau ouvertes pour la décharge. Pour les cycles suivants, les cellules sont sous pression atmosphérique.

Ce protocole complexe a été utilisé dans le but d'obtenir les meilleures capacités possibles pour ces composés polyphasés. Mettre sous pression les cellules fait augmenter la pression d'hydrogène à l'intérieur et donc favorise les réactions d'hydrogénation.

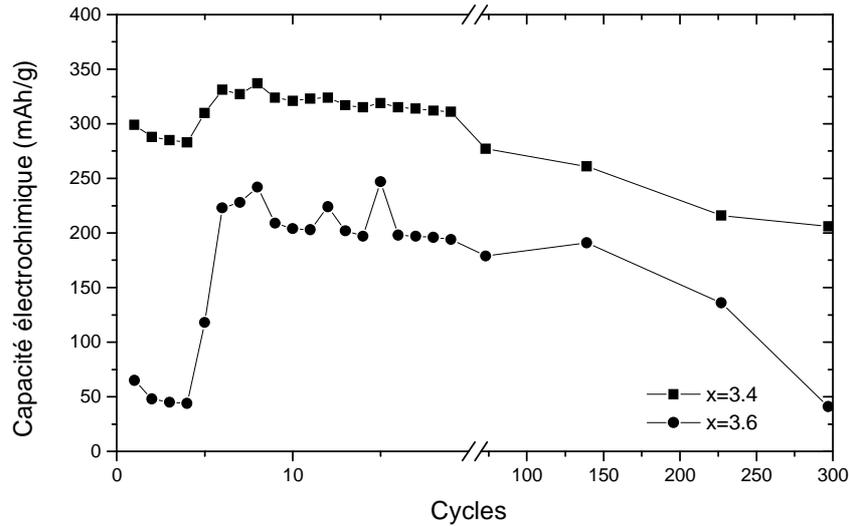


Figure 4-26 : Courbes représentant les capacités électrochimiques de décharge (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles pour les deux composés pseudo binaires polyphasés de stœchiométrie x=3.4 et 3.6.

La Figure 4-26 représente les courbes de cyclage des deux composés polyphasés x=3.4 et x=3.6. D'une manière générale, la capacité la plus élevée est mesurée pour le composé de stœchiométrie x=3.4. Au 8^{ème} cycle, la capacité mesurée est maximale et est égale à 340 mAh/g. Le composé x=3.6 atteint une capacité maximale au 15^{ème} cycle et est égale à 250 mAh/g (Tableau 4-19).

Après quelques cycles, les capacités de décharge des deux composés atteignent un plateau. Pour le composé x=3.4, la capacité moyenne est de 325 mAh/g, alors que pour le composé x=3.6, la capacité moyenne mesurée est de 225 mAh/g.

Composés	Capacité électrochimique maximale (mAh/g)	Cycle
(La, Mg)Ni _{3,4}	340	8
(La, Mg)Ni _{3,6}	250	15

Tableau 4-19 : Capacités maximales en décharge des composés pseudo binaires polyphasés.

Il est aussi constaté que le composé de stœchiométrie x=3.6 est plus sensible à la mise sous pression d'hydrogène. En effet, lors de la mesure des propriétés d'hydrogénation, il a été mesuré une pression de plateau de l'ordre de 0.1 MPa à 40 °C. Par extrapolation, à 25 °C la pression de plateau doit être proche de la pression atmosphérique, ce qui signifie que l'hydrure n'y est pas stable. En mettant sous pression d'hydrogène la cellule, celle - ci facilite

la formation et la stabilité de l'hydrure, l'obtention d'une meilleure capacité et évite ainsi le dégagement d'hydrogène.

4.3.5. Discussion

Les composés polyphasés pseudo binaires présentent des phases et des quantités de phases assez différentes. Hormis le composé avec $x=3.2$, tous les autres composés présentent une coexistence entre les phases $(La, Mg)_2Ni_7$, $(La, Mg)_5Ni_{19}$ et $LaNi_5$. Pour $x=3.2$, la phase $(La, Mg)_2Ni_7$ est largement majoritaire.

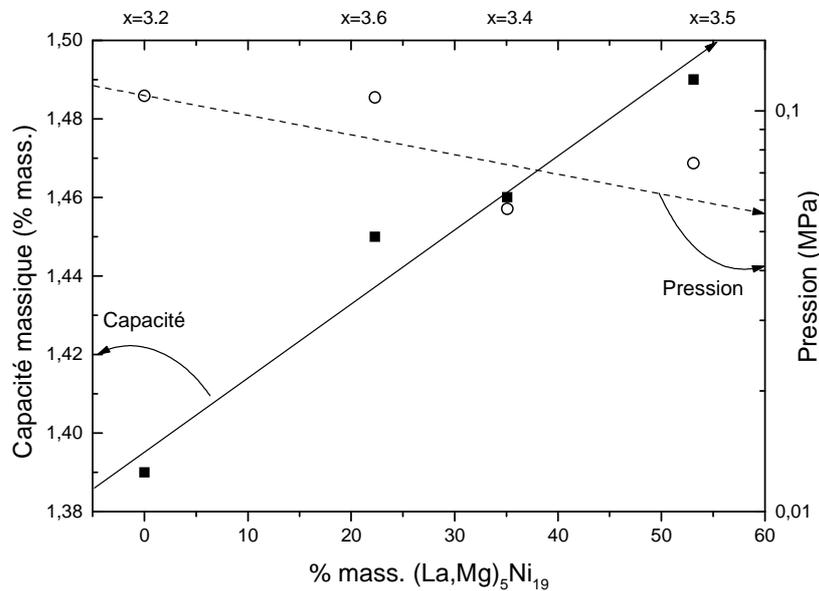


Figure 4-27 : Influence de la quantité de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ sur les propriétés d'hydrogénation des composés de stœchiométrie $x=3.2, 3.4, 3.5$ et 3.6 .

La Figure 4-27 présente l'influence de la quantité de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ sur les propriétés d'hydrogénation des composés polyphasés. La capacité augmente lorsque la proportion de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ augmente. De plus, la pression de plateau tend à diminuer avec l'augmentation de cette même phase.

Par contre, lorsque la stœchiométrie augmente, la quantité de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ augmente jusqu'à un maximum pour $x=3.5$, puis décroît pour $x=3.6$.

La stœchiométrie du composé $x=B/A=3.6$ est intermédiaire à celle des phases $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$. Il paraît évident lorsque la stœchiométrie de l'intermétallique se rapproche de $x=3.8$, que la proportion de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ doit augmenter. Or pour le composé $x=3.6$ ce

n'est pas le cas. La proportion de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ est inférieure à celle du composé de stœchiométrie $x=3.4$, et la quantité de phase $LaNi_5$ a augmenté.

Il semble que la température du début du domaine d'existence de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ soit inférieure à celle du diagramme binaire du système La-Ni. Si la limite inférieure est en-dessous de $900\text{ }^\circ\text{C}$, alors il peut y avoir coexistence des trois phases A_2B_7 , A_5B_{19} et AB_5 .

Il est possible de comparer les capacités mesurées par réaction solide-gaz et celles mesurées par réaction électrochimique. Les capacités par réaction solide-gaz sont réversibles et ont été déterminées à 0.1 MPa d'hydrogène et à température ambiante afin de se placer dans les mêmes conditions que les capacités mesurées par réaction électrochimique (Figure 4-28).

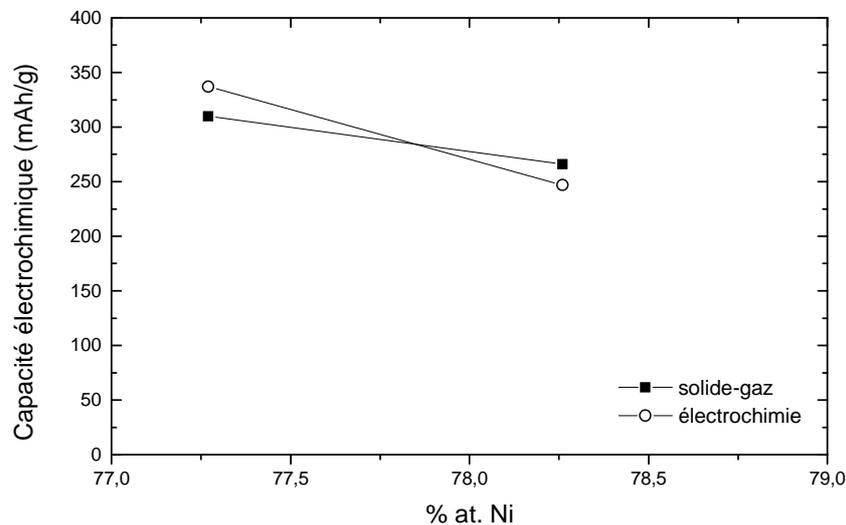


Figure 4-28 : Comparaison des propriétés d'hydrogénation et électrochimiques des composés pseudo binaires de stœchiométrie $x=B/A=3.4$ et 3.6 à température ambiante.

D'après la Figure 4-28, la différence entre les capacités en solide-gaz et en électrochimie est faible quelque soit la stœchiométrie du composé. Globalement, la capacité diminue avec le pourcentage de nickel.

De manière plus générale il a été remarqué que la capacité électrochimique est inférieure à la capacité mesurée en solide-gaz, or ce n'est pas le cas pour le composé de stœchiométrie $x=3.4$.

La capacité mesurée en réaction solide-gaz a été prise à 0.1 MPa alors que la capacité électrochimique a été mesurée jusqu'à 0.5 MPa . Plus la pression dans la cellule électrochimique est importante, meilleure sera la capacité électrochimique de décharge. Donc

si on considère la capacité à 0.5 MPa en réaction solide-gaz, la capacité électrochimique est bien inférieure à celle-ci (360 mAh/g au lieu de 310 mAh/g).

4.3.6. Conclusions sur les composés polyphasés de type (La, Mg)Ni_x (3 < x < 3.8)

Les composés polyphasés pseudo binaires (La-Mg)-Ni de stœchiométrie comprise entre x=3.2 et x=3.6 ont été synthétisés par métallurgie des poudres en partant d'une composition intermédiaire binaire LaNi_y, avec y variant de 4.4 à 4.9, et d'un composé défini binaire Mg₂Ni. La stœchiométrie finale du composé dépend de la stœchiométrie de la composition intermédiaire. Le traitement thermique est de 900 °C pendant 240 h en creuset scellé sous atmosphère d'argon pour tous les composés.

Ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microsonde électronique afin de déterminer les phases formées et leurs proportions. Les quatre composés sont polyphasés. Les phases majoritaires sont les phases (La, Mg)₂Ni₇, (La, Mg)₅Ni₁₉. La phase (La, Mg)Ni₃ est considérée comme minoritaire puisque sa teneur ne dépasse pas 5 % massique.

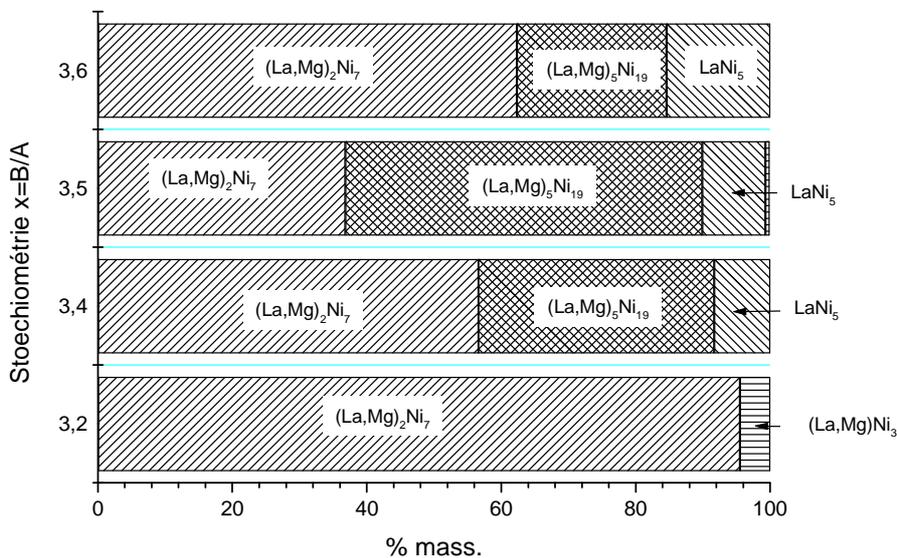


Figure 4-29 : Récapitulatif des proportions de phases des composés pseudo binaires x=3.2, 3.4, 3.5 et 3.6.

La phase LaNi₅ est observée pour x=3.4 à x=3.6 et augmente en fonction de la stœchiométrie. Cette phase est la plus stable. Elle est déjà présente dans la composition intermédiaire binaire et une partie ne réagit pas avec le composé défini Mg₂Ni.

La stœchiométrie finale de ces composés a été calculée à partir de la composition et de la proportion des phases formées. Il s'avère que la stœchiométrie finale est supérieure à la composition nominale.

Les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques de ces composés ont été mesurées. Les capacités et pressions de plateau des quatre composés ont été obtenues à 40 °C. Le composé $x=3.5$ présente la meilleure capacité massique avec 1.49 % massique, alors que le composé $x=3.2$ a la plus faible avec 1.39 % massique. Les composés $x=3.2$ et $x=3.6$ ont une pression de plateau supérieure à 0.1 MPa, alors que les deux autres composés $x=3.4$ et $x=3.5$ ont une pression de plateau de 0.06 MPa et 0.08 MPa respectivement.

Les capacités électrochimiques ont été mesurées uniquement pour les composés $x=3.4$ et $x=3.6$. La capacité la plus élevée a été obtenue pour la stœchiométrie $x=3.4$ avec 340 mAh/g, alors que l'autre composé a une capacité de 250 mAh/g à température ambiante.

La compétition entre la réaction électrochimique et la réaction solide-gaz peut s'expliquer par l'augmentation de pression au sein des cellules étanches lors des mesures en électrochimie. Les capacités de décharge des composés polyphasés ont été obtenues au cours du cyclage en cellule étanche, la pression d'hydrogène à l'intérieur est supérieure à la pression atmosphérique, ce qui améliore les capacités mesurées.

4.4. Conclusions

Plusieurs études ont été menées sur les composés pseudo binaires (La-Mg)-Ni de stœchiométrie comprises entre 3 et 3.8. Des composés monophasés et polyphasés ont pu être synthétisés, puis caractérisés par diffraction des rayons X et microsonde électronique. Enfin leurs propriétés d'hydrogénation et électrochimiques ont été mesurées.

En comparant les résultats, il est possible de dire que les composés avec une proportion élevée de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$, présente des capacités massiques de l'ordre de 1.5 % massique. Pour le composé monophasé $(La, Mg)_5Ni_{19}$, la capacité massique maximale est de 1.55 % massique à température ambiante et sous 1 MPa d'hydrogène. De plus, les pressions de plateau sont inférieures à 0.1 MPa, pression requise pour utiliser ces matériaux comme matière active des électrodes négatives des accumulateurs Ni-MH.

Le composé présentant 100 % at. de $(La, Mg)_5Ni_{19}$ possède une pression de plateau de 0.017 MPa à température ambiante. Tous ces résultats sont expliqués par le fait que l'ajout de magnésium dans ce type de structure en empilement de couches $[A_2B_4]/[AB_5]$ tend à diminuer

le volume de maille et donc à augmenter les pressions de plateau. De même la diminution de la masse molaire du composé améliore la capacité massique.

Les résultats en électrochimie démontre en effet que la phase $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ influence les valeurs des capacités électrochimiques. Par contre la durée de vie de ces composés reste encore limitée. Après 300 cycles de charge/décharge la capacité électrochimique a diminué de plus de 60 %.

La phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ a une capacité de 1.45 % massique à température ambiante qui est inférieure à la capacité solide-gaz de la phase $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ qui est de 1.55 % massique mesurée dans les mêmes conditions. Cette comparaison reste possible car les taux de magnésium sont très proches pour ces deux phases. La durée de vie de ces deux phases a été mesurée par réaction électrochimique. La phase A_2B_7 présente une meilleure durée de vie que la phase A_5B_{19} , c'est-à-dire que la capacité de la phase A_2B_7 est la plus élevée des deux à la fin du cyclage qui compte près de 300 cycles.

En résumé, la phase A_2B_7 présente des capacités d'hydrogénation et électrochimique moins bien adaptées que la phase A_5B_{19} , par contre elle montre une meilleure durée de vie.

En synthétisant des composés polyphasés contenant des proportions variables des phases $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$, il a été mis en évidence que les propriétés solide-gaz et électrochimiques ne sont pas améliorées. Il a été observé que selon la quantité des phases A_2B_7 et A_5B_{19} les propriétés évoluent. Par contre, les phases type PuNi_3 et CaCu_5 qui sont généralement obtenues en petite quantité, limitent les capacités et la durée de vie des électrodes.

La substitution du magnésium dans ces phases permet d'améliorer nettement les propriétés d'hydrogénation (Chapitre 3). Les phases AB_3 , A_2B_7 et A_5B_{19} gagnent près de 60 % de capacités massiques à température ambiante.

De plus le volume de maille est diminué par le remplacement du lanthane par du magnésium, ce qui tend à augmenter la pression de plateau. Or les pressions de plateau qui ont été mesurées sont inférieures à 0.1 MPa et sont favorables pour l'utilisation de ces phases comme matériau d'électrodes.

CHAPITRE 5: DISCUSSION

5.1. Optimisation des méthodes d'élaboration

Les propriétés structurales des différents composés analysés par diffraction des rayons X et par microsonde électronique sont directement liées aux conditions d'élaboration, au traitement thermique et à leur stœchiométrie.

D'après la littérature [63,67], la méthode la plus employée pour synthétiser les composés de type (La-Mg)-Ni est la fusion par induction sous argon suivi d'un traitement thermique, dont la température est comprise entre 800 °C et 1000 °C. La quantité de magnésium initiale est augmentée afin de compenser son évaporation au cours de la fusion.

Plusieurs méthodes d'élaboration (fusion par induction, mécanosynthèse et métallurgie des poudres) ont été envisagées dès le début de cette étude pour synthétiser les composés pseudo binaires du système (La-Mg)-Ni dont la stœchiométrie est comprise entre 3 et 3.8.

Or il s'est avéré que la mécanosynthèse et la fusion par induction n'ont pas donné de résultats concluants. Les composés obtenus par ces deux méthodes sont essentiellement de type CaCu_5 . Le magnésium s'est évaporé en raison de sa tension de vapeur lors de la fusion par induction, et en raison de sa ductilité a adhéré à la paroi de la jarre de broyage et ne participe donc pas à la réaction.

La méthode qui s'est avérée la plus efficace pour ce type de composés est la métallurgie des poudres en partant des composés binaires définis et des compositions intermédiaires. En effet en partant des éléments purs, la réaction est incomplète, le nickel dont la température de fusion est élevée, ne réagit pas complètement et des oxydes se forment. Le traitement thermique a été optimisé pour obtenir les phases recherchées $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$, $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$.

Malgré les précautions prises lors de la synthèse, une différence entre la stœchiométrie nominale et celle obtenue après traitement thermique est notée pour les composés pseudo binaires. Cette différence peut être quantifiée a posteriori à partir des résultats d'analyses.

La différence de stœchiométrie est expliquée par une perte de magnésium lors du traitement thermique. En ajustant la quantité de magnésium dans le mélange initial, la stœchiométrie finale est très proche de la stœchiométrie nominale.

5.2. Corrélations entre les propriétés structurales et les propriétés d'hydrogénation

La teneur en magnésium de chaque phase ainsi que la nature et la proportion des phases vont influencer les propriétés d'hydrogénation

Zhang [66] montre une modification de la nature des phases (A_2B_7 (R/H), AB_3 , AB_5) en fonction de la température du traitement thermique. Par contre aucune évolution de la capacité électrochimique n'est observée en fonction de la température (entre 800 °C et 900 °C).

Dans notre étude, plusieurs composés de stœchiométries différentes ont été synthétisés, et la nature des phases formées ainsi que les proportions évoluent en fonction de la température du traitement thermique. Leurs capacités, qui ont été mesurées, varient aussi. Il apparaît que les phases AB_3 et AB_5 tendent à défavoriser la capacité et la pression d'équilibre.

La Figure 5-1 présente le diagramme ternaire du système La-Mg-Ni à 900 °C. Les composés binaires $LaNi_5$, La_5Ni_{19} , La_2Ni_7 , $LaNi_3$ et $MgNi_2$ sont indiqués sur le diagramme. Les phases $(La, Mg)Ni_3$, $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$ des composés monophasés et polyphasés qui ont été étudiés dans cette thèse y sont aussi reportés.

La composition des intermétalliques de stœchiométrie $x=3/1$, $7/2$ et $19/5$ présentant la limite de solubilité en magnésium sont rapportés sur le diagramme. Les valeurs $LaMgNi_7$ et $La_3Mg_2Ni_{19}$ sont calculées à partir de la formule $[Mg_2Ni_4].n[LaNi_5]$ avec $n=2$ et $n=3$, alors que le composé $La_{0.33}Mg_{0.66}Ni_3$ a déjà été étudié par Kadir et al. [80] (Tableau 5-1).

Composés	n	$[Mg_2Ni_4].n[LaNi_5]$	Réf.
A_2B_4	0	$MgNi_2$	-
A_3B_9	1	$LaMg_2Ni_9$	[80]
A_4B_{14}	2	$LaMgNi_7$	calculé
A_5B_{19}	3	$La_3Mg_2Ni_{19}$	calculé
AB_5	∞	$LaNi_5$	-

Tableau 5-1 : Compositions des intermétalliques ayant la teneur maximale en magnésium.

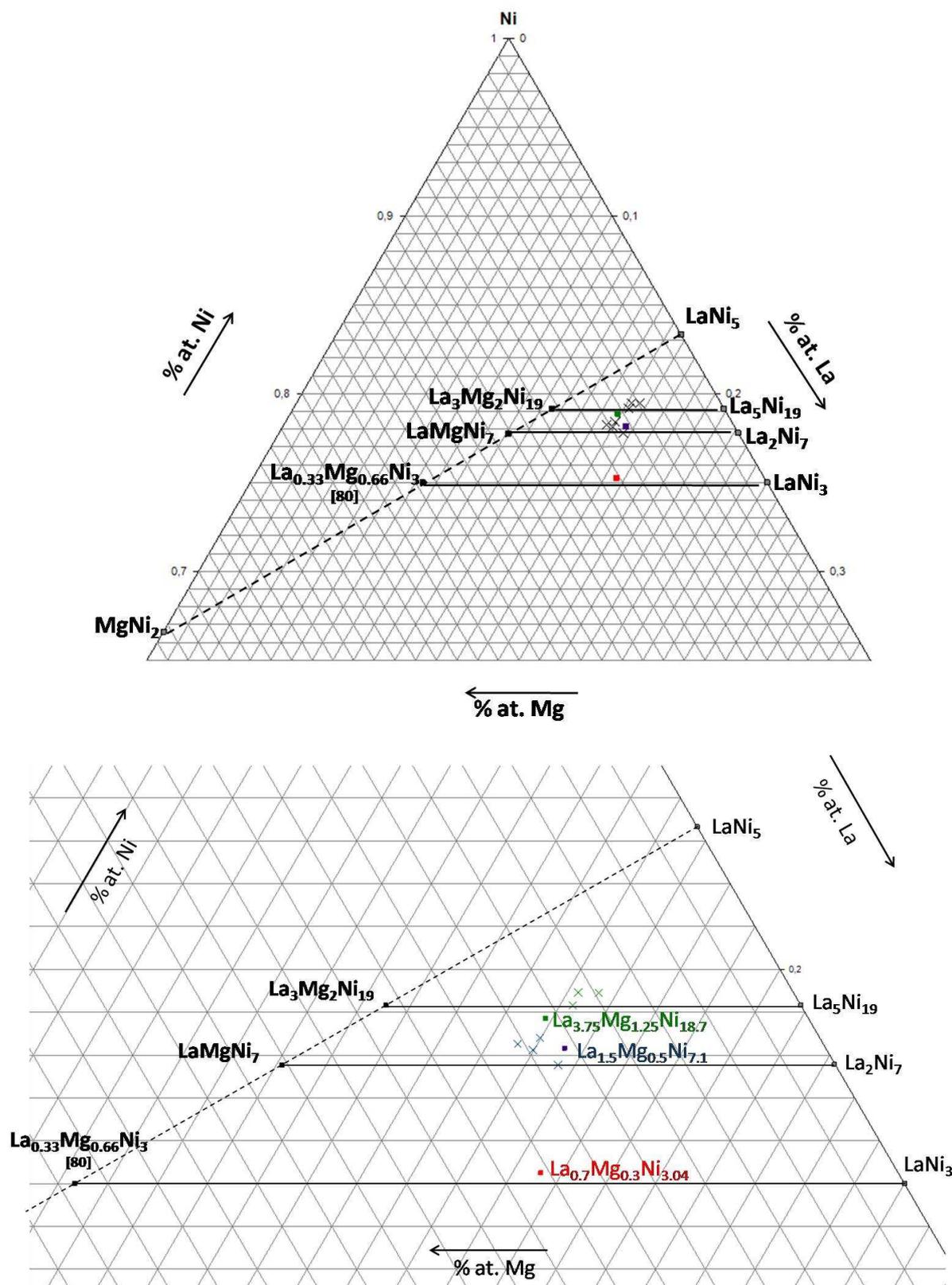


Figure 5-1 : Diagramme partiel du système ternaire La-Mg-Ni à 900 °C. Les carrés correspondent à la composition finale des composés monophasés et les croix correspondent à la composition des phases (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉ des composés polyphasés de stœchiométrie x=3.2, 3.4, 3.5 et 3.6. La ligne pointillée n'est qu'un guide pour visualiser la limite de solubilité du magnésium.

Le diagramme partiel de la Figure 5-1 montre que la teneur maximale en magnésium diminue lorsque la stœchiométrie des composés augmente. La droite représentant la limite de solubilité du magnésium commence par le composé LaNi_5 ($x=0$), puis passe par les trois composés $\text{La}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{3.8}$ ($x=0.4$), $\text{La}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{3.5}$ ($x=0.5$) et $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_{0.66}\text{Ni}_3$ ($x=0.66$) pour se terminer au composé MgNi_2 où $x=1$. La teneur en magnésium de tous les composés synthétisés dans cette thèse est de $x=0.3$ qui est inférieure à la limite de solubilité déterminée soit par la littérature pour AB_3 [80] soit par le calcul pour A_2B_7 et A_5B_{19} (Tableau 5-1). De plus, la quantité de magnésium substitué augmente lorsque la stœchiométrie diminue. En effet, la teneur en magnésium est la plus élevée pour la phase AB_3 avec $x=0.3$, puis diminue pour la phase A_2B_7 , avec x compris entre 0.25 et 0.28, et enfin pour la phase A_5B_{19} , x est compris entre 0.19 et 0.25.

Les différentes phases des composés polyphasés sont aussi représentées sur le diagramme mais sous forme de croix. Les croix bleues indiquent les phases A_2B_7 des composés polyphasés $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{3.2}$, $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{3.4}$, $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{3.5}$ et $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_{3.6}$. Elles sont regroupées autour du composé monophasé $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7.1}$. Les phases A_5B_{19} indiquées par les croix vertes, sont regroupées ensemble autour du composé monophasé $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{18.7}$. Ces données permettent de réaliser une première ébauche du diagramme ternaire La-Mg-Ni à 900 °C.

A titre d'exemple, l'influence de la teneur en magnésium de la phase $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ par rapport au volume de maille de la phase rhomboédrique pour les composés polyphasés de stœchiométrie $x=3.2$, 3.4 et 3.6 est représentée sur la Figure 5-2.

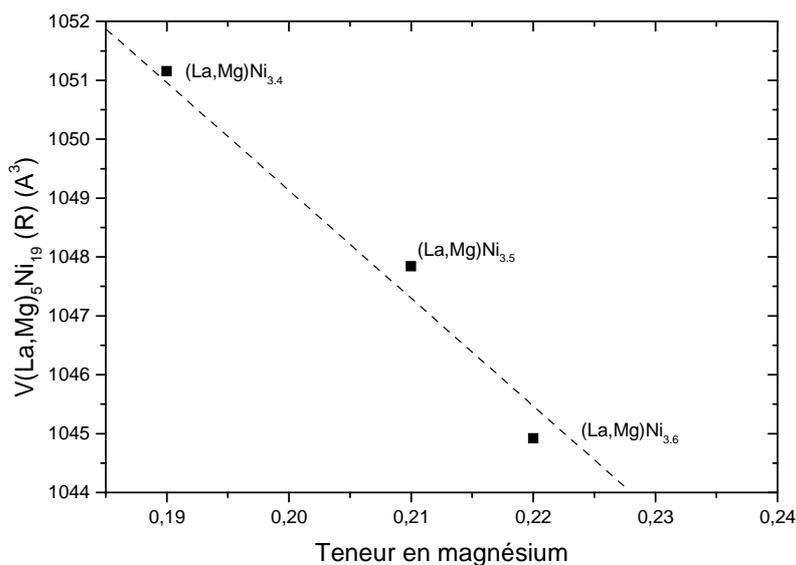


Figure 5-2 : Influence de la teneur en magnésium sur le volume de maille de la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ ($R\bar{3}m$) pour les composés polyphasés $x=3.4, 3.5$ et 3.6 .

Les teneurs en magnésium sont obtenues à partir des résultats d'analyses de la microsonde. La teneur de magnésium donnée pour la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ est globale lorsque le composé se présente sous les deux formes cristallographiques. C'est pourquoi ne sont représentés sur la Figure 5-2 que les composés polyphasés présentant la structure rhomboédrique de la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$.

Une dépendance linéaire est alors observée entre le volume de maille de la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ ($R\bar{3}m$) et la quantité de magnésium pour cette phase qui correspond à la loi de Végard des solutions solides de substitution. Plus la phase contient du magnésium plus le volume de maille diminue. En effet, le magnésium a un rayon atomique plus petit ($r_{\text{Mg}}=1.72 \text{ \AA}$) que le lanthane ($r_{\text{La}}=2.74 \text{ \AA}$).

La pression d'équilibre des hydrures dépend aussi de la quantité de magnésium substitué dans la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ (Figure 5-3).

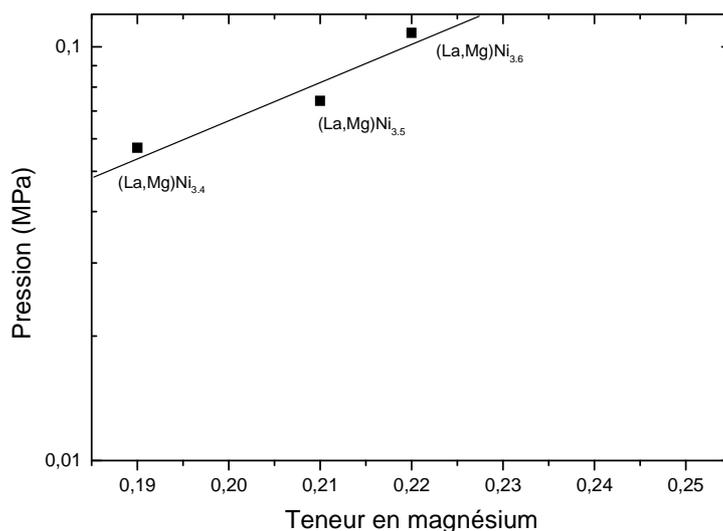


Figure 5-3 : Influence de la teneur en magnésium de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ ($R\bar{3}m$) sur la pression d'équilibre des hydrures des composés polyphasés $x=3.4, 3.5$ et 3.6 .

Lorsque la quantité de magnésium substitué augmente, la pression d'équilibre augmente. En combinant l'influence de la teneur en magnésium sur le volume de maille (Figure 5-2) et la pression d'équilibre (Figure 5-3), une relation entre la pression de plateau et le volume de maille de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ ($R\bar{3}m$) est alors établie (Figure 5-4) qui correspond à une loi générale pour différents composés intermétalliques [35]. Cette relation permet d'adapter la pression de plateau des composés aux besoins de l'application. D'après cette figure, la pression de plateau d'équilibre diminue en fonction du volume de maille de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ ($R\bar{3}m$). Plus le volume de maille du composé est petit, plus grande sera la pression de plateau.

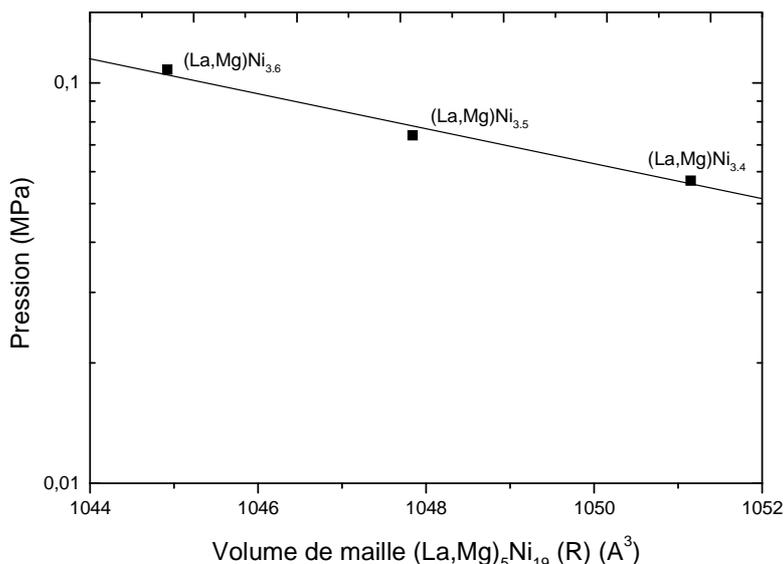
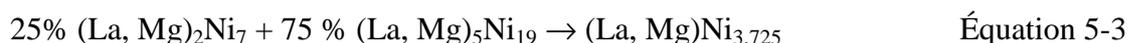
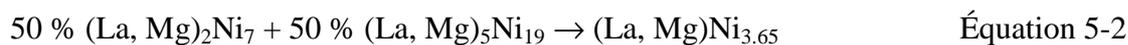
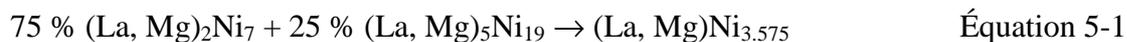


Figure 5-4 : Relation entre le volume de maille de la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ ($R\bar{3}m$) et la pression d'équilibre des hydrures des composés pseudo binaires polyphasés $x=3.4, 3.5$ et 3.6 à 25°C .

Les propriétés d'hydrogénation vont donc aussi dépendre de la teneur en magnésium pour chaque phase observée. Une teneur intermédiaire de magnésium est alors nécessaire pour avoir un compromis entre la pression d'équilibre qui doit être plus basse que 0.1 MPa et le volume de maille. Il apparaît alors qu'une teneur en magnésium de l'ordre de 0.2 atomique permet d'obtenir des composés ayant une pression d'équilibre bien inférieure à 0.1 MPa.

Il semble intéressant d'étudier l'effet de la quantité de phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ sur les propriétés d'hydrogénation à température ambiante. Les composés sont constitués de deux phases $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ qui ont été synthétisés au préalable, puis ont été mélangés selon les proportions suivantes :



Les phases ont été mélangées de façon mécanique afin d'obtenir un composé homogène. Les phases utilisées pour ces composés sont constitués du mélange des structures cristallographiques hexagonale et rhomboédrique. Ce type de mélange permet de contrôler les

proportions des phases et ainsi de comprendre l'effet de chacune des phases sur les propriétés d'hydrogénation.

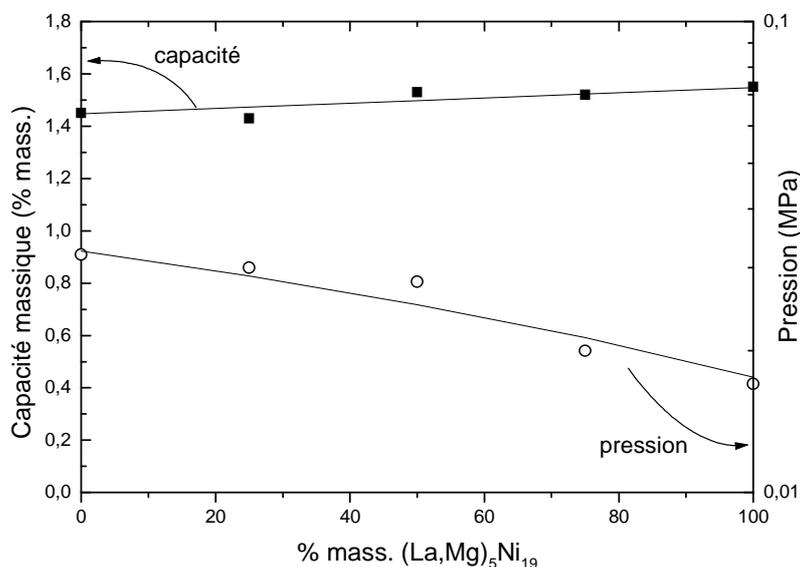


Figure 5-5 : Influence de la quantité de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ sur les propriétés d'hydrogénation à 25 °C (composés à base des mélanges de phases).

Lorsque le pourcentage de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ augmente au détriment de la phase $(La, Mg)_2Ni_7$, la capacité maximale déterminée à 25°C augmente de 10%. Autre effet bénéfique de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$, la pression de plateau moyenne diminue régulièrement avec la quantité de phase $(La, Mg)_2Ni_7$ (Figure 5-5).

Lors de la mesure des isothermes, il n'a pas été constaté la présence de double plateau pour les composés à base de mélange de phases. La Figure 5-6 montre les courbes de désorption obtenues à 40 °C pour les composés $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$, le composé polyphasé $x=3.67$ et le composé constitué de 50 % $(La, Mg)_2Ni_7$ + 50 % $(La, Mg)_5Ni_{19}$ (Éq. 5-2).

Chaque phase est caractérisée par ses propriétés (pression de plateau et capacité). Les phases pseudo binaires $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$ présentent chacune un plateau unique en absorption et en désorption mais à des pressions d'équilibre différentes. Ces composés sont formés des deux structures cristallographiques hexagonale et rhomboédrique mais d'après la Figure 5-6 le plateau est unique. Il n'est pas possible de dissocier les pressions de plateau de la forme hexagonale et de la forme rhomboédrique.

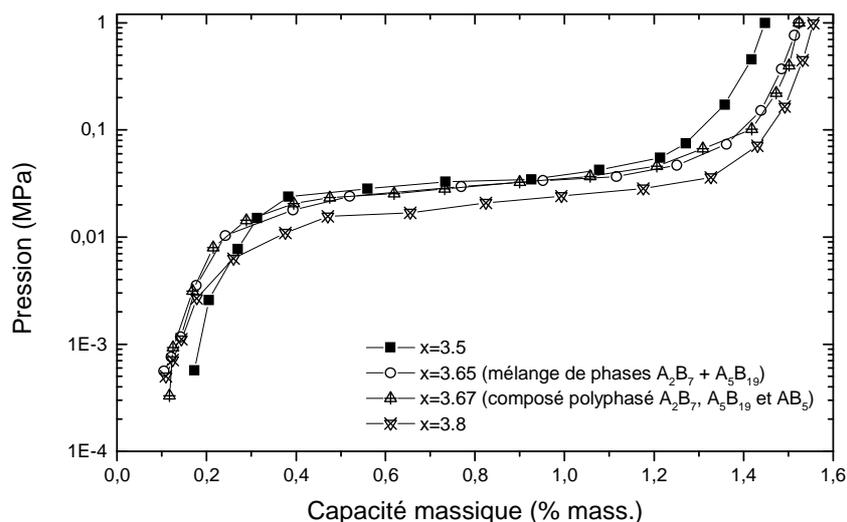


Figure 5-6 : Courbes isothermes en désorption mesurées à 40 °C des composés de stœchiométrie $x=3.5$, 3.65, 3.67 et 3.8. Les composés $x=3.5$ et 3.8 sont R+H, le composé $x=3.65$ est composé d'un mélange des phases 50 % A_2B_7 (R+H) + 50 % A_5B_{19} (R+H) et le composé $x=3.67$ est polyphasé (A_2B_7 , A_5B_{19} et AB_5)

Par contre, nous aurions pu nous attendre à ce que le composé polyphasé et le composé à base des mélanges de phases présentent plusieurs plateaux. Or il n'a été mesuré qu'un seul plateau en absorption et en désorption.

La présence d'un plateau unique signifie que les hydrures des différentes phases ($(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$) ont une stabilité suffisamment proche pour ne pas voir de différence entre eux alors qu'initialement ces phases n'ont pas les mêmes pressions d'équilibre.

Il semble que ces composés présentant plusieurs phases combinent les propriétés des différentes phases. La pression de plateau et la capacité massique sont intermédiaires à celles des composés monophasés.

5.3. Corrélations entre les propriétés d'hydrogénation et les propriétés électrochimiques

Pour pouvoir comparer les capacités massiques mesurées par réaction solide-gaz et les capacités électrochimiques, il faut que les capacités mesurées par réaction solide-gaz soient converties en mAh/g et déterminées sous 0.1 MPa à 25 °C. Ces capacités sont systématiquement inférieures aux capacités maximales mesurées sous 1 MPa.

Il a été vu précédemment que les propriétés d'hydrogénation dépendent de la proportion de phase A_5B_{19} .

L'influence de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ sur les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques est décrite sur la Figure 5-7. Lorsque la quantité de phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ augmente au détriment de la phase $(La, Mg)_2Ni_7$, la capacité mesurée en réaction solide-gaz augmente. La capacité électrochimique diminue dans un premier temps jusqu'à 50 % massique $(La, Mg)_5Ni_{19}$, puis dans un deuxième temps augmente jusqu'à 100 % massique $(La, Mg)_5Ni_{19}$. La capacité électrochimique du composé monophasé $(La, Mg)_2Ni_7$ reste plus faible que la capacité électrochimique du composé monophasé $(La, Mg)_5Ni_{19}$.

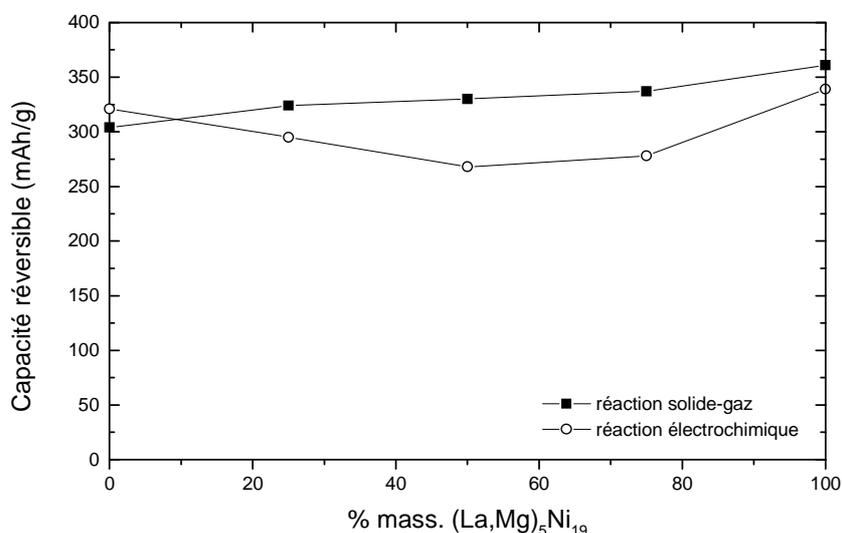


Figure 5-7 : Comparaison des capacités des composés pseudo binaires présentant les mélanges de phases $(La, Mg)_2Ni_7$ et $(La, Mg)_5Ni_{19}$, mesurées par réaction électrochimique et par réaction solide-gaz à pression et température ambiante.

D'une manière générale, la capacité mesurée par réaction solide-gaz sous 0.1 MPa est supérieure à celle mesurée en électrochimie. La pression maximale en réaction électrochimique correspond à la pression d'équilibre des hydrures, qui est inférieure à 0.1 MPa, alors que les capacités maximales en réaction solide-gaz ont été mesurées jusqu'à 1 MPa d'hydrogène.

La durée de vie, qui est mesurée en électrochimie (près de 300 cycles), de la phase $(La, Mg)_5Ni_{19}$ est limitée par rapport aux phases $(La, Mg)Ni_3$ et $(La, Mg)_2Ni_7$. La perte de capacité peut être attribuée à la décomposition de l'alliage et à la formation d'hydroxyde de lanthane montrée par Willems [70] pour les composés $LaNi_5$.

L'effet de cyclage est directement lié au processus de corrosion qui est couplé à la dilatation volumique de la maille pendant l'absorption d'hydrogène. Les contraintes provoquées par l'augmentation de volume au cours de l'hydrogénation et la déshydrogénation conduisent à la décrépitation des grains créant de nouvelles surfaces susceptibles d'être corrodées. Willems propose que les composés hydrurés avec de faibles variations de volume doivent présenter une meilleure durée de vie. La variation de volume ΔV n'a pas été déterminée pour les composés A_2B_7 et A_5B_{19} . Par contre l'expansion de volume est de + 26 % pour le composé AB_3 , ce qui est très élevée par rapport au composé $MmNi_{3.55}Al_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.4}$, utilisé dans les accumulateurs, dont l'expansion de volume est de l'ordre de + 15 % [81].

5.4. Corrélations entre les propriétés structurales, électrochimiques et d'hydrogénation

5.4.1. Influence du magnésium

Les composés monophasés binaires et pseudo binaires de stœchiométrie comprise entre $x=3$ et $x=3.8$ peuvent être analysés par rapport à leur capacité maximale mesurée par réaction solide-gaz à 25 °C. La Figure 5-8 montre l'évolution de la capacité en fonction du pourcentage atomique de nickel des composés monophasés binaires et pseudo binaires.

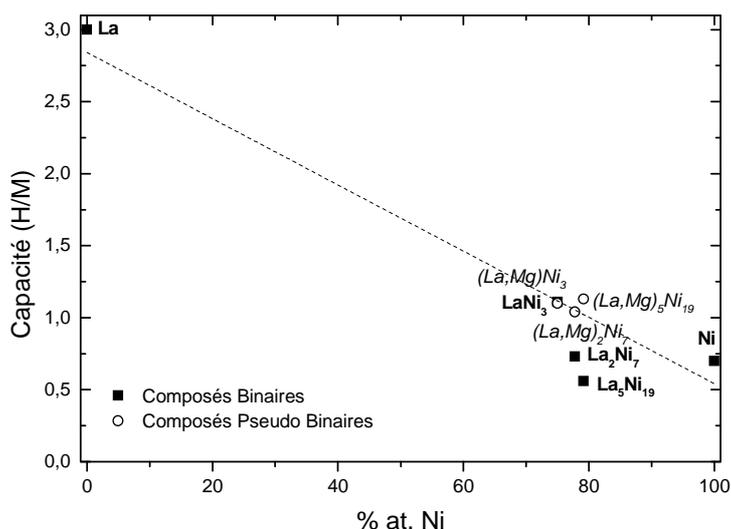


Figure 5-8 : Influence de la stœchiométrie et du magnésium des composés de stœchiométrie $x=3, 3.5$ et 3.8 sur la capacité maximale de première hydrogénation mesurée à 25 °C et jusqu'à 1 MPa d'hydrogène.

Le composé (La, Mg)Ni₃ présente une capacité maximale de 1.10 H/M mesurée à la première hydrogénation puis diminue fortement car ce composé tend à se décomposer.

Le composé (La, Mg)₂Ni₇ a une composition intermédiaire aux deux autres composés ($x=3/1$ et $x=19/5$). Il présente une capacité maximale de 1.04 H/M à 25°C et à la première hydrogénation. Le composé (La, Mg)₅Ni₁₉ présentent la meilleure capacité maximale parmi les trois composés monophasés avec 1.13 H/M à 25°C.

Les composés LaNi₃, La₂Ni₇ et La₅Ni₁₉ ont des capacités inférieures aux composés (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉. Les capacités des composés La₂Ni₇ et La₅Ni₁₉ sont particulièrement faibles. En effet, la pression maximale d'hydrogène utilisée pour mesurer ces capacités est de 1 MPa alors que la pression d'hydrogène nécessaire pour obtenir des capacités dans la branche β doit être d'au moins 10 MPa. Oesterreicher [27] et Mikheeva [28] ont utilisé des pressions d'hydrogène supérieures à 3 MPa pour mesurer la capacité des composés LaNi₃ et La₂Ni₇ qui sont supérieures à celles mesurées dans cette étude.

La substitution du magnésium au lanthane améliore de façon notable la capacité maximale d'absorption d'hydrogène, quelque soit la stœchiométrie du composé. En effet, l'espace interatomique est plus important car le magnésium est un élément plus petit ($r_{\text{Mg}}=1.72 \text{ \AA}$) et plus léger que le lanthane ($r_{\text{La}}=2.74 \text{ \AA}$), ce qui va permettre d'absorber plus d'hydrogène.

Plusieurs auteurs [63,83] ont démontré que le magnésium se localisait uniquement sur les sites du lanthane de la couche [A₂B₄] et non sur la couche [AB₅] même en très petite quantité comme l'avait avancé Zhang [66]. Ceci tend à éliminer les contraintes générées par l'empilement avec la couche [AB₅] et contribue ainsi à stabiliser la structure. C'est pourquoi ce type de composés en empilement de couches [A₂B₄] / [AB₅] donne des propriétés de stockage de l'hydrogène satisfaisantes (durée de vie).

La substitution du magnésium entraîne une diminution du volume de maille du composé. Sur la Figure 5-9, la teneur en magnésium est présentée en fonction du volume de maille des composés de stœchiométrie $x=3$, 3.5 et 3.8. Seuls les volumes des structures de type hexagonal des composés $x=3.5$ et 3.8 ont été pris en compte sur cette figure. La teneur en magnésium est calculée à partir de l'affinement Rietveld du diagramme des rayons X.

La teneur en magnésium pour chaque structure dépend des conditions d'élaboration. Plus la phase contient du magnésium, plus le volume décroît.

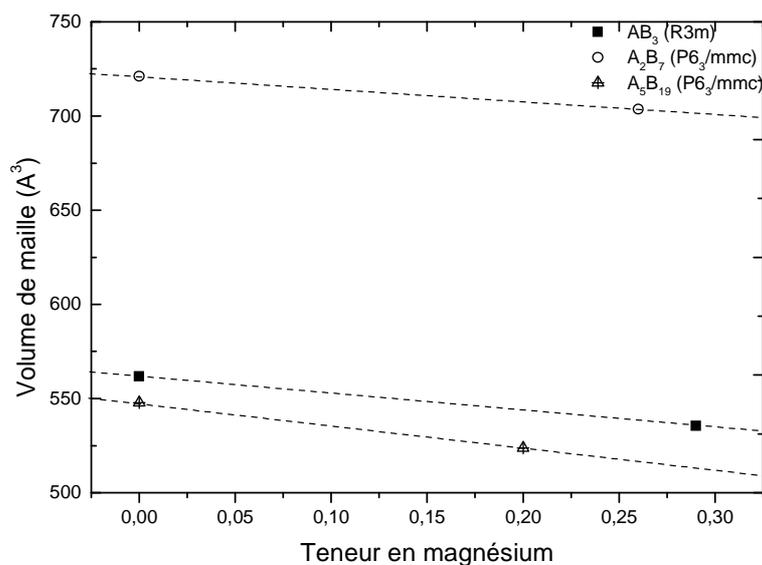


Figure 5-9 : Influence de la teneur en magnésium sur le volume de maille des composés binaires La-Ni et pseudo binaires (La-Mg)-Ni de stœchiométrie $x=3$, 3.5 et 3.8. Pour les composés de stœchiométrie $x=3.5$ et 3.8, seule la structure hexagonale est représentée. La teneur en magnésium a été obtenue par diffraction des rayons X.

La Figure 5-10 représente l'évolution des propriétés d'hydrogénation en fonction de la teneur en magnésium des composés binaires La-Ni et pseudo binaires (La-Mg)-Ni de stœchiométrie $x=3$, 3.5 et 3.8.

Le composé (La, Mg)Ni₃ tend à se décomposer au cours de l'hydrogénation. En désorption il ne présente pas de pression de plateau et il n'est pas possible de faire figurer sur la Figure 5-10 l'évolution de la pression de plateau en substituant du magnésium au composé LaNi₃.

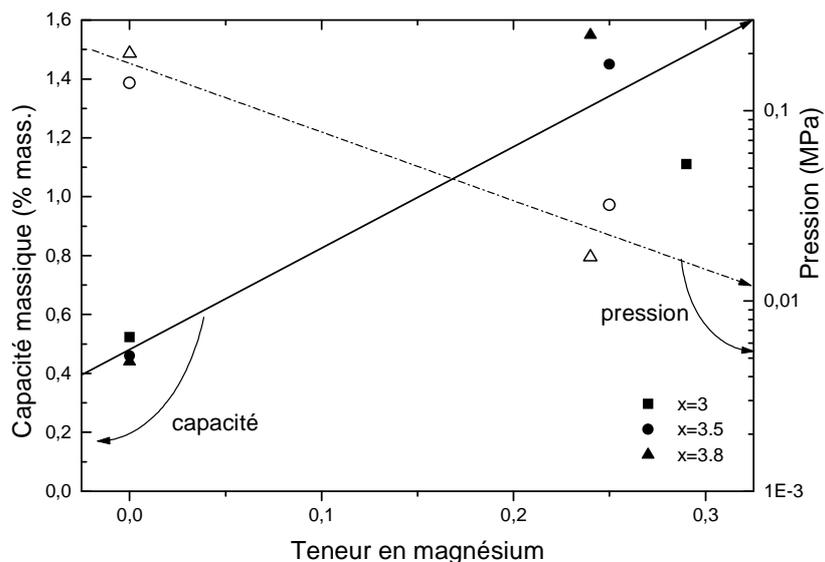


Figure 5-10 : Influence du magnésium sur les propriétés d'hydrogénation des composés binaires et pseudo binaires de stœchiométrie $x=3$, 3.5 et 3.8.

Du fait de la diminution de la masse molaire du composé, la capacité massique augmente. La substitution du magnésium favorise donc l'augmentation de la capacité massique quelque soit la phase étudiée et particulièrement la phase A_5B_{19} . D'après la Figure 5-10, la quantité de magnésium substituée dans la structure cristallographique des trois phases est différente. La stœchiométrie augmente, la proportion de magnésium diminue.

5.4.2. Influence de la stœchiométrie

L'étude des composés pseudo binaires polyphasés montre bien l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques. Il a été dit précédemment que la stœchiométrie finale du composé dépendait des conditions d'élaboration.

Tous les composés étudiés ont été synthétisés de la même manière, c'est-à-dire par métallurgie des poudres à partir d'une composition intermédiaire binaire $LaNi_y$ et d'un composé défini Mg_2Ni . La stœchiométrie finale x va dépendre de la stœchiométrie y .

Ensuite la température et la durée du traitement thermique vont favoriser la formation de certaines phases au détriment d'autres phases.

La présence des phases comme $(La, Mg)Ni_3$ et $LaNi_5$ va être défavorable. La phase $LaNi_5$ diminue la capacité et augmente la pression de plateau (0.17 MPa). De plus, les phases AB_3 et AB_5 se décomposent très rapidement en cyclage. En revanche les phases telles que

$(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ améliorent les propriétés d'hydrogénation. Mais il a été démontré que plus le composé contenait de phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$, plus la stœchiométrie se rapprochait de $x=3.8$, et plus les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques étaient intéressantes.

Au delà de $x=3.8$, le composé est constitué principalement des phases $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ et LaNi_5 . Plus la quantité de phase LaNi_5 est importante, plus les capacités d'hydrogénation et électrochimique vont être affectées. En effet, la phase binaire LaNi_5 n'est pas favorable à l'application électrochimique.

La formation de la phase LaNi_5 se fait au détriment des autres phases qui nous intéressent. Même en petite quantité la présence de la phase LaNi_5 contribue à diminuer les capacités. Ceci a aussi été observé par Zhang [67] pour les composés $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$.

5.4.3. Comparaison avec les données de la littérature

Plusieurs études ont déjà été entreprises sur les composés pseudo binaires La-Mg-Ni, dont les composés de type AB_3 et A_2B_7 . Ces études vont nous permettre de comparer les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques de ces composés.

5.4.3.1. Le composé $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$

Les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques de composé pseudo binaire $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$ sont comparées aux composés de la littérature en fonction de la teneur en magnésium. La comparaison porte sur le composé $\text{La}_{0.71}\text{Mg}_{0.29}\text{Ni}_3$ et les composés LaNi_3 , $\text{La}_{0.66}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_3$ et $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_{0.66}\text{Ni}_3$.

$\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$	C_{sg} (% mass.)*	$P_{\text{dés}}$ (MPa)	C_{el} (mAh/g)	Références
x=0	1.42	pas de plateau	-	[75]
x=0.29	1.57	pas de plateau	360	notre étude
x=0.33	1.52	0.006	250	[59,84]
x=0.66	0.28	0.25	50	[59,84]

* capacités mesurées lors du premier cycle d'hydrogénation.

Tableau 5-2 : Données d'hydrogénation sous 1 MPa d'hydrogène et capacités électrochimiques mesurées à 25°C des composés $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ (x=0, 0.29, 0.33 et 0.66).

La capacité massique est représentée Figure 5-11 en fonction de la teneur en magnésium x du composé $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$. Nous remarquons que la capacité massique maximale est atteinte pour des teneurs en magnésium proche de $x=0.3$. Au-delà de $x=0.3$ la capacité massique décroît de façon importante (Tableau 5-2).

En ce qui concerne les pressions d'équilibre, on note que de $x=0$ à $x=0.3$ le plateau de pression n'est pas observé en désorption [75]. En effet, les alliages se décomposent au cours du cyclage absorption / désorption. Par contre de $x=0.3$ à $x=0.66$, la pression du plateau d'équilibre de désorption a pu être mesurée [59]. On admet qu'elle varie linéairement avec la quantité de magnésium.

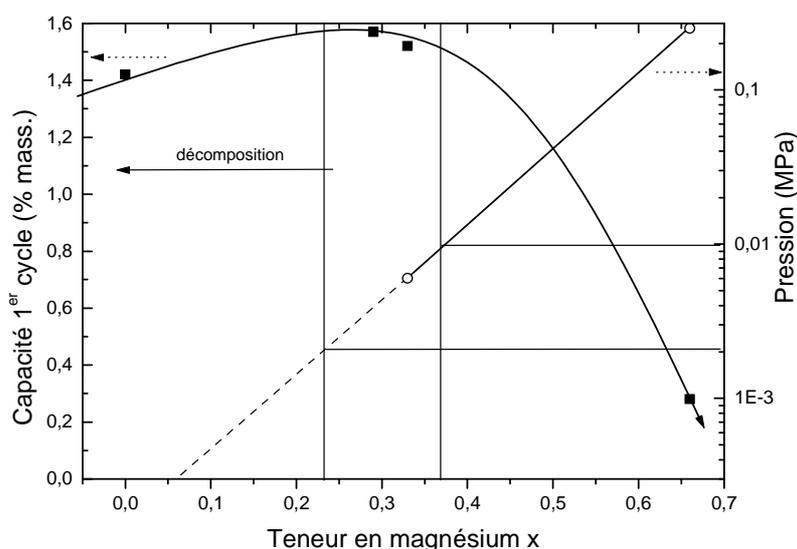


Figure 5-11 : Effet du magnésium sur la capacité de stockage de l'hydrogène au premier cycle et sur la pression d'équilibre.

Pour une teneur en magnésium comprise entre 0.23 et 0.36 :

- la capacité est maximale,
- la pression d'équilibre est adaptée pour une utilisation dans les accumulateurs Ni-MH entre 0.002 MPa et 0.01 MPa,
- il n'y a pas de décomposition en cyclage.

Ce qui signifie qu'entre $x=0.23$ et $x=0.36$, il existe une teneur de magnésium limite en dessous de laquelle on observe la décomposition du composé. Pour x voisin de 0.36, le composé $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ a toutes les caractéristiques réunies pour une utilisation comme matière active d'électrode d'accumulateurs Ni-MH.

5.4.3.2. Le composé $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$

Les capacités d'hydrogénation et électrochimiques du composé $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ sont comparées à celles des composés $\text{La}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

Zhang et al. [67] ont mesuré les propriétés d'hydrogénation de plusieurs composés de type $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ en faisant varier la teneur en magnésium. Les composés pseudo binaires $\text{La}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ sont constitués de deux phases dont la phase principale est $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$ et la phase minoritaire est LaNi_5 de groupe d'espace $P6/mmm$. L'isotherme de $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ mesurée à 25 °C montre un plateau unique en absorption et en désorption alors que celle du composé $\text{La}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$ présente deux plateaux en absorption et désorption. Le composé $\text{La}_{1.52}\text{Mg}_{0.48}\text{Ni}_7$, étudié au cours de ce travail, montre une isotherme avec un plateau unique.

$\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$	C_{sg} (% mass.)*	C_{el} (mAh/g)	Références
$x=0.40$	1.15	266	[67]
$x=0.48$	1.51	240	notre étude
$x=0.50$	1.55	389	[67]

* capacités mesurées lors du premier cycle d'hydrogénation.

Tableau 5-3 : Capacités d'hydrogénation sous 1 MPa d'hydrogène et électrochimiques du composé $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ ($x=0.4, 0.48$ et 0.5) mesurées à 25 °C.

Le Tableau 5-3 donne les capacités d'hydrogénation et électrochimiques des composés pseudo binaires $\text{La}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$, $\text{La}_{1.52}\text{Mg}_{0.48}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$.

Les composés $\text{La}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ contiennent la phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ sous une seule forme cristallographique, la forme hexagonale alors que le composé $\text{La}_{1.52}\text{Mg}_{0.48}\text{Ni}_7$ présente les deux formes cristallographique R et H.

D'après le Tableau 5-3, la capacité en réaction solide-gaz augmente en fonction de la teneur en magnésium. Par contre, la capacité électrochimique mesurée du composé $\text{La}_{1.52}\text{Mg}_{0.48}\text{Ni}_7$ est inférieure aux capacités électrochimiques des deux autres composés. L'hypothèse peut être posée que la phase rhomboédrique influence la capacité électrochimique. Ceci devrait toutefois être vérifié par une étude systématique de l'influence respective des phases rhomboédrique et hexagonale sur les propriétés électrochimiques.

5.4.4. Comparaison avec les composés AB_5 de type CaCu_5

Le système LaNi_5 et les composés substitués sur la terre rare et sur le nickel sont maintenant bien connus. Ces composés de type CaCu_5 et de groupe d'espace $P6/mmm$ absorbent et désorbent l'hydrogène dans les conditions de pression et température proche de l'ambiante, et sont facilement activés.

Le composé de type CaCu_5 tel que $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ [85] avec Mm qui signifie mischmetal, qui est un mélange de terres rares (La, Ce, Pr, Nd), va être comparé aux composés monophasés de notre étude ($\text{La}_{0.71}\text{Mg}_{0.29}\text{Ni}_3$, $\text{La}_{1.52}\text{Mg}_{0.48}\text{Ni}_7$ et $\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$) (Tableau 5-4).

Composés	Structure	C_{sg} (% mass.)*	$P_{\text{éq}}$ (MPa)	C_{el} (mAh/g)	Références
		25 °C et 1 MPa	25 °C		
$\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$	CaCu_5	1.16	0.147	311	[85]
$\text{La}_{0.71}\text{Mg}_{0.29}\text{Ni}_3$	PuNi_3	1.57	-	360	notre étude
$\text{La}_{1.52}\text{Mg}_{0.48}\text{Ni}_7$	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7/\text{Gd}_2\text{Co}_7$	1.51	0.032	240	notre étude
$\text{La}_{3.75}\text{Mg}_{1.25}\text{Ni}_{19}$	$\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{Cu}_3/\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$	1.60	0.017	340	notre étude

* capacités mesurées lors du premier cycle d'hydrogénation.

Tableau 5-4 : Comparaison des propriétés d'hydrogénation et électrochimiques entre les composés de différentes stœchiométries : x=3, 3.5, 3.8 et 5.

Les composés de type AB_3 , A_2B_7 et A_5B_{19} ont tous des capacités mesurées en solide-gaz supérieures à celle du composé de type AB_5 . Par contre en ce qui concerne les capacités

mesurées par réaction électrochimique, il apparaît que ce sont les composés de type AB_3 et A_5B_{19} qui ont des capacités supérieures au composé AB_5 .

Les pressions de plateau diminuent en fonction de l'augmentation de la stoechiométrie.

En conclusion, au regard des capacités et de la pression d'équilibre, le composé le mieux adapté pour l'utilisation comme matière active des électrodes négatives des accumulateurs Ni-MH est le composé $La_{3.75}Mg_{1.25}Ni_{19}$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans le but de mieux comprendre les propriétés physicochimiques des composés intermétalliques pseudo binaires (La-Mg)-Ni_x de stœchiométrie x comprise entre 3 et 4, une première étude des propriétés structurales et d'hydrogénation des composés binaires du système La-Ni a été réalisée.

L'étude structurale des composés binaires pour $x=3/1$, $7/2$ et $19/5$ a montré que le composé LaNi₃ a une structure de type PuNi₃ ($R\bar{3}m$), que le composé La₂Ni₇ présente deux phases A₂B₇ de deux structures différentes de type Ce₂Ni₇ ($P6_3/mmc$) et de type Gd₂Co₇ ($R\bar{3}m$), et que le composé La₅Ni₁₉ présente deux phases A₅B₁₉ sous deux formes cristallographiques différentes de type Ce₅Co₁₉ ($R\bar{3}m$) et de type Ce₂Co₇Cu₃ ($P6_3/mmc$).

Les propriétés d'hydrogénation de ces composés ont montré que la capacité maximale diminue au fur et à mesure des cycles d'absorption et de désorption quelque soit la stœchiométrie du composé. La décomposition de l'intermétallique en deux hydrures dont un hydrure de lanthane très stable peut expliquer cette perte de capacité en cyclage. De plus, il est observé que la capacité augmente lorsque la stœchiométrie diminue.

La seconde étude a consisté à substituer du magnésium au lanthane pour former les composés pseudo binaires (La, Mg)Ni₃, (La, Mg)₂Ni₇ et (La, Mg)₅Ni₁₉. Le magnésium est plus léger que le lanthane et permet de diminuer significativement la masse molaire des composés mais il présente une forte tension de vapeur, et il s'oxyde très facilement. En conséquence, une méthode d'élaboration, la métallurgie des poudres, a été choisie en partant d'une composition intermédiaire binaire LaNi_y et d'un composé défini binaire Mg₂Ni, en effectuant un traitement thermique à 900 °C en creuset scellé sous argon. La stœchiométrie nominale de l'intermétallique dépend de la stœchiométrie initiale de la composition intermédiaire binaire LaNi_y. Un excès de magnésium est toutefois nécessaire pour ajuster la composition.

Il a été observé que le magnésium abaisse les températures de formation des composés pseudo binaires. En effet, les températures du domaine d'existence du composé La₅Ni₁₉ sont comprises entre 900 °C et 1014 °C alors que la phase (La, Mg)₅Ni₁₉ a été observée après un traitement thermique à 850 °C.

Les propriétés structurales de ces composés pseudo binaires ont montré qu'ils conservaient les mêmes structures que les composés binaires, notamment la présence des deux formes cristallographiques R et H pour les composés $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ et $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$. Les volumes de maille et les masses molaires de ces composés diminuent par rapport aux composés binaires du fait de la substitution du magnésium. Le magnésium se substituant uniquement au lanthane des couches $[\text{A}_2\text{B}_4]$, il est possible de déterminer la limite de solubilité du magnésium dans ces composés pseudo binaires. Cette diminution de la masse molaire va améliorer les capacités massiques. En effet, le gain de capacité est de 10 % pour le composé $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$ en prenant les capacités mesurées à la première hydrogénation et à 25 °C, de 37 % pour le composé $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ et de 54 % pour $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$.

La mesure des propriétés électrochimiques à 25 °C a montré que le composé $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$ a une meilleure tenue en cyclage que les deux autres composés et une capacité électrochimique maximale de décharge de 360 mAh/g. Le composé $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$ présente une capacité maximale de décharge faible de 240 mAh/g alors que pour le composé $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ a une capacité de décharge de 340 mAh/g. Ces valeurs sont très satisfaisantes car elles sont supérieures à celles des matériaux de type AB_5 (311 mAh/g).

Les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques ont donc montré que les composés pseudo binaires ont des capacités adaptées pour l'utilisation comme matière active d'électrode négative des accumulateurs Ni-MH. Cependant la durée de vie de ce type de composé reste limitée.

La dernière étude a consisté à synthétiser des composés polyphasés pseudo binaires de stoechiométrie comprise entre 3.2 et 3.6 afin d'évaluer l'influence de la coexistence des phases sur leurs propriétés. Les principales phases qui ont été observées sont les phases $(\text{La, Mg})_2\text{Ni}_7$, $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ et LaNi_5 . Les proportions de ces phases dépendent de la stoechiométrie initiale.

Les propriétés d'hydrogénation ont démontré que les capacités et les pressions de plateau dépendent des phases présentes et de leur quantité. Il a été montré que la présence de la phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ en grande quantité améliore les capacités et diminue les pressions de plateau.

Les mesures des capacités électrochimiques en décharge de deux des composés polyphasés a permis de confirmer que le phase $(\text{La, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ améliore les propriétés électrochimiques. Par contre, la présence de plusieurs phases ne favorisent pas de manière significative les capacités réversibles mais à plutôt tendance à conduire la moyenne des propriétés de chacune des phases.

Il a été montré que l'évolution des proportions et de la nature des phases dépend de la stoechiométrie nominale et de la température du traitement thermique. Par contre, le type de structure cristallographique (hexagonale ou rhomboédrique) pour les phases A_2B_7 et A_5B_{19} n'évoluent pas ou peu en fonction de la température et de la durée du traitement thermique. Etant donné qu'il est difficile de contrôler la formation d'une forme structurale par rapport à l'autre, il est tout aussi difficile d'interpréter aujourd'hui leurs effets sur les propriétés d'hydrogénation et électrochimiques

Ces différentes études sur les composés binaires du système La-Ni et les composés pseudo binaires du système (La-Mg)-Ni, permettent d'affirmer que la présence de la phase (La, Mg) $_5$ Ni $_{19}$ améliore les propriétés d'hydrogénation et électrochimique et que plus la quantité de cette phase est importante, meilleures seront les capacités d'hydrogénation et électrochimiques. Cependant la durée de vie de ce composé reste à améliorer. Ceci pourrait être obtenu par des substitutions adaptées du lanthane par d'autres terres rares ou du nickel par d'autres éléments de transition.

En parallèle de ce travail, une première série de mesures en microscopie électronique en transmission a été effectuée sur le composé (La, Mg) $_2$ Ni $_7$. Les analyses ont montré la présence d'empilement des couches $[A_2B_4] / [AB_5]$ pour la structure hexagonale. Ces premiers résultats sont très prometteurs et seraient à poursuivre pour mieux comprendre les paramètres déterminants quant à la stabilisation de la structure H par rapport à la structure R.

De plus, des mesures d'analyse thermique différentielle (ATD) seraient à envisager afin de confirmer les observations qui ont été faites concernant l'abaissement des températures du diagramme binaires en substituant du magnésium au lanthane. Ces données seraient très utiles pour la nouvelle étude qui débute sur les composés pseudo binaires $Mm_{1-y}Mg_yB_x$ (Mm = mélange de terres rares, B = Ni, métaux de transition) de stoechiométrie $x = 3$ à 3.8 en partenariat avec la Saft. Ces modifications sur les éléments A et B du composés devront permettre d'améliorer les capacités en réaction solide-gaz et électrochimique ainsi que la durée de vie des accumulateurs au cours du cyclage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Friauf J. B., *The crystal structure of magnesium di-zincide*, Physical Review, vol. 29 (1927) p. 34-40.
2. Cuevas F. et al., *Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries*, Appl. Phys. A, vol. 72 (2001) p. 225-238.
3. Johnson J.R., et al., Inorg. Chem., vol. 17 (1978) p.3103.
4. Johnson J.R., *Reaction of hydrogen with the high temperature (C14) form of TiCr₂*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 73 (1980) p.345.
5. Shinar J., *The Zr_{1-x}Hf_xV₂-H system*, Materials Science Forum, vol. 31 (1988) p.143-176.
6. Van Vucht J.H.N. et al., *Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallics compounds*, Philips Res. Rep., vol. 25 (1970) p. 133.
7. Percheron-Guégan A. et al., *Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi₅, LaNi_{5-x}Al_x and LaNi_{5-x}Mn_x intermetallics and their hydrides (deuterides)*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 74 (1980) p.1-12.
8. Bronoël G. et al., Int. J. Hydrogen Energy, vol. 1 (1976) p.251.
9. Percheron-Guégan A. et al., Int. Symp. Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, (1978) p.485.
10. Percheron-Guégan A. et al., *Matériaux pour électrodes à alliage hydrurable*, J. Phys. IV – Proceedings du 44^{ème} colloque de Métallurgie de l'INSTN, CEA-Saclay, vol. 12 (2002) p.75-100.
11. Lartigue C., *Etude structurale et thermodynamique du système LaNi_{5-x}Mn_x-hydrogène*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, (1979).
12. Westlake D.G., *Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallics compounds: geometric considerations*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 90 (1983) p.251.
13. Switendick A.C., Z. Phys. Chem. Neue Folge, vol. 117 (1979) p. 89.

14. Lartigue C. et al., *Hydrogen (deuterium) ordering in the β -LaNi₅D_{x > 5} phases: A neutron diffraction study*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 113 (1985) p.127.
15. Thompson P. et al., J. Phys. F. Met. Phys., vol. 16 (1986) p.675.
16. Latroche M. et al., *Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 177 (2004) p.1219-1229.
17. Latroche M. et al., *Structural studies of LaNi₄CoD_{6.11} and LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}D_{5.57} by means of neutron powder diffraction*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 218 (1995) p.64-72.
18. Joubert J-M. et al., *Crystallographic study of LaNi_{5-x}Sn_x (0.2 ≤ x ≤ 0.5) compounds and their hydrides*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 293-295 (1999) p.124-129.
19. Khan Y., *The crystal structure of R₅Co₁₉*, Acta Cryst. B, vol. 30 (1974) p.1533-1537.
20. Takeda S. et al., *Polytypes of the intermetallic compound Sm₅Ni₁₉*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 84 (1982) p.317-325.
21. Kohno T. et al., *Structural analysis of La-Mg-Ni-based new hydrogen storage alloy*, Res. Chem. Intermed., vol. 32 (2006) p. 437-445.
22. Ramsdell L.S., Am. Mineral., vol. 32 (1947) p.64.
23. Hayakawa H. et al., *Crystal structures of La-Mg-Ni_x (x=3-4) system hydrogen storage alloys*, Materials Transactions, vol. 46 (2005) p.1393-1401.
24. Buschow K.H.J. et al., *The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type R₂Ni₇*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 22 (1970) p.419-428.
25. Virkar A.V. et al., *Crystal structures of AB₃ and A₂B₇ rare earth-nickel phases*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 18 (1969) p.59.
26. Maeland A.J. et al., *Hydrides of lanthanum-nickel compounds*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 45 (1976) p.347-350.
27. Oesterreicher H. et al., *Hydrides of La-Ni compounds*, Material Research Bulletin, vol. 11 (1976) p.1241.
28. Mikheeva V. et al., *Hydrogen-containing intermetallic compounds of the La-Ni system*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 23 (1978) p.657-661.

29. Labulle B. et al., *X-ray study of monocrystalline alloys near the composition $CeCo_{3.5}Cu_{1.5}$* , Journal of the Less-Common Metals, vol. 66 (1979) p. 183-200.
30. Belkbir L. et al., *Evolution of the kinetic properties in a family of substituted $LaNi_5$ hydrides during activating formation-decomposition cycling*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 73 (1980) p.69.
31. Van Essen R.M. et al., Materials Research Bulletin, vol. 15 (1980) p.1149.
32. Flanagan T.B., *Thermodynamics of metal-gas reaction dans Interstitial Intermetallic Alloys*, Fernande Grandjean, Gary J. Long and K.H.J. Buschow, vol. 281 (1994) p.46-76.
33. Balasubramaniam R., *Hysteresis in metal-hydrogen systems*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 253-254 (1997) p.203-206.
34. Flanagan T.B. et al., *Hysteresis in metal hydrides*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 83 (1982) p. 127-141.
35. Achard J.C. et al., *Rare earth ternary hydrides*, Hydrogen storage applications, in 2nd Int. Congress on Hydrogen in Metals - Paris, (1977) p.1-12.
36. Sakai T. et al., *Some factors affecting the cycle lives of $LaNi_5$ -based alloy electrodes of hydrogen batteries*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 161 (1990) p. 193-202.
37. Meli F. et al., *Electrochemical and surface properties of iron-containing AB_5 -type alloys*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 231 (1995) p. 639-644.
38. Fruchart D. et al., *Structural and activation process studies of Fe-Ti like hydride compounds*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 74 (1980) p.55-63.
39. Fischer P. et al., *Orthorhombic structure of $\gamma TiFeD_{-2}$* , Journal of the Less-Common Metals, vol. 129 (1987) p.39-45.
40. Fukai Y., *The metal-hydrogen system*, Materials Science, vol. 21 (1992) Springer-Verlag.
41. Mofatt W.G., The handbook of Binary Phase Diagrams – Corporate Research and Development – New York (1984).
42. Kamegawa A. et al., *High-pressure synthesis of novel hydrides in Mg-RE-H systems (RE=Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy)*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 408-412 (2006) p.284-287.

43. Vogel R., Z. Metallkd., vol. 38 (1947) p.97.
44. Gschneidner K.A. et al., Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand, New York (1961) p.221.
45. Buschow K.H.J. et al., *Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 29 (1972) p.203.
46. Van Vucht J.H.N. et al., *The crystal structure of La₂Ni₃*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 46 (1976) p.133.
47. Zhang D. et al., *A redetermination of the La-Ni phase diagram from LaNi to LaNi₅ (50–83.3 at.% Ni)*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 169 (1991) p.45.
48. Diaf M., *Contribution à l'étude structurale des systèmes RNi₂-hydrogène (R=La, Ce) leurs applications catalytiques*, Thèse du 3^{ème} cycle – Université Paris VII, 2 Juillet 1986.
49. Yamamoto T. et al., *Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of La-Ni alloys in the composition range of La-77.8~83.2 at.%Ni*, Acta Mater., vol. 45 (1997) p. 5213-5221.
50. Villars P. et al., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallics Phases – Second Edition (1991).
51. Paul Boncourt V. et al., *In situ neutron powder diffraction measurements of the absorption and desorption of hydrogen (deuterium) in (La,Ce)Ni₂ compounds: amorphisation and recrystallization*, Journal of the Less-Common Metals, vol. 143 (1988) p.301-313.
52. Reilly J.J. et al., Inorganic Chemistry, vol. 7 (1968) p. 2254
53. Zeng K. et al., *Thermodynamic analysis of the hydriding process of Mg-Ni alloys*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 283 (1999) p.213-224.
54. Janot R. et al., *Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of Mg₂X phases (X=Ni, Si, Ge, Sn)*, Intermetallics, vol. 14 (2006) p.163-169.
55. Villars P. et al., Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (1995).
56. De Negri S. et al., *Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500 °C from 0 to 66.7at.%Ni*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 397 (2005) p. 126-134.

57. De Negri S. et al., *Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500 °C from 66.7 to 100at.%Ni*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 439 (2007) p. 109-113.
58. Kohno T. et al., *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 (2000) L5-L7.
59. Liao B. et al., *The electrochemical properties of $La_xMg_{3-x}Ni_9$ ($x=1.0-2.0$) hydrogen storage alloys*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 356-357 (2003) p.746-749.
60. Oesterreicher H. et al., *Hydride formation in $La_{1-x}Mg_xNi_2$* , Journal of the Less-Common Metals, vol. 73 (1980) p.339-344.
61. Kadir K. et al., *Structural determination of $AMgNi_4$ (where A=Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the $AuBe_5$ type structure*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 345 (2002) p.140-143.
62. Guénée L. et al., *Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds $LaNi_4Mg$ and $NdNi_4Mg$* , Journal of Alloys and Compounds, vol. 348 (2003) p.129-137.
63. Akiba E. et al., *Crystal structures of novel La-Mg-Ni hydrogen absorbing alloys*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 408-412 (2006) p.280-283.
64. Hoffman R.D. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 626 (2000) p.297-311.
65. Renaudin G. et al., *$LaMg_2NiH_7$, a novel quaternary metal hydride containing tetrahedral $[NiH_4]^{4-}$ complexes and hydride anions*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 350 (2003) p.145-150.
66. Zhang F. et al., *Effect of Co content on the structure and electrochemical properties of $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{7-x}Co_x$ ($x=0, 1.2, 1.8$) hydrogen storage alloys*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 424 (2006) p.218-224.
67. Zhang F. et al., *Structure and electrochemical properties of $La_{2-x}Mg_xNi_{7.0}$ ($x=0.3-0.6$) hydrogen storage alloys*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 439 (2007) p.181-188.
68. Joubert J-M. et al., Materials Research Society Bulletin, vol. 27 (9) (2002) p.694.
69. Bode H. et al., Electrochem. Acta, vol. 11 (1966) p.1079.
70. Willems J.J.G., Suppl. Philips J. Res., vol. 39 (Suppl. No 1) (1984) p.1.

71. Eberhart J.P., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed. Dunod, (1989).
72. Pouchou J.L. et al., *La recherche aérospatiale* N°3, (1984) p.167.
73. Rodriguez-Carvajal J., in Congr. Int. Union of Crystallography, Toulouse, France. (1990) p.127.
74. Hemmes H. et al., *J. Phys. C. : Solid State Phys.*, vol. 19 (1986) p.3571-3585.
75. Chen H.T. et al., *Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 302 (2000) p.304-313.
76. Liao B. et al., *The electrochemical properties of La_xMg_{3-x}Ni₉ (x=1.0-2.0) hydrogen storage alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357 (2003) p.746-749.
77. Denys R.V. et al., *Hydrogen storage properties and structure of La_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Mn_y)₃ intermetallics and their hydrides*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446-447 (2007) p.166-172.
78. Burnasheva V.V. et al., *Soviet Phys. Crystallogr.* translated from *Kristallografiya*, vol. 27 (4) (1982) p.409.
79. Yartys V.A. et al., *Crystal chemistry of RT₅H(D)_x, RT₂H(D)_x and RT₃H(D)_x hydrides based on intermetallic compounds of CaCu₅, MgCu₂, MgZn₂ and PuNi₃ structure type*, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7 (1982) p.957.
80. Kadir K. et al., *Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg₂Ni₉ and (La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉ of the AB₂C₉ type structure*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 302 (2000) p.112-117.
81. Latroche M. et al., *Investigation of the crystallographic structures of LaNi₄CoD_{4.4} and LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}D_x (x=2.0 and 4.6 D/f.u.) by neutron powder diffraction*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 265 (1998) p.209-214.
82. Zhang F. et al., *La–Mg–Ni ternary hydrogen storage alloys with Ce₂Ni₇-type and Gd₂Co₇-type structure as negative electrodes for Ni/MH batteries*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 430 (2007) p.302-307.
83. Ozaki T. et al., *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 (2007) p.620-624.

84. Jin G. et al., *Effect of La/Mg on the hydrogen storage capacities and electrochemical performances of La-Mg-Ni alloys*, Materials Science and Engineering B, vol. 131 (2006) p.169-172.
85. Qingxue Z. et al., *Influence of the rare earth composition on the properties of Ni-MH electrodes*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 360 (2003) p.290-293.

RÉSUMÉ

Les applications portables et stationnaires des accumulateurs Ni-MH nécessitent sans cesse des autonomies de plus en plus importantes. Cet accroissement d'autonomie peut être obtenu en développant de nouveaux composés intermétalliques hydrurables de type AB_x ($3 < x < 4$) de plus grande capacité massique. Le groupe A de ces composés est constitué de La partiellement substitué par du Mg, qui est beaucoup plus léger et diminue la masse molaire de l'alliage, et le groupe B contenant du Ni partiellement substitué par d'autres éléments de transition. Après une étude bibliographique approfondie, le travail de cette thèse consiste à rechercher tout d'abord les conditions optimales d'élaboration d'intermétalliques de composition $La_{1-y}Mg_yNi_x$ ($0 < y < 1$; $3 < x < 4$). Puis ces composés sont caractérisés du point de vue structural et physico chimique (diffraction des rayons X et microsonde électronique), et leurs propriétés vis-à-vis de l'hydrogène (réaction solide-gaz et électrochimique) sont étudiées.

Mots clés : Stockage de l'hydrogène, accumulateurs Ni-MH, composés intermétalliques, propriétés d'hydrogénation, propriétés électrochimiques.

Title: 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 Ni-MH battery.

ABSTRACT

Mobile and stationary applications for Ni-MH batteries require continuously more and more energy density. This increased autonomy can be obtained by developing new hydride-forming compounds of AB_x -type ($3 < x < 4$) with larger weight capacities. The A element of these compounds is constituted of La partially substituted by light Mg, allowing a reduced molar weight. The B element is made of Ni that can be partially substituted by other transition metals. After an extensive bibliographic study, this thesis presents the research work to find optimum conditions for the synthesis of Mg-containing intermetallic compounds $La_{1-y}Mg_yNi_x$ ($0 < y < 1$; $3 < x < 4$). These compounds are then characterized from the structural and chemical point of views (X-ray diffraction and microprobe analysis) and their hydrogen-related properties are studied and compared (solid-gas and electrochemical reactions).

Keywords: Hydrogen storage, Ni-MH battery, intermetallic compounds, hydrogenation properties, electrochemical properties.

Discipline: Chimie et Sciences des Matériaux

Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est – Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares, CNRS, 2 à 8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais