Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium

Samuel Couillaud

▶ **To cite this version:**

Samuel Couillaud. Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14288 . tel-00649384

HAL Id: tel-00649384

https://theses.hal.science/tel-00649384

Submitted on 7 Dec 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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4288

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Samuel COUILLAUD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium

---

Thèse dirigée par : **Jean Louis BOBET**, professeur
Etienne GAUDIN, maître de conférences

Devant la commission d'examen formée de :

M. JOUBERT Jean Marc, Chargé de recherche, ICMPE	Rapporteur
M. MIRAGLIA Salvatore, Chargé de recherche, Institut Néel	Rapporteur
M. DELMAS Claude, Directeur de recherche, ICMCB	Examinateur
M. TÉDENAC Jean-Claude, Professeur, ICG, Université de Montpellier 2	Examinateur
M. CHEVALIER Bernard, Directeur de recherche, ICMCB	Examinateur invité
M. WEILL François, Directeur de recherche, ICMCB	Examinateur invité
M. GAUDIN Etienne, Maître de conférences, ICMCB, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M. BOBET Jean-Louis, Professeur, ICMCB, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR-9048). A cet égard, je remercie Messieurs Claude DELMAS (directeur du laboratoire), Mario MAGLIONE et Etienne DUGUET (directeurs adjoints).

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs Jean-Marc JOUBERT et Salvatore MIRAGLIA pour avoir accepté d'évaluer ce travail et envers Messieurs Jean Claude TEDENAC et Claude DELMAS pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je souhaite vivement remercier mes directeurs de thèse, Messieurs Jean Louis BOBET et Etienne GAUDIN, pour leur soutien et leur aide tout au long du projet. Ils ont fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon plus globale, je les remercie pour leur bonne humeur et leur compréhension qui m'ont permis de passer trois années agréables mais au combien studieuses au sein du laboratoire.

Je remercie également les autres chercheurs de l'équipe, Messieurs Bernard CHEVALIER, Olivier TOULEMONDE et Stéphane GORSSE pour nos échanges, nos collaborations scientifiques et pour nos discussions animées.

Je tiens à saluer courtoisement nos différents collaborateurs et plus particulièrement Monsieur R. PÖTTGEN (Allemagne) et Monsieur J. HUOT (Canada) qui m'ont accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je remercie toutes les personnes du groupe 1 de l'ICMCB pour leur enthousiasme qui a contribué à ce que mon travail se déroule dans d'excellentes conditions. En espérant n'ommetre personne, je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail à l'ICMCB : Eric LEBRAUD et Stanislav PECHEV (diffraction X), Michel LAHAYE (microsonde), Sonia GOMEZ et François WEILL (microscopie électronique), Rodolphe DECOURT (mesures électriques), Dominique Denux (mesures thermiques), Marion GAYOT (MEB) pour leur aide, leurs explications et leur entrain. Je tiens à remercier tout particulièrement Joel VILLOT (Technicien) et Sébastien FOURCADE (Ingénieur d'étude) pour leur aide technique précieuse.

Un grand merci à tous les stagiaires, doctorants, CDD, post-doctorants et autres du laboratoire qui se sont succédés au cours de ces trois années. Nous avons, je pense, passé ensemble de très bons moments. Je remercie tout particulièrement Charlotte, Philou, Alexis, Cécile, Cindy, Romain E., Romain. B, Iona et Manu qui ont été présents pour les bons comme pour les mauvais moments. J'espère qu'en lisant leur nom ici, ils m'offriront un coup à boire…

Je remercie également toutes les personnes de l'ADOC qui durant ces trois années ont permis de réunir tous les doctorants chimistes lors de soirées agréables. Un travail compliqué mais au combien nécessaire.

De la même façon, je remercie les membres de l’association AquiDoc avec lesquels j’ai eu le plaisir d’organiser trois forums.

Pour finir, je remercie ma famille pour leurs encouragements depuis le commencement et surtout Anne pour son soutien, son implication et sa compréhension.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- C. Stan, E. Andronescu, S. Couillaud, J-L. Bobet, Etude des propriétes structurales et d'hydruration du composé $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ dérivant des phases de Laves, *UPB Scientific bulletin, Series B : Chemistry and materiels sciences* **71(1)** (2009) 3-12

- C. Stan, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, S. Couillaud, J-L. Bobet, In situ XRD for pseudo Laves phases hydrides highlighting the remained cubic structure, *International journal of hydrogen energy* **34(7)** (2009) 3038-3043

- S. Couillaud, H. Enoki, S. Amira, J-L. Bobet, E. Akiba, J. Huot, Effect of ball milling and cold rolling on hydrogen storage properties of nanocrystalline $TiV_{1,6}Mn_{0,4}$ alloy, *Journal of alloys and compounds* **484(1-2)** (2009) 154-158

- S. Linsinger, W. Hermes, B. Chevalier, S. Couillaud, J-L. Bobet, M. Eul, R. Pöttgen, Transition from antiferromagnetic ordering to cluster-glass behaviour in the solid solution $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 0.9$), *Intermetallics* **17 (12)** (2009) 1028-1034.

- S. Couillaud, S. Linsinger, C. Duée, A. Rougier, B. Chevalier, R. Pöttgen, J.L. Bobet, Hydrogenation behavior of the solid solutions $RE_4NiMg_{1-x}Al_x$ and $RE_{4-y}NiMg_{1+y}$ with RE = Gd and Y, *Intermetallics* **18 (6)** (2010) 1115-1121.

- S. Couillaud, E. Gaudin, J.L. Bobet, Rich magnesium ternary compound so-called $LaCuMg_8$ derived from La_2Mg_{17} Structure and hydrogenation behaviour, *Intermetallics* **19 (3)** (2011) 336-341.

- R. Boidin, S. Couillaud, E. Gaudin, J. Huot, JL. Bobet, A new ternary phase, called $LaCuMg_8$, for solid hydrogen storage. Influence of ball milling and cold rolling, *Solid state phenomena* **170** (2011) 102-108

- S. Couillaud, E. Gaudin, V. Franco, A. Conde, R. Pöttgen, B. Heying, U. Ch. Rodewald, B. Chevalier, The magnetocaloric properties of GdScSi and GdScGe, *Intermetallics* **19 (10)** (2011) 1573-1578.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : GENERALITES ET PRESENTATION DES DIFFERENTS SYSTEMES SOLIDES POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE 1

I.1 Introduction 2
I.2 Matériaux à haute surface spécifique 3
I.2.1 Systèmes poreux carbonés 4
I.2.1.1 Charbons Actifs 4
I.2.1.2 Nanotubes de carbone 5
I.2.2 Réseaux métallo-organiques 6
I.3 Hydrures chimiques 8
I.3.1 Amidures / Imidures 9
I.3.2 Alanates et alanes 10
I.3.3 Borohydrures 10
I.4 Les intermétalliques et leurs hydrures 11
I.4.1 Processus d'absorption 11
I.4.2 Aspect thermodynamique 13
I.4.3 Aspect Cinétique 15
I.4.4 Le magnésium 16
I.4.5 Aspect cristallographique 18
I.4.5.1 Les composés AB_5 18
I.4.5.2 Les composés AB_2 19
I.4.5.3 Les composés AB 20
I.4.5.4 Les solutions solides $A_{1-x}B_x$ de structure cubique centrée, usuellement dénommées BCC (body centered cubic) 20
I.4.5.5 Autres familles de composés 21
I.5 Les intermétalliques à base de magnésium. 21
I.5.1 Le composé Mg_2Ni 22
I.5.2 Les composés TR_2M_2Mg 22
I.5.3 Les composés $TRMMg_2$ 24
I.5.4 Les composés $TRNi_9Mg_2$ 25
I.5.5 Les composés $TRNi_4Mg$ 26
I.5.6 Les composés ternaires riches en magnésium 28
I.6 Propriétés magnétiques 28
I.6.1 Généralités 28
I.6.2 Les hydrures métalliques 29
I.7 Propriétés électrochimiques 30
I.7.1 Présentation de l'accumulateur Ni-MH 30
I.7.2 Caractéristiques électrochimiques 31
I.8 Applications de l'hydrogène comme vecteur énergétique 32
I.8.1 Les accumulateurs Ni-MH 32
I.8.2 Les piles à combustible 33
I.8.3 Le moteur à combustion interne 34
I.9 Conclusion 35
Bibliographie du chapitre I 37

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....47

II.1 Synthèse d'intermétalliques à base de magnésium.....48
II.1.1 Synthèse en tube de tantale.....48
II.1.1.1 Description de la méthode.....48
II.1.1.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux.....49
II.1.2 Synthèse par broyage mécanique (mécanosynthèse).....49
II.1.2.1 Description de la méthode.....49
II.1.2.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux.....50
II.1.3 Synthèse par laminage.....50
II.1.3.1 Description de la méthode.....50
II.1.3.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux.....51
II.1.4 Fusion au four à induction.....51
II.1.4.1. Description de la méthode.....51
II.1.4.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux.....52
II.2 Caractérisation physico-chimique.....52
II.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX).....52
II.2.1.1 Principe de la mesure.....53
II.2.1.2 Appareillage.....54
II.2.2 Microsonde de Castaing.....54
II.2.2.1 Principe de la mesure.....54
II.2.2.2 Appareillage.....55
II.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET).....56
II.2.3.1 Principe de la mesure.....56
II.2.3.2 Appareillage.....56
II.2.4 Magnétomètre à SQUID.....57
II.2.4.1 Principe de la mesure.....57
II.2.4.2 Appareillage.....57
II.2.5 Calorimétrie différentielle à balayage.....57
II.2.5.1 Principe de la mesure.....57
II.2.5.2 Appareillage.....57
II.2.6 Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène.....58
II.2.6.1 Principe de la mesure.....58
II.2.6.2 Appareillage.....59
Bibliographie du chapitre II.....60

CHAPITRE III : COMPOSES TERNAIRES A BASE DE MAGNESIUM RICHES EN TERRE RARE TR_4NiMg ET LEURS SOLUTIONS SOLIDES : $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$.....61

III.1 Introduction.....62
III.2 Les systèmes TR_4NiMg.....64
III.2.1 Influence du mode de synthèse (mécanosynthèse et fusion).....64
III.2.2 Structure et stabilité.....67
III.2.3 Hydruration et changements structuraux induits par l'hydrogène.....70
III.2.4 Comportement magnétique de Gd_4NiMg et Gd_4NiMgH_{11}.....77

III.3 Etude des solutions solides $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$ avec TR = Y et Gd 80
III.3.1 Structure et stabilité des solutions solides 80
III.3.2 Comportement magnétique....88
III.3.3 Intérêts des solutions solides pour l'hydruration 94
III.4 Conclusion....99
Bibliographie du chapitre III....100

CHAPITRE IV : COMPOSES TERNAIRES RICHES EN MAGNESIUM PRESENTANT DE FORTES CAPACITES MASSIQUES D'ABSORPTION D'HYDROGENE 104

IV.1 Introduction 105
IV.2 Etude du nouveau composé ternaire $LaCuMg_8$....108
IV.2.1 Etude structurale de la phase $LaCuMg_8$....108
IV.2.1.1 Etude préliminaire et stabilité de la phase 108
IV.2.1.2 Détermination structurale du composé $LaCuMg_8$ 110
IV.2.1.2.a Informations expérimentales....110
IV.2.1.2.b Description de la structure....114

IV.2.2 Modes de synthèse et stabilité de la phase....119
IV.2.2.1 Synthèse par broyage mécanique....119
IV.2.2.2 Effet du laminage sur la microstructure de $LaCuMg_8$....121
IV.2.3 Hydruration du composé $LaCuMg_8$....124
IV.2.3.1 Rappels sur l'hydruration de La_2Mg_{17}....124
IV.2.3.2 Mécanisme d'hydruration de $LaCuMg_8$....125
IV.2.3.3 Etude thermodynamique du mécanisme réactionnel....133
IV.2.3.4 Catalyse de la réaction de formation de l'hydrure de MgH_2....136
IV.2.3.5 Absorption d'hydrogène par $LaCuMg_8$ et lois cinétiques 143
IV.2 .4 Effet du laminage sur les propriétés d'absorption de $LaCuMg_8$....146
IV.2.5 Conclusions partielles....148
IV.3 Etude du nouveau composé ternaire $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$....149
IV.3.1 Optimisation du protocole de synthèse....149
IV.3.2 Détermination de la structure du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ 158
IV.3.3 Etude préliminaire du mécanisme d'hydruration du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ ..164
IV.3.4 Etude préliminaire des propriétés physiques du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$....169
IV.3.4.1 Mesure de résistivité 170
IV.3.4.2 Mesure magnétique 172
IV.3.5 Conclusion et perspectives 173
Bibliographie du chapitre IV 178

CONCLUSION GENERALE 185

INTRODUCTION GENERALE

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre et sa combustion avec l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus de deux fois supérieure aux ressources énergétiques conventionnelles. De plus, sa combustion n'induit aucune émission de CO_2. Ces avantages le présentent donc comme un vecteur hautement énergétique, propre et renouvelable qui peut être utilisé dans les piles à combustible, les moteurs à combustion interne ou encore dans les batteries Ni-MH. Toutefois, son utilisation est limitée par des problèmes de production et de stockage.

Actuellement, l'hydrogène est produit par reformage du gaz naturel. Cette méthode étant responsable d'importants rejets de CO_2, de nombreuses études sont en cours pour développer des méthodes plus respectueuses de l'environnement. Le reformage des bioalcools et de la biomasse, l'électrolyse de l'eau, la décomposition thermonucléaire et la bioproduction (par des algues ou par des bactéries) en sont de bons exemples.

Le stockage de l'hydrogène est également au centre d'une recherche intense. C'est sur cette problématique que nous avons axé le travail de ma thèse.

Il existe trois méthodes de stockage de l'hydrogène :

- Le stockage à l'état gazeux. L'hydrogène est comprimé à des pressions de 700 bar dans des bouteilles lourdes et volumineuses.
- Le stockage liquide qui nécessite des températures de refroidissement très basses (*i.e.* 20K). Cette méthode induit des coûts de liquéfaction importants et un phénomène d'évaporation appelé boil-off.
- Le stockage solide. L'hydrogène interagit via des liaisons fortes (chimisorption) ou des liaisons faibles (physisorption) avec un solide.

Chacune des trois méthodes présente des avantages et des inconvénients en fonction de l'application visée. Par exemple, les stockages gazeux et liquide sont affectés par une faible capacité volumique de stockage et des problèmes de sécurité. Cependant, ces technologies avancées sont déjà utilisées pour des applications aérospatiales ou encore dans les laboratoires (bouteille). Le stockage solide, étudié plus récemment, présente de gros avantages en terme de capacité volumique et de sécurité.

Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés au stockage solide dans les hydrures métalliques. L'hydrure de magnésium MgH_2 est, à ce jour, le candidat qui offre les meilleurs résultats en terme de capacité massique de stockage (7,6% massique). Cependant, il est défavorisé par des cinétiques d'hydruration lentes et une température d'utilisation importante (*i.e.* hydrure très stable). A l'inverse, les intermétalliques (*e.g.* AB_5, AB_2,…) jouissent d'une plus faible stabilité qui permet une réversibilité de l'hydrure pour des températures modérées.

La présente étude vise à tester l'intérêt des alliages ternaires à base de magnésium pour cumuler bonne capacité de stockage et réversibilité de l'hydrure à des températures modérées. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les systèmes TR-M-Mg (avec TR = Terres, Rares, M = métaux de transition). Au sein de ces systèmes, une étude exploratoire a été faite afin d'identifier et de caractériser de nouvelles phases.

Ce manuscrit se divise en quatre parties.

La première partie présente des généralités sur les méthodes de stockage de l'hydrogène à l'état solide. Une attention particulière a été accordée au magnésium et aux intermétalliques.

Dans le second chapitre, les techniques expérimentales utilisées pour l'étude sont présentées succinctement.

Le chapitre 3, réalisé en collaboration avec l'équipe de R. Pöttgen qui a donné lieu à deux séjours en Allemagne, complète les travaux antérieurs sur les systèmes TR_4NiMg. Deux solutions solides $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$ (avec TR = Y et Gd) sont étudiées d'un point de vue structural, magnétique et d'interaction vis-à-vis de l'hydrogène. La substitution du magnésium à l'aluminium ainsi que celle de la terre rare au magnésium entraîne une diminution linéaire du volume de la maille (i.e. loi de Végard) qui s'explique dans les deux cas par un effet stérique. Pour la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ un changement de comportement magnétique d'antiferromagnétique à verre de spin est observé pour un taux d'aluminium supérieur ou égal à 0,7. Enfin, un stockage irréversible de 2,5 % massique est obtenu pour le composé Y_4NiMg. Aucune déstabilisation n'a été obtenue grâce aux différentes substitutions.

Le chapitre 4 présente deux nouveaux composés ternaires riches en magnésium : $LaCuMg_8$ et $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$. Les structures cristallines sont étudiées par diffraction sur monocristal, par diffraction électronique en transmission et par diffraction RX sur poudres. En complément, les propriétés physiques et la réactivité des ces composés vis-à-vis de l'hydrogène sont discutées. Le composé $LaCuMg_8$ cristallise dans une structure désordonnée de type La_2Mg_{17} dans laquelle le cuivre se substitue au lanthane et au magnésium. Pour le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ une hypothèse de structure cubique modulée est formulée. Lors de la première hydruration, les composés ternaires se décomposent de façon irréversible. Les mélanges tri-phases ainsi obtenus (*i.e.* LaH_3, $Mg_2Cu/MgCu_2$ et MgH_2/Mg pour $LaCuMg_8$ et LaH_3, Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 MgH_2/Mg pour le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$) permettent un stockage réversible de l'hydrogène sur le couple Mg/MgH_2 (et Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 dans le cas du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$). Les cinétiques et les températures de sorption sont proches de celles obtenues pour des mélanges Mg + catalyseur préparés par un long broyage mécanique. Enfin, une étude préliminaire des propriétés physiques offre des perspectives intéressantes.

Il est à noter que les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont donné lieu à plusieurs publications auxquelles le lecteur pourra se référer. Celles-ci figurent en préambule de ce manuscrit.

CHAPITRE I : GENERALITES ET PRESENTATION DES DIFFERENTS SYSTEMES SOLIDES POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

I.1 Introduction

Le dihydrogène gazeux peut être stocké réversiblement dans un solide. Ce mode de stockage, appelé stockage solide, permet de contourner les contraintes induites par les stockages gazeux et liquide. En effet, l'hydrogène est stocké avec de bonnes capacités volumiques (*i.e.* diminution du volume du réservoir) et de manière sécurisée.

Trois processus se distinguent pour stocker l'hydrogène à l'état solide :

- l'insertion d'atomes d'hydrogène au sein d'un réseau métallique (formation d'hydrure métallique),
- l'adsorption du gaz à la surface de matériaux poreux,
- la décomposition réversible d'hydrures chimiques (liaisons iono-covalentes)

Ces différents systèmes sont actuellement au centre d'une recherche intense ayant pour objectif l'obtention d'un produit répondant à plusieurs cahiers des charges, notamment ceux émis par le DOE (Departement Of Energy) et l'AIE (Agence Internationale pour l'Energie) [1-6]. Ces cahiers des charges fixent les valeurs à atteindre pour chaque grandeur caractérisant le système : capacités massique et volumique, cinétique de réaction, condition de pression/température, coût, recyclage, sécurité. A titre d'exemple, les objectifs pour certaines grandeurs fixées pour 2010 et 2015 sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Objectifs fixés par les cahiers des charges du DOE, pour le développement de systèmes de stockage de l'hydrogène [1].

Objectifs	**2010**	**2015**
Capacité massique *(% massique)*	6	9
Capacité volumique *(g/L)*	45	81
Cout du système de stockage *($/kg H_2)*	133	67
Temps de charge *(min/5kg H_2)*	3	2,5
Temps de décharge *(g/s/kW)*	0,02	0,02
Température de fonctionnement *(°C)*	-30/+50	-40/+60
Nombre de cycle de vie	1000	1500

A ce jour, aucun système ne remplit parfaitement ces cahiers des charges. Il est donc nécessaire d'améliorer les systèmes existants et d'en rechercher de nouveaux.

Mon projet de thèse, ne consiste pas à optimiser les systèmes existants, mais à découvrir de nouveaux composés pouvant présenter un intérêt pour le stockage de l'hydrogène.

Pour mener mon étude à bien, la connaissance des différentes classes de matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène est nécessaire. Dans ce chapitre d'introduction, une présentation succincte et non exhaustive de ces matériaux est proposée. Un intérêt particulier est porté sur les intermétalliques et leurs propriétés physico-chimiques.

I.2 Matériaux à haute surface spécifique

Dans les matériaux poreux l'hydrogène est physisorbé à la surface (*via* des liaisons de type Van Der Waals) ou, dans des cas plus rares, il est chimisorbé par création de liaison C-H.

Strobel *et al.* [7] ont montré que la quantité d'hydrogène stocké est directement proportionnelle à la surface spécifique du matériau. Ainsi, il est possible de prévoir de manière théorique qu'une surface spécifique supérieure à $4000 m^2/g$ est nécessaire pour obtenir une capacité massique de 6%, (*i.e.* objectif fixé par le DOE). De plus, il a été mis en évidence que l'augmentation de la pression d'hydrogène permet d'améliorer la capacité massique de stockage.

Ces matériaux sont toutefois défavorisés par (i) une faible densité (qui abaisse fortement la capacité volumique de stockage), (ii) des difficultés de synthèse, (iii) une pression d'hydrogène élevée (50-100 bar) et (iv) une température de stockage basse. A titre d'exemple, l'évolution de la capacité massique d'hydrogène absorbé par un charbon actif en fonction de la température et de la pression est donnée en figure I.1. A 77 K[1], une capacité massique d'environ 5% est obtenue pour une pression d'hydrogène de 2 bar alors qu'à 273 K, cette capacité est quasiment nulle. Ainsi, une compétition entre l'énergie des liaisons de Van Der Waals et l'agitation thermique existe pour l'ensemble des matériaux poreux.

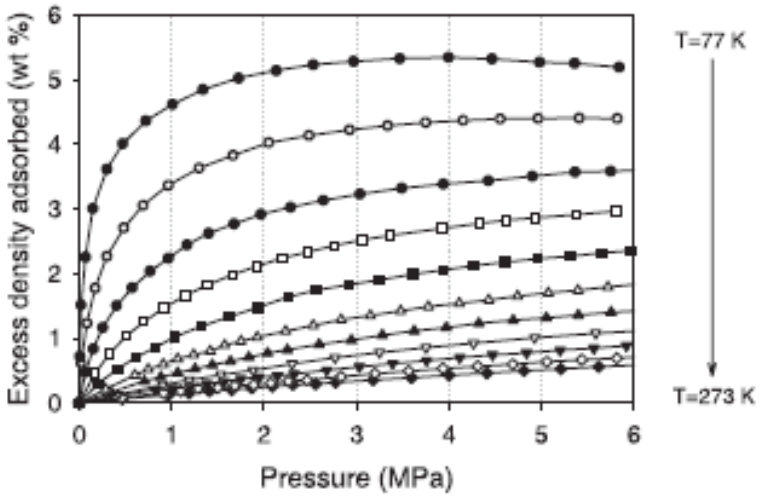


Figure I.1 : Evolution de la capacité massique d'hydrogène absorbé par un charbon actif AX-21TM à 77 K puis de 93 à 273 K par pas de 20 K [8].

[1] Note aux lecteurs : Pour plus de commodité, les températures sont données en K pour les faibles températures et en °C dans les autres cas.

Parmi les matériaux poreux, j'ai choisi de présenter (i) les systèmes poreux carbonés (*e.g.* les charbons actifs et les nanotubes de carbone) et (ii) les métallo-organiques.

I.2.1 Systèmes poreux carbonés

I.2.1.1 Charbons Actifs

Dans les années 1960, l'intérêt s'est tourné vers les charbons actifs pour le stockage de molécules gazeuses par adsorption [9].

Les charbons actifs contiennent des petites cristallites de graphite et du carbone amorphe [7]. Ils sont préparés à partir de précurseurs de carbone qui subissent des traitements thermiques afin d'augmenter le volume des pores. Ils se caractérisent par une grande diversité de la taille des pores (figure I.2). Ainsi, ces matériaux sont des réservoirs potentiels pour de nombreuses molécules simples ou complexes. Cependant, la taille élevée de plus de 50% des pores limitent l'adsorption des molécules d'hydrogène, notamment à température ambiante.

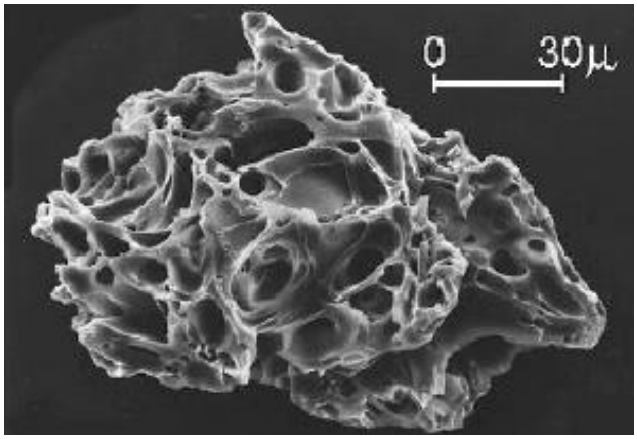


Figure I.2 : Microscopie électronique à balayage de la microstructure poreuse des charbons actifs [7].

Les nombreux travaux réalisés sur ces matériaux ont permis d'obtenir des surfaces spécifiques allant jusqu'à 3000 m^2/g, conduisant à une capacité massique d'environ 5% [9-10]. En 1999, une capacité massique de 7,4% a même été obtenue par Orimo *et al.* [11] sur du graphite broyé. Ces matériaux jouissent d'une bonne capacité massique de stockage de l'hydrogène mais la capacité volumique est médiocre (*i.e.* 20 à 30 g/L). Dans le but d'améliorer cette dernière, de nombreux travaux de mise en forme ont été réalisés. Ainsi, Singer *et al.* [12], montrent une amélioration de la capacité volumique (au détriment de la capacité massique) en pastillant les matériaux.

I.2.1.2 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone présentent des surfaces spécifiques importantes et de ce fait, leurs propriétés de sorption ont été étudiées dès leur découverte en 1993 [13]. Les « tubes » sont constitués d'une feuille de graphite enroulée sur elle-même. Il existe des nanotubes formés par une seule couche (SWNT : Single-Wall NanoTubes) (figure I.3.a) et d'autres par plusieurs couches (MWNT : Multi-Wall NanoTubes) (figure I.3.b).

Dans le cas des SWNT (figure I.3a), les tubes se lient entre eux *via* des interactions de type Van der Walls pour former des paquets de quelques centaines de tubes [14]. Des capacités massiques comprises entre 5 et 10% sont obtenues en fonction de la température (80-300 K) et de la pression du gaz (10-100 bar) [15]. D'après les travaux de Lee *et al.* [16], le mécanisme de sorption d'hydrogène sur ce type de nanotubes se fait par physi- ou chimi-sorption.

Dans le cas des MWNT (figure I.3.b), le dopage par des métaux (Li, K, …) permet l'obtention d'une capacité massique maximale de 20% à température ambiante [9,15]. Toutefois, ce résultat demande à être confirmé.

a **b**

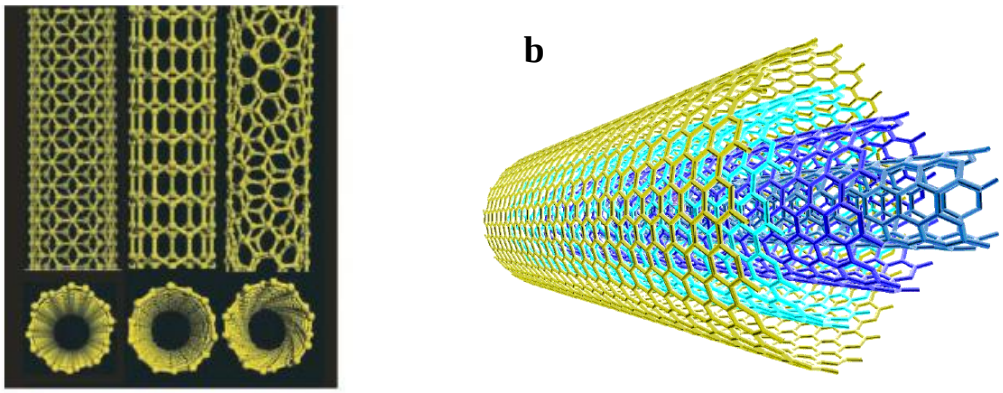


Figure I.3 : Représentation de nanotubes SWNT (a) et MWNT (b) [17].

Les nombreux travaux réalisés sur les nanotubes de carbone montrent une grande diversité dans les résultats obtenus (tableau I.2). Ceci s'explique par :

- la synthèse des nanotubes de carbone encore mal contrôlée qui génère des défauts ou des impuretés ayant un impact sur les propriétés d'adsorption [18],

- l'arrangement des nanotubes les uns vis-à-vis des autres. Il a été prouvé qu'un arrangement hexagonal des nanotubes conduit aux meilleures capacités massiques de stockage [18],

- la localisation de l'hydrogène. Lee et al [16] ont montré que l'hydrogène se place à l'intérieur des tubes et dans les interstices existant entre les tubes. La modification de la taille des interstices influe donc sur la quantité d'hydrogène absorbé.

En conclusion, les nanotubes de carbones permettent l'obtention de bonnes capacités de stockage. Cependant, la complexité de synthèse et les faibles températures de sorptions restent un frein à leur développement.

Tableau I.2 : Résumé des conditions d'absorption obtenues sur différents nanotubes jusqu'en 2002 [18].

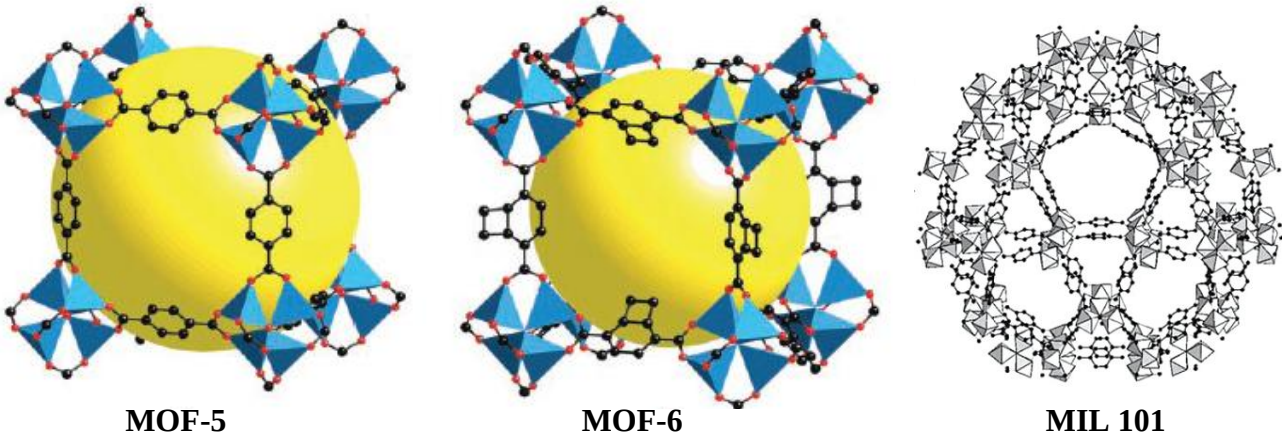
Type d'adsorbant*	Hydrogène absorbé (% massique)	Température (K)	Pression (bar)	Références
SWNT	11	80	100	Darkrim *et*
SWNT	2	80	100	Wang *et al.*
SWNT	6,5	300	160	Yin *et al.*
SWNT	5-10	300	0,4	Dillon *et al.*
SWNT	8	80	80	Ye *et al.*
SWNT	10	300	0,4	Dillon *et al.*
MWNT	5	300	100	Zhu *et al.*
MWNT	0,25	300	1	Wu *et al.*
MWNT dopé Li	20	200-400	1	Chen *et al.*
MWNT dopé K	14	300	1	
MWNT dopé Li	2,5	200-400	1	Yang *et al.*
MWNT dopé K	1,8	300	1	Pinkerton *et*

* SWNT : Single-Wall NanoTubes, MWMT : Multi-Wall NanoTubes

I.2.2 Réseaux métallo-organiques

Depuis une dizaine d'années, une attention particulière a été portée sur les réseaux métallo-organiques (Metal Organic Frameworks). Ces réseaux résultent de la combinaison d'ions ou clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques et formant des réseaux bi ou tridimensionnels. Ces structures ont une architecture très flexible, ce qui rend le contrôle de la porosité et de la structure de la surface possible [19-20].

Aujourd'hui, quelques milliers de réseaux notés MOF-n ou MIL-m (Matériaux de l'Institut Lavoisier) ont été mis en évidence. Les composés MOF-5, MOF-6 et MIL-101 (qui ont été parmi les premiers étudiés pour le stockage de l'hydrogène) sont représentés en figure I.4.



MOF-5 **MOF-6** **MIL 101**

Figure I.4 : Représentation des réseaux métallo-organiques MOF-5 et MOF-6 [21] et MIL-101.

L'obtention d'une porosité uniforme et parfaitement contrôlable rend ces réseaux intéressants pour le stockage des molécules de dihydrogène (*e.g.* capacité de 4,5% massique pour le MOF-5 et près de 6% pour le MIL-101). Cependant, de nombreux paramètres influençant les capacités de stockage massique et volumique ont été identifiés : la taille et le volume des pores, l'ion métallique et le ligand organique peuvent être cités comme exemples [22-23]. Ainsi, en jouant sur ces divers paramètres, de bonnes capacités massiques de stockage ont été obtenues à 77 K [21, 24]. Un récapitulatif des divers réseaux métallo-organiques testés sous hydrogène est proposé dans le tableau I.3. Toutefois, les capacités massiques de stockage sont fortement diminuées à température ambiante (*e.g.* 1% pour les MOF-5 et environ 0,5% pour les MIL-101).

Pour finir, une évolution linéaire de la capacité massique de stockage en fonction de la pression d'hydrogène a été montrée [21].

Tableau I.3 : Résumé de l'adsorption d'hydrogène sur des réseaux métallo-organiques à 77 K. Version simplifiée du tableau de Latroche et al. [24].

Matériau [a]	**Porosité ouverte (Å)**	**Surface spécifique (m^2/g)**	**Volume des pores (cm^3/g)**	**Hydrogène absorbé (% massique)**	**Condition de pression**
Ni(cyclam)(bpydc)	6,1/ 7,6	817	0,37	1,10	1 bar
Cu_2(bptc), MOF-505	6,7/ 8,3/ 10,1	1830	0,63	2,48	1 bar
(AOH)(bdc), MIL-53 (Al)	8,4	1590	0,59	3,80	16 bar
Cr(OH)(bdc), MIL-53(Cr)	8,5	1500	0,56	3,20	16 bar
$Cr_3OF(bdc)_3$, MIL-101(Cr)	8,6/ 29/ 34	5500	1,90	6,10	60 bar
$Zn_4O(cbbdc)_3$, IRMOF-6	9,3	3300	1,14	4,80	50 bar
$Zn_4O(ndc)_3$, IRMOF-8	12,6	1466	0,52	1,50	40 bar
$Zn_4O(hpdc)_3$, IRMOF-11	9	2340	0,68	3,50	35 bar
$Zn_4O(tmbdc)_3$, IRMOF-18	13,8	1501	0,53	0,89	40 bar
$Zn_4O(ttdc)_3$, IRMOF-20	14	4590	1,53	6,70	70 bar

[a] Abrevations : **cyclam** = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, **bpydc** = 2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylate, **bptc** = biphenyl 3,3' :5,5'-tetracarboxylate, **bdc** = benzene-1,4-dicarboxylate, **btc** = benzene-1,3,5-tricarboxylate, **ndc** = naphthalene-2,6-dicarboxylate, **hpdc** = 4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-dicarboxylate, **tmbdc** = 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4-dicarboxylate, **ttdc** = thieno[3,2-b]thiophene-2,5-dicarboxylate, **MOF** = Metal Organic Framework, **IRMOF** = IsoReticular Metal Organic Framework, **MIL** = Matériaux de l'Institut Lavoisier.

I.3 Hydrures chimiques

Les sels formés à partir des ions $[AlH_4]^-$, $[NH_2]^-$ et $[BH_4]^-$ (alanates, amidures et borohydrures) ont reçu récemment une attention particulière comme candidats potentiels pour le stockage de l'hydrogène. En effet, des capacités massiques élevées (*e.g.* de l'ordre de 10%) ont été obtenues. A titre d'exemple, les capacités massique et volumique théoriques de certains de ces systèmes sont données dans le tableau I.4 [25]. Une présentation succincte et non exhaustive des différents systèmes est proposée ici.

Tableau I.4 : Propriétés des hydrures chimiques étudiés pour le stockage de l'hydrogène [25].

Matériau	**Masse volumique (g/cm^3)**	**Capacité massique théorique (%)**	**Capacité volumique théorique (kg/m^3)**	**$\Delta_f H$ (kJ/mol H_2)**
$LiAlH_4$	0,917	10,54	-	-119
$NaAlH_4$	1,280	7,41	-	-113
$Mg(AlH_4)_2$	-	9,27	72,3	-
$LiNH_2$	1,180	8,78	103,6	-179,6
$NaNH_3$	1,390	5,15	71,9	-123,8
$Mg(NH)_2$	1,390	7,15	99,4	-
$LiBH_4$	0,660	18,36	122,5	-194
$NaBH_4$	1,070	10,57	113,1	-191
$Mg(BH_4)$	0,989	14,82	146,5	-

I.3.1 Amidures / Imidures

Les amidures et les imidures sont connus depuis plus d'un siècle. Cependant, ce n'est qu'en 2002 que ces systèmes ont été étudiés pour le stockage de l'hydrogène. Chen *et al.* [26] ont ainsi montré que $LiNH_2$ réagit avec l'hydrure de lithium LiH selon l'équation I.1 pour former successivement l'imidure puis le nitrure de lithium :

$$LiNH_2 + 2LiH \leftrightarrow Li_2NH + LiH \leftrightarrow Li_3N + 2H_2 \qquad \text{(I.1)}$$

Cette réaction de déshydruration permet l'obtention d'une capacité massique de l'ordre de 10%. Elle nécessite des températures élevées, comprises entre 200 et 350°C. Afin d'améliorer les cinétiques, les capacités de stockage et la réversibilité de ces systèmes, de nombreux travaux ont été réalisés. Ainsi, différents amidures comme Ca-N-H et Mg-N-H [25], l'effet catalytique de $TiCl_3$ [27] et la formation d'amidures ternaires Li-Mg-N-H et Li-Ca-NH [28] ont été testés.

Malgré les efforts consacrés à ces systèmes, leur forte stabilité (*i.e.* $\Delta_f H < -100$ kJ/mol H_2, tableau I.4) ainsi que leur forte réactivité avec l'eau, restent un frein pour une utilisation industrielle.

I.3.2 Alanates et alanes

De la même façon que les amidures, la décomposition des alanates conduit à une libération d'hydrogène selon la réaction simplifiée I.2 :

$$MAlH_4 \leftrightarrow MH + Al + 3/2\, H_2 \quad (\text{où M} = \text{métal}) \tag{I.2}$$

En réalité, en fonction du métal utilisé, (Na, Li ou Mg) des étapes intermédiaires apparaissent lors de la décomposition [29].

Des capacités massiques allant de 6 à 10% en fonction du métal utilisé (*i.e.* Li, Na, Ca, Mg) ont été obtenues pour des températures d'environ 200 à 300°C [25]. Les cinétiques d'absorption peuvent être améliorées grâce à l'ajout de catalyseurs (Ti, V) [30-31].

Cependant, ces systèmes souffrent toujours de températures de sorption élevées, de cinétiques lentes et d'une mauvaise cyclabilité. Le système qui présente une réversibilité suffisante pour des applications mobiles est $NaAlH_4$. Toutefois, une pression de 152 bar à 170°C pendant 5h reste nécessaire pour réhydrogéner ce composé [30].

Plus récemment (environ cinq ans), les alanes ont été proposés comme candidats pour le stockage de l'hydrogène. En effet, ils libèrent de l'hydrogène selon l'équation I.3 :

$$AlH_3 \rightarrow Al + 3/2\ H_2 \tag{I.3}$$

7 à 8% massique d'hydrogène (contre 10% massique théorique) peuvent être libérés à 200°C [32]. Cependant, Sandrock *et al.* [32] ont montré qu'il est possible d'abaisser la température de désorption aux environs de 50°C en jouant sur la taille des particules et en ajoutant des éléments dopants. Une capacité massique de l'ordre de 4% est alors obtenue en quatre heures.

L'utilisation de ces systèmes est freinée par la réversibilité de la réaction qui, pour l'instant, est trop complexe et énergétiquement défavorable [33].

I.3.3 Borohydrures

Les borohydrures sont également des candidats intéressants pour le stockage de l'hydrogène. La libération de l'hydrogène se fait en plusieurs étapes qui peuvent être simplifiées par la réaction I .4.

$$M(BH_4) \rightarrow MH + B + 3/2\, H_2 \rightarrow MB + 2H_2 \tag{I.4}$$

La capacité massique théorique maximale est de 18,5% pour M = Li. Cette valeur place les borohydrures parmi les meilleurs candidats potentiels (en terme de capacité massique).

Comme pour les autres hydrures chimiques, de nombreux métaux ont été testés (*i.e.* Li, Na, K, Mg) conduisant à des capacités massiques nettement inférieures à la théorie et des températures de sorption élevées [34]. Pour exemple, une température supérieure à 600°C est nécessaire pour libérer trois des quatre atomes d'hydrogène disponibles. La libération de l'atome d'hydrogène restant se fait à une température supérieure à 900°C [25].

L'utilisation de catalyseurs (oxydes, chlorures) [35] ou la formation de nouveaux composés quaternaires [36] permettent d'abaisser fortement les conditions de réversibilité de la réaction. Ainsi $LiBH_4$ dopé avec des oxydes, libère 9% massique d'hydrogène à 200°C et la réversibilité est obtenue à 600°C sous 70 bar d'hydrogène [35].

En 2009, l'équipe de Gilson [37] a proposé un générateur d'hydrogène basé sur l'hydrolyse de $NaBH_4$ dopé qui libère pendant 20h l'hydrogène nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible de 10 à 30 W.

I.4 Les intermétalliques et leurs hydrures

Dans les années 1970, la découverte de l'absorption de l'hydrogène par $LaNi_5$ [38] et FeTi [39] a ouvert de nouvelles possibilités pour le stockage de l'hydrogène. Ainsi, les composés intermétalliques sont encore actuellement au centre d'une recherche intense.

Dans ces composés, l'hydrogène pénètre le réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'intermétallique (ou de l'élément métallique). Cette interaction permet la formation d'une liaison métallique entre le métal et l'hydrogène [40].

I.4.1 Processus d'absorption

Les composés métalliques qui réagissent avec l'hydrogène le font selon un mécanisme qui peut se décomposer en cinq étapes :

- adsorption du dihydrogène gazeux à la surface;
- réduction d'éventuelles couches de passivation d'oxydes, de nitrures ou de sulfures (*i.e.* activation) ;
- dissociation du dihydrogène ;
- absorption (ou chimisorption) des atomes d'hydrogène en surface de l'échantillon. L'hydrogène forme des liaisons métalliques avec le composé pour former une monocouche hydrurée. Lors de cette étape, l'hydrure métallique se forme ;

- diffusion de l'hydrogène vers le cœur du matériau. Les H^- migrent de proche en proche avec une fréquence de saut dépendant de la température (en accord avec la première loi de Fick) [41]. Cette dernière étape est réversible ce qui permet aux entités H^- de se déplacer dans un sens ou dans l'autre en fonction de la température et de la pression.

D'après ce mécanisme d'absorption, les atomes d'hydrogène pénètrent la structure du composé pour venir se placer en site interstitiel. L'occupation des sites interstitiels est limitée par deux paramètres [42-43] :

- Un paramètre électronique : Il existe un transfert de charge entre l'hydrogène et le métal qui induit la création d'une charge électrique sur l'atome d'hydrogène (H^-). Des interactions répulsives entre les atomes d'hydrogène apparaissent alors dans la structure, imposant une distance H-H minimale de 2,1 Å (Switendick, 1979).

- Un paramètre géométrique : Il a été démontré que pour qu'un atome d'hydrogène se place dans un site interstitiel, la taille minimale du site doit être de 0,4 Å (Westlake, 1983).

A ce jour, ces critères ont toujours été respectés sauf pour les composés $TRNiInD_{\sim 1,2}$ (TR = La, Ce, Nd) [44-45]. Dans ces derniers, le deutérium occupe les bipyramides à base triangulaire R_3Ni_2 avec une occupation double. Ainsi, les deux atomes de deutérium occupent chacun un tétraèdre R_3Ni. Les deux tétraèdres ayant une face commune, la distance D-D est de seulement 1,6 Å.

Par ailleurs, l'absorption d'hydrogène entraîne des modifications microscopiques et macroscopiques.

D'un point de vue microscopique, ce mécanisme induit une expansion de la maille cristalline. De plus, dans certains cas, autour de l'hydrogène inséré, les positions atomiques des éléments voisins peuvent être modifiées. Ceci peut conduire à une réorganisation structurale [46-47]. C'est le cas, par exemple, du composé hexagonal Mg_2Ni qui devient monoclinique (ou cubique au-dessus de 250°C) lors de la formation de l'hydrure Mg_2NiH_4 [48]. De plus, l'insertion d'hydrogène conduit généralement à une diminution de la taille des cristallites. Dans les systèmes AB_2 (présentés dans la suite du manuscrit) et en fonction des rayons métalliques de A et de B, ce phénomène entraîne une amorphisation (appelé dans la littérature : Hydrogen Induced Amophization) [49].

L'insertion de l'hydrogène est aussi responsable, d'un point de vue macroscopique, de l'apparition de contraintes mécaniques (σ) qui, dans certains cas, peuvent conduire à la réduction en poudre de l'échantillon massif. Ce phénomène est couramment appelé décrépitation.

Il est intéressant de noter que les différents effets induits par l'absorption d'hydrogène (*i.e.* amorphisation, décrépitation) sont utilisés de façon industrielle pour contrôler la morphologie de certains intermétalliques (*e.g.* production de poudres d'aimants permanents $Nd_2Fe_{14}B$).

I.4.2 Aspect thermodynamique

La stabilité thermodynamique de l'hydrure métallique est caractérisée par des courbes Pression-Composition-Température (PCT). Ces courbes réalisées à une température fixe permettent de suivre l'évolution de la réaction d'hydruration (équation I.5) en fonction de la pression d'hydrogène.

$$AB_n + \frac{x}{2} H_2 \leftrightarrow AB_n H_x + \overrightarrow{\Delta Q} \qquad \text{(I.5)}$$

Une courbe PCT théorique est présentée en figure I.5. L'observation de cette courbe met en évidence trois domaines qui s'expliquent grâce à la règle des phases (équation I.6) [42].

$$V = n - r + f - \phi \qquad \text{(I.6)}$$

Avec V = variance = le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système.

n = nombre d'espèces chimiques en présence (ici l'intermétallique et l'hydrure).

r = nombre de relations indépendantes entre les espèces.

f = nombre de facteurs influençant l'équilibre (ici la pression et le température).

Φ = nombre de phases.

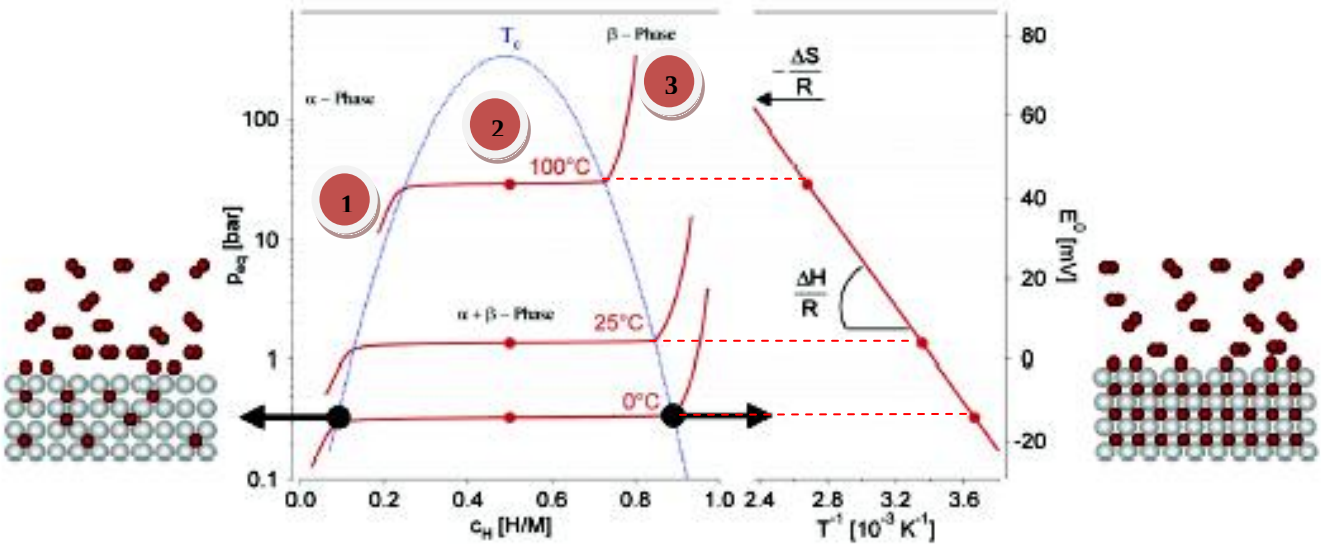


Figure I.5 : Courbe PCT idéale pour un système métal-hydrogène [50]. La quantité d'hydrogène absorbé est rapportée à la quantité de métal (H/M).

- Dans le domaine 1 (branche montante), l'alliage crée une solution solide α avec l'hydrogène. Deux espèces chimiques sont présentes (hydrogène et alliage) ainsi que deux phases (un gaz et un solide). On a donc V = 2. Si la température est constante, V = 1 et la composition varie donc avec la pression.

- Dans le domaine 2 (plateau), la pression d'hydrogène ne varie pas avec la concentration. Ceci est dû à l'équilibre entre la phase α saturée en hydrogène et l'hydrure β (α solution solide →β hydrure). Il y a trois espèces (α, β, H_2) et trois phases en présence (un gaz et deux solides), d'où V = 1. A température constante, V = 0 : la composition varie et la pression reste constante jusqu'à la disparition de la phase α.

- Dans le domaine 3 (branche montante), la quantité d'hydrogène augmente légèrement avec la pression, formant ainsi une solution solide d'hydrogène dans la phase β, (V = 2).

L'étude des courbes PCT fait également apparaître une corrélation entre la pression d'équilibre (plateau) et la température d'hydruration.
A l'équilibre, on a l'équation :

$$\Delta G + RT \ln k = 0 \tag{I.7}$$

Avec, R = constante des gaz parfaits
T = température de la réaction
k = constante de la réaction d'hydruration

d'où,

$$\Delta H - T\Delta S = -RT \ln k \qquad \text{avec} \quad k = \frac{a_{MH_x}}{a_M . a_{P_{H_2}}} \tag{I.8}$$

En faisant l'approximation que les activités de l'hydrure β et de l'alliage α sont égales à 1, on obtient ainsi la loi de Van't Hoff :

$$\Delta H - T\Delta S = RT \ln P_{H_2} \Leftrightarrow LnP_{H_2} = \Delta H/RT - \Delta S/R \tag{I.9}$$

Cette loi, permet de déterminer la pression d'équilibre pour une température donnée et/ou de calculer les enthalpies et entropies de formation expérimentales de l'hydrure (figure I.5) [42,50]. De façon générale, l'enthalpie d'hydruration est négative (*i.e.* réaction exothermique) et plus elle s'éloigne de zéro, plus la réversibilité de l'hydrure est difficile. L'entropie, correspondant au désordre induit par la dissociation du dihydrogène, est presque constante et proche de 120 J/K.mol H_2.

Expérimentalement, les courbes PCT obtenues diffèrent du cas idéal présenté en figure I.5 :

- Une légère inclinaison du palier d'équilibre est observée. Elle peut s'expliquer par un gradient de composition au sein de l'intermétallique [51]. En effet, la pression d'équilibre de l'hydrure est très sensible à la stœchiométrie.
- Une hystérèse entre les pressions d'équilibre d'absorption et de désorption peut également apparaître. L'explication de ce phénomène est encore incertaine. Cependant, des tentatives d'explication font intervenir différents processus comme les défauts de mise à l'équilibre, la création de défauts [52], ou les contraintes engendrées par l'augmentation ou la diminution de la maille lors du cyclage du matériau [53].

L'analyse des courbes PCT montre également une diminution de la longueur des plateaux d'équilibre (*i.e.* de la capacité de stockage réversible) avec l'augmentation de la température. La température étant un facteur cinétique, cette même augmentation de température permet d'améliorer les cinétiques d'absorption. Ainsi, la compétition entre thermodynamique et cinétique apparaît clairement.

I.4.3 Aspect Cinétique

La cinétique de formation de l'hydrure est un paramètre important à considérer lors de l'étude du mécanisme d'hydruration. En effet, comme en atteste le cahier des charges du DOE (tableau I.1), elle conditionne les applications visées.

Il existe de nombreux modèles permettant de suivre les cinétiques de réaction entre une phase gazeuse et une phase solide [54-55]. En 1972, Hancock et Sharp ont proposé d'utiliser l'équation d'Avrami-Erofeev (équation I.10) pour analyser le mécanisme de réaction [54].

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \qquad \text{(I.10)}$$

où F est la fraction d'hydrogène absorbé (ou désorbé), k la constante de réaction à la température considérée et n une constante liée au mécanisme de réaction.

Cette équation permet de distinguer les deux principaux mécanismes gouvernant l'absorption : la germination et la diffusion. Comme le montre la figure I.6, ces derniers sont responsables de l'allure des courbes cinétiques. Au début de l'absorption, le mécanisme prédominant est la germination qui permet la formation de germe d'hydrure (phase β) [56]. Lorsque l'hydrure forme une couche continue, la diffusion de l'hydrogène à travers cette couche devient l'étape prédominante [57-58].

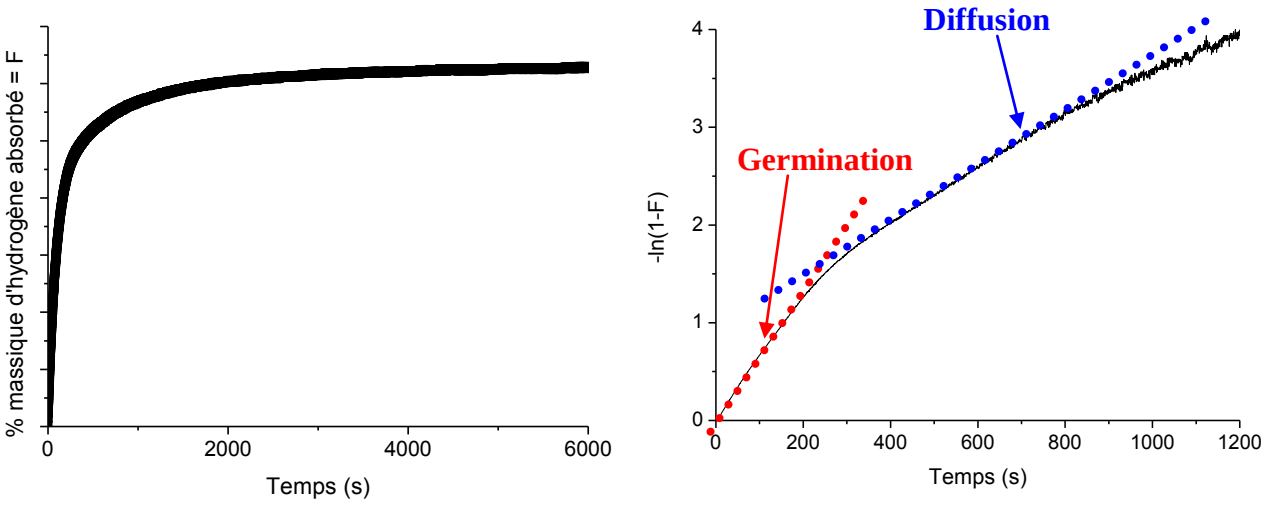


Figure I.6 : Allure d'une courbe d'absorption (gauche) exploitée à l'aide du modèle cinétique Avrami-Erofeev (droite).

I.4.4 Le magnésium

Le magnésium métallique est un élément léger, abondant sur la planète, peu coûteux et ayant une grande capacité massique d'absorption d'hydrogène (7,6% massique). C'est pourquoi il est, depuis plusieurs décennies, un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène (plus de 2300 publications sur ce sujet depuis les années 1960).

La réaction mise en jeu lors de l'absorption d'hydrogène est donnée par la réaction I.11. Au cours de cette dernière, le magnésium forme des liaisons fortes avec l'hydrogène (iono-covalentes) pour former l'hydrure de magnésium MgH_2.

$$Mg + H_2 \leftrightarrow \alpha - MgH_2 \qquad \text{(I.11)}$$

Le magnésium cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (maille hexagonale) avec les paramètres de maille a = 3,234 Å et c = 5,252 Å [59]. L'absorption d'hydrogène entraîne une modification structurale puisque la phase α-MgH_2 cristallise avec la structure type rutile (G.E. $P4_2/mnm$, a = 4,516(8) Å et c = 3,020(5) Å) [59-60]. Plus récemment, des phases MgH_2 haute pression ont été identifiées : (i) la phase γ-MgH_2 stabilisée aux alentours de 9.10^4 bar d'hydrogène qui cristallise dans le groupe d'espace Pbcn ; (ii) la phase HP1-MgH_2 stabilisée aux alentours de 17.10^4 bar (GE : $Pbc2_1$) et (iii) la phase HP2-MgH_2 qui cristallise dans le groupe d'espace Pnma à des pressions supérieures à 57.10^4 bar [61].

Pour le stockage de l'hydrogène, l'utilisation du magnésium est limitée par :

- Sa forte réactivité avec l'air et l'oxygène.
- La forte enthalpie de formation de l'hydrure (*i.e.* -75 kJ/mol H_2) [62]. Ainsi, des températures élevées (environ 330°C) sont nécessaires pour libérer l'hydrogène.
- La cinétique d'absorption lente même à des températures élevées. Par exemple, à 300°C, la réaction d'hydruration est totale après plusieurs heures [63].

A température constante, l'amélioration des cinétiques de sorption est obtenue en :

(i) diminuant la taille des particules et des cristallites. Huot *et al.* [63] ont montré que le broyage de α-MgH_2 permet d'augmenter d'un facteur 5 les cinétiques de réaction. Ceci s'explique par l'augmentation de la surface spécifique qui permet une surface de contact plus grande entre l'hydrogène et le magnésium (*i.e.* augmentation de la surface de germination et de la vitesse de diffusion).

(ii) en ajoutant un catalyseur (*i.e.* éléments 3d, oxydes, intermétalliques, …). Pour les éléments de transition (M = V, Ni, Sc, Ti, Mn,….), des effets catalytiques différents ont été observés en fonction des températures et du sens de la réaction [64]. Tsuda *et al.* [65], par des calculs DFT (Density Functional Theory), ont expliqué l'effet catalytique des métaux 3d. Lorsque la liaison Mg-H est activée par le catalyseur M, les électrons de l'orbitale liante de MgH_2 sont donnés au métal M puis redonnés aux orbitales antiliantes de MgH_2, facilitant ainsi la dissociation Mg-H. Ainsi, le scandium ($3d^1$) qui peut accepter beaucoup d'électrons et le nickel ($3d^8$) qui peut en donner beaucoup seraient d'excellents catalyseurs.

L'utilisation d'oxydes tels que Nb_2O_5 permet également d'améliorer fortement la cinétique de la réaction. A 250°C, plus de 6% massique d'hydrogène est absorbé en 60s (sous 10 bar) et désorbé en 500s (sous 0,2 bar) [55]. L'utilisation des oxydes comme catalyseur présente des avantages par rapport aux éléments 3d, en terme de coût et de quantité d'ajout. En effet, seulement 0,5% molaire de Nb_2O_5, contre 2-5% molaire pour les éléments 3d, permet une amélioration notable des cinétiques.

De nombreux travaux ont donc montré qu'il est possible d'améliorer les cinétiques d'absorption du magnésium, rendant son temps de décharge et de recharge adapté pour des applications mobiles. Cependant, l'ensemble des auteurs insiste sur le fait que l'ajout de catalyseur ou la diminution de la taille des particules ne modifient pas l'enthalpie de formation de l'hydrure responsable des hautes températures d'absorption et désorption**.**

Afin d'abaisser la température d'utilisation, il est donc indispensable de modifier les liaisons chimiques. Pour cela, l'élaboration de nouveaux composés à base de magnésium est nécessaire.

I.4.5 Aspect cristallographique

La structure des intermétalliques est un facteur prépondérant lors de la formation des hydrures. En effet, elle conditionne la taille et la géométrie des sites dans lesquels les atomes d'hydrogène peuvent venir se placer.

Toutefois, l'affinité chimique vis-à-vis de l'hydrogène des éléments constituant l'intermétallique joue également un rôle prépondérant pour les propriétés de sorption (aspect thermodynamique). Ainsi, trois catégories d'éléments sont distinguées :

- Les terres rares et les éléments situés à gauche du tableau périodique (fortement électropositifs). Ils réagissent facilement avec l'hydrogène pour former des hydrures stables (*i.e.* $\Delta_f H$ très négatif). Par exemple, l'enthalpie de formation de LaH_2 est de -208 kJ/mol H_2 [66]. **Ces éléments seront notés A dans la suite de ce manuscrit**.
- Les métaux de transition au delà du chrome. Ils ont des enthalpies libres d'hydruration positives. Ainsi, ils sont inertes vis-à-vis de l'hydrogène. Par exemple, l'hydrure de nickel $NiH_{0,8}$ se forme à une pression supérieure à 3400 bar à température ambiante (*i.e.* $\Delta_f H$ = -8,8 kJ/mol H_2) [66-67]. **Ces éléments seront notés B dans la suite de ce manuscrit**.
- Les éléments situés à droite du tableau périodique (très électronégatifs). Ils forment des liaisons covalentes avec l'hydrogène (*e.g.* SiH_4, CH_4). L'utilisation de ces éléments ne sera pas abordée dans ce manuscrit.

Ainsi, il a été montré que combiner un élément formant un hydrure stable (élément A) avec un élément formant un hydrure instable (B) permet l'obtention d'un intermétallique A_nB_m avec une stabilité intermédiaire vis-à-vis de l'hydrogène [68-70].

Les structures types des intermétalliques les plus étudiés depuis une dizaine d'années sont listées dans les paragraphes suivants.

I.4.5.1 Les composés AB_5

Les intermétalliques AB_5 cristallisent généralement dans deux types de structure : une structure type $AuBe_5$ (G.E. $F\bar{4}3m$) ou une structure type $CaCu_5$ (G.E. P6/mmm). Cependant, les composés AB_5, connus pour absorber l'hydrogène, cristallisent uniquement dans la structure type $CaCu_5$.

L'une des particularités de cette famille est qu'il est facilement possible de substituer différents éléments sur les sites A et B [66]. En effet, A peut être un élément de la famille des lanthanides, de l'yttrium, du calcium, ou plus classiquement du mischmétal (Mm = minerai brut constitué d'un mélange de terres rares). B est souvent du nickel. Il peut être remplacé par

d'autres éléments de transition, de l'aluminium ou du silicium. Comme le montre la figure I.7, cette particularité permet de moduler la pression d'équilibre de l'hydrure en jouant sur la composition et donc sur les paramètres de maille.

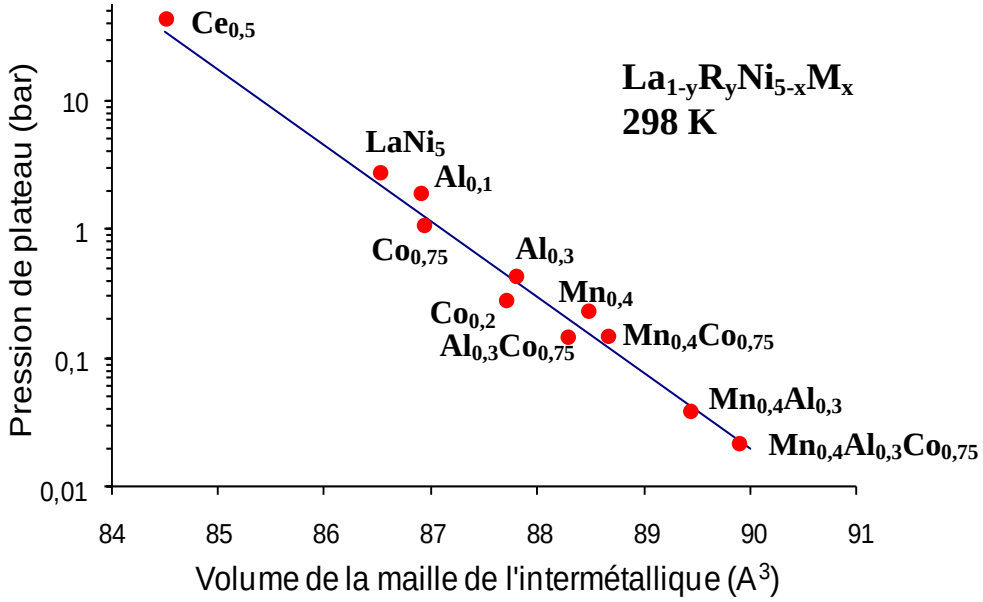


Figure I.7 : Dépendance linéaire de la pression d'équilibre en fonction du volume de maille d'intermétalliques AB_5 [42]. Le Lanthane est substitué avec le cérium, et le nickel avec les autres éléments (Al, Mn, Co).

Ces composés absorbent jusqu'à 6,7 atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) dans des conditions de pression-température proches de l'ambiante. De plus, ces alliages bénéficient d'une activation facile et d'une bonne résistance à l'oxydation. Pour ces raisons, ils sont utilisés de façon industrielle. Cependant, leur utilisation est désavantagée par un coût élevé et par une capacité massique relativement faible (1,5%).

I.4.5.2 Les composés AB_2

L'intérêt de cette famille de composés est essentiellement dû au remplacement des éléments lourds (*e.g.* terres rares) par des éléments plus légers comme le zirconium ou le titane. En effet, l'élément A appartient souvent au groupe IVA et l'élément B est un métal de transition (avec une préférence pour les numéros atomiques allant de 23 à 26 = V, Cr, Mn, Fe) [66].

Ces composés sont appelés phases de Laves [42]. Il existe trois structures : les structures C14 (structure type $MgZn_2$) et C36 (structure type Mg_2Ni) qui cristallisent dans une maille hexagonale (G.E. $P6_3/mmc$) et la structure C15 (structure type $MgCu_2$) qui cristallise dans une maille cubique (G.E. $Fd\bar{3}m$).

Ces systèmes permettent d'obtenir de meilleures capacités massiques de stockage (*e.g.* 2,43% pour $TiCr_{1,8}$) pour un coût moins élevé que les composés AB_5.

De plus, comme pour les composés AB_5, de nombreuses substitutions sont possibles et permettent d'ajuster la pression d'équilibre. Cependant, ils sont sensibles aux impuretés présentes dans le dihydrogène, ce qui rend le processus d'activation plus compliqué [70].

I.4.5.3 Les composés AB

Cette famille de composés est bien connue car ZrNi a été le premier intermétallique découvert comme capable d'absorber l'hydrogène de façon réversible (Libowitz) [42]. Depuis, seuls quelques autres composés ont été étudiés. Le plus connu est TiFe et ses dérivés (substitution multiples).

Ce composé cristallise dans une maille cubique centrée (structure type CsCl ; G.E. $Pm\bar{3}m$). Lors de l'absorption d'hydrogène, deux hydrures se forment successivement (*i.e.* $TiFeH \leftrightarrow TiFeH_{1,9}$). Ceci induit deux pressions d'équilibre différentes, permettant l'obtention d'une capacité de stockage réversible d'environ 2% massique. Ces systèmes bénéficient d'un faible coût mais leur utilisation est limitée par leur sensibilité aux impuretés présentes dans le dihydrogène et par leur activation très complexe et coûteuse.

I.4.5.4 Les solutions solides $A_{1-x}B_x$ de structure cubique centrée, usuellement dénommées BCC (body centered cubic)

Les éléments ou composés cristallisant dans une maille cubique centrée (*i.e.* Vanadium, $Ti_{0,2}V_{0,8}$, …) peuvent absorber un nombre important d'atomes d'hydrogène [71]. Cependant, les courbes PCT présentent généralement deux plateaux d'équilibre : un à très basse pression pour former l'hydrure $MH_{\sim 1}$ et un à une pression plus élevée pour former l'hydrure $MH_{\sim 2}$. La réversibilité n'est possible qu'entre $MH_{\sim 1}$ et $MH_{\sim 2}$, ce qui limite la capacité.

Beaucoup de travaux de recherche portent sur les ternaires de type Ti-V-M (où M = Cr, Mn, Co, Fe) [72-75]. Par exemple, la solution solide $Ti_{0,437}V_{0,490}Fe_{0,075}$ peut absorber de façon réversible 2,4% massique d'hydrogène [75].

Comme le montre la carte de stabilité de phase présentée en figure I.8, un mélange biphasé (BCC + C14) peut être obtenu lorsque l'on cherche à synthétiser les solutions solides ternaires Ti-V-Mn [73]. Ces alliages appelés « BCC Laves phase related alloys » présentent de bonnes capacités de stockage, une activation rapide, un plateau d'équilibre plat et de meilleures cinétiques que les systèmes BCC purs.

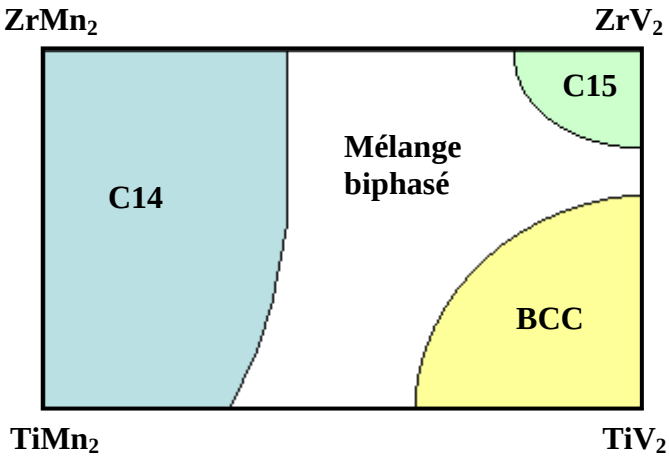


Figure I.8 : Domaine de stabilité des structures C14, C15 et BCC dans le système Ti-V-Mn-Zr [73].

I.4.5.5 Autres familles de composés

En plus des systèmes présentés précédemment, d'autres familles d'intermétalliques peuvent absorber l'hydrogène de façon réversible [66]. Parmi elles, nous pouvons citer les composés AB_3, A_2B_7, A_6B_{23}, A_2B_{17}, A_3B. Les structures ayant un empilement à longue distance AB_5/AB_2 peuvent également être citées [76-77]. Toutefois, aucun de ces systèmes ne possède des propriétés supérieures à celles des composés cités auparavant.

I.5 Les intermétalliques à base de magnésium

Le magnésium permet l'obtention d'une bonne capacité massique mais son utilisation est limitée par une grande stabilité de l'hydrure et des cinétiques lentes. Les intermétalliques cités précédemment permettent d'avoir une bonne réversibilité de la réaction d'hydruration à température modérée mais les capacités restent limitées. **Ainsi, les intermétalliques à base de magnésium pourraient être une bonne alternative pour allier bonnes capacités de stockage et bonne réversibilité**.

Depuis une cinquantaine d'années, de nombreux composés binaires à base de magnésium ont été identifiés. Les composés $TRMg_2$ [78], $TRMg_3$ [79], $TRMg_{12}$ [80], $TRMg_5$ [81], TR_2Mg_{17} [82] et Mg_2X (où X = Ni, Si, Ge, Sn et TR = Terres Rares) [83] peuvent être cités. Toutefois, sous hydrogène, la plupart de ces composés se décompose pour former des hydrures binaires (*i.e.* MgH_2, TRH_3,…)[80, 83]. A ce jour, le composé binaire présentant les meilleures propriétés de stockage de l'hydrogène est Mg_2Ni. Ceci démontre l'intérêt de former des intermétalliques pour obtenir des bonnes capacités de stockage réversibles dans des conditions de température et de pression modérées. Devant ces résultats encourageants, la communauté scientifique s'est intéressée aux composés ternaires à base de magnésium pour

élargir le champ de recherche. Ainsi, les systèmes TR-M-Mg (TR = Terres rares, M = métaux de transition) ont été étudiés. Dans la suite de ce chapitre, une rapide présentation de Mg_2Ni et de certains composés ternaires dans le système TR-M-Mg est proposée.

I.5.1 Le composé Mg_2Ni

Ce composé cristallise dans une maille hexagonale (G.E. $P6_222$) avec les paramètres de maille a = 5,216(6) Å et c = 13,20(6) Å [84]. Sous pression d'hydrogène, Mg_2Ni absorbe jusqu'à quatre atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) conduisant à une capacité massique de 3,6% [85]. Les différentes études du mécanisme ont montré une hydruration en deux étapes. Dans un premier temps, l'hydrogène, avec un rapport maximum H/M ≈ 0,3, s'insère dans la structure hexagonale. Ceci induit une augmentation du volume de la maille d'environ 2,2% [86-87]. Ensuite, la formation de l'hydrure Mg_2NiH_4 entraîne un changement de structure. Deux variétés allotropiques ont été identifiées en fonction de la température [85, 86, 88]. En-dessous de 250°C, Mg_2NiH_4 cristallise dans une maille monoclinique (G.E. Cm) avec les paramètres a = 6,497(2) Å, b = 6,414(1) Å, c = 6,601(2) Å, et β = 93,23(2)°. Au-dessus de cette température, Mg_2NiH_4 cristallise dans une maille cubique de type antifluorine avec les paramètres a = 6,508(1) Å. L'étude des positions de l'hydrogène dans cette structure met en évidence la formation d'un complexe métal de transition – hydrogène (*i.e.* liaison forte entre Ni et H) [85].

D'un point de vue cinétique, Mg_2NiH_4 se forme en environ 20 minutes à des températures comprises entre 250°C et 350°C [89]. Cependant, une longue période d'activation à 330°C est nécessaire au préalable pour permettre l'absorption d'hydrogène [90]. De nombreux travaux proposent des solutions pour pallier à ce problème [91]. Par exemple, Zaluski et al montrent une activation simplifiée et une absorption plus rapide (en moins de 10 minutes à 300°C) lorsque Mg_2Ni est préparé par mécanosynthèse (*i.e.* faible granulométrie).

Le composé Mg_2Ni permet donc de stocker 3,6% massique d'hydrogène avec de bonnes cinétiques et une meilleure réversibilité que le magnésium pur. Cette dernière s'explique par une diminution de la valeur absolue de l'enthalpie de formation de l'hydrure. Elle est d'environ 65 kJ/mol H_2 pour Mg_2Ni contre 74 kJ/mol H_2 pour le magnésium pur [88, 92].

I.5.2 Les composés TR_2M_2Mg

A ce jour, plus de quarante intermétalliques de type TR_2M_2Mg (TR = Terres Rares, M = Cu, Ni) ont été identifiés [93-96]. Ces composés cristallisent dans la structure quadratique type Mo_2FeB_2 (G.E. P4/mbm) [97].

Cette structure, représentée en figure I.9, pour le composé La_2Ni_2Mg, peut être décrite comme un assemblage de prismes trigonaux de terres rares occupés par le métal de transition Ni (blocs de type AlB_2) et des cubes de terres rares occupés par le magnésium (blocs de type CsCl).

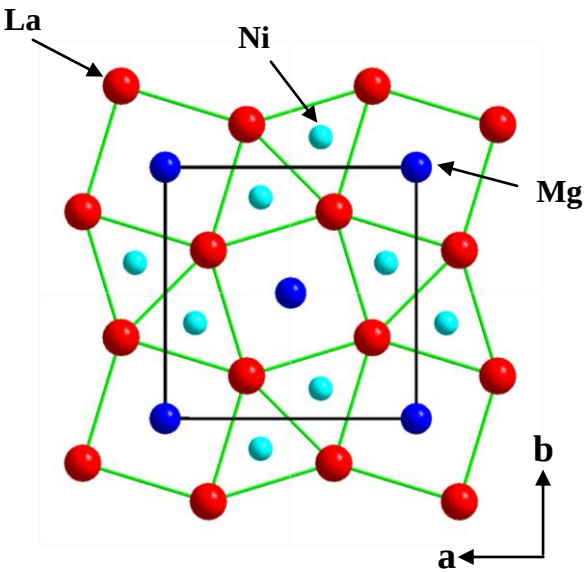


Figure I.9 : Structure du composé La_2Ni_2Mg, en projection dans le plan (a,b) [96].

Le comportement magnétique dépend des différents éléments constitutifs du composé. Par exemple, Gd_2Ni_2Mg est antiferromagnétique (T_N = 49 K) [94], alors que La_2Cu_2Mg montre un paramagnétisme de Pauli et Pr_2Cu_2Mg est ferromagnétique (T_C = 43 K) [98]. L'absorption de l'hydrogène par certains composés a également été étudiée. En 2006, Chotard *et al.* [68] ont montré que La_2Ni_2Mg, sous 30 bar d'hydrogène et à 100°C, absorbe 8 H/u.f. pour former $La_2Ni_2MgH_8$ (*i.e.* 1,89% massique). L'hydrure formé est très stable et aucune réversibilité n'a été observée.

Lors de l'hydruration, la maille hexagonale initiale devient monoclinique (G.E. $P2_1/c$, $\Delta V/V \approx 20\%$). L'étude de l'hydrure $La_2Ni_2MgD_8$ par diffraction neutronique a permis de localiser les sites occupés par le deutérium. Le deutérium (ou l'hydrogène) forme avec le nickel des complexes $[Ni_2D_7]^{7-}$ et $[Ni_4D_{12}]^{12-}$ qui assurent la stabilité de l'hydrure (figure I.10). Ce changement structural a également été observé en 2008 par Chevalier *et al.* [99] lors de l'hydruration du composé Ce_2Ni_2Mg conduisant à l'hydrure stable $Ce_2Ni_2MgH_{7,7}$.

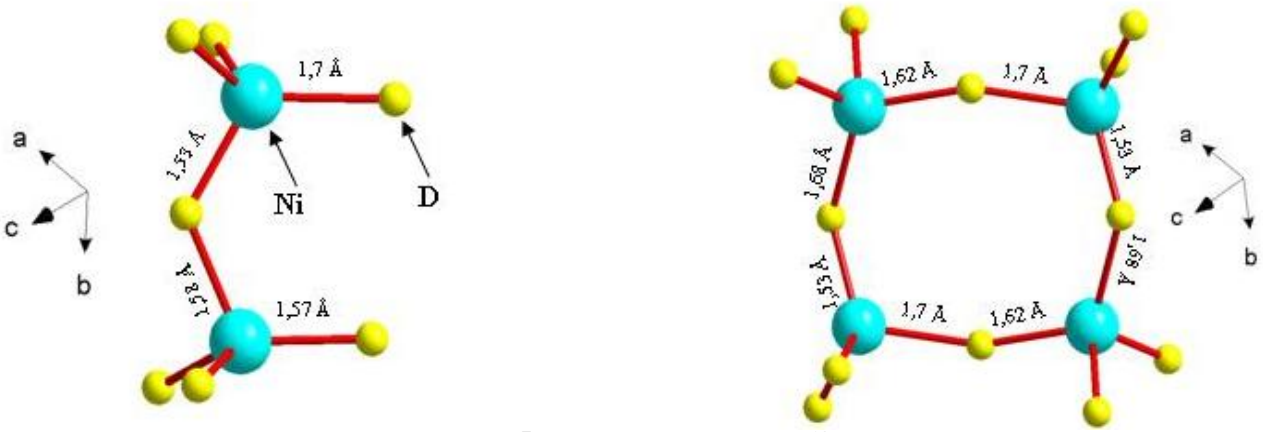


Figure I.10 : Complexes $[Ni_2D_7]^{7-}$ (gauche) et $[Ni_4D_{12}]^{12-}$ (droite) dans le deutérure $La_2Ni_2MgD_8$ [68]

I.5.3 Les composés $TRMMg_2$

Le composé $LaNiMg_2$ a été mis en évidence par Renaudin *et al.* en 2003 [69]. Il est le principal représentant de la famille $TRMMg_2$. Ce composé ternaire cristallise dans une maille orthorhombique de type $MgAl_2Cu$ (G.E. Cmcm) avec les paramètres de maille a = 4,2266(6) Å, b = 10,303(1) Å et c = 8,360(1) Å. Sous 5 bar d'hydrogène à 200°C, $LaNiMg_2$ absorbe de façon irréversible 7 H/u.f. pour former l'hydrure $LaNiMg_2H_7$ (*i.e.* capacité massique de 2,8%). Comme pour les composés TR_2M_2Mg, l'hydruration conduit à la formation d'une structure monoclinique (G.E. $P2_1/c$, $\Delta V/V \approx 50\%$). Les atomes de deutérium (donc d'hydrogène) se placent à la fois dans des sites interstitiels isolés ou forment des complexes tétraédriques $[NiD_4]^{4-}$ (figure I.11).

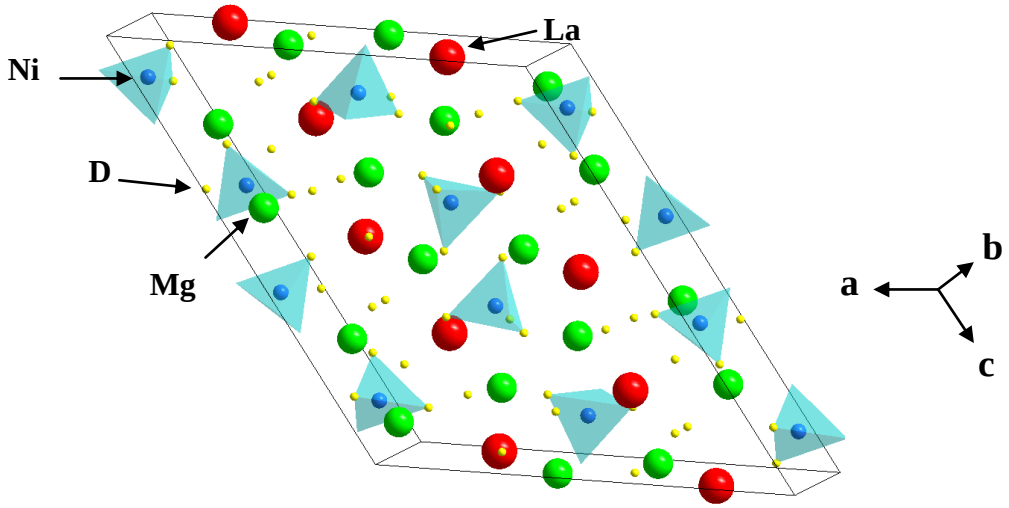


Figure I.11 : Structure de l'hydrure $LaNiMg_2D_7$. Les tétraèdres $[NiD_4]^{4-}$ sont représentés en bleu [69].

Pour conclure, il est intéressant de noter que par rapport aux systèmes TR_2M_2Mg, le composé $LaNiMg_2$, plus léger, permet l'obtention d'une capacité massique d'hydrogène presque deux fois plus importante mais toujours sans réversibilité.

I.5.4 Les composés $TRNi_9Mg_2$

En 1997, Kadir *et al*. [100] ont mis en évidence une nouvelle famille de composés $TRNi_9Mg_2$ (ou TR = La, Ce, Pr, Nd, Sm et Gd). Ces composés cristallisent dans une maille rhomboédrique de type $PuNi_3$ (G.E. $R\bar{3}m$).

Cette structure (figure I.12) peut être décrite comme un empilement selon l'axe c, de sous unités de structure type AB_5 ($CaCu_5$) et AB_2 ($MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$).

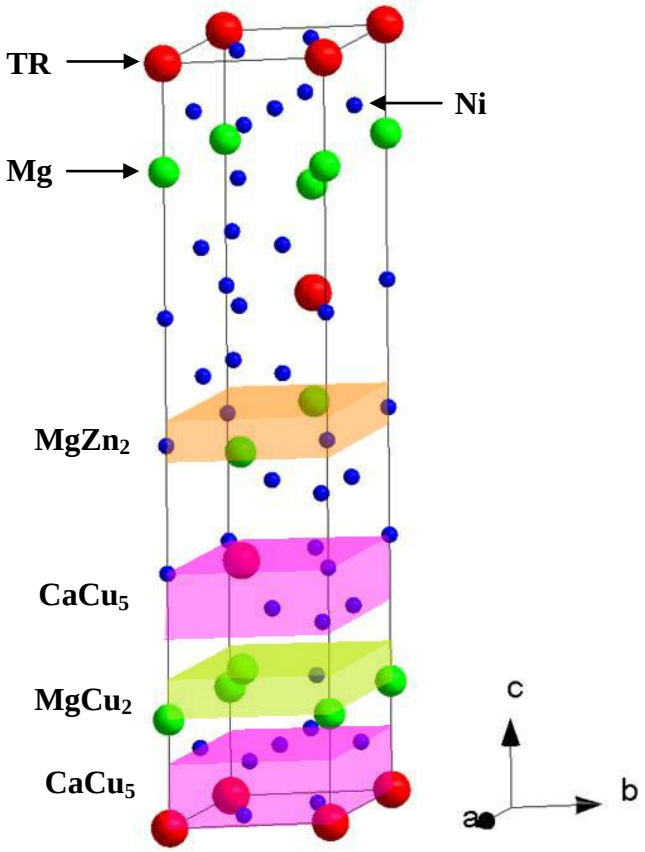


Figure I.12 : Description de la structure type $TRNi_9Mg_2$. Les sous unités $CaCu_5$, $MgZn_2$ et $MgCu_2$ sont représentées par des blocs de couleur [100].

A température ambiante et sous 30 bar d'hydrogène, le composé $LaNi_2Mg_9$ absorbe l'hydrogène pour former l'hydrure $LaNi_9Mg_2H_{\sim 2,3}$. L'hydrure obtenu conserve la maille rhomboédrique avec une expansion de volume d'environ 20% [101]. Comme le montre la

courbe PCT (figure I.13.a), la formation de l'hydrure est réversible et la capacité massique est de 0,33% (H/M ≈ 0,2). Cette faible capacité a été améliorée en remplaçant la terre rare ou le magnésium par du calcium [101-102]. Ainsi, le composé $La_{0,65}Ca_{1,03}Mg_{1,32}Ni_9$ absorbe 1,87% massique d'hydrogène (H/M ≈ 1,1) à température ambiante (figure I.13.b). L'enthalpie de formation de l'hydrure, d'environ -24 kJ/mol H_2, correspond à une pression d'équilibre de l'ordre de 2 bar, à température ambiante.

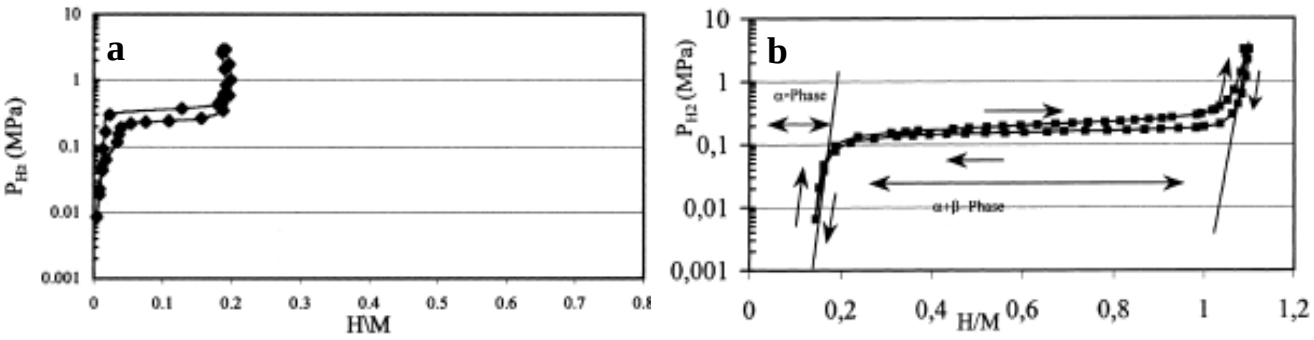


Figure I.13 : Courbe PCT à température ambiante pour les composés (a) $LaNi_9Mg_2$ et (b) $La_{0,65}Ca_{1,03}Mg_{1,32}Ni_9$ [101].

I.5.5 Les composés $TRNi_4Mg$

La recherche de nouveaux composés pour le stockage de l'hydrogène, dérivant de la structure type AB_2-$AuBe_5$ a conduit à la découverte des composés $TRNi_4Mg$. Le premier composé de cette famille $CeNi_4Mg$, a été mis en évidence en 1997 par Geibel *et al.* [103]. Depuis, de nombreuses études montrent que ces composés sont stabilisés pour différentes terres rares (*i.e.* La, Gd, Y, Nd, Pr) [47, 104-106]. Ils cristallisent dans une maille cubique de type $MgCu_4Sn$ (G.E. $F\bar{4}3m$, C15b, $a \approx 7$ Å) [107]. La figure I.14, montre la filiation structurale entre la structure initiale de type AB_2 (*i.e.* C15) et les structures $AuBe_5$ ou $MgCu_4Sn$.

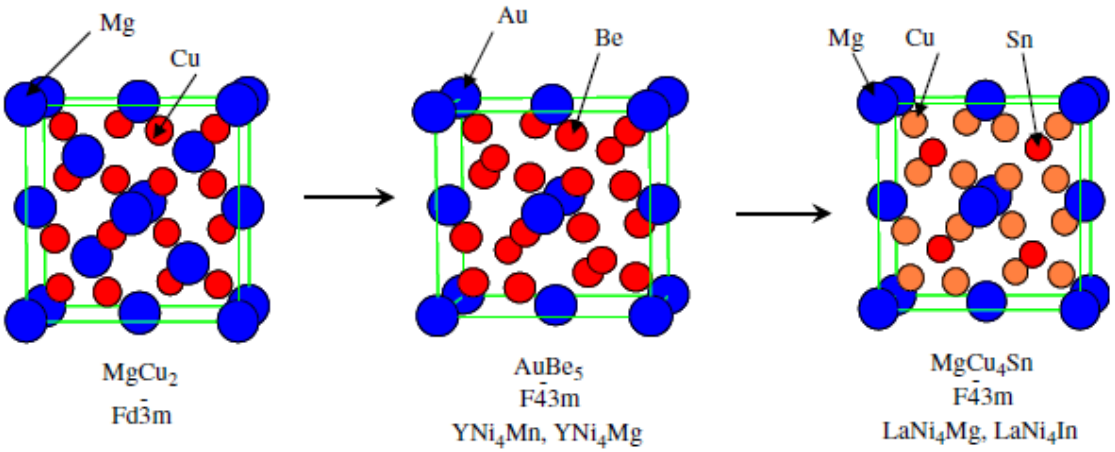


Figure I.14 : Relation structurale entre la structure type cubique AB_2 et les structures types dérivées de $AuBe_5$ et $MgCu_4Sn$. Le changement de groupe d'espace induit de nouvelles conditions de réflexion pour le plan [h00] avec h = 2n et le plan [hk0] avec h+k = 2n [104].

En ce qui concerne la réactivité avec l'hydrogène, des comportements différents ont été observés en fonction de la terre rare :

- $CeNi_4Mg$ ne réagit pas avec l'hydrogène même à des températures supérieures à 300°C et des pressions d'hydrogène de 50 bar [104],
- $NdNi_4Mg$ et $LaNi_4Mg$ absorbent environ 4 H/u.f. (*i.e.* environ 1% massique) à température ambiante et avec de bonnes cinétiques [47, 104]. La formation de l'hydrure induit une modification de structure. Ainsi, l'hydrure cristallise dans une maille orthorhombique avec les paramètres de maille a = 5,0788(2) Å, b = 5,4887(2) Å et c = 7,3846(2) Å (pour Nd). Dans cette structure, les atomes d'hydrogène occupent un site tétraédrique [$NdNi_3$] et deux sites bipyramidaux à base triangulaire [Nd_2Ni_2Mg] [47]. Des températures élevées sont nécessaires pour déstabiliser l'hydrure,
- $GdNi_4Mg$ et YNi_4Mg absorbent respectivement 0,6% et 1,05% massique d'hydrogène de façon réversible à température ambiante [104-105]. Lors de la formation de l'hydrure $(Gd\text{-}Y)Ni_4MgH_{\sim 2,5}$, la maille cubique C15b est conservée, avec une expansion volumique de 4,8%. L'enthalpie de formation de l'hydrure YNi_4Mg est de -35,8 kJ/mol H_2 [105].

Au sein de leur famille, les composés $GdNi_4Mg$ et YNi_4Mg se présentent donc comme les systèmes les plus intéressants pour le stockage de l'hydrogène. Pour finir, de nombreuses substitutions ont été testées sur ces deux composés afin de modifier l'enthalpie de formation de l'hydrure et/ou d'améliorer les capacités massiques de stockage [108-110]. Ainsi, en substituant l'aluminium au nickel (*i.e.* $YNi_{4-x}Al_xMg$), la pression d'équilibre peut être ajustée (*e.g.* comme pour les composés AB_5) [109].

I.5.6 Les composés ternaires riches en magnésium

Plus récemment, de nouveaux composés ternaires riches en magnésium ont été identifiés (*e.g.* $TRCuMg_4$ [111], $TRCuMg_3$ [111], $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ [112], $YZnMg_{12}$ [113]). A ce jour, la réactivité de ces systèmes avec l'hydrogène n'a pas encore été étudiée. L'augmentation du taux de magnésium permet d'alléger le composé et pourrait donc permettre d'améliorer la capacité massique. A titre d'exemple, le composé $LaCuMg_4$ (G.E. $P\bar{6}2m$, a = 10,3911(1) Å et c = 4,5126(1) Å) [114] qui peut être considéré comme une variante de LaCuMg avec des blocs Mg_6 insérés, présente de nombreux espaces libres (figure I.15) dans lesquels l'hydrogène pourrait venir s'insérer.

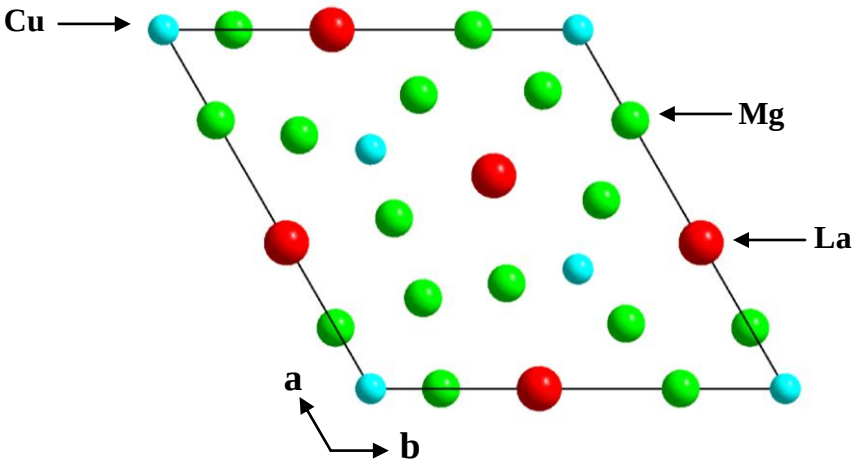


Figure I.15 : Structure cristalline du composé $LaCuMg_4$ [114].

I.6 Propriétés magnétiques

Les intermétalliques utilisés pour le stockage de l'hydrogène sont très largement étudiés d'un point de vue magnétique. En effet, en grande majorité, ils sont composés de terre rare et de métaux de transition (3d), ce qui leur confèrent des propriétés magnétiques originales. Ainsi, ces différents systèmes présentent souvent un ordre magnétique à basse température (*e.g.* ferromagnétique ou antiferromagnétique).

I.6.1 Généralités

Les propriétés magnétiques peuvent être discutées, en mesurant l'aimantation (M) ou la susceptibilité magnétique (χ) du composé. Pour cela, on mesure la réponse de l'échantillon

à l'application d'un champ magnétique extérieur (H) dans une gamme de température (4-700 K).

L'allure des courbes $\chi = f(T)$ (ou $M = f(T)$) renseigne sur le comportement magnétique de l'échantillon et sur la température critique jusqu'à laquelle l'ordre magnétique est maintenu.
Dans le cas où la susceptibilité magnétique obéit à la loi de Curie-Weiss (*i.e.* $\chi^{-1} = f(T)$ est linéaire), on a :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \qquad \text{(I.12)}$$

Où C est la constante de Curie et θ_p la température de Curie paramagnétique. Cette dernière renseigne sur les contributions ferro ou antiferromagnétiques (*e.g.* une valeur fortement négative indique une possible contribution antiferromagnétique).

La constante de Curie par mole d'élément magnétique (C_m) permet de déterminer le moment effectif (μ_{eff}) de l'échantillon (équation I.13).

$$\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} \qquad \text{(I.13)}$$

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

$$\mu_{eff} = g.\sqrt{J(J+1)}, \text{ en magnéton de Bohr } \mu_B \qquad \text{(I.14)}$$

Avec g = facteur de Landé, μ_{eff} = moment effectif de l'échantillon et J = couplage spin-orbite (L±S).

Par exemple, l'ion libre Gd^{3+} qui a une configuration électronique $[Xe]4f^7$ possède un moment effectif théorique $\mu_{eff} = 7{,}94\mu_B$.

I.6.2 Les hydrures métalliques

La formation d'hydrures métalliques conduit souvent à des modifications de comportement magnétique. Par exemple, l'expansion de la maille rhomboédrique de Y_2Fe_{17}, pour former l'hydrure $Y_2Fe_{17}H_{2,9}$ ($\Delta V = 4\%$) conduit à (i) une forte augmentation de la température de Curie (de 27 à 280°C) et (ii) une augmentation de l'aimantation [115].

Le comportement magnétique du composé LaY_2Ni_9 peut compléter cet exemple [116]. En effet, la formation de l'hydrure $LaY_2Ni_9H_{12}$ induit une expansion de volume d'environ 20%, qui conduit à la disparition de l'ordre ferromagnétique (*i.e.* ferromagnétique → paramagnétique).

Le changement des propriétés magnétiques lors de l'hydruration peut avoir plusieurs origines [117] :

- La modification de la densité électronique au niveau de la bande de conduction, du remplissage de la bande 3d et des répulsions électroniques dans la bande 3d. Ce type de comportement est généralement visible dans les composés où la terre rare n'est pas magnétique (*i.e.* La, Y) [118],
- le changement de structure,
- la dilatation de la maille cristalline,
- l'apparition de la liaison chimique TR-H [119].

Des études sur les hydrures à base de cérium illustrent ce dernier effet [120-121]. Ainsi, le cas des composés CeCoSiH et CeCoGeH peut être cité comme exemple. Lors de l'hydruration, les distances Ce-H dans CeCoSiH et CeCoGeH sont respectivement de 2,391 et 2,41 Å. Ces courtes distances Ce-H affectent la valence du cérium et sont responsables de la perte de l'ordre magnétique [120].

I.7 Propriétés électrochimiques

Les hydrures métalliques sont également largement étudiés pour leurs propriétés électrochimiques. Ils sont notamment utilisés dans les batteries nickel-métal hydrure (MH), en remplacement du cadmium (nocif et polluant) des batteries Ni-Cd.

I.7.1 Présentation de l'accumulateur Ni-MH

Un accumulateur Ni-MH est constitué d'une électrode positive (hydroxyde de nickel), d'une électrode négative (alliage hydrurable) et d'un électrolyte (KOH). Les alliages utilisés sont généralement de type AB_5, A_2B_7, ou AB_2 [122].

Durant la décharge, les ions hydrogènes migrent de l'anode à la cathode sans changement de volume de l'électrolyte [123]. Au cours de cette étape, à la cathode, l'oxyhydroxyde de nickel est réduit en hydroxyde de nickel (demi-équation I.15). A l'anode, l'hydrure métallique est oxydé pour former le métal M (demi-équation I.16).

$$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^- \quad \text{(I.15)}$$

$$MH + OH^- \rightarrow M + H_2O + e^- \quad \text{(I.16)}$$

L'équation globale du mécanisme électrochimique (totalement réversible) est donnée en équation I.17.

$$MH + NiOOH \leftrightarrow M + Ni(OH)_2 \quad \text{(I.17)}$$

La réaction faisant intervenir un seul électron, le processus est dit faradique. La notation conventionnelle pour une telle pile est M/MH//NiOOH/$Ni(OH)_2$.

I.7.2 Caractéristiques électrochimiques

L'utilisation de la loi de Nernst permet de déterminer la tension aux bornes de l'accumulateur. Pour la réaction I.18, celle-ci est donnée par la relation I.19.

$$\alpha Ox_1 + \beta Red_2 \leftrightarrow \gamma Red_1 + \delta Ox_2 \quad \text{(I.18)}$$

$$E_{pile} = E^0_{pile} - \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{(a_{red1})^{\gamma}(a_{ox2})^{\delta}}{(a_{ox1})^{\alpha}(a_{red2})^{\beta}}\right] \quad \text{(I.19)}$$

Pour une pile Ni/MH, une tension de l'ordre de 1,3V est obtenue (comme le serait celle d'une pile Ni/Cd).

La charge (ou la capacité) de l'accumulateur est donnée par la loi de Faraday (équation I.20).

$$C_{théo} = n_e F \quad \text{(I.20)}$$

Où C est la capacité électrochimique théorique, n_e le nombre de moles d'électrons échangés pendant le processus et F la constante de Faraday (96485 C/mol). La capacité s'exprime soit en Coulomb soit en A.h. (1A.h = 3600 C).

En introduisant la masse active des électrodes, la loi de Faraday devient :

$$C_{théo} = \frac{x.96485}{M.3{,}6} (\text{mAh/g}) \qquad \text{(I.21)}$$

Où x est le nombre d'électrons échangés **et donc le nombre d'atomes d'hydrogène stockés réversiblement par l'hydrure** et M la masse molaire de l'intermétallique.

Les matériaux utilisés dans les piles Ni-MH (type AB_5) ont des capacités de l'ordre de 300 mAh/g [122]. L'utilisation d'intermétalliques types AB_2 permet l'amélioration de la capacité. Elle est alors comprise entre 385 et 450 mAh/g.

I.8 Applications de l'hydrogène comme vecteur énergétique

L'hydrogène comme vecteur énergétique peut être utilisé pour de nombreuses applications. Certaines sont actuellement développées de façon industrielle alors que d'autres sont encore à l'état de prototype. Quelques exemples d'applications sont présentés ici.

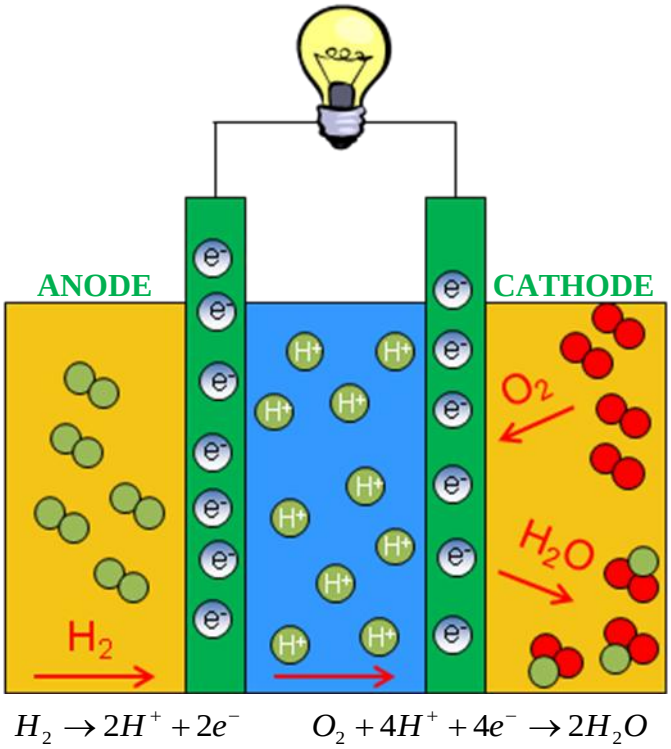
I.8.1 Les accumulateurs Ni-MH

Comme il a été mentionné au paragraphe précédent (chapitre I.8.1), les hydrures métalliques sont utilisés comme électrodes négatives dans les batteries Ni-MH. Ces batteries, disponibles dans le commerce (figure I.16), sont en concurrence avec les batteries Li-ion. Moins puissantes que les batteries Li-ion, elles jouissent d'une longue durée de vie et d'un plus faible impact environnemental [122].

Figure I.16 : Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce.

I.8.2 Les piles à combustible

Les piles à combustible (PAC) (figure I.18) restent l'application la plus connue en matière de technologie hydrogène. Elles permettent de former de l'énergie électrique en combinant l'hydrogène avec l'oxygène selon le mécanisme détaillé en figure I.17.



$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\quad$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Figure I.17 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible basse température.

Le sens de la réaction peut être inversé. Dans ce cas, la pile est appelée électrolyseur et devient une méthode de production d'hydrogène à partir de l'eau.

En fonction de la nature et de la composition des trois éléments qui composent la pile, la température d'utilisation varie. La gamme s'étend des « micro fuel cells », utilisables à température ambiante dans des téléphones ou ordinateurs portables, aux piles SOFC fonctionnant à 700°C pour des applications stationnaires. Pour exemple, des piles à combustible PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell)* récemment développées sont représentées en figure I.18.

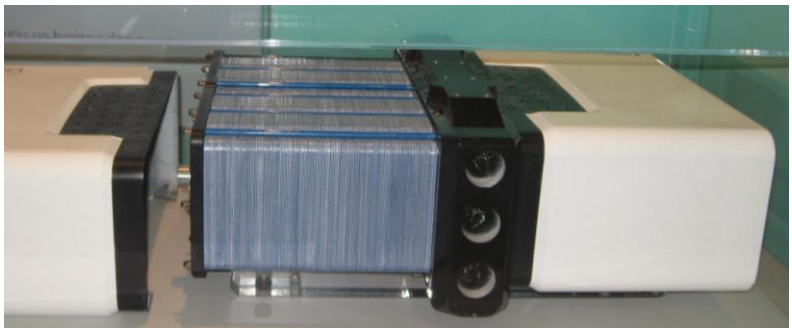


Figure I.18 : Exemples de pile à combustible (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell 30°C-100°C) développée par Air Liquide (à gauche) et par Peugeot et le CEA (à droite).

I.8.3 Le moteur à combustion interne

L'hydrogène peut aussi être consommé directement par un moteur à combustion interne. Sa combustion apporte de nombreux avantages par rapport aux combustibles fossiles, à la fois d'un point de vue énergétique (H_2 est trois fois plus énergétique que le pétrole, ainsi 2kg d'hydrogène suffisent pour parcourir 100km contre 6kg pour le pétrole) et d'un point de vue environnemental (pas de libération de CO_2).

Figure I.19 : Véhicule hydrogen3 qui utilise un moteur à combustion interne. Le réservoir à hydrogène (stockage liquide) est représenté en orange sur la photo.

I.9 Conclusion

Dans ce chapitre, les différents types de matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène à l'état solide ont été présentés. Ainsi, trois grandes catégories de matériaux peuvent être considérées :

- Les systèmes à grande surface spécifique;
- les hydrures chimiques ;
- les hydrures métalliques.

A ce jour, aucune des catégories ne semble s'imposer. En effet, en fonction de l'utilisation souhaitée (température, coût, …), une catégorie peut être privilégiée par rapport à une autre.

Parce qu'ils jouissent d'une bonne capacité volumétrique (100 à 200 g/L) et qu'ils peuvent absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions de pression et température modérées, nous nous sommes intéressés aux hydrures métalliques.

Le but des travaux sur les hydrures métalliques est d'améliorer la capacité massique de stockage et les cinétiques d'absorption. Par ailleurs, des pressions d'équilibre et des températures proches des conditions ambiantes sont recherchées. Pour ces raisons, les alliages à base de magnésium sont très étudiés. Les systèmes binaires à base de magnésium sont déjà bien connus et c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux alliages ternaires à base de magnésium.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence de nouveaux composés dans le système ternaire TR-M-Mg (où TR = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Y et M = Ni, Cu). Pour chaque nouvelle phase identifiée, la structure cristallographique, les propriétés de stockage de l'hydrogène et certaines propriétés physiques seront étudiées. La réalisation d'un tel projet nécessite une analyse approfondie des systèmes existants et un long travail d'investigation expérimentale (optimisation des protocoles de synthèse pour stabiliser les phases pures).

Les résultats de cette étude sont présentés en deux parties :

- Etude du domaine riche en terre rare du système ternaire TR-M-Mg. Dans cette partie, le comportement magnétique et le comportement sous hydrogène des composés TR_4NiMg sont discutés.
- Etude du domaine riche en magnésium du système ternaire TR-M-Mg. Dans cette seconde partie, je présenterai deux nouveaux composés ternaires (l'un avec du lanthane et du cuivre, l'autre avec du gadolinium et du nickel). L'étude des propriétés d'hydruration de ces composés confirmera l'intérêt (encore peu exploité) de ces composés ternaires mais mettra

aussi en avant leurs points faibles. Notons que les études préliminaires des propriétés physiques de ces composés ouvrent des perspectives très intéressantes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[1] http://www.hydrogen.energy.gov/, consulté le 14 mars 2011.

[2] http://www.iea.org/, consulté le 14 mars 2011.

[3] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. Von Helmolt, U. Eberle, Hydrogen storage : the remaining scientific and technological challenges, *Physical chemistry chemical physics* **9** (2007) 2643-2653.

[4] Departement Of Energy, Multi Year Research, *Development and demonstration plan 3.3* (2007) 1-22.

[5] P. Gagnol, Industrial batteries in the electric power system of "Electricité de France", *Journal of power sources* **64(1-2)** (1997) 203-208.

[6] W. Feng, S. Wang, W. Ni, C. Chen, The future of hydrogen infrastructure for fuel cell vehicles in China and a case of application in Beijing, *International journal of energy* **29(4)** (2004)355-367.

[7] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, Review : Hydrogen storage by carbon materials, *Journal of power sources* **159** (2006) 781-801.

[8] E. Poirier, R . Chahine, P. Bénard, D. Cossement, L. Lafi, E. Mélançon, T.K. Bose, S. Désilets, Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures, *Applied physics A* **78** (2004) 961-967.

[9] A.C. Dillon, M.J. Heben, Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future, *Applied physics A* **72** (2001) 133-142.

[10] Y. Kojima, Y. Kawai, A. Koiwai, N. Suzuki, T. Haga, T. Hioki, K. Tange, Hydrogen adsorption and desorption by carbon materials, *Journal of alloys and compounds* **421** (2006) 204-208.

[11] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Züttel, L. Schlapbach, H. Fujii, Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite, *Applied physics letters* **75(20)** (1999) 3093-3095.

[12] J.P. Singer, A. Mayergoyz, C. Portet, E. Schneider, Y. Gogotsi, J.E. Fischer, Enhanced volumetric hydrogen storage capacity of porous carbon powders by forming peels or pellets, *Microporous and mesoporous materials* **116** (2008) 469-472.

[13] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* **363** (1993) 603-605.

[14] A.C Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M. J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* **386** (1997) 377-379.

[15] H-M. Cheng, Q-H. Yang, C. Liu, Review : Hydrogen storage in carbon nanotubes, *Carbon* **39** (2001) 1447-1454.

[16] S. Mi. Lee, Y. Hee Lee, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes, *Applied physics letters* **76(20)** (2000) 2877-2879.

[17] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon nanotubes-the route toward applications, *Sciences* **297** (2002) 787-792.

[18] F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia, Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes, *International journal of hydrogen energy* **27** (2002) 193-202.

[19] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature* **42** (1999) 276-279.

[20] J. L.. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks, *Journal of american chemicals society* **126** (2004) 5666-5667.

[21] = N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M.O'Keeffe, O. M. Yaghi, Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, *Sciences* **300** (2003) 1127-1129.

[22] D. J. Collins and H-C Zhou, Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Journal of materials chemistry* **17** (2007) 3154-3160.

[23] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Strategies for hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Angewandte chemie international edition* **44** (2005) 4670-4679.

[24] M. Latroche, S. Surbl, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J-H. Lee, J-S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, Hydrogen storage in the giant-pore metal–organic frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angewandte chemie international edition* **45** (2006) 8227-8231.

[25] S-I Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chemical reviews* **170** (2007) 4111-4132.

[26] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature* **420** (2002) 302-304.

[27] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Fujii, Lithium nitride for reversible hydrogen storage, *Journal of alloys and compounds* **365** (2004) 271-276.

[28] Z. Xiong, G. Wu, J. Hu, P. Chen, Ternary imides for hydrogen storage, *Advanced materials* **16(17)** (2004) 1522-1525.

[29] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, Magnesium alanate-a material for reversible hydrogen storage?, *Journal of alloys and compounds* **356-357** (2003) 418-422.

[30] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *Journal of alloys and compounds* **253-254** (1997) 1-9.

[31] D. Blanchard, H.W. Brinks, B.C. Hauback, P. Norby, Desorption of $LiAlH_4$ with Ti- and V-based additives, *Materials science and engineering B* **108** (2004) 54-59.

[32] G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, Accelerated thermal decomposition of AlH_3 for hydrogen-fueled vehicles, *Applied physics A* **80** (2005) 687-690.

[33] R.K. Ahluwalia, T.Q. Hua, J.K. Peng, Automotive storage of hydrogen in alane, *International journal of hydrogen* **34** (2009) 7731-7740.

[34] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, Hydrogen storage properties of $LiBH_4$, *Journal of alloys and compounds* **356-357** (2003) 515-520.

[35] M. Au, A. Jurgensen, Modified lithium borohydrides for reversible hydrogen storage, *Journal of physical chemistry B* **110** (2006) 7062-7067.

[36] F. E. Pinkerton, G. P. Meisner, M. S. Meyer, M. P. Balogh, M. D. Kundrat, Hydrogen Desorption exceeding ten weight percent from the new quaternary hydride $Li_3BN_2H_8$, *Journal of physical chemistry B* **109(1)** (2005) 6-8.

[37] P. Gislon, G. Monteleone, P.P. Prosini, Hydrogen production from solid sodium borohydride, *International journal of hydrogen* **34** (2009) 929-937.

[38] JHN. Van Vucht, FA. Kuijpers, HCAM Bruning, Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds, *Philips research report* **25(2)** (1970) 133-140.

[39] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Formation and Properties of Iron Titanium Hydride, *Inorganic chemistry* **13(1)** (1974) 218-222.

[40] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, Hydrogen storage in metal–hydrogen systems and their derivatives, *Journal of power sources* **154** (2006) 456-460.

[41] M. Kandavel, S. Ramaprabhu, M. Jung, H. Wipf, Solubility and diffusion of hydrogen in AB_2-type Laves phase alloys, *Journal of alloys and compounds* **404-406** (2005) 265-268.

[42] Latroche. M, Percheron-guégan. A, Hydrogen storage properties of metallic hydrides, *Annales de chimie science des matériaux* **30(5)** (2005) 471-482.

[43] A. Zuttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften* **91** (2004) 157-172.

[44] V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback, H. Fjellva, I.I. Bulyk, A.B. Riabov, Ya.M. Kalychak, Short hydrogen–hydrogen separations in novel intermetallic hydrides, $RE_3Ni_3In_3D_4$ (RE = La, Ce and Nd), *Journal of alloys and compounds* **330-332** (2002) 132-140.

[45] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, B.C. Hauback, H.W. Brinks, In situ powder neutron diffraction study of $LaNiInD_{1.63}$ with short D-D distances, *Journal of alloys and compounds* **356-357** (2003) 65-68.

[46] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4, *Inorganic chemistry* **7(11)** (1968) 2254-2256.

[47] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds $LaNi_4Mg$ and $NdNi_4Mg$, *Journal of alloys and compounds* **348** (2003) 129-137.

[48] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, Magnesium and magnesium alloy hydrides, *International journal of hydrogen energy* **11(3)** (1986) 169-192.

[49] K. Aoki, T. Masumoto, Solid state amorphization of intermetallic compounds by hydrogenation, *Journal of alloys and compounds* **94** (1993) 251-261.

[50] A. Zuttel, Materials for hydrogen storage, *Materiels today* **6(9)** (2003) 24-33.

[51] K.H. Buschow, H.H. VanMal, Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system, *Journal of the less-common metals* **29** (1972), 203-208.

[52] E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi, New experiments on pressure hysteresis in $LaNi_5H_x$, *Zeitschrift für physikalische chemie* **179** (1993) 85-91.

[53] N.A. Scholtus, W.K. Hall, Hysteresis in palladium hydrogen system, *Journal of chemical Physics* **39** (1963) 868-870.

[54] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials science and technology*, WILEY-VCH **Volume 3a/3b** (2005) 358-361.

[55] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb_2O_5 content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *Journal of alloys and compounds* **364** (2004) 242-246.

[56] J.L. Bobet, M. Kandavel, S. Ramaprabhu, Effects of ball milling condition and additives on the hydrogen sorption properties of Mg + 5wt% Cr_2O_3 mixtures, *Journal of materials research* **21(7)** (2006) 1747-1742.

[57] K.R ; Clay, A.J. Goudy, R.G. Schweibenz, A. Zarynow, The effect of the partial replacement of lanthanum in LaNi-H with cerium preaseodynium, and neodynium on absorption and desorption kinetics, *Journal of the less-common metals* **166** (1990), 153-162.

[58] X.L. Wang, S. Suda, Reaction kinetics of the $M_3Ni_{4.5}Al_{0.5}$-H system, *Journal of alloys and compounds* **184** (1992) 109-120.

[59] H. G. Schimmel, J. Huot, L.. C. Chapon, F. D. Tichelaar, F. M. Mulder, Hydrogen cycling of niobium and vanadium catalyzed nanostructured magnesium, *Journal of american chemicals society* **127** (2005) 14348-14354.

[60] F. H. Ellingerc, E. Holley, Jr.B. B; Mcinteer, D. Pavoner, M. Potter, E. Staritzky, W.H. Zachariase, The preparation and some properties of magnesium hydride, *Journal of american chemicals society* **77** (1955) 2647-2648.

[61] T.Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, K. Takemura, Structural phase transition of rutile-type MgH_2 at high pressures, *Journal of the physical society of japan* **75(7)** (2006) 074603.

[62] J. F. Stampfer, C. E. Holley, J. F. Suttle, The magnesium-hydrogen system, *Journal of american chemicals society* **82** (1960) 3504-3508.

[63] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *Journal of alloys and compounds* **293-295** (1999) 495-500.

[64] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 –Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems, *Journal of alloys and compounds* **292** (1999) 247-252.

[65] M. Tsuda, W. Agerico Dino, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Aikawa, Mg–H dissociation of magnesium hydride MgH_2 catalyzed by 3d transition metals, *Thin solid films* **509** (2006) 157-159.

[66] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of alloys and compounds* **293–295** (1999) 877-888.

[67] M. Tkacz, Enthalpies of formation and decomposition of nickel hydride and nickel deuteride derived from (p, c, T) relationships, *Journal of chemical thermodynamics* **33** (2001) 891-897.

[68] J-N Chotard, Y. Filinchuk, B. Revaz, K. Yvon, Isolated $[Ni_2H_7]^{7-}$ and $[Ni_4H_{12}]^{12-}$ ions in $La_2MgNi_2H_8$, *Angewandte chemie international edition* **45** (2006) 7770-7773.

[69] G. Renaudin, L. Guénée, K. Yvon, $LaMgNiH_7$, a novel quaternary metal hydride containing tetrahedral $[NiH_4]^{4-}$ complexes and hydride anions, *Journal of alloys and compounds* **350** (2003) 145-150.

[70] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International journal of hydrogen energy* **32** (2007) 1121-1140.

[71] J. Huot, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis, phase transformation, and hydrogen storage properties of ball-milled $TiV_{0.9}Mn_{1.1}$, *Journal of alloys and compounds* **453** (2008) 203-209.

[72] E. Akiba, H. Iba, Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution, *Intermetallics* **6** (1998) 461-470.

[73] H. Iba, E. Akiba, Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys, *Journal of alloys and compounds* **253-254** (1997) 21-24.

[74] X.B.Yu, Z.X.Yang, S.L. Feng, Z.Wu, N.X. Xu, Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti–V-based alloy, *International journal of hydrogen energy* **31** (2006) 1176-1181.

[75] K. Nomura, E. Akiba, H_2 Absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system, *Journal of alloys and compounds* **231** (1995) 513-517.

[76] R.V. Denys, V.A. Yartys, Masashi Sato, A.B. Riabov, R.G. Delaplane, Crystal chemistry and thermodynamic properties of anisotropic $Ce_2Ni_7H_{4.7}$ hydride, *Journal of solid state chemistry* **180** (2007) 2566-2576.

[77] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, Masashi Sato, R.G. Delaplane, Mg substitution effect on the hydrogenation behaviour, thermodynamic and structural properties of the La_2Ni_7–$H(D)_2$ system, *Journal of solid state chemistry* **181** (2008) 812-821.

[78] A. Loidl, K. Knorr, M. Müllner, K.H.J. Buschow, Magnetic properties of some rare earth magnesium compounds RMg_2, *Journal of applied physics* **52(3)** (1981) 1433-1438.

[79] K.H.J. Buschow, Magnetic properties of some rare earth magnesium compounds RMg_3, *Journal of the less-common metals* **44** (1976) 301-306.

[80] B. Darriet, M. Pezat, A. Hbika, P. Hagenmuller, Application of magnesium rich rare-earth alloys to hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy* **5** (1980) 173-178

[81] M. L. Fornasini, P. Manfrinetti, $GdMg_5$: a complex structure with a large cubic cell, *Acta crystallographica* C **42** (1986) 138-141.

[82] V.I. Evdokimenko, P.I. Kripyakevich, Ueber die loeslickeit von lanthan in aluminium, magnesium und den homogenen legierungen des magnesiums und aluminiums, *Zeitschrift für angewandte chemie*, **46(6)** (1940) 357-364.

[83] R. Janot, F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of Mg_2X phases (X =Ni, Si, Ge, Sn), *Intermetallics* **14** (2006) 163-169.

[84] K. Schubert, K. Anderko, Kristallstruktur von $NiMg_2$ und $AuMg_2$, *Naturwissenschaften* **38(11)** (1951) 259-259.

[85] D. Noreus, Structurally related phenomena in Mg_2NiH_4, *Chemica scripta* **26A** (1985) 103-106.

[86] D. Noreus, P-E. Werner, Structural studies of hexagonal Mg_2NiH_x, *Acta chemica scandinavica* **A36** (1982) 847-851.

[87] M.H. Mintz, Z. Gavra, G. Kimmel, Z. Hadari, Reaction of hydrogen with magnesium alloys and magnesium intermetallic compounds, *Journal of the less-common metals* **74** (1980) 263-270.

[88] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, X-ray crystallographic and thermal studies on the hydrides of magnesium and its intermetallics, *Bulletin of material science* **9(1)** (1987) 21-27.

[89] J. P. Darnaudery, M. Pezat, B. Darriet, Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg_2Ni sur le stockage de l'hydrogène, *Journal of the less-common metals* **92** (1983) 199-205.

[90] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Str6m~Olsen, Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds* **217** (1995) 245-249.

[91] M. Abdellaoui, D. Cracco, A. Percheron-Guegan, Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds* **268** (1998) 233-240.

[92] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg_2Ni, Mg_2Cu and $Mg_2Ni_{1-x}M_x$ (M = Fe, Co, Cu, or Zn; $0< x < 1$) alloys, *International journal of hydrogen energy* **13(2)** (1988) 87-94.

[93] K. Latka, R. Kmiec, A.W. Pacyna, R. Mishra, R. Pöttgen, Magnetism and hyperfine interactions in Gd_2Ni_2Mg, *Solid state sciences* **3** (2001) 545-558.

[94] R. Pöttgen, A. Fugmann, U.Ch. Rodewald, D. Niepmann, Intermetallic cerium compounds with ordered U_3Si_2 type structure, *Zeitschrift naturforschung* **55b** (2000) 155-161.

[95] Mishra. R, Hoffmann. R-D, Pöttgen. R, New magnesium compounds RE_2Cu_2Mg (RE = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) with Mo_2FeB_2 type structure, *Zeitschrift naturforschung* **56b** (2001) 239-244.

[96] Hoffmann. R-D, Fugmann. A, Rodewald. U.Ch, Pöttgen. R, New intermetallic compounds Ln_2Ni_2Mg (Ln = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm) with Mo_2FeB_2 structure, *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie* **626** (2000) 1733-1738.

[97] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, Die Kristallstruktur von Mo_2FeB_2 - Kurze Mitteilung**,** *Monatshefte fur chemie und verwandte teile anderer wissenschaften* **95** (1964) 1502-1503.

[98] Ute Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, rare earth-transition metal-magnesium compounds-An overview, *Journal of solid state chemistry* **180** (2007) 1720-1736.

[99] B. Chevalier, A. A. Krolak, J-L Bobet, E. Gaudin, F. Weill, W. Hermes, R. Pöttgen, On the strongly correlated electron hydride $Ce_2Ni_2MgH_{7.7}$, *Inorganic chemistry* **47(22)** (2008) 10419-10424.

[100] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from $MgNi_2$ Laves-type layers alternating with AB_5 layers, *Journal of alloys and compounds* **257** (1997) 115-121.

[101] K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, Structural investigation and hydrogen storage capacity of $LaMg_2Ni_9$ and $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ of the AB_2C_9 type structure, *Journal of alloys and compounds* **302** (2000) 112-117.

[102] K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, L. Eriksson, Structural investigation and hydrogen capacity of $CaMg_2Ni_9$: a new phase in the AB_2C_9 system isostructural with $LaMg_2Ni_9$, *Journal of alloys and compounds* **284** (1999) 145-154.

[103] C. Geibel, U. Klinger, M. Weiden, B. Buschinger, F. Steglich, Magnetic properties of new Ce-T-Mg compounds (T = Ni, Pd) *Physica B* **237-238** (1997) 202-204.

[104] J-L. Bobet, P. Lesportes, J-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, A preliminary study of some "pseudo-AB_2" compounds: $RENi_4Mg$ with RE = La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties, *International journal of hydrogen energy* **32** (2007) 2422-2428.

[105] K. Aono1, S. Orimo, H. Fujii, Structural and hydriding properties of $MgYNi_4$: A new intermetallic compound with C15*b*-type Laves phase structure, *Journal of alloys and compounds* **309** (2000) L1-L4.

[106] K. Kadir, D. Noreus, I. Yamashita, 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* **345** (2002) 140-143.

[107] K. Osamura, Y. Murakami, Crystal-structures of CuSnMg and Cu_4SnMg ternary compounds, *Journal of the less-common metals* **60** (1978) 311-313.

[108] C. Stan, E. Andronescu, K. Asano, K. Sakaki, J.-L. Bobet, In situ X-ray diffraction under H_2 of the pseudo-AB_2 compounds: $YNi_{3.5}Al_{0.5}Mg$, *International journal of hydrogen energy* **33** (2008) 2053-2058.

[109] C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi, J.-L. Bobet, Structural and hydrogen absorption/desorption properties of $YNi_{4-x}Al_xMg$ compounds (with $0 \leq x \leq 1.5$), *Journal of alloys and compounds* **461** (2008) 228-234.

[110] C. Stan, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, S. Couillaud, J.-L. Bobet, In situ XRD for pseudo Laves phases hydrides highlighting the remained cubic structure, *International journal of hydrogen energy* **34** (2009) 3038-3043.

[111] S. De Negri, M. Giovannini, A. Saccone, Constitutional properties of the La–Cu–Mg system at 400°C, *Journal of alloys and compounds* **427** (2007) 134-141.

[112] I.M. Opainich, V.V Pavlyuk, O.I. Bodak, Crystal structure of a $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ compound, C*rystallography reports* **41(5)** (1996) 813-816.

[113] K. Hagihara, N. Yokotani, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of $Mg_{12}YZn$ with 18R long-period stacking ordered structure, *Intermetallics* **18(2)** (2010) 267-276.

[114] P. Solokha, S. De Negri, V. Pavlyuk, A. Saccone, B. Marciniak, Crystallochemistry of the novel two-layer $RECuMg_4$ (RE = La, Tb) ternary compounds, *Journal of solid state chemistry* **180** (2007) 3066-3075.

[115] H. Fujii, M. Akayama, K. Nakao, K. Tatami, Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on magnetic and structural properties of R_2T_{17} (R = Y, Ce and Sm; T = Fe, Co and Ni), *Journal of alloys and compounds* **219** (1995) 10-15.

[116] V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, Magnetic properties of RY_2Ni_9 compounds and their hydrides (R = La, Ce), *Journal of solid state chemistry* **179** (2006) 3224-3228.

[117] K. H. J. Buschow, P. C. P. Bouten, A. R. Miedema, Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys, *Reports on progress physics* **45** (1982) 937-1039.

[118] V. Paul-Boncour, Comparison of the influence of hydrogen on the magnetic properties of RMn_2 and RFe_2 Laves phase compounds, *Journal of alloys and compounds* **367** (2004) 185-190.

[119] B. Chevalier, M. Pasturel, J.-L. Bobet, R. Decourt, J. Etourneau, O. Isnard, J. Sanchez Marcos, J. Rodriguez Fernandez, Hydrogenation of the ternary compounds CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge and Sn): influence on the valence state of cerium, *Journal of alloys and compounds* **383** (2004) 4-9.

[120] B Chevalier, S FMatar, M Menetrier, J Sanchez Marcos, Rodriguez Fernandez, Influence of Ce–H bonding on the physical properties of the hydrides $CeCoSiH_{1.0}$ and $CeCoGeH_{1.0}$, *Journal of physics condensed matter* **18** (2006) 6045-6056.

[121] J.-L. Bobet, B. Chevalier, B. Darriet, M. Nakhl, F. Weill, J. Etourneau, Hydrogen absorption properties of CeNiAl: influence on its crystal structure and magnetic behaviour, *Journal of alloys and compounds* **317–318** (2001) 67-70.

[122] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky, B. Reichman, K. Young, C. Fierro, J. Koch, A. Zallen, W. Mays, T. Ouchi, Recent advances in NiMH battery technology, *Journal of power sources* **165** (2007) 544-551.

[123] N. Vassal, E. Salmon, J.-F. Fauvarque, Nickel/Metal hydride secondary batteries using an alkaline solid polymer electrolyte, *Journal of the electrochemical society* **146(1)** (1999) 20-26.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Synthèse d'intermétalliques à base de magnésium

Afin de mener à bien nos projets de recherche, plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse d'intermétalliques ternaires à base de magnésium. Dans ce chapitre, trois méthodes de synthèse sont présentées succinctement. L'objectif est de montrer les intérêts et les limites de chaque méthode.

II.1.1 Synthèse en tube de tantale

II.1.1.1 Description de la méthode

Cette méthode de synthèse consiste à former un intermétallique par fusion dans une enceinte parfaitement close et sous argon. La conception et la mise en œuvre du système permettant la réalisation de ces synthèses (figure II.1) m'ont été confiées durant mon stage de Master.

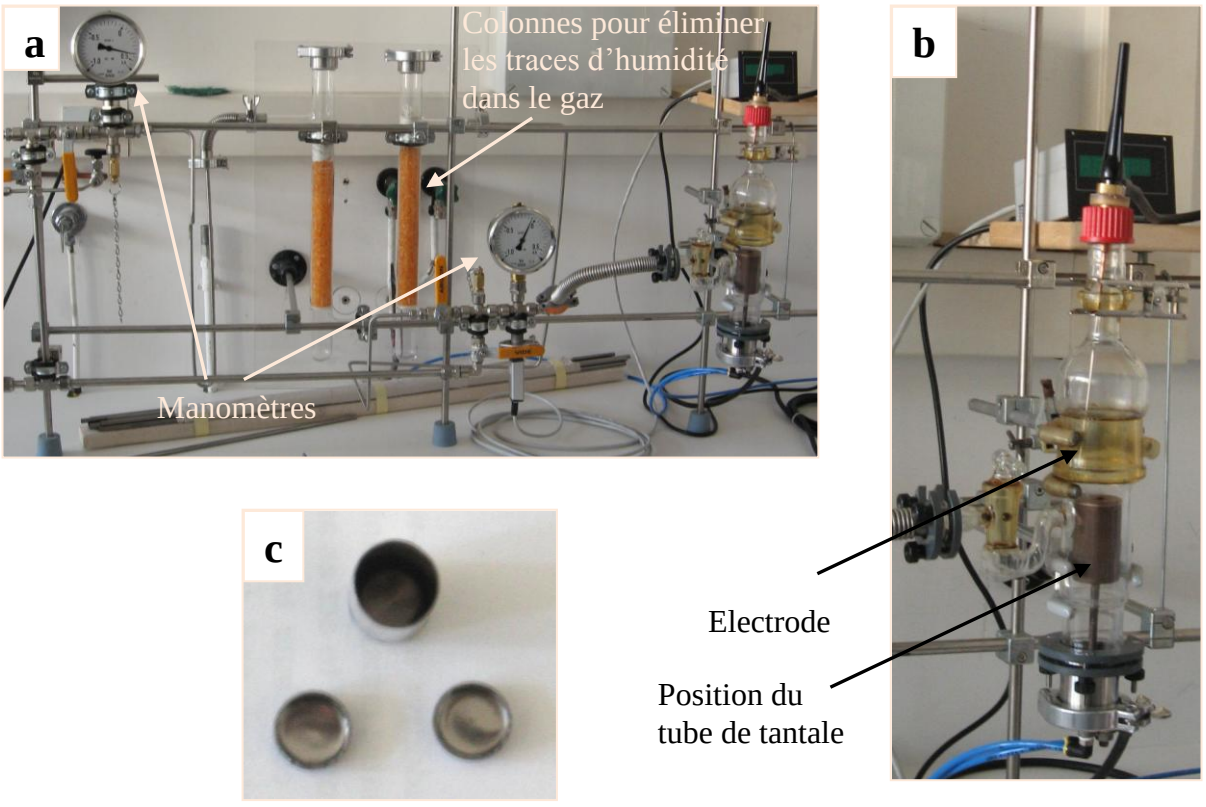


Figure II.1 : Photos du montage permettant de souder les tubes de tantale : (a) vue d'ensemble du dispositif, (b) réacteur et (c) tube et bouchons de tantale.

Les éléments massifs (ou sous forme de poudre), préalablement nettoyés de leur couche d'oxyde, sont placés à l'intérieur d'un tube de tantale de 8 mm de diamètre et d'une longueur de 3 à 5 cm.

Le tube de tantale contenant les éléments est alors placé dans le réacteur (figure II.1.b) et subit plusieurs cycles vide-argon pour éliminer les traces d'oxygène et d'humidité. Le tube est fermé hermétiquement sous une pression d'argon de 0,8 bar en scellant le bouchon de tantale à l'aide d'un poste à souder TIG.

Une fois cette opération réalisée, le tube est chauffé à l'aide du four à induction à environ 1200°C. Cette température est nécessaire pour former les intermétalliques TR-M-Mg.

De façon générale, le tantale qui a une température de fusion très élevée (3017°C), est inerte lors de la fusion. Cependant, pour les éléments formant des solutions solides avec le tantale (*e.g.* nickel, cobalt,…), des réactions avec celui-ci peuvent s'observer s'ils sont présents en grande quantité dans le mélange initial.

Après fusion, le tube de tantale est placé dans un tube de quartz scellé sous vide pour être recuit. Une bonne qualité de vide est requise (*i.e.* 10^{-2} mbar) dans la mesure où, à haute température, le tantale forme très facilement un oxyde qui conduit rapidement à la destruction du tube.

II.1.1.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux

Cette méthode de synthèse est très utilisée pour mélanger des éléments ayant des températures de fusion très différentes ou lorsque les tensions de vapeur sont élevées. C'est le cas des alliages ternaires TR-(Ni-Cu)-Mg puisque le magnésium se vaporise à une température inférieure aux températures de fusion des terres rares, du cuivre et du nickel. Ainsi, lors d'une fusion « classique » (*i.e.* en système ouvert), des pertes de magnésium sont observées par vaporisation. L'utilisation de tube de tantale clos permet d'éviter ces pertes. La stœchiométrie de l'échantillon est donc parfaitement contrôlée.

De plus, cette méthode permet de réaliser la fusion dans une enceinte sous argon ce qui limite fortement la formation de traces d'oxydes, notamment lorsque des terres rares comme le lanthane et le cérium sont utilisées.

L'utilisation des tubes de tantale permet d'obtenir entre 1 et 2,5g d'échantillon. Le coût pour une synthèse de 1g est évalué entre 10 et 13 €. Cependant, l'augmentation du prix du tantale (qui a doublé ces deux dernières années) et l'obtention d'une faible quantité d'échantillon restent un frein pour l'utilisation de cette méthode.

II.1.2 Synthèse par broyage mécanique (mécanosynthèse)

II.1.2.1 Description de la méthode

La mécanosynthèse consiste à former un intermétallique à partir d'éléments purs sous forme de poudre grâce à l'apport d'une énergie mécanique. Deux types de broyeur sont utilisés au laboratoire : le broyage vibrant 3D et le broyeur planétaire. Ils se différencient par le mouvement de la jarre qui modifie les énergies mises en jeu.

Dans le cas du broyeur vibrant (Spex 8000®), la jarre est en mouvement dans les trois dimensions de l'espace. Ainsi, les billes contenues dans la jarre entrent en collision avec la poudre ce qui initie la formation de l'intermétallique.

Pour le broyeur planétaire (FRITSCH pulverisette 5), la jarre tourne en sens opposé au plateau sur lequel elle se trouve. Cette double rotation engendre, en fonction du rapport force centripète / force centrifuge, deux phénomènes :

- Des chocs (bille-bille et bille-paroi)
- Des frictions (bille-paroi)

Les premiers créent des fractures au sein des grains et les seconds tendent à les souder. On parle alors d'un procédé fracture/soudure idéal pour synthétiser des matériaux nanostructurés.

Chaque élément, sous forme de poudre, est placé dans une jarre étanche, avec un rapport masse d'échantillon/masse de bille contrôlé. Les jarres utilisées permettent de contrôler l'atmosphère de broyage (argon, hydrogène,…).

L'énergie mise en jeu lors du broyage dépend de nombreux paramètres :

- Vitesse de rotation ou fréquence de vibration (fixe sur le broyeur vibrant),
- rapport masse échantillon/masse bille (variant de 1/10 à 1/20),
- temps de broyage,
- nature des billes,
- …

II.1.2.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux

Le broyage mécanique comme la synthèse en creuset de tantale ne conduit à aucune perte de magnésium par vaporisation (réaction à l'état solide).

Les phases obtenues par fusion (tube de tantale) ont systématiquement fait l'objet d'une étude par broyage. Ceci a pour objectif :

- de tester la stabilité de la phase en fonction du mode de synthèse (différentes énergies mises en jeu),
- d'améliorer les propriétés de sorption de l'échantillon (diminution de la taille des grains),
- d'obtenir de plus grosses quantités d'échantillon à moindre coût.

L'un des défauts majeurs de ce mode de synthèse est la pollution de l'échantillon induite par la jarre et par les billes lors du broyage.

II.1.3 Synthèse par laminage

II.1.3.1 Description de la méthode

Le laminage est généralement utilisé pour modifier la microstructure des matériaux. Récemment, il a été montré qu'il peut être utilisé comme voie de synthèse d'intermétalliques [1].

Les éléments massifs (ou l'intermétallique) sont placés entre deux plaques d'acier inoxydable. L'ensemble est ensuite laminé sous air entre deux rouleaux de 75 mm de diamètre. Entre chaque laminage, l'échantillon est replié sur lui-même pour une bonne homogénéité. L'énergie mise en jeu lors du laminage dépend du nombre de laminage et de l'écartement entre les deux rouleaux (fixé dans notre cas à 4 mm ce qui correspond à 2 fois l'épaisseur des plaques d'acier + 2/3 de l'épaisseur de l'échantillon).

II.1.3.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux

Le laminage est une troisième voie de synthèse pour éviter les pertes de magnésium par vaporisation (réaction à l'état solide). Cette méthode peut donc se substituer à la mécanosynthèse qui a présenté des résultats peu intéressants pour nos systèmes. De plus, comme la mécanosynthèse, le laminage permet l'obtention d'une masse importante d'échantillon à faible coût. Cependant, pour notre étude, cette méthode a principalement été utilisée pour modifier la microstructure de l'échantillon et ainsi améliorer les propriétés de sorption d'hydrogène.

II.1.4 Fusion au four à induction

II.1.4.1. Description de la méthode

Un four à induction est composé d'un générateur haute fréquence qui alimente une bobine en cuivre. Au centre de la bobine, se trouve un creuset en cuivre dans lequel l'échantillon est placé.

Le courant alternatif qui traverse la bobine crée un champ électrique et magnétique. En accord avec la loi de Lenz, un champ électrique de sens opposé au courant apparaît dans le creuset et dans l'échantillon. Par effet joule, l'échantillon s'échauffe jusqu'à la fusion. Le creuset en cuivre est lui, refroidi par une circulation d'eau.

La géométrie en segment du creuset (figure II.2) entraîne l'apparition de champs magnétiques au niveau de chaque segment. Une force sur l'échantillon en fusion est alors exercée. Ce phénomène permet à l'échantillon de léviter.

L'utilisation de ce four permet d'atteindre des températures maximales de 2500°C. De plus, en modulant l'intensité du courant, la rampe de montée en température et la température maximale sont contrôlées.

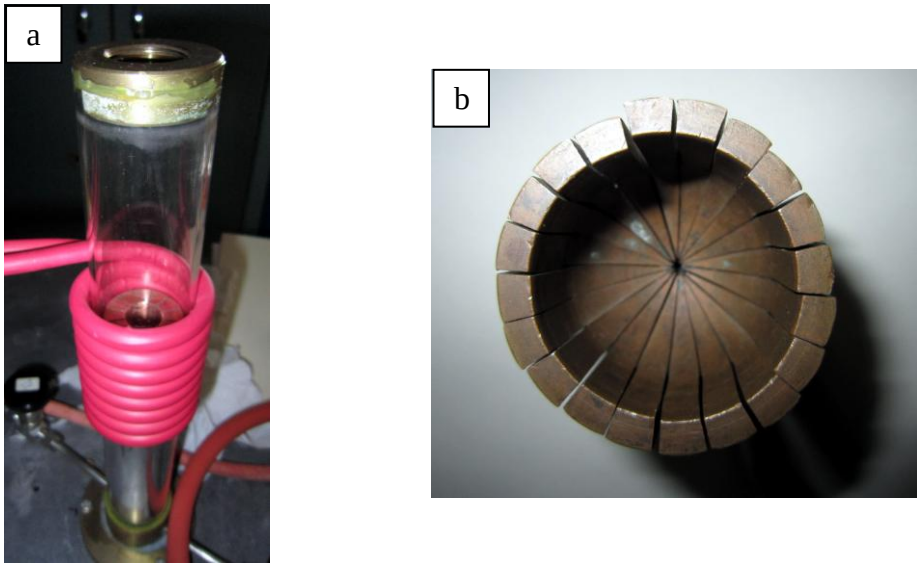


Figure II.2 : Photos (a) du four à lévitation et (b) du creuset en cuivre avec une géométrie en segments. Pour la fusion, l'échantillon (ou le tube de tantale contenant l'échantillon) est placé dans le creuset en cuivre au centre de la bobine rouge.

II.1.4.2 Intérêts de la méthode pour nos travaux

Parmi un large choix de fours disponibles au laboratoire, le four à lévitation a été choisi pour différentes raisons. En effet, il permet l'obtention rapide d'une température de 1200°C, nécessaire à nos synthèses, sous atmosphère d'argon. L'oxydation du tube de tantale est alors évitée. De plus, la température est parfaitement homogène sur l'intégralité du tube dans le cas où celui-ci n'excède pas 4 cm de long (hauteur de la bobine). Pour finir, ce four permet une augmentation de la température de façon progressive. Ceci évite des problèmes avec le tube de tantale (rupture, réaction à cause de températures locales très élevées lors de la fusion, …).

II.2 Caractérisation physico-chimique

II.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

Après fusion, les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X. La méthode la plus simple reste la diffraction des rayons X sur poudre. Cette technique a été la plus utilisée durant cette étude. Elle permet de déterminer les phases en présence dans un échantillon et de calculer les paramètres structuraux.

II.2.1.1 Principe de la mesure

Soit une base de trois vecteurs $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$. Le groupe de translation engendré par l'opération ($\vec{a},\vec{b},\vec{c}$) est l'ensemble des translations définies par les vecteurs :

$\vec{t} = u.\vec{a} + v.\vec{b} + w.\vec{c}$ où u, v, w sont des entiers. En menant tous ces vecteurs $\vec{t}$ depuis une origine commune 0, leurs extrémités constituent un réseau tridimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés « nœuds ». A toute structure périodique peut être associée un réseau de nœuds tel que tout vecteur joignant deux nœuds est un vecteur de translation de la structure. Par trois nœuds non colinéaires passe un plan réticulaire. L'ensemble des nœuds se répartit alors dans une famille de plans parallèles équidistants d'une distance inter-réticulaire appelée « d ». Chaque famille de plans réticulaires est repérée par les indices de Miller, notés (hkl).

On observe une interférence constructive entre les ondes diffusées par les atomes positionnés sur les plans (hkl) équidistants de d_{hkl} :

$$2d_{hkl}.\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{(relation de Bragg)} \qquad \text{(II.1)}$$

Où θ_{hkl} est l'angle d'incidence entre le plan atomique considéré et le faisceau de photons X incident, λ est la longueur d'onde des photons X et n est l'ordre de diffraction.

Une poudre formée d'une phase cristalline donne ainsi lieu à des pics de diffraction ayant une position et une intensité qui lui sont propres. Ce diagramme de diffraction (appelé diffractogramme de rayons X) forme une véritable signature de la phase cristalline. De cette manière, il est possible d'identifier la ou les phases présentes dans le mélange à condition qu'elles soient référencées dans les fiches JCPDS. Ces fiches listent, pour chaque phase, la position en 2θ, la distance inter-réticulaire et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.
De plus, le diffractogramme RX donne des renseignements sur la phase identifiée :

- La position des raies ($2\theta_{hkl}$ ou d_{hkl}) dépend des paramètres de maille de la structure.
- L'intensité des pics de diffraction renseigne sur la position des atomes dans la structure. La modélisation de l'intensité de ces pics se fait généralement par affinement Rietveld.
- La largeur des pics renseigne sur la cristallinité de la phase et le taux de microcontrainte (*e.g.* Loi de Scherrer-Laüe ou loi de Warren-Averbach).

Les rayons X sont produits par l'interaction entre un faisceau d'électrons fourni par un filament de tungstène chauffé et une cible appelée communément anticathode (Cu, Co, Cr, Mo, …). L'arrachement des électrons de la cible métallique s'accompagne d'une désexcitation radiative.

II.2.1.2 Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X, réalisées à l'ICMCB, ont été faites sur un diffractomètre PANalytical X'pert MDP utilisant un montage θ-θ en géometrie Bragg-Brentano. Une anticathode de cuivre est utilisée ($\lambda_{K_{\alpha 1}}$ = 1,5405 Å et $\lambda_{K_{\alpha 2}}$ = 1,5443 Å). La mesure se fait entre 8° < 2θ < 80° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 30 secondes par pas. Toutefois, pour améliorer la qualité du diffractogramme, il est possible :

- d'utiliser un monochromateur pour s'affranchir de la raie $K_{\alpha 2}$ (rayonnement monochromatique),
- d'augmenter le temps de comptage,
- de diminuer le pas de mesure.

Ce type de conditions de mesure est utilisé pour faciliter les déterminations structurales par affinement Rietveld [2].

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

II.2.2 Microsonde de Castaing

II.2.2.1 Principe de la mesure

Cette analyse permet de cartographier la surface d'un échantillon et de déterminer la composition chimique des phases en présence en dosant chaque élément chimique qui la compose. La méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons. Comme le montre la figure II.3, il en résulte plusieurs types d'émission. L'électron incident permet l'arrachement d'un électron de cœur d'un atome (électron secondaire) tandis que ce premier est dévié de sa trajectoire (électron rétrodiffusé). Les électrons secondaires et rétrodiffusés récoltés par le détecteur permettent de visualiser la surface de l'échantillon (imagerie et topographie).

La désexcitation de l'atome se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure. Ceci induit l'émission d'un photon X (*e.g.* comme dans le tube de rayons X, précédemment mentionné). Ce photon X peut soit arracher un électron de l'atome (électron Auger), soit être émis hors de l'atome. L'énergie et donc la longueur d'onde du photon émis dépend de la différence d'énergie entre les couches où se produit la désexcitation. Cette dernière est dépendante de la nature de l'atome. Chaque élément chimique est ainsi caractérisé par la longueur d'onde des photons émis et la détection de ces photons X permet de doser chaque élément.

La probabilité d'émission d'un photon X diminue avec le numéro atomique de l'atome au profit de l'émission d'un électron Auger. Pour cette raison, il n'est pas possible de détecter des éléments chimiques plus légers que le Bore (Z=5).

Le volume de l'échantillon analysé lors de la mesure est de l'ordre de 1µm^3.

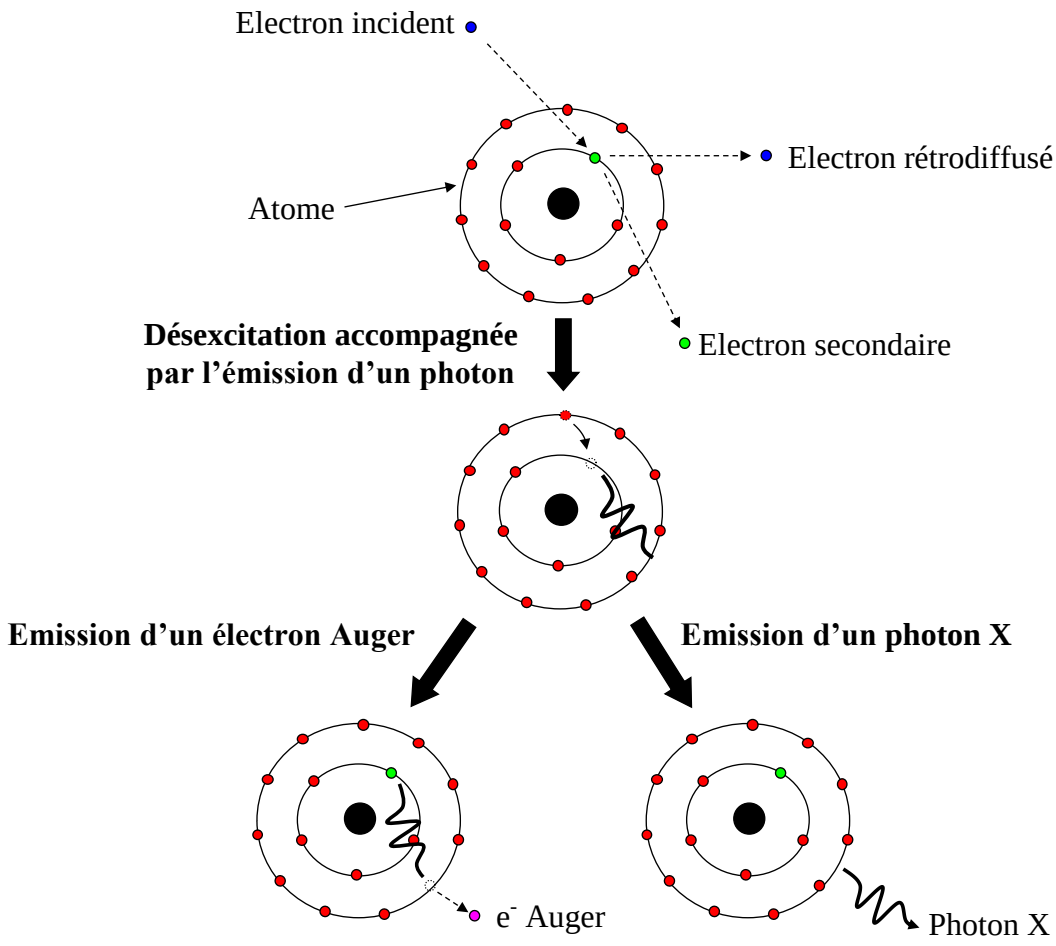


Figure II.3 : Schéma du processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons [3].

II.2.2.2 Appareillage

Les analyses ont été faites sur une microsonde CAMECA SX100. Cet appareillage dispose de deux types de détecteur :

- Trois spectromètres à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersion Spectrometry ; WDS). Il permet des analyses quantitatives précises. Le nombre de photons émis par chaque élément de l'échantillon analysé est comparé à celui d'un même élément dans un composé de référence. Dans notre cas, les références utilisées sont principalement des éléments purs comme le gadolinium, le nickel, le cuivre, le magnésium,….

Les pourcentages massiques des éléments qui composent chaque phase sont ainsi déterminés. Seules les zones sondées correspondant à des pourcentages massiques globaux compris entre 97 et 103% ont été considérées pour nos études (NB : Les comptages entre 95% et 105% sont généralement considérés comme étant de bonne qualité).

- Un spectromètre à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry ; EDS). Il permet une analyse qualitative rapide. En effet, un rapport signal/bruit plus faible et une moindre résolution entre les raies rendent ce détecteur moins performant que le WDS pour l'analyse quantitative.

II.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

II.2.3.1 Principe de la mesure

La microscopie électronique consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau d'électrons.

Lors d'une mesure par Microscopie Electronique en Transmission (MET), l'échantillon très fin est traversé par le faisceau d'électrons incidents. Ceci permet l'obtention :

- d'images avec une résolution pouvant atteindre 0,8 Å (résolution inférieure à la dimension de l'atome).
- d'un phénomène de diffraction qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline de la phase analysée.

II.2.3.2 Appareillage

Les analyses ont été faites sur deux types de microscope en transmission :

- le MET JEOL 2200FS (canon à émission de champ, 200 kV). Ce microscope permet l'obtention d'images avec une très bonne résolution (quelques Å).
- le MET JEOL 2000FX (filament LaB_6, 200 kV). Equipé d'un porte-échantillon ayant un « double tilt » d'environ 45°, ce microscope permet l'obtention de clichés de diffraction électronique sur une large gamme angulaire. La rotation de l'échantillon (i.e. « le tilt ») est nécessaire pour pouvoir obtenir plusieurs clichés de diffraction dans l'espace, permettant de construire la maille cristalline.

Pour le projet, la microscopie en transmission a été utilisée pour étudier la structure d'une phase mal cristallisée, avec de très petites tailles de cristallites. En effet, la microscopie en transmission permet de visualiser et de cibler une cristallite unique pour la mesure.

II.2.4 Magnétomètre à SQUID

II.2.4.1 Principe de la mesure

Les magnétomètres et susceptomètres permettent de déterminer le comportement magnétique d'un échantillon en réponse à un champ magnétique extérieur et dans une gamme de température étendue (*i.e.* de 2 à 1500 K).

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) permet de détecter de très faibles variations de flux magnétiques (jusqu'à 10^{-10} Oe). Il est composé de deux bobines de détection supraconductrices qui entourent l'échantillon à mesurer. Sous l'effet d'un champ électrique, ces deux bobines forment une boucle de courant induite par l'effet Josephson. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il se crée une variation du flux magnétique. Cette dernière induit un courant i proportionnel à l'aimantation M de l'échantillon.

II.2.4.2 Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur un appareil MPMS-55 permettant des mesures d'aimantation en champs direct (0 à 50 kOe) ou alternatif (0,1 à 1 kOe, 100 à 1000 Hz) pour des températures allant de 2 K à 330 K.

Le magnétomètre à SQUID a été utilisé pour suivre le comportement magnétique des échantillons et des solutions solides étudiés au cours du projet. Dans un cas particulier, il a permis de confirmer une transition électrique observée sur une mesure de résistivité.

II.2.5 Calorimétrie différentielle à balayage

II.2.5.1 Principe de la mesure

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ; DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences d'énergie entre une référence et un échantillon chauffé avec une rampe de température contrôlée. La différence d'énergie quantifiée renseigne sur les températures auxquelles l'événement thermique (cristallisation, fusion,…) a lieu et sur l'énergie mise en jeu (enthalpie de fusion, enthalpie de cristallisation, enthalpie de formation,…) lors de cet événement.

II.2.5.2 Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur une DSC Sensys 600 (SETARAM) récemment acquise par l'équipe (Figure II.4a).

Cet appareillage utilise la méthode des flux de chaleur qui consiste à placer l'échantillon et la référence dans un même four et de suivre les différences de flux de chaleur

entre eux. Il possède un capteur 3D qui permet une meilleure résolution. La gamme de température accessible s'échelonne de 20°C à 600°C.

Différents gaz peuvent être utilisés pour la mesure avec des pressions allant de 0,1 à 250 bar. Les mesures sous haute pression sont rendues possibles grâce au creuset présenté en figure II.4.b. Cette particularité de l'appareillage a permis de suivre les réactions d'hydruration et de quantifier l'énergie mise en jeu lors de la formation d'hydrure ($\Delta_f H$).

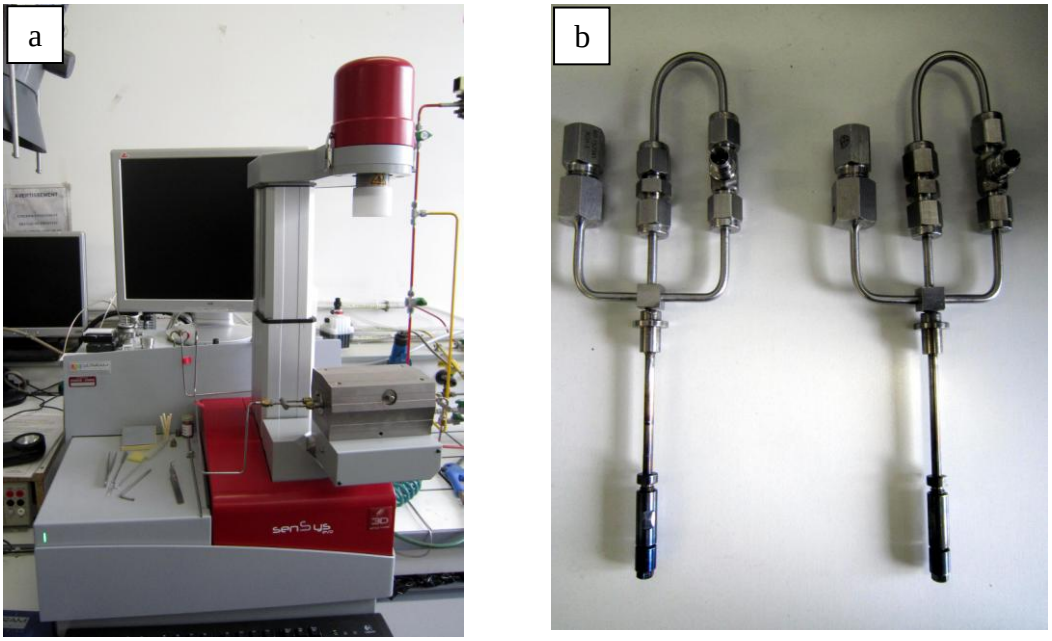


Figure II.4 : Photos (a) de la DSC sensys 600 et (b) des creusets qui permettent des mesures sous haute pression de gaz.

II.2.6 Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène

II.2.6.1 Principe de la mesure

Deux méthodes peuvent être utilisées pour suivre et quantifier la réaction d'hydruration d'un composé. La première est gravimétrique et consiste à suivre le gain (ou la perte) de masse lors de l'hydruration (ou de la déshydruration). La seconde est volumétrique et est basée sur la méthode de Sieverts. Cette méthode consiste à mesurer la différence de pression (ΔP), dans un volume étalon, induite par l'absorption d'hydrogène d'un échantillon. Le nombre n de moles d'atomes d'hydrogène absorbé est alors calculé par la formule :

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

Avec R = constante des gaz parfaits et T = température à l'intérieur du réacteur.

II.2.6.2 Appareillage

Les mesures de cinétiques d'absorption et les courbes PCT ont été réalisées à l'aide d'un banc d'hydruration (PCT-03, HERA, figure II.5.a) utilisant la méthode Sieverts.
Cet appareillage entièrement automatisé (figure II.5.b) permet de suivre l'absorption et la désorption des échantillons testés, pour des températures allant de 0°C à 500°C et des pressions d'hydrogène allant de 0,1 à 70 bar.
Pour chaque mesure, l'échantillon est préalablement broyé en boîte à gant. Cette étape de préparation a plusieurs effets :

- augmenter la surface en interaction avec l'hydrogène et donc faciliter la germination,
- faire apparaître de nouvelles surfaces propres (sans pollution) pour faciliter l'activation,
- permettre une bonne reproductibilité des mesures.

Une masse d'échantillon comprise entre 150 et 300 mg est utilisée pour chaque mesure.

L'échantillon ainsi préparé est ensuite activé sous vide dynamique à des températures comprises entre 200°C et 250°C pendant 2h. Cette étape permet d'éliminer les traces d'oxydes de surface et rend la surface de l'échantillon plus réactive à l'hydrogène. Une fois l'échantillon activé, deux types de mesures ont été réalisés :

- Des cinétiques d'absorption. Cette mesure permet de suivre la quantité d'hydrogène absorbé en fonction du temps et à une température choisie. Un pas de mesure de 0,5 secondes permet de suivre des absorptions très rapides.
- Des PCT (Pression-Composition-Température) qui permettent de mesurer les pressions d'équilibre de la réaction d'hydruration pour une température donnée. L'obtention de courbes exploitables nécessite des conditions expérimentales adaptées. Pour nos systèmes, des mesures ont été réalisées avec un pas de 0,2 bar pour des pressions allant de 0,2 à 12 bar. L'équilibre (qui correspond à un point sur la courbe) est considéré dès que la différence de pression entre la référence et l'échantillon (pression différentielle) n'excède pas $1{,}2.10^{-2}$ bar sur une durée consécutive de 120 secondes.

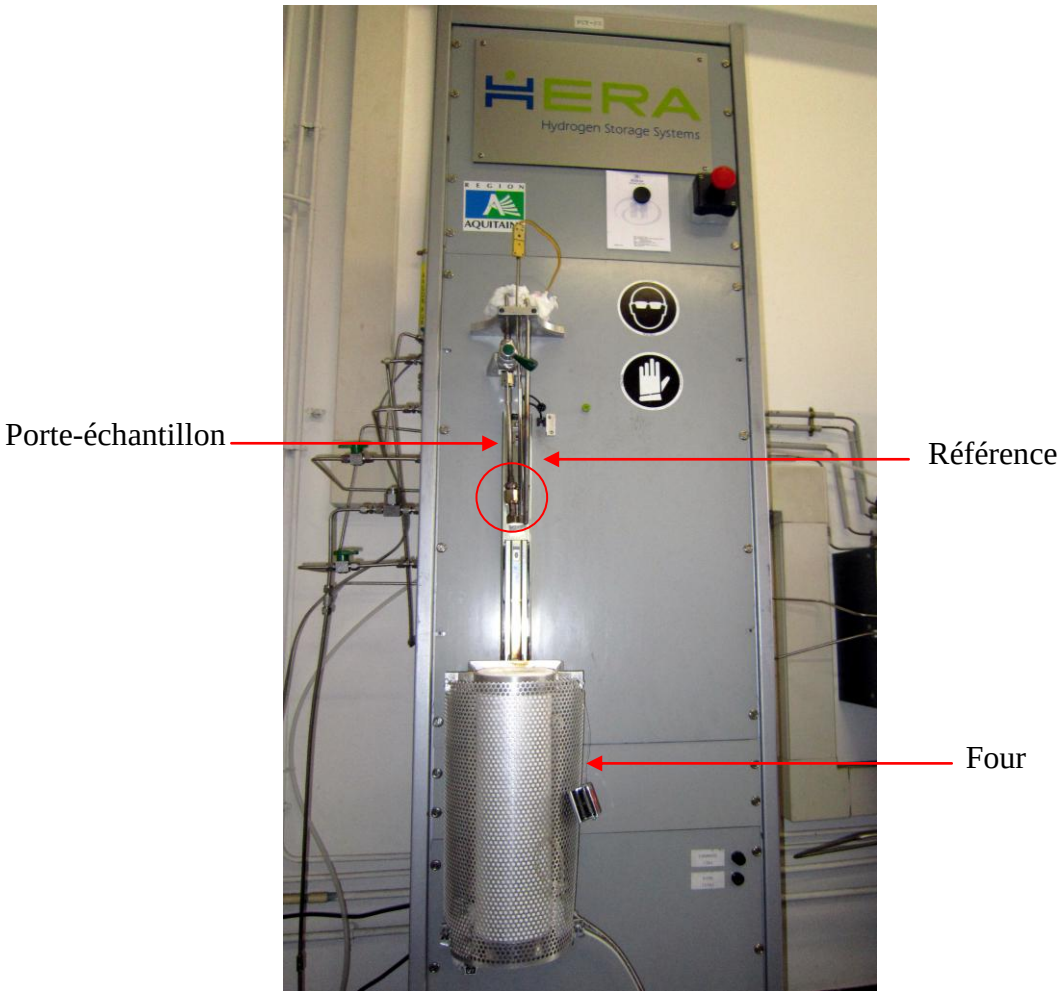


Figure II.5 : Photo du banc d'hydruration HERA. L'échantillon est placé dans le réacteur (cercle rouge).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

[1] J. Dufour, J. Huot, Study of Mg_6Pd alloy synthesized by cold rolling, *Journal of alloys and compounds* **446-447** (2007) 147-151.

[2] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Winplot : A windows tool for powder diffraction pattern analysis, *Materials science forum* **378-381** (2001) 118-123.

[3] J-L. Martin, A. George, Traité des matériaux 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II, *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* (1998).

CHAPITRE III : COMPOSES TERNAIRES A BASE DE MAGNESIUM RICHES EN TERRE RARE TR_4NiMg ET LEURS SOLUTIONS SOLIDES : $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$

III.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, le magnésium absorbe deux atomes d'hydrogène par unité formulaire pour former MgH_2, ce qui permet d'obtenir une capacité massique de stockage de 7,6%. Cependant, l'enthalpie de formation de MgH_2 étant très négative (-75 kJ/mol H_2), les températures de désorption résultantes sont élevées (autour de 330°C). Afin de pallier à ces inconvénients, les composés ternaires de type $TRNi_4Mg$ (avec TR = Terres Rares) ont été étudiés [1-3].

Ces composés cristallisant avec une structure cubique dérivant des phases de Laves, ont montré des caractéristiques intéressantes pour le stockage de l'hydrogène. En effet, l'enthalpie de formation de l'hydrure $TRNi_4MgH_x$ est fortement diminuée par rapport à celle de l'hydrure MgH_2. Par exemple, l'enthalpie de formation de l'hydrure YNi_4MgH_x est de -35,8 kJ/mol H_2, ce qui permet d'abaisser fortement les températures de désorption (*i.e.* désorption possible à température ambiante et près de la pression atmosphérique) [1]. Cependant, ces hydrures quaternaires possèdent une capacité massique de stockage moindre. En effet, les composés ternaires de types $TRNi_4Mg$ absorbent de manière réversible à température ambiante environ 1% massique d'hydrogène [1-4]. Pour finir, il a été montré que des substitutions Mg/Gd ou Mg/Al permettent une légère amélioration des propriétés de sorption du composé et/ou un ajustement de la pression d'équilibre [4-6].

Devant ces résultats concluants d'un point de vue thermodynamique, nous avons voulu améliorer la capacité massique de stockage. Pour ce faire, nous avons cherché à remplacer le nickel (qui forme $NiH_{0,8}$ sous 3400 bar d'hydrogène à température ambiante) par un élément ayant une plus grande capacité de stockage (*e.g.* Mg ou TR qui forment respectivement MgH_2 et TRH_3 à des pressions inférieures à 1 bar et à température ambiante). Ainsi, dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au domaine riche en terres rares dans le triangle de Gibbs présenté en figure III.1. En collaboration avec l'équipe du Pr. Pöttgen de l'université de Munster (Allemagne), une nouvelle phase TR_4NiMg, cristallisant avec la structure type Gd_4RhIn, a pu être identifiée et étudiée.

La première partie de ce chapitre rappelle la structure et la stabilité de la phase TR_4NiMg, en fonction de la terre rare choisie [7]. La seconde partie propose une étude plus détaillée des phases Gd_4NiMg et Y_4NiMg et des solutions solides $(Gd\text{-}Y)_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $(Gd\text{-}Y)_{4-y}NiMg_{1+y}$. Les différentes substitutions sont discutées en terme de structures, de propriétés magnétiques et de propriétés d'absorption d'hydrogène.

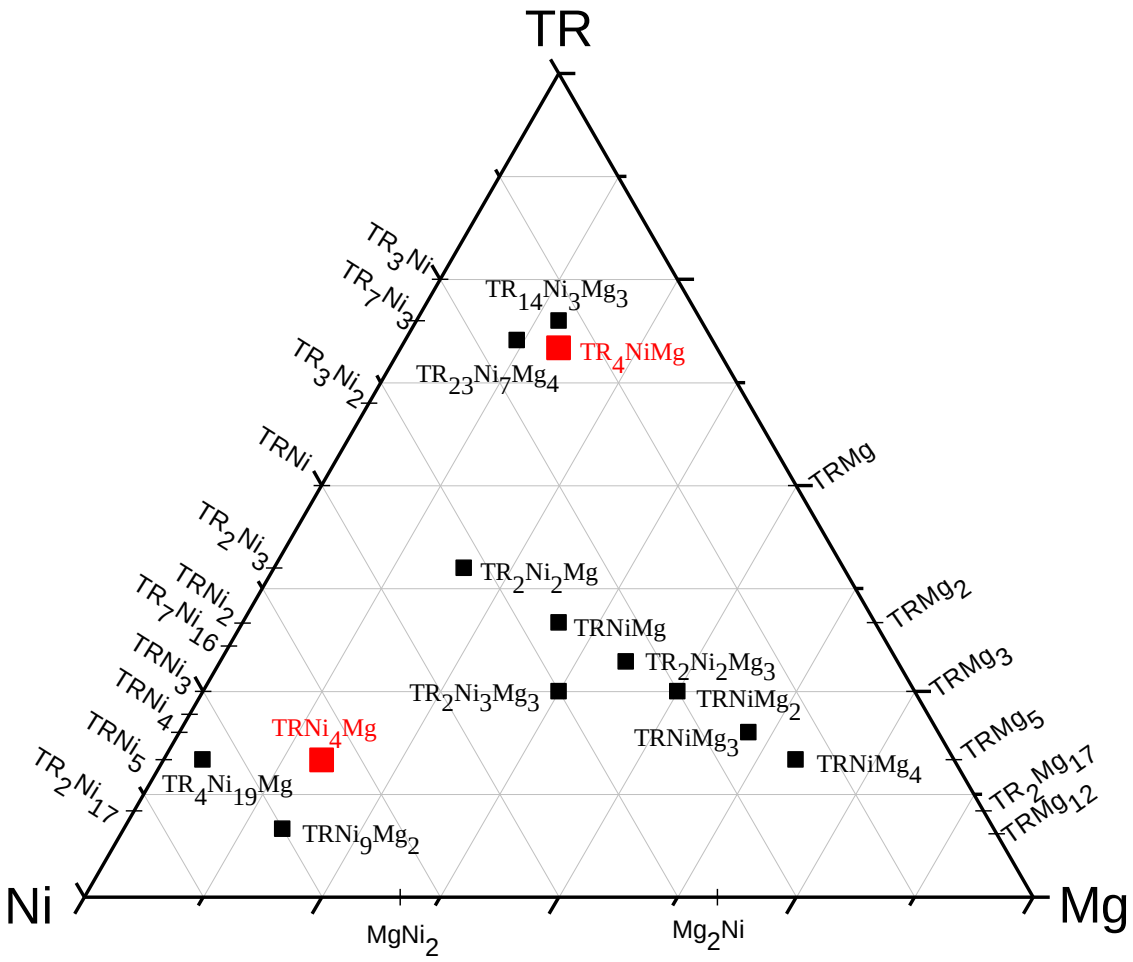


Figure III.1 : Triangle de Gibbs[1] TR-Ni-Mg, répertoriant les différents composés binaires et ternaires existants. Certains composés n'existent pas avec toutes les terres rares.

[1] Par abus de langage, le triangle de Gibbs sera régulièrement appelé « diagramme ternaire » dans ce manuscrit.

III.2 Les systèmes TR_4NiMg

III.2.1 Influence du mode de synthèse (mécanosynthèse et fusion)

La synthèse des composés ternaires TR-Ni-Mg est complexe en raison de la différence de température de fusion entre chaque élément. Le magnésium fond à 650°C et se vaporise à 1105°C sous 1 bar, alors que le nickel ne fond qu'à 1455°C. Ainsi, lors d'une fusion classique, la température nécessaire pour faire fondre le nickel et la terre rare engendre des pertes de magnésium par vaporisation. Ceci rend le contrôle de la stœchiométrie complexe. Afin de s'affranchir de ce problème, deux méthodes de synthèse ont été testées sur les composés Y_4NiMg et Gd_4NiMg : (i) la mécanosynthèse (BM) et (ii) la fusion en tube de tantale scellé sous argon.

Pour la mécanosynthèse, les poudres d'éléments purs Gd, Y, Ni, Mg en quantité stœchiométrique ont été broyées avec un rapport (masse échantillon)/(masse billes) égal à 1/10. Le broyage a été réalisé avec le broyeur planétaire Fritsch P5.
Pour la synthèse en tube de tantale, les éléments massifs en proportion stœchiométrique et préalablement nettoyés de leur couche d'oxyde à l'aide d'une lime ont été placés dans un tube de tantale scellé sous argon, puis fondus (voir chapitre II.1.4). Pour les deux types d'échantillon, un recuit à 650°C pendant 1h a ensuite été réalisé.

Les figures III.2 et III.3 présentent respectivement les diffractogrammes de rayons X relatifs aux échantillons Gd_4NiMg et Y_4NiMg synthétisés par mécanosynthèse et par fusion en tube de tantale.

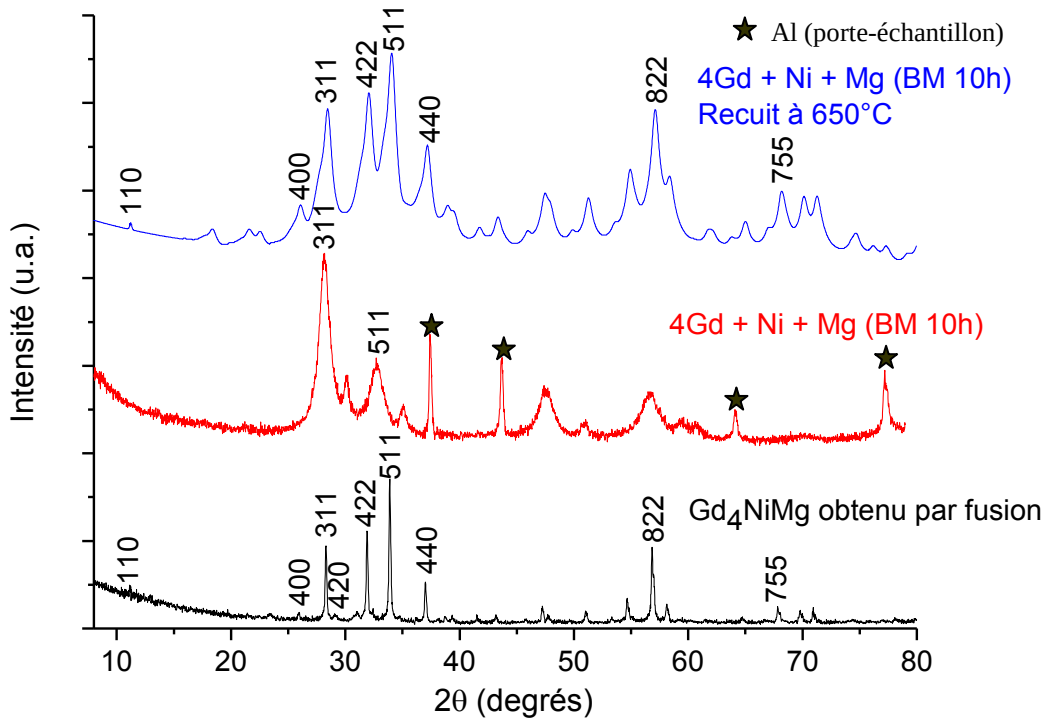


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Gd_4NiMg synthétisé en tube de tantale après recuit (noir), par mécanosynthèse pendant 10h (rouge) puis recuit à 650°C pendant 1h (bleu). Tous les pics de diffraction non identifiés peuvent être indexés avec la structure type Gd_4RhIn mais, par souci de clarté, seuls les plus intenses sont indexés ici.

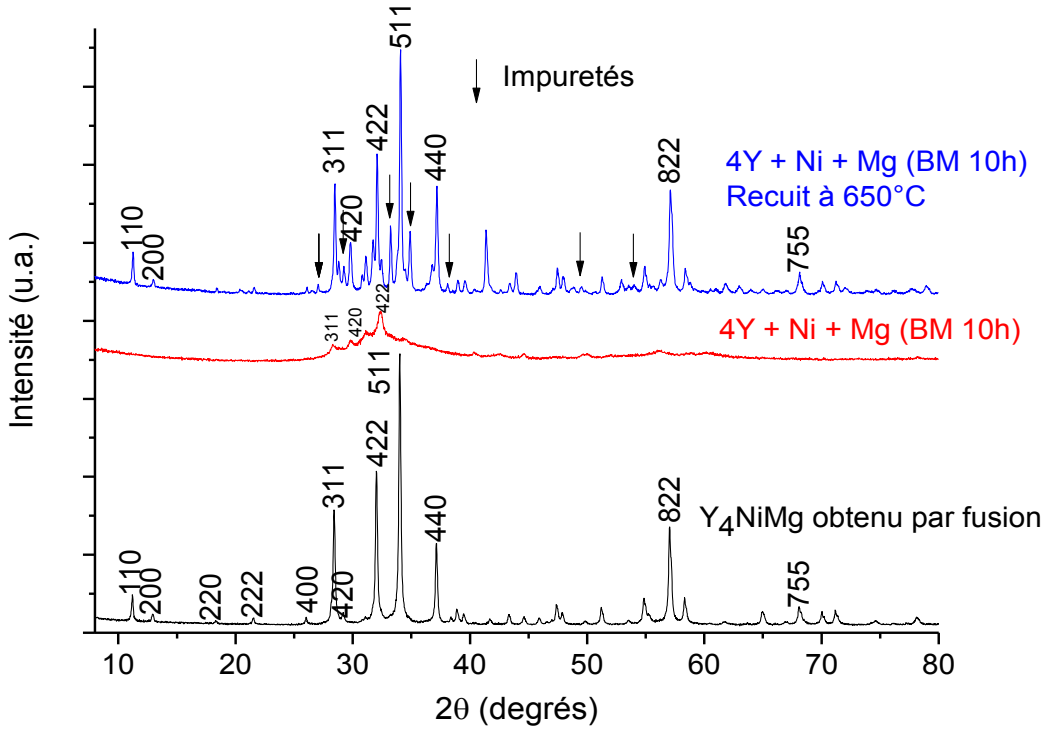


Figure III.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Y_4NiMg synthétisé en tube de tantale après recuit (noir), par mécanosynthèse pendant 10h (rouge) puis recuit à 650°C pendant 1h (bleu). Les pics de diffraction non identifiés peuvent être indexés avec la structure type Gd_4RhIn mais, par souci de clarté, seuls les plus intenses sont indexés ici.

L'analyse des diffractogrammes de rayons X montre qu'après 10h de broyage, les phases TR_4NiMg (de structure Gd_4InRh) sont majoritaires pour les deux échantillons (*i.e.* Gd_4NiMg et Y_4NiMg). Cependant, les pics de diffraction sont très larges, indiquant une faible taille de cristallites. En effet, d'après la loi de Scherrer (formule III.1), la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction :

$$L = \frac{0{,}9 * \lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(III.1)}$$

où L est la taille des cristallites (en nm), λ la longueur d'onde de l'anticathode utilisée (en nm), β la largeur intégrale du pic de diffraction (en radian) et θ la position du pic de diffraction.

L'obtention de composés mal cristallisés est inhérente à ce mode de synthèse. En effet, le broyage est connu et utilisé pour former des alliages amorphes [8-9]. Ce phénomène trouve son origine dans la forte énergie libérée par le choc des billes (billes-billes ou paroi-billes). Ainsi lors du broyage, il y a une compétition entre l'état thermodynamiquement stable (état cristallisé) et l'entropie qui augmente avec l'énergie du broyage (*i.e.* système désordonné). En fonction du système broyé (éléments chimiques, stœchiométrie, propriétés mécaniques,..) et de l'énergie mise en jeu par le broyage (type de broyage : planétaire, vibrant ; nature et taille des billes ; …), la diminution de cristallinité de l'élément ou du composé est donc plus ou moins marquée [9].

Après recuit, les pics de diffraction du composé Gd_4NiMg restent encore très larges, contrairement à ce qui a déjà été observé sur les systèmes $TRNi_4Mg$ [3]. A l'inverse, pour le composé Y_4NiMg, la cristallinité augmente fortement après le recuit. A ce jour, aucune explication sur les différences de cristallinité entre les composés Gd_4NiMg et Y_4NiMg n'a pu être apportée. Cependant, la cristallinité de ces échantillons pourrait être améliorée en affinant la température et/ou le temps de recuit.

Les échantillons synthétisés en tube de tantale cristallisent également dans la maille cubique de type Gd_4InRh avec des paramètres de maille similaires à ceux obtenus précédemment par mécanosynthèse. De plus, ces échantillons présentent, après recuit, une meilleure cristallinité et une diminution du taux d'impuretés. En effet, la mecanosynthèse fait apparaître une quantité non négligeable d'impuretés, visibles notamment sur l'échantillon Y_4NiMg après recuit. Ces impuretés sont dues au processus de broyage qui induit couramment la formation d'oxyde ou l'apport de fer dû à l'usure des billes.

La synthèse en tube de tantale scellé sous argon permet donc l'obtention de la phase TR_4NiMg avec une bonne cristallinité et un faible taux d'impuretés. L'ensemble des composés présentés dans la suite de l'étude a donc été synthétisé par cette méthode.

III.2.2 Structure et stabilité

L'ensemble des échantillons TR_4NiMg (TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) a été étudié par diffraction sur poudre et diffraction sur monocristal [7]. Les données collectées montrent que chaque composé cristallise avec la structure type Gd_4RhIn dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ [10]. Ces résultats sont confirmés par des études précédentes qui montrent que la phase Gd_4RhIn est stabilisée pour de nombreux éléments chimiques (*e.g.* TR_4IrIn, TR_4CoMg, TR_4RuMg,….) [10-14].

Les paramètres de maille de chaque composé, déterminés par diffraction sur poudre, sont donnés dans le tableau III.1. Comme le montre la figure III.4, une diminution des paramètres de maille est observée en fonction de la terre rare (de 14,037(3) Å pour Pr_4NiMg à 13,367(3) Å pour Lu_4NiMg), en accord avec la contraction lanthanidique.

*Tableau III.1 : Paramètres de maille déterminés par diffraction sur poudre des composés TR_4NiMg [7]. * Données obtenues par diffraction sur monocristal.*

Composés	**a (Å)**	**V(Å^3)**
Y_4NiMg	13,676 (2)	2557,9
Pr_4NiMg	14,037 (3)	2765,8
Nd_4NiMg	14,007 (1)	2748,1
Sm_4NiMg	13,865 (2)	2665,4
Gd_4NiMg	13,761 (2)	2605,9
*$Gd_{3,94}Ni_{1,08}Mg_{0,98}$**	*13,725 (2)*	*2585,5*
Tb_4NiMg	13,621 (1)	2527,1
Dy_4NiMg	13,551 (2)	2488,4
Ho_4NiMg	13,552 (1)	2488,9
Er_4NiMg	13,543 (2)	2484,0
Tm_4NiMg	13,429 (3)	2421,8
Lu_4NiMg	13,367 (3)	2388,4

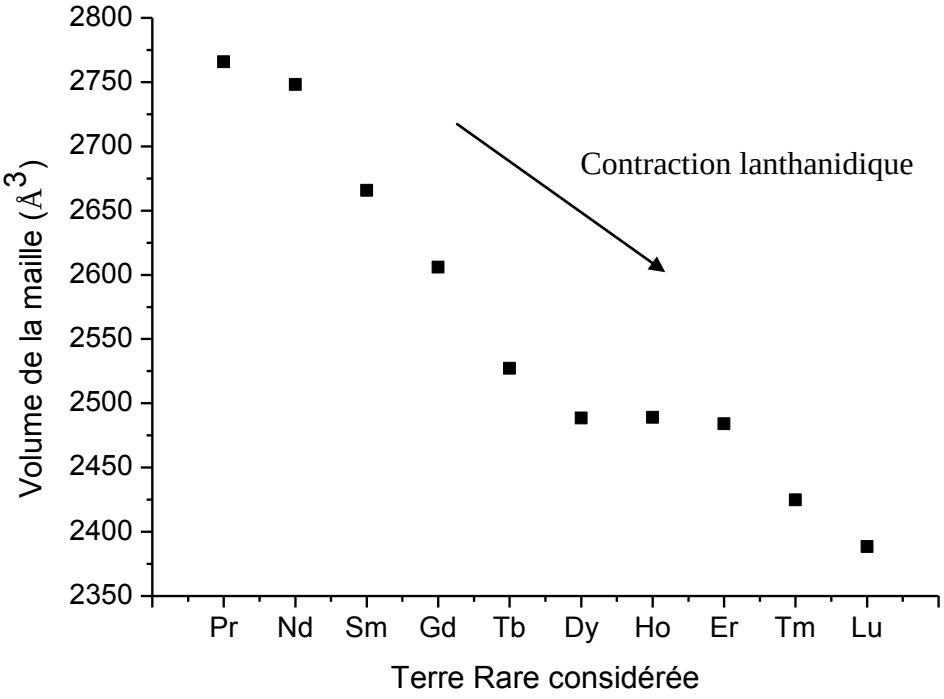


Figure III.4 : Evolution du volume de la maille en fonction de la terre rare pour les composés TR_4NiMg.

L'étude de la structure cristalline met en évidence trois sites cristallographiques différents pour la terre rare, notés TR1, TR2 et TR3. La structure peut se décrire comme un assemblage de prismes trigonaux TR_6 (en bleu), formés par les atomes TR2 et TR3, et d'octaèdres TR_6 (en gris), formés par les atomes TR2 (figure III.5.b). Au centre des prismes trigonaux, se trouve un atome de nickel. La répétition de l'unité de base représentée en figure III.5.b conduit à la maille cubique dans laquelle les atomes TR1 sont isolés et les atomes de magnésium forment des tétraèdres Mg_4 sur les arêtes du cube (figure III.5.a). Ainsi, comme le montre la figure III.5.a, les atomes TR2 et TR3 constituent le squelette de la structure.

Les positions atomiques de chaque atome sont données dans le tableau III.2.

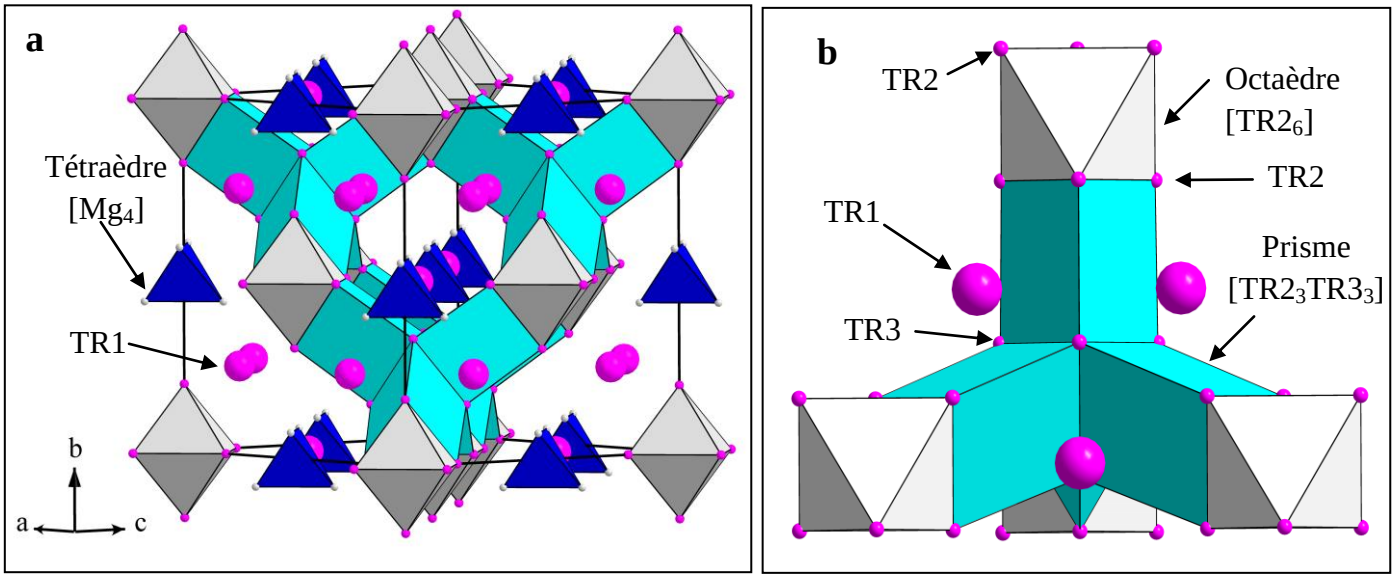


Figure III.5 : Structure type Gd_4RhIn du composé TR_4NiMg (a), et représentation de l'unité de base qui forme la structure (b).

Tableau III.2 : Positions atomiques du composé $Gd_{3,94}Ni_{1,08}Mg_{0,98}$ déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal [7].

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z
Gd1	24*g*	0,56519 (7)	1/4	1/4
Gd2	24*f*	0,18818 (7)	0	0
Gd3	16*e*	0,34627 (5)	x	x
Ni	16*e*	0,14178 (14)	x	x
Mg	16*e*	0,57970 (3)	x	x

La structure type Gd_4RhIn dans laquelle cristallisent les composés TR_4NiMg se caractérise :

- par de courtes distances TR2-Ni et TR3-Ni. L'ensemble des distances interatomiques du composé Gd_4NiMg est donné dans le tableau III.3 [7]. Les distances Gd2-Ni et Gd3-Ni, respectivement de 2,825(2) Å et 2,816(2) Å sont très proches de la somme des rayons covalents du nickel et du gadolinium (*i.e.* 2,76 Å) [15]. Ceci indique que les liaisons entre la terre rare et le nickel sont très fortes. Un phénomène similaire a déjà été observé dans les réseaux bidimensionnels des prismes trigonaux du composé $Gd_{14}Ni_{3,29}In_{2,71}$ [16]. La force de ces liaisons induit une forte contraction des prismes trigonaux, libérant beaucoup d'espace dans la structure. Ainsi, comme indiqué précédemment, les atomes TR1 et les tétraèdres de Mg se placent aisément dans la structure.

- par des distances Mg-Mg de 3,09(1) Å, proches de celles existantes dans le magnésium métallique. Ainsi, de la même façon que pour le magnésium hexagonal, l'insertion d'hydrogène est envisageable.

Pour finir, des échanges TR1/Mg et Mg/Ni ont été observés par diffraction sur monocristal [7]. Cependant, ces échanges n'ont pas pu être confirmés par analyse Rietveld sur poudre [17].

Tableau III.3 : Distances interatomiques (en Å) pour le composé $Gd_{3,94}Ni_{1,08}Mg_{0,98}$ déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal [7]. Seules les distances de la première sphère de coordination sont listées. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

Gd1 :	2	Mg	3,312 (6)	Gd3 :	3	Ni	2,816 (2)
	2	Ni	3,533 (1)		3	Mg	3,511 (2)
	2	Gd3	3,538 (1)		3	Gd1	3,538 (1)
	4	Gd1	3,587 (1)		3	Gd2	3,689 (1)
	4	Gd2	3,646 (1)		3	Gd3	3,737 (2)
Gd2 :	2	Ni	2,825 (2)	Ni :	3	Gd3	2,816 (2)
	2	Mg	3,542 (2)		3	Gd2	2,825 (2)
	4	Gd1	3,646 (1)		3	Gd1	3,533 (1)
	4	Gd2	3,653 (1)	Mg :	3	Mg	3,09 (1)
	2	Gd3	3,689 (1)		3	Gd1	3,312 (6)
					3	Gd3	3,511 (2)
					3	Gd2	3,542 (2)

III.2.3 Hydruration et changements structuraux induits par l'hydrogène

Afin de compléter l'étude sur cette famille de composés, leur comportement sous hydrogène a été étudié. Des résultats similaires ont été obtenus pour tous les échantillons testés. Dans le but de simplifier la discussion, seul le composé Gd_4NiMg est considéré ici. Sous 10 bar d'hydrogène, Gd_4NiMg absorbe 11,3 atomes d'hydrogène par unité formulaire pour former l'hydrure $Gd_4NiMgH_{11,3}$. Comme le montre le diffractogramme de rayons X présenté en figure III.6, après absorption, la maille cubique est conservée avec une expansion de volume d'environ 20%, soit environ 2% par atome d'hydrogène. L'expansion de la maille lors de l'absorption d'hydrogène est en accord avec les nombreux travaux d'hydruration sur les intermétalliques. Cependant, il est intéressant de noter que l'augmentation du volume de la maille est légèrement inférieure aux valeurs usuelles obtenues pour les intermétalliques déjà connus (*e.g.* environ 3% par atome d'hydrogène pour les composés AB_5) [18].

Les positions atomiques et les distances interatomiques déterminées par diffraction sur monocristal sont données dans les tableaux III.4 et III.5. La comparaison des positions atomiques de l'intermétallique et de celles de l'hydrure ne fait ressortir aucune différence majeure. En revanche, une augmentation des distances interatomiques induite par l'expansion de la maille est constatée. L'augmentation de ces distances par rapport à celles du composé après fusion ($\Delta d = d_{hydrure}-d_{intermétallique} / d_{intermétallique}$) est donnée en pourcentage dans le tableau III.5.

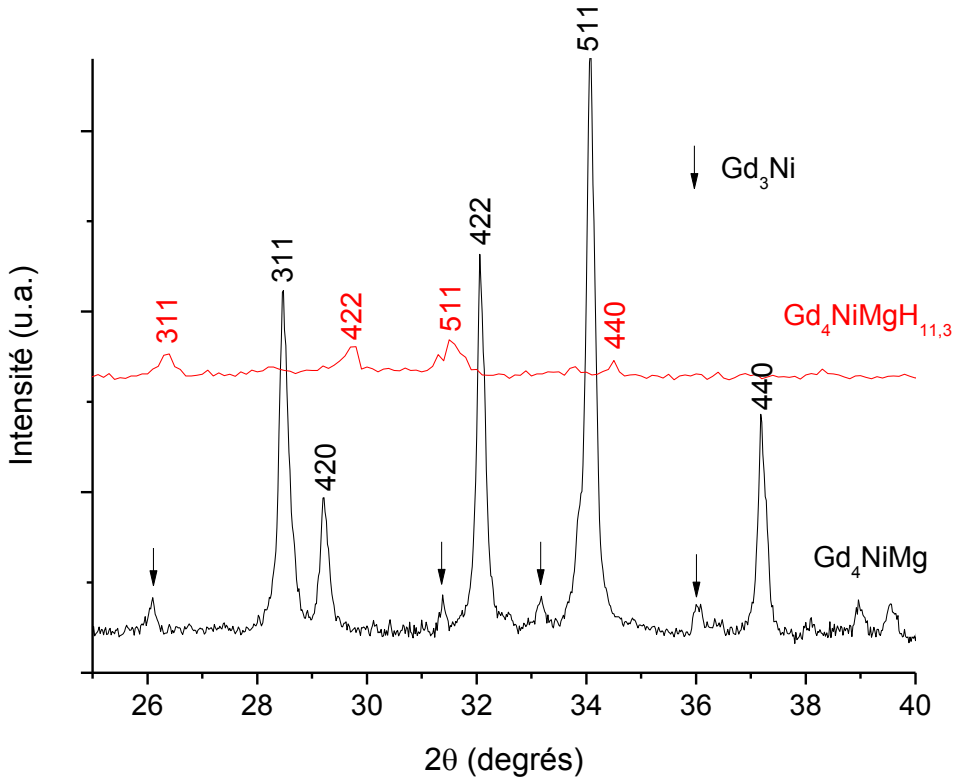


Figure III.6 : Diffractogramme de rayons X entre 25° et 40° de l'échantillon Gd_4NiMg avant hydruration (noir) et après hydruration (rouge).

Tableau III.4 : Positions atomiques dans le composé Gd_4NiMgH_{11} déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Corrigé de [7].

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z
Gd1	24*g*	0,5652 (3)	1/4	1/4
Gd2	24*f*	0,1939 (7)	0	0
Gd3	16*e*	0,3481 (5)	x	x
Ni	16*e*	0,1406 (14)	x	x
Mg	16*e*	0,5809 (3)	x	x

Tableau III.5 : Distances interatomiques (en Å) du composé Gd_4NiMgH_{11} déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal [7]. Seules les distances de la première sphère de coordination sont données. Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses. Les valeurs en pourcentage indiquent l'écart des distances interatomiques entre l'intermétallique et l'hydrure.

Gd1 :	2	Mg	3,52 (2)	6,3%	Gd3 :	3	Ni	3,056 (10)	8,5%
	2	Ni	3,78 (4)	7,0%		3	Mg	3,723 (8)	6,0%
	2	Gd3	3,783 (4)	6,9%		3	Gd1	3,783 (4)	6,9%
	4	Gd1	3,837 (7)	7,0%		3	Gd2	3,833 (3)	3,9%
	4	Gd2	3,882 (2)	6,5%		3	Gd3	4,072 (9)	9,0%
Gd2 :	2	Ni	3,022 (10)	7,0%	Ni :	3	Gd3	3,056 (10)	8,5%
	2	Mg	3,709 (7)	4,7%		3	Gd2	3,022 (10)	7,0%
	4	Gd1	3,882 (2)	6,5%		3	Gd1	3,78 (4)	7,0%
	4	Gd2	4,027 (7)	10,2%	Mg :	3	Mg	3,36 (5)	8,7%
	2	Gd3	3,883 (3)	5,3%		3	Gd1	3,52 (2)	6,3%
						3	Gd3	3,723 (8)	6,0%
						3	Gd2	3,708 (7)	4,7%

La figure III.6 montre également un fort élargissement des pics de diffraction après l'hydruration. Cette diminution de la cristallinité, induite par l'absorption d'hydrogène, est couramment observée dans les hydrures métalliques [18-19]. De plus, il est intéressant de noter que lors de la formation de l'hydrure, la phase secondaire Gd_3Ni disparaît. A ce jour, aucune explication ne peut être apportée à cette observation.

D'après les données obtenues par diffraction des rayons X, un postulat sur les sites potentiels de l'hydrogène peut être fait. Ceux-ci peuvent être (i) les octaèdres vides $(TR2)_6$, (ii) les prismes trigonaux $[TR2_3TR3_3]$, ou (iii) les divers espaces libres existants dans la structure. En raison de problèmes expérimentaux (*i.e.* très forte exothermicité de la réaction d'hydruration conduisant à une décomposition systématique pour des masses élevées), aucune analyse neutronique sur un composé deutéré n'a pu être réalisée. Pour pallier à ce problème et vérifier nos hypothèses, des calculs Wien2k sont en cours sur la structure Y_4NiMgH_{11}, en collaboration avec le Dr. M. Shelyapina (université de St Petersbourg).

Les cinétiques d'absorption du composé Gd_4NiMg, à différentes températures sont présentées en figure III.7. Ce composé absorbe environ 1,6% massique d'hydrogène à des températures inférieures à 100°C. De plus, malgré un temps de latence qui augmente au fur et à mesure que la température d'absorption diminue, de bonnes cinétiques sont obtenues. A 50°C, l'absorption est totale en moins d'une heure. Notons qu'une capacité massique d'environ 2,3% est obtenue en remplaçant le gadolinium par l'yttrium plus léger.

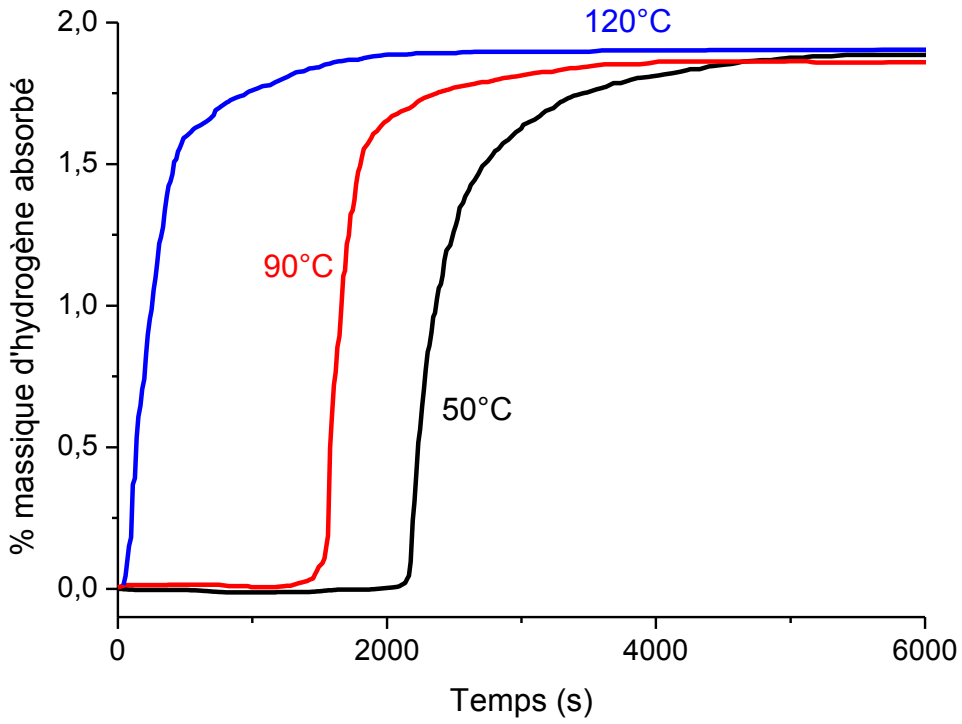


Figure III. 7 : Cinétiques d'absorption du composé Gd_4NiMg, sous 10 bar de H_2 à 50°C, 90°C et 120°C [7].

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons après hydruration (figure III.8) montre une décomposition du composé en GdH_2 et GdH_3 pour une température d'absorption de 120°C. A partir de cette température, la formation de GdH_2 et GdH_3 est thermodynamiquement plus favorable que celle de l'hydrure $Gd_4NiMgH_{11,3}$. De plus, il a été remarqué que l'augmentation de la masse d'échantillon à hydrurer induit une diminution de la température d'absorption à partir de laquelle la décomposition est observée. Ce phénomène s'explique par une libération d'énergie plus importante (proportionnelle à la masse) et une mauvaise dissipation des flux thermiques. Ainsi, des décompositions ont été constatées dès 50°C pour des échantillons de 300 mg.

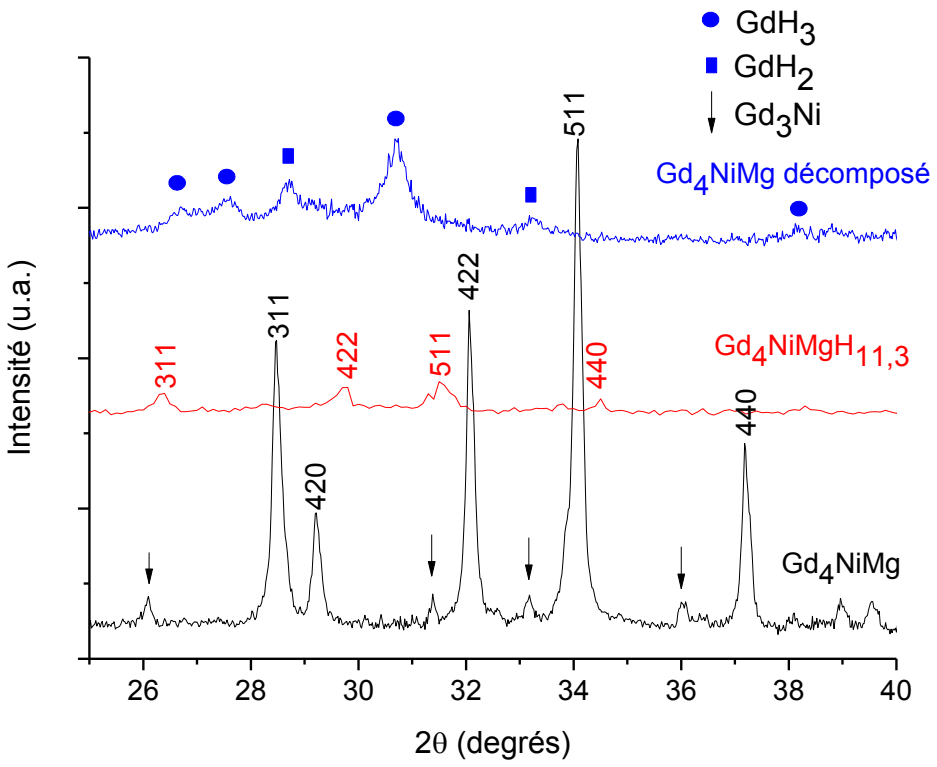


Figure III. 8 : Diffractogramme de rayons X entre 25° et 40° de l'échantillon Gd_4NiMg avant hydruration (noir), après hydruration à 20°C sous 10 bar de H_2 (rouge) et après décomposition à 100° C sous 10 bar de H_2 (bleu)[7].

Pour finir, aucune désorption n'a été observée sous vide et pour des températures allant jusqu'à 300°C. L'hydrure formé est donc très stable. L'enthalpie de formation de l'hydrure a été étudiée par DSC sous 10 bar d'hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés en figure III.9.

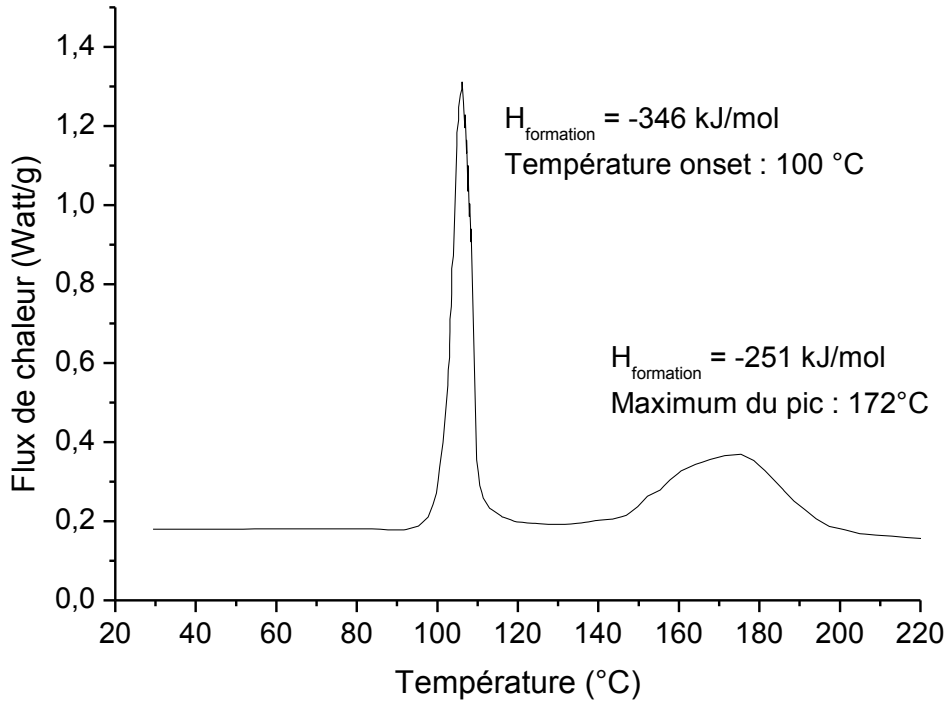


Figure III. 9 : Analyse DSC sur l'échantillon Gd_4NiMg sous 10 bar d'hydrogène (montée en température de 1°C/min) réalisée en collaboration avec l'équipe du Dr. F. Castro (Argentine) [17].

L'analyse DSC fait apparaître deux pics exothermiques. Le premier à 100°C correspond à une énergie d'environ -346 kJ/mol. Le second plus étalé en température (de 140°C à 190°C) équivaut à une énergie de -251 kJ/mol. D'après l'observation des cinétiques d'absorption, le premier pic correspond à la formation de l'hydrure $Gd_4NiMgH_{11,3}$ alors que le second traduit la décomposition de l'intermétallique en GdH_2 et GdH_3. Ainsi, l'enthalpie de formation de l'hydrure $Gd_4NiMgH_{11,3}$ est d'environ -346 kJ/mol (*i.e.* -61 kJ/mol H_2), soit 6 fois l'enthalpie de formation des composés $AB_5H_{\sim 6}$ (*i.e.* -10 kJ/mol H_2) [20]. Cette valeur élevée explique la grande stabilité de l'hydrure ainsi que la potentielle décomposition du système en fonction de la masse d'échantillon. En effet, lors de l'hydruration, une forte énergie est libérée sous forme de chaleur. Ce phénomène a été confirmé lors de l'hydruration du composé Y_4NiMg à température ambiante grâce à un dispositif qui permet de suivre l'évolution de la température à l'extérieur du réacteur en parallèle de l'hydruration. Les résultats présentés en figure III.10 montrent une augmentation d'environ 5°C au cours de l'hydruration pour seulement 150mg de produit.

L'énergie libérée (chaleur) étant fonction du nombre de mole de dihydrogène absorbé, et donc de la quantité de matière hydrurable, la température de décomposition est localement plus facilement atteinte pour des masses de produit importantes. Ainsi, il apparaît que l'hydruration de ces composés pour des masses importantes nécessite des cinétiques d'hydruration lentes (pour une libération de chaleur progressive) et une excellente évacuation du flux de chaleur.

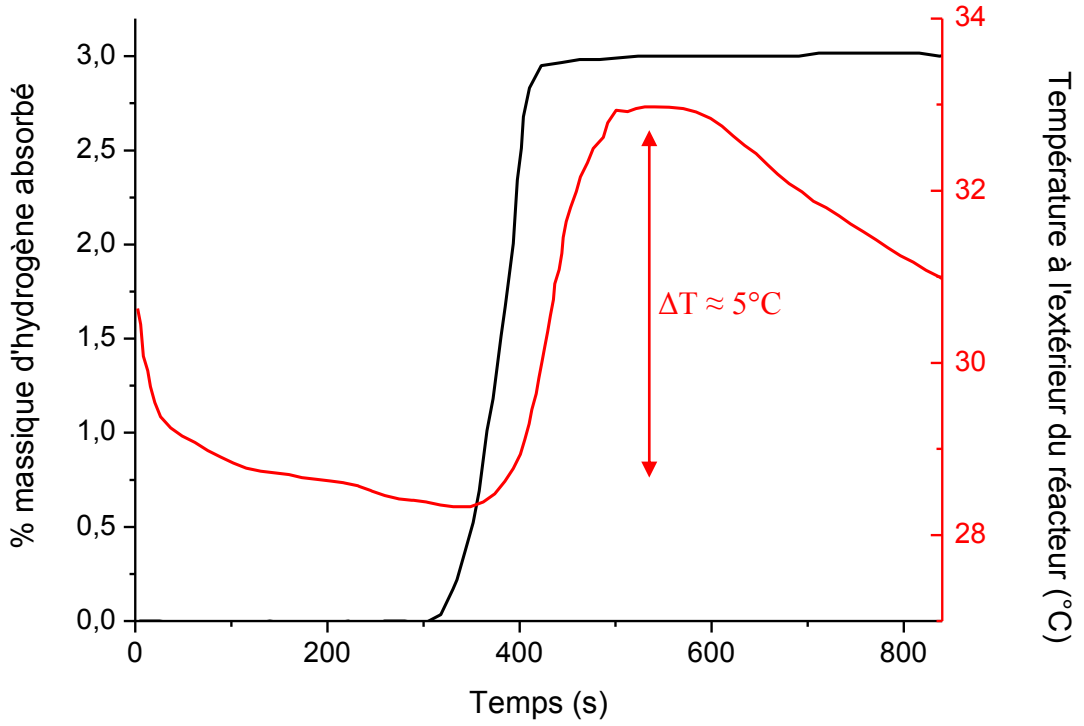


Figure III. 10 : Suivi de la température extérieure du réacteur lors de l'hydruration de Y_4NiMg à 20°C sous 10 bar de H_2 [17].

L'importance du contrôle du flux de chaleur lors de l'hydruration pour éviter la décomposition systématique est confirmée par les mesures DSC présentées en figure III.11. En effet, l'augmentation de la vitesse de montée en température (de 1 à 6°C/min) conduit directement à la décomposition de l'intermétallique en hydrure de gadolinium. De plus, la température à laquelle a lieu la décomposition diminue.

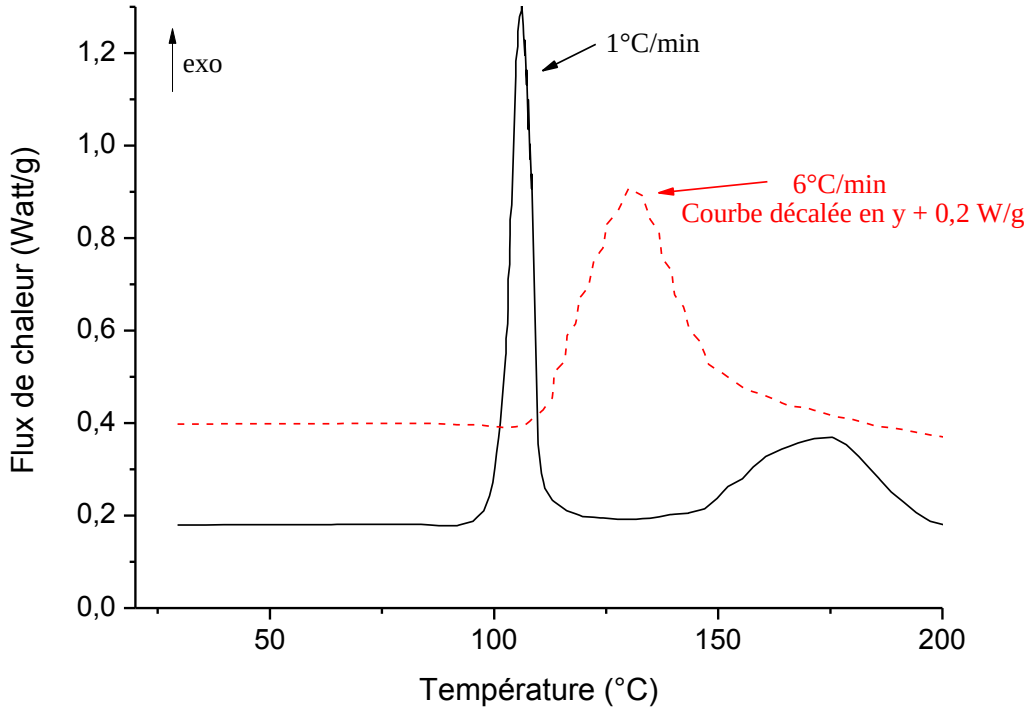


Figure III.11 : Influence de la vitesse de balayage sur le mécanisme d'hydruration du composé Gd_4NiMg. Deux vitesses de montée en température sont présentées : 1°C/min (noir) et 6°C/min (rouge).

En conclusion, l'hydruration des systèmes TR_4NiMg permet l'obtention de bonnes cinétiques d'absorption à température ambiante et de bonnes capacités de stockage (environ 2,3% massique pour Y_4NiMg). Cependant, la formation de l'hydrure nécessite des conditions expérimentales précises afin d'éviter la décomposition. De plus, l'hydrure formé est très stable. Dans l'optique d'améliorer la réversibilité de l'hydrure, des substitutions Mg/Al et TR/Mg ont été faites. Elles seront présentées dans le paragraphe III.3.

Par ailleurs, la présence d'une terre rare dans ces composés nous a incité à étudier leurs propriétés magnétiques ainsi que l'influence de l'hydruration sur ces propriétés. C'est l'objet du paragraphe III.2.4.

III.2.4 Comportement magnétique de Gd_4NiMg et Gd_4NiMgH_{11}

Le comportement magnétique de Gd_4NiMg et de son hydrure Gd_4NiMgH_{11} a été étudié [7]. L'évolution de la susceptibilité magnétique (χ) en fonction de la température et mesurée dans un champ extérieur de 1 kOe est donnée en figure III.12.a.

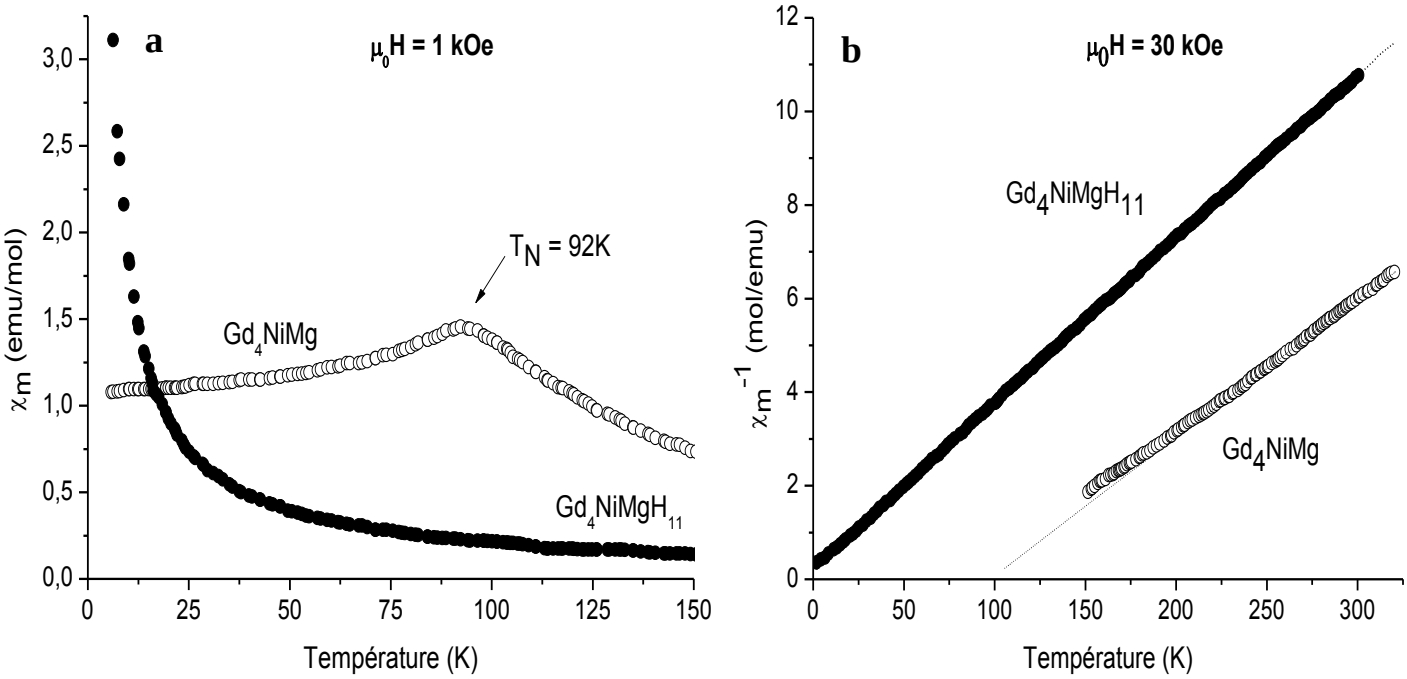


Figure III.12 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (a) et de l'inverse de la susceptibilité (b) du composé Gd_4NiMg et de son hydrure [7].

Le composé Gd_4NiMg est ordonné antiferromagnétiquement en-dessous de la température de Néel, T_N = 92 K. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique (χ^{-1}) en fonction de la température, pour un champ extérieur de 30 kOe (figure III.12.b) montre que le composé Gd_4NiMg suit une loi de Curie-Weiss (formule III.2) au-dessus de 175 K.

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_p}{C_m} \qquad \text{(III.2)}$$

Où T est la température appliquée, θ_p la température paramagnétique de Curie et C_m la constante de Curie par unité formulaire.

A l'aide des relations III.2 et III.3, dans le domaine de température où l'échantillon suit une loi de Curie-Weiss, il est possible de déterminer le moment effectif (μ_{eff}) (formule III.3) et la température paramagnétique de Curie.

$$\mu_{eff} = (8C_m)^{1/2} \qquad \text{(III.3)}$$

Pour Gd_4NiMg, un moment effectif égal à 8,24μ_B/Gd a été calculé. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur considérée pour un ion Gd^{3+} libre (*i.e.* 7,94μ_B/atome de Gd). Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cela :

1- Une contribution magnétique des électrons de conduction, comme observé pour le gadolinium métallique [21].

2- Un moment magnétique porté par les atomes de Ni, comme observé pour le composé binaire $GdNi_2$ [22] et pour la solution solide $Gd_{1-x}Y_xNi$ [23].

De plus, la température paramagnétique de Curie (θ_p) est positive (97 K), ce qui indique des interactions ferromagnétiques. Ce comportement est inhabituel pour un composé antiferromagnétique classique. Ainsi, Gd_4NiMg présente des constantes d'échanges positives et négatives, probablement liées à l'existence de trois sites cristallographiques différents pour les atomes de gadolinium. Un comportement similaire a été observé pour le composé Gd_3Ni [24]. En effet, dans ce composé, le gadolinium occupe deux sites cristallographiques différents conduisant à un comportement antiferromagnétique (T_N = 100 K) pour lequel une température paramagnétique de Curie positive est observée (θ_p = 87 K).

Il est intéressant de noter qu'en-dessous de T_N = 92 K, le composé Gd_4NiMg présente une transition métamagnétique. Cette transition est observable sur la courbe d'aimantation en fonction du champ extérieur pour une température fixée à 10 K (figure III.13). En effet, pour un champ appliqué inférieur à 30 kOe, l'aimantation augmente linéairement. Au-dessus de 30 kOe, l'aimantation quitte le domaine de linéarité pour augmenter plus rapidement.

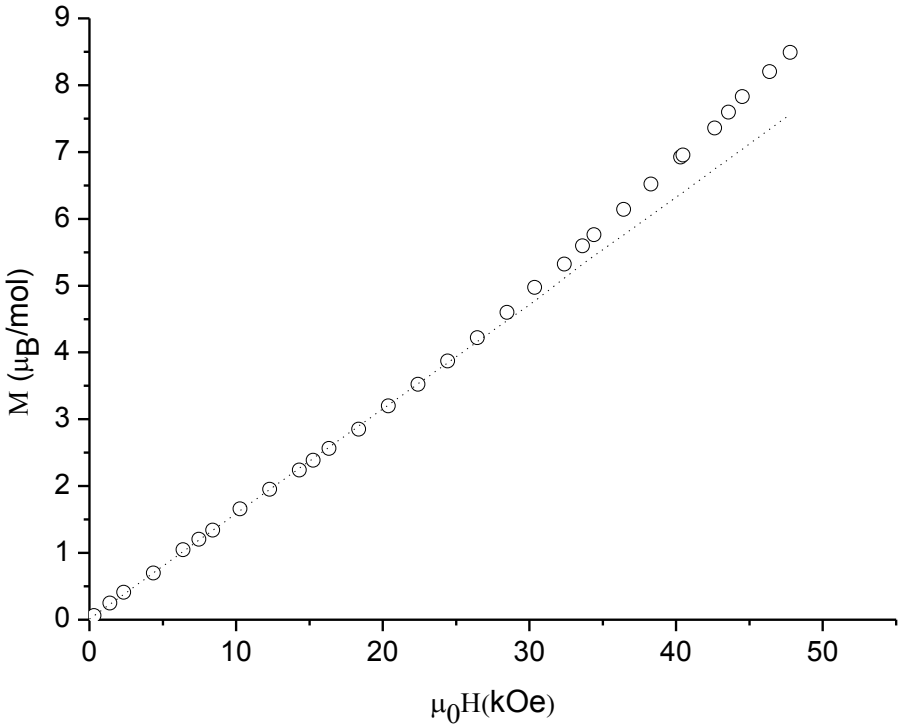


Figure III.13 : Evolution de l'aimantation du composé Gd_4NiMg en fonction du champ, à 10 K [7].

La formation de l'hydrure Gd_4NiMgH_{11} modifie fortement le comportement magnétique du composé. En effet, d'après la figure III.12.a, aucun ordre magnétique n'est observé au-dessus de 1,8 K. La disparition de l'ordre magnétique ou la forte diminution de sa température, induites par l'absorption d'hydrogène, sont des phénomènes déjà observés pour d'autres composés (*e.g.* $Gd_3Ni_6Al_2$) [25].

D'après la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ (figure III.12.b), le comportement magnétique de l'hydrure suit une loi de Curie-Weiss jusqu'à 6 K. L'échantillon est porteur d'un moment magnétique effectif de $7,55\mu_B$/Gd et d'une température paramagnétique négative ($\theta_p = -7$ K).

Ainsi, l'insertion d'hydrogène dans la structure du composé Gd_4NiMg détruit l'ordre antiferromagnétique. Ce phénomène peut s'expliquer par l'évolution structurale induite par l'hydrogène. En effet, d'après le tableau III.5, les distances Gd-Gd augmentent fortement lors de la formation de l'hydrure. De ce fait, les interactions magnétiques Gd-Gd diminuent, ce qui explique également la valeur de θ_p proche de 0.

III.3 Etude des solutions solides $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$ avec TR = Y et Gd

III.3.1 Structure et stabilité des solutions solides

Les solutions solides $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 1$) et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$ ($0 \leq y \leq 0,5$) ont été étudiées pour deux terres rares : l'yttrium et le gadolinium [17]. Le choix de ces terres rares permet d'étudier l'influence des électrons 4f sur les propriétés. En effet, ces deux terres rares présentent presque le même rayon métallique (*i.e.* 1,802 Å pour Gd et 1,803 Å pour Y) mais une configuration électronique très différente (*i.e.* [Xe] $4f^7$, $5d^1$, $6s^2$ pour Gd et [Kr] $4d^1$, $5s^2$ pour Y) [26].

L'ensemble des solutions solides a été étudié par diffraction des rayons X sur poudre. Les données collectées montrent que la structure type Gd_4RhIn est maintenue jusqu'à un certain seuil de substitution qui dépend de la nature de la terre rare. A titre d'exemple, les diffractogrammes de rayons X des composés Gd_4NiMg, $Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$, $Gd_4NiMg_{0,2}Al_{0,8}$ et $Gd_{3,8}NiMg_{1,2}$ sont donnés en figures III.14 et III.15.

L'étude de ces diffractogrammes montre deux effets (également observés pour les composés à base d'yttrium) :

- Un déplacement des pics de diffraction de la structure type Gd_4InRh vers les hauts angles dû à une diminution des paramètres de maille.

- L'apparition de nouveaux pics due à des phases secondaires qui deviennent de plus en plus intenses avec l'augmentation du taux d'aluminium.

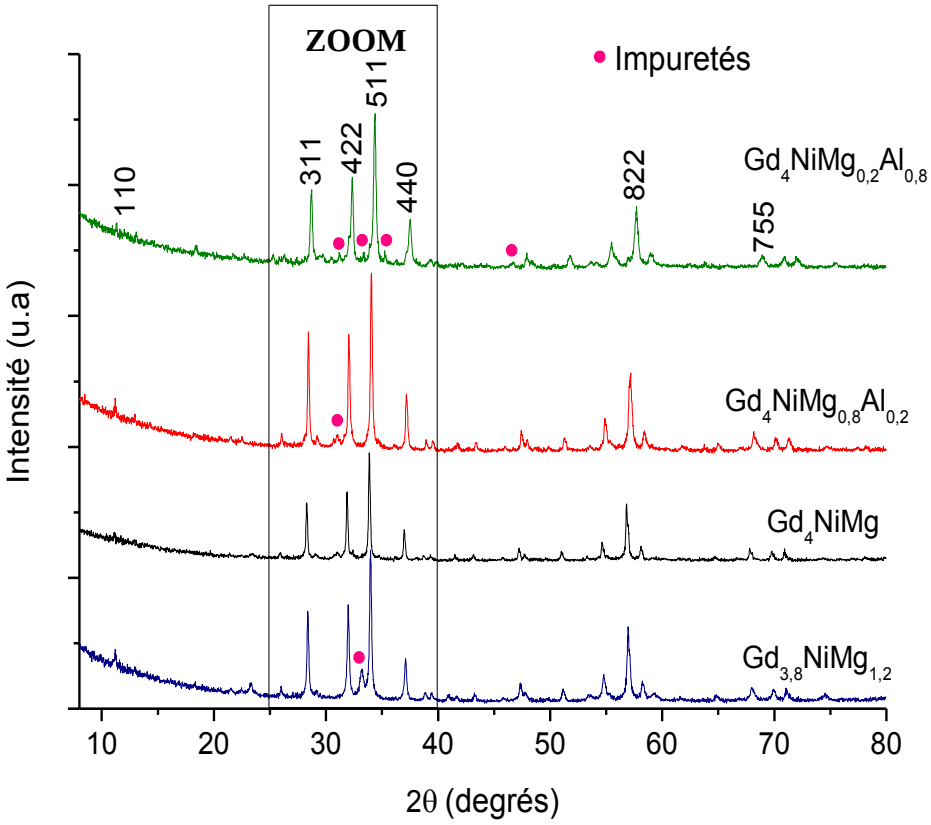


Figure III.14 : Diffractogramme de rayons X des échantillons Gd_4NiMg (noir), $Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ (rouge), $Gd_4NiMg_{0,2}Al_{0,8}$ (vert) et $Gd_{3,8}NiMg_{1,2}$ (bleu).

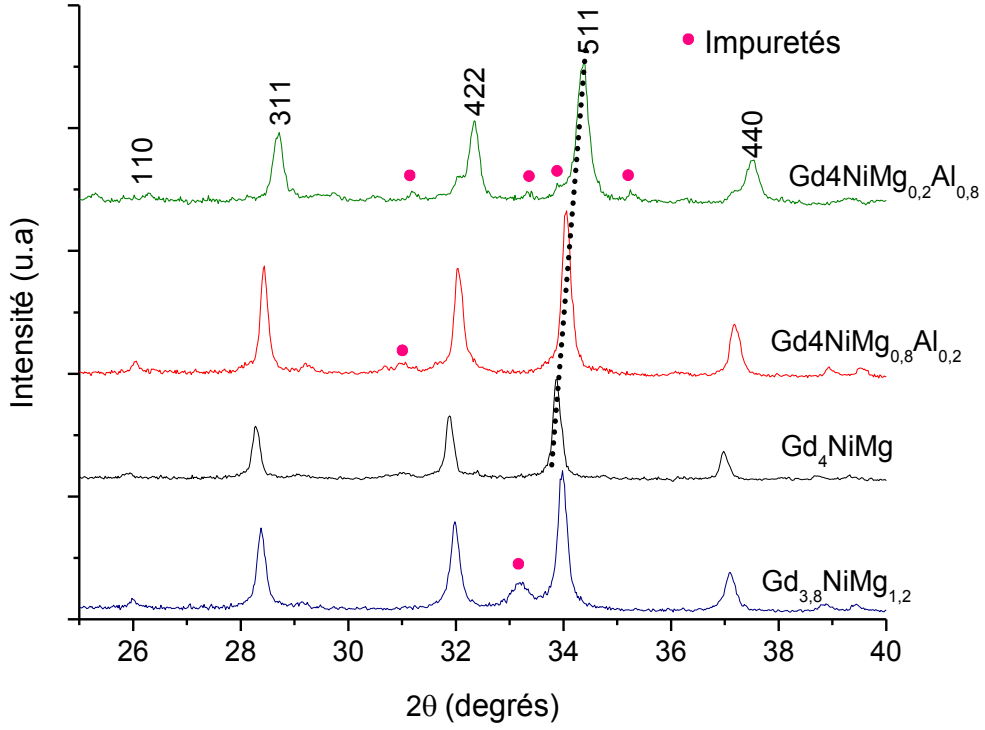


Figure III. 15 : Zoom de la figure III.14 montrant le déplacement des pics de diffraction en fonction de la substitution considérée.

Par affinement des diffractogrammes de rayons X à l'aide de la méthode Le Bail, le paramètre de maille des solutions solides a été déterminé. Son évolution en fonction du taux de magnésium dans le composé est présenté en figure III.16.a (pour le gadolinium) et III.16.b (pour l'yttrium). Chaque solution solide obéit à une loi de Végard puisqu'une diminution linéaire des paramètres de maille est observée avec, respectivement, l'augmentation du taux d'aluminium pour la solution solide $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ ou l'augmentation du rapport Mg/Gd pour la solution solide $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$.

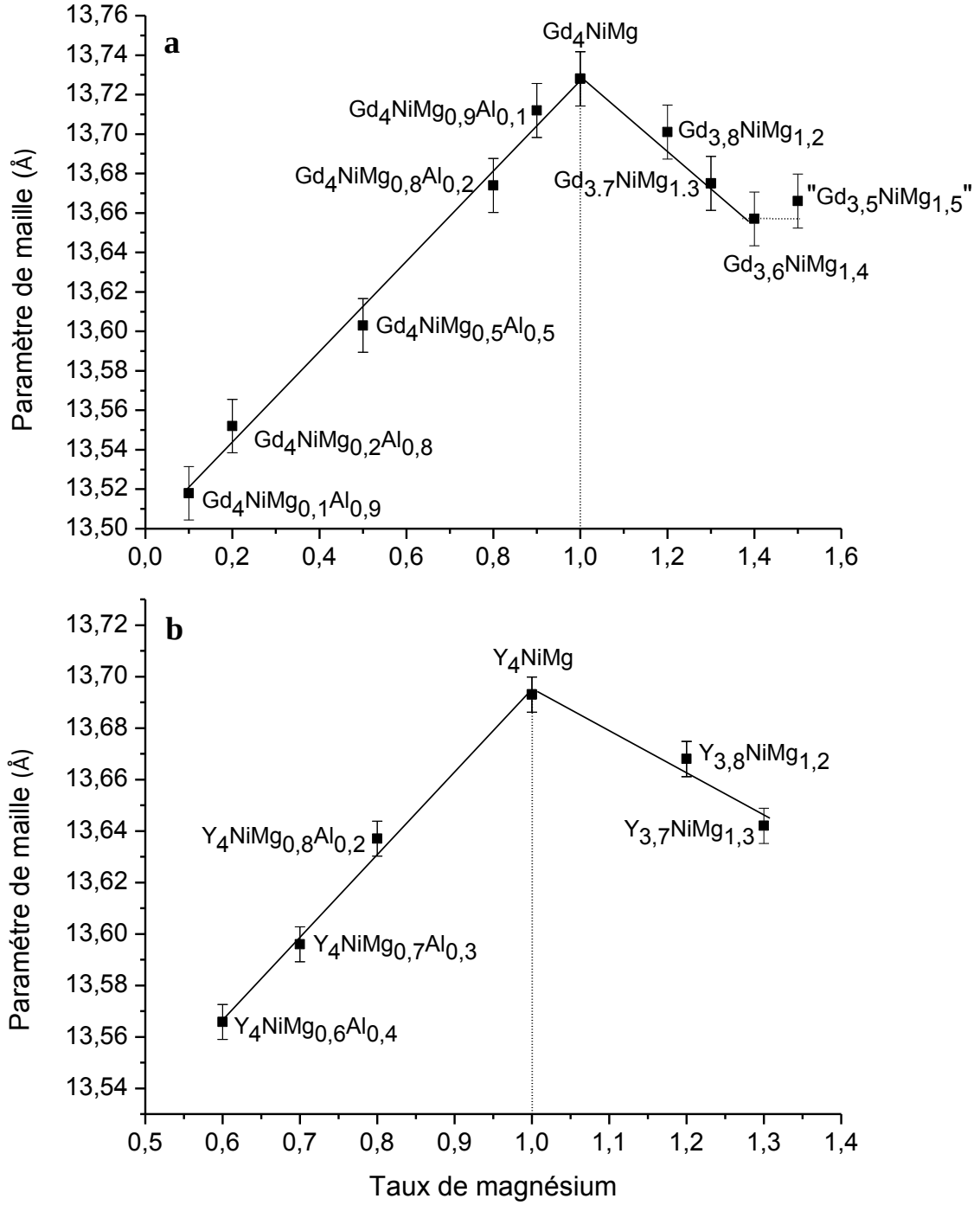


Figure III.16 : Evolution du paramètre de maille en fonction du taux de magnésium dans les composés à base de gadolinium (a) et d'yttrium (b).

Dans le but de déterminer les compositions de chaque composé et ainsi de confirmer les lois de Végard, l'ensemble des échantillons a été étudié par microsonde de Castaing. Chaque composition est très proche de la composition nominale. Cependant, dans certains cas, quelques phases secondaires ont été observées. A titre d'exemple, l'image microsonde de l'échantillon $Y_{3,7}NiMg_{1,3}$ est donnée en figure III.17.

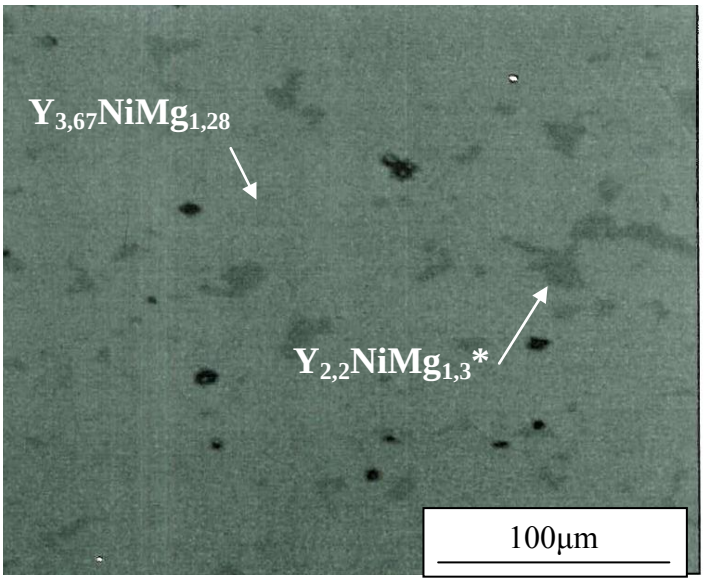


Figure III.17 : Image microsonde de l'échantillon $Y_{3,7}NiMg_{1,3}$.
** Large incertitude sur la composition car la surface à analyser est de très petite taille (<10µm).*

Dans le cas de la solution solide $Gd_{4-y}NiMg_{1+y}$, une rupture de la loi de Végard pour la composition $Gd_{3,5}NiMg_{1,5}$ est observée. Les analyses microsonde révèlent en réalité que ce composé n'existe pas. En effet, il s'agit d'un mélange du composé $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$ et de la phase secondaire Gd_3Ni. La formation du composé $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$ est confirmée par le diffractogramme de rayon X sur poudre qui conduit à un paramètre de maille identique à celui calculé pour cette composition (*i.e.* $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$).

Grâce à la composition de chaque échantillon déterminée par microsonde, les lois de Végard sont confirmées et discutées. Dans le cas de la substitution de l'aluminium au magnésium, l'évolution des paramètres de maille s'explique par un effet stérique. En effet, le magnésium (r_{Mg} = 1,60 Å) est remplacé par de l'aluminium plus petit (r_{Al} = 1,43 Å) [26]. L'effet stérique explique également la diminution des paramètres de maille lors de la substitution Gd/Mg ($r_{Gd\ ou\ Y} \approx 1,8$ Å > r_{Mg}).

La variation relative de rayon des éléments substitués (Δr), donnée par la formule III.4, est très proche pour les deux types de substitution (*i.e.* Δr = 11,9% pour la solution solide Mg/Al et Δr = 11,1% pour la solution solide Mg/Gd).

$$\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A} \qquad \text{(III.4)}$$

Où r_A et r_B sont respectivement les rayons métalliques du magnésium et du gadolinium ou de l'aluminium.

Cependant, dans le cas des composés à base de gadolinium, le remplacement de 0,4 atome de gadolium par du magnésium (*i.e.* $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$) conduit à un paramètre de maille de 13,66 Å, soit une variation de 0,49% par rapport à Gd_4NiMg. De la même façon, le remplacement de 0,4 atome de magnésium par de l'aluminium (*i.e.* $Gd_4NiMg_{0,6}Al_{0,4}$) conduit à un paramètre de maille de 13,64 Å, soit une variation de 0,68% par rapport à Gd_4NiMg. Ainsi, malgré un rapport Δr identique pour les deux solutions solides, la variation des paramètres de maille est plus importante dans le cas de la substitution Mg/Al. Cette différence est attribuable au site de substitution. En effet, les affinements Rietveld sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre montrent que pour la substitution Gd/Mg, les sites concernés sont les sites 24*g*, alors que pour la substitution Mg/Al, ce sont les sites 16*e*.

Dans le cas des composés à base d'yttrium, la constatation est identique. En effet, pour le composé $Y_{3,7}NiMg_{1,3}$, une variation du paramètre de maille de 0,4% est observée, contre 0,73% pour le composé $Y_4NiMg_{0,7}Al_{0,3}$. Ainsi, l'influence du site de substitution sur l'évolution du paramètre de maille est confirmée.

Par ailleurs, les figures III.16.a et III.16.b montrent que le taux maximal de substitution Mg/Al est plus faible dans le cas de l'yttrium. En effet, pour le gadolinium, une limite de solubilité de $x \leq 0,9$ est observée contre $x \leq 0,5$ pour l'yttrium. Ce taux de substitution plus faible peut s'expliquer par un effet stérique qui empêche les substitutions pour un paramètre de maille limite de l'ordre de 13,53 Å. Le paramètre de maille du composé Y_4NiMg étant inférieur à celui de Gd_4NiMg, ce paramètre minimal est plus rapidement atteint.

Les positions atomiques et les distances interatomiques des échantillons $Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$, $Gd_{3,8}NiMg_{1,2}$, $Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ et $Y_{3,8}NiMg_{1,2}$ sont données dans les tableaux III.6, III.7 et III.8. Comme annoncé précédemment, une substitution Mg/Al sur les sites 16*e* et Mg/Gd sur les sites 24*g* est observée.

De plus, les distances interatomiques des composés à base de gadolinium sont en bon accord avec celles déterminées pour le composé Gd_4NiMg (cf. tableau III.3). Une constatation du même type a été faite pour les composés à base d'yttrium. Quelques différences sont

cependant observées et peuvent s'expliquer par les modifications structurales induites par les substitutions. En effet, pour la solution solide Mg/Al, nous constatons :

- Une diminution importante de la distance (Mg/Al)-(Mg/Al).

- Une augmentation de la distance Gd1-(Mg/Al) induite par la diminution du volume occupé par les tétraèdres de magnésium/aluminium.

- Une diminution de la distance Gd2-Ni et une augmentation des distances Gd3-Ni. Ceci laisse à penser que la substitution Mg/Al induit un déplacement de l'atome de nickel dans les prismes trigonaux. Le nickel se rapproche des atomes Gd2 en quittant sa position centrale.

Les autres variations plus faibles s'expliquent par la méthode de mesure. En effet, dans le cas du composé Gd_4NiMg, les mesures ont été faites par diffraction sur monocristal alors que pour les solutions solides, les données sont le résultat d'affinement Rietveld sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre.

Tableau III.6 : Positions atomiques des échantillons $Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$, $Gd_{3,8}NiMg_{1,2}$, $Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ et $Y_{3,8}NiMg_{1,2}$. Seuls les taux d'occupation pour les solutions solides TR/Mg sont affinés. Les taux d'occupation des solutions solides Mg/Al ont été fixés.

$Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$				
Nb. de réflexions	134			
Nb. de paramètres affinés	13			
Facteur de qualité	***R_B = 16,21***	***χ^2 = 1,69***		
Avec région exclue	***R_B = 12,38***	***χ^2 = 1,61***		
Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
Gd1	24*g*	0,5597(5)	1/4	1/4
Gd2	24*f*	0,1866(5)	0	0
Gd3	16*e*	0,3494(4)	x	x
Ni	16*e*	0,1375(7)	x	x
Mg(80%)/Al(20%)	16*e*	0,5665(6)	x	x
$Gd_{3,8}NiMg_{1,2}$				
Nb. de réflexions	138			
Nb. de paramètres affinés	13			
Facteur de qualité	***R_B = 16,78***	***χ^2 = 2,04***		
Avec région exclue	***R_B = 11,81***	***χ^2 = 1,57***		
Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
Gd1(81,6%)/Mg(18,4%)	24*g*	0,5674(6)	1/4	1/4
Gd2	24*f*	0,1922(6)	0	0
Gd3	16*e*	0,3473(5)	x	x
Ni	16*e*	0,1437(9)	x	x
Mg	16*e*	0,5752(18)	x	x
$Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$				
Nb. de réflexions	128			
Nb. de paramètres affinés	13			
Facteur de qualité	***R_B = 14,02***	***χ^2 = 7,25***	**Pas de région exclue**	
Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
Y1	24*g*	0,5679(3)	1/4	1/4
Y2	24*f*	0,1914(3)	0	0
Y3	16*e*	0,3494(3)	x	x
Ni	16*e*	0,1417(4)	x	x
Mg(80%)/Al(20%)	16*e*	0,5808(9)	x	x
$Y_{3,8}NiMg_{1,2}$				
Nb. de réflexions	132			
Nb. de paramètres affinés	13			
Facteur de qualité	***R_B = 14,52***	***χ^2 = 6,94***		
Avec région exclue	***R_B = 11,42***	***χ^2 = 4,82***		
Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
Y1(84%)/Mg(16%)	24*g*	0,5677(5)	1/4	1/4
Y2	24*f*	0,1905(4)	0	0
Y3	16*e*	0,3473(3)	x	x
Ni	16*e*	0,1404(5)	x	x
Mg	16*e*	0,5805(10)	x	x

Pour la solution solide Gd/Mg, la variation du paramètre de maille est moins importante et donc les variations des distances interatomiques sont plus faibles. Cependant, une diminution de la distance Gd1-Gd1 est observée. Cette constatation est en accord avec la diminution de l'encombrement stérique induite par la substitution sur le site 24*g* (occupé par Gd1). D'autre part, une diminution de la distance Mg-Mg est observée dans les tétraèdres [Mg_4]. Ceci est la preuve de la contraction globale de la structure. L'étude des distances interatomiques pour les composés à base d'yttrium conduit aux mêmes conclusions.

Ainsi, grâce aux différentes substitutions testées, il est possible de modifier la taille des sites et donc leurs propriétés de sorption de l'hydrogène. Pour ce faire, il est impératif de localiser l'hydrogène dans la structure pour modifier spécifiquement la taille des sites dans lesquels il se place.

Tableau III.7 : Distances interatomiques (en Å) des échantillons $Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ et $Gd_{3,8}NiMg_{0,2,}$ déterminées par affinement Rietveld sur poudre. Les distances sont données avec une précision de 1%.

			$Gd_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$	**$Gd_{3,8}NiMg_{0,2}$**
Gd1	2	Mg/Al	3,543	3,386
	4	Gd1	3,674	3,536
	2	Ni	3,459	3,548
	2	Gd3	3,454	3,553
	4	Gd2	3,614	3,632
Gd2	2	Ni	2,737	2,862
	2	Mg/Al	3,606	3,502
	4	Gd1	3,614	3,632
	2	Gd3	3,660	3,640
	4	Gd2	3,604	3,672
Gd3	3	Ni	2,905	2,792
	3	Mg/Al	3,380	3,462
	3	Gd1	3,454	3,553
	3	Gd2	3,660	3,640
	3	Gd3	3,837	3,769
Ni	3	Gd3	2,905	2,792
	3	Gd2	2,737	2,862
	3	Gd1	3,459	3,548
Mg/Al	3	Mg/Al	2,569	2,912
	3	Gd3	3,380	3,386
	3	Gd1	3,543	3,462
	3	Gd2	3,606	3,502

Tableau III.8 : Distances interatomiques (en Å) des échantillons $Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ et $Y_{3,8}NiMg_{0,2}$, déterminées par affinement Rietveld sur poudre. Les distances sont données avec une précision de 1%.

			$Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$	$Y_{3,8}NiMg_{0,2}$
Y1	2	Mg/Al	3,269	3,281
	4	Y1	3,513	3,523
	2	Ni	3,541	3,546
	2	Y3	3,544	3,551
	4	Y2	3,623	3,632
Y2	2	Ni	2,816	2,799
	2	Mg/Al	3,477	3,495
	4	Y1	3,623	3,632
	2	Y3	3,618	3,647
	4	Y2	3,692	3,683
Y3	3	Ni	2,839	2,837
	3	Mg/Al	3,432	3,479
	3	Y1	3,544	3,551
	3	Y2	3,618	3,647
	3	Y3	3,834	3,761
Ni	3	Y3	2,839	2,837
	3	Y2	2,816	2,799
	3	Y1	3,541	3,546
Mg /Al	3	Mg/Al	3,117	3,111
	3	Y3	3,432	3,479
	3	Y1	3,269	3,281
	3	Y2	3,477	3,495

III.3.2 Comportement magnétique

Le comportement magnétique de la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 0,9$) a été étudié dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr. R. Pöttgen de l'université de Munster (Allemagne) [27]. L'intégralité des mesures présentées dans ce chapitre a été faite à l'université de Munster sur des échantillons polycristallins synthétisés à Bordeaux.

Le composé Gd_4NiMg (cf. chapitre III.2.4) présente un comportement antiferromagnétique (T_N = 92 K) et une transition métamagnétique observée à 10 K pour un champ supérieur à 25 kOe.

Pour les solutions solides $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$, les courbes de susceptibilité magnétique (χ) et de l'inverse de la susceptibilité (χ^{-1}) mesurées dans un champ extérieur de 10 kOe sont

données en Figure III.18. L'exploitation des courbes, à l'aide de la loi de Curie-Weiss (équation III.2) entre 150 et 300 K, permet de déterminer le moment magnétique effectif (μ_{eff}) et la température paramagnétique de Curie (θ_P). Les résultats sont donnés dans le tableau III.9. Comme établi précédemment, le composé Gd_4NiMg a un moment magnétique effectif μ_{eff} supérieur à celui des ions Gd^{3+} libres et une valeur positive de θ_p. Pour la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$, le moment effectif est supérieur à celui mesuré pour le composé Gd_4NiMg. De plus, des valeurs positives de θ_p sont obtenues. Ces valeurs positives indiquent l'existence possible d'interactions ferromagnétiques.

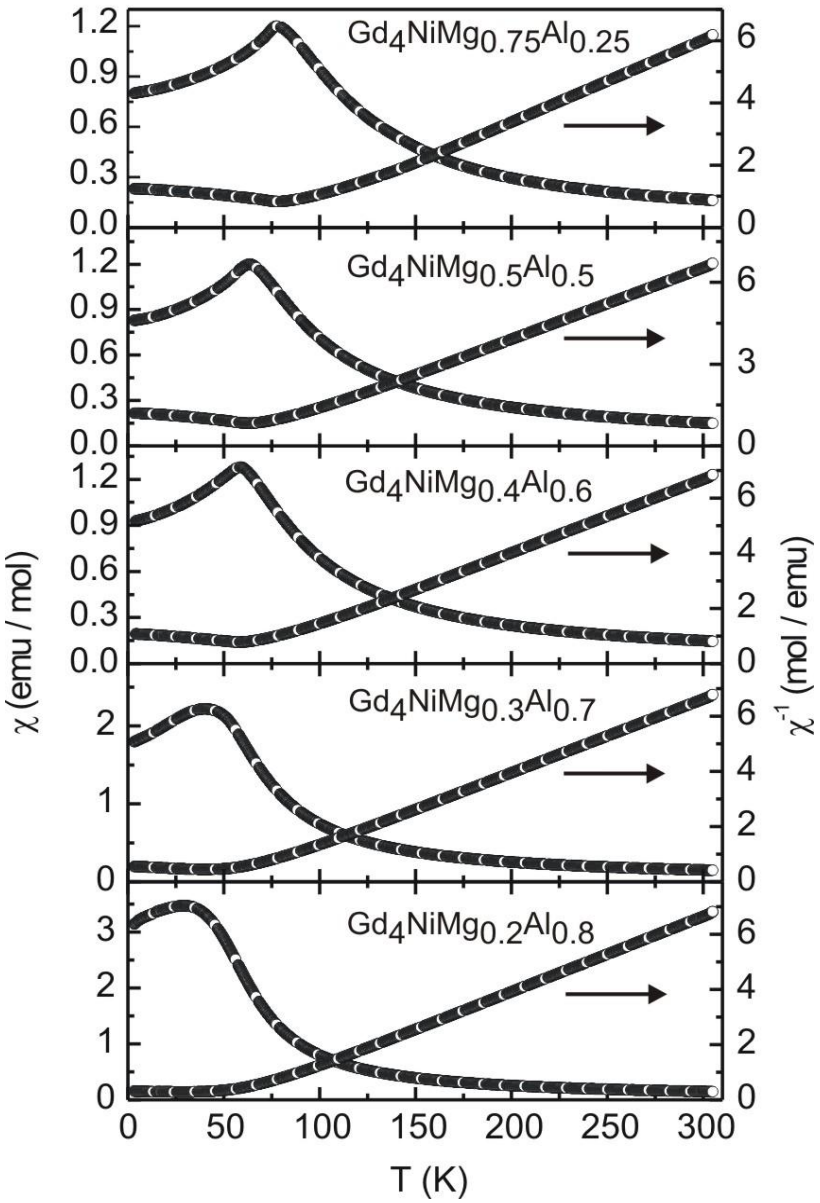


Figure III.18 : Evolution de la susceptibilité magnétique (χ) et de son inverse (χ^{-1}) en fonction de la température, pour la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ (x = 0,25 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 et 0,8) placée dans un champ magnétique de 10 kOe.

Tableau III.9 : Moment magnétique effectif (μ_{eff}) mesuré à 10 kOe (1 kOe pour Gd_4NiMg), température paramagnétique de Curie (θ_p), Température de Néel (T_N) et « freezing temperature »(T_f) déterminés à l'aide des courbes ZFC-FC pour différentes compositions de la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$.

Composés	μ_{eff} (μ_B)	$\theta_P \pm 1$ (K)	$T_N \pm 1$ (K)	$T_f \pm 1$ (K)
Gd_4NiMg	8,24	97	92	-
$Gd_4NiMg_{0,75}Al_{0,25}$	8,70	71	79	-
$Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$	8,72	51	66	-
$Gd_4NiMg_{0,4}Al_{0,6}$	8,65	50	62	-
$Gd_4NiMg_{0,3}Al_{0,7}$	8,65	52	-	42
$Gd_4NiMg_{0,2}Al_{0,8}$	8,55	57	-	41

Les courbes de susceptibilité magnétique montrent que le comportement antiferromagnétique est conservé jusqu'à un taux de substitution de x = 0,7. Dans ce domaine, une diminution de la température de Néel avec l'augmentation de la quantité d'aluminium est constatée. La température de Néel décroît de 92 K (*i.e.* pour le composé Gd_4NiMg) jusqu'à 62 K (*i.e.* pour le composé $Gd_4NiMg_{0,4}Al_{0,6}$). Pour des taux d'aluminium supérieurs à 0,7, la transition magnétique devient plus large à cause de l'absence d'ordre magnétique à longue distance. De plus, la valeur maximale de la susceptibilité magnétique, qui est obtenue lors de la transition, augmente fortement. Ces deux effets indiquent une modification du comportement magnétique. La solution solide passe d'un comportement antiferromagnétique à un comportement de type verre de spin. Le comportement magnétique verre de spin peut être décrit comme un ordre magnétique à courte distance couplé à une perte d'ordre à longue distance. Les spins bloqués dans une position aléatoire interagissent entre eux de façon désordonnée. Les températures d'ordre magnétique pour les composés ayant un comportement de type verre de spin sont données dans le tableau III.9 (*i.e.* T_f pour freezing temperature).

L'évolution des températures d'ordre en fonction du taux d'aluminium est récapitulée en figure III.19. Une évolution linéaire de la température de Néel avec le taux d'aluminium est observée jusqu'à un taux d'aluminium de 0,7. Au-delà de cette valeur, la rupture de la linéarité s'explique par le changement de comportement magnétique d'antiferromagnétique à verre de spin. Il est intéressant de noter que l'évolution linéaire de la température de Néel peut être reliée à la contraction linéaire de la structure cristalline.

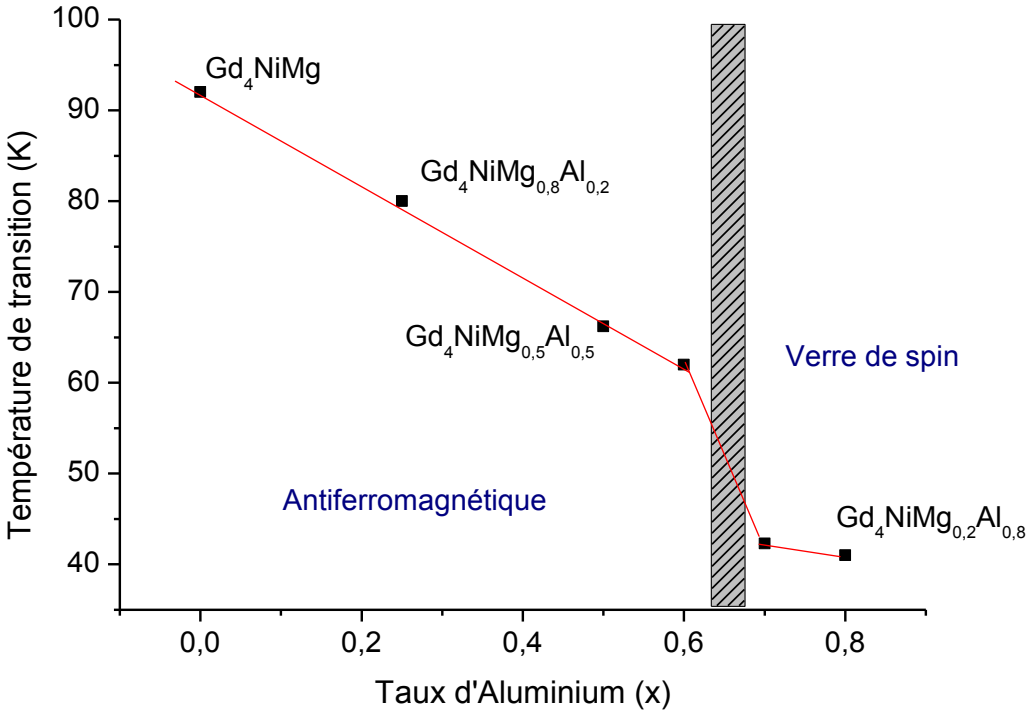


Figure III.19 : Evolution de la température de transition magnétique en fonction du taux d'aluminium pour la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$.

Dans le but de valider le comportement verre de spin, des mesures complémentaires ont été réalisées :

1- Les courbes ZFC (Zero Field Cooled) et FC (Field Cooled) réalisées à faible champ (figure III.20.a), montre une forte augmentation de la susceptibilité pour les composés dans l'état verre de spin. La susceptibilité passe d'environ 1,2 emu/mol pour les composés $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ (avec $x \leq 0,6$) à 18 emu/mol pour $Gd_4NiMg_{0,2}Al_{0,8}$. De plus, l'allure des courbes FC diffère fortement entre les composés antiferromagnétiques et verre de spin.

2- Les courbes d'aimantation à 200 K, 150 K, 50 K et 5 K (Figure III.20.b), montrent des comportements très différents entre les composés $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$, avec $x \leq 0,6$ et ceux avec $x \geq 0,7$. Ces différences permettent de prouver qu'il s'agit bien d'un comportement verre de spin et non d'un ordre antiferromagnétique.

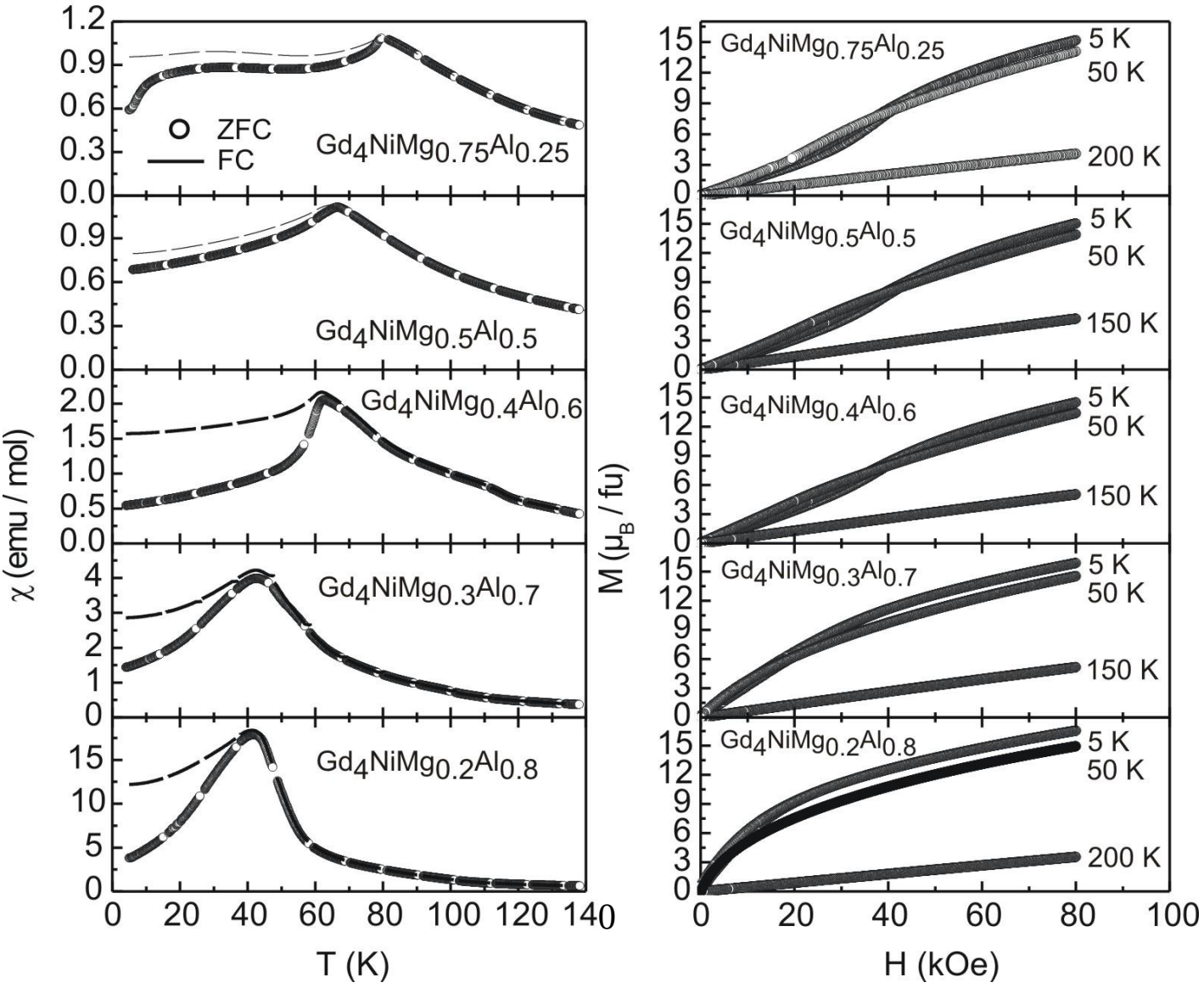


Figure III.20 : Mesure magnétique pour la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$: Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température en mode ZFC et FC et dans un champ extérieur de 100 Oe (a). Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures (b).

3- La méthode la plus concluante pour valider le comportement verre de spin, dans lequel les moments magnétiques sont « gelés » dans des configurations aléatoires, est la dépendance en fréquence (υ) de la susceptibilité magnétique alternative. La susceptibilité alternative peut être divisée en une partie réelle (χ') et une partie imaginaire (χ''). Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative mesurées à différentes fréquences sous un champ magnétique de 10 Oe, pour l'échantillon $Gd_4NiMg_{0,2}Al_{0,8}$ sont données en figure III.21.

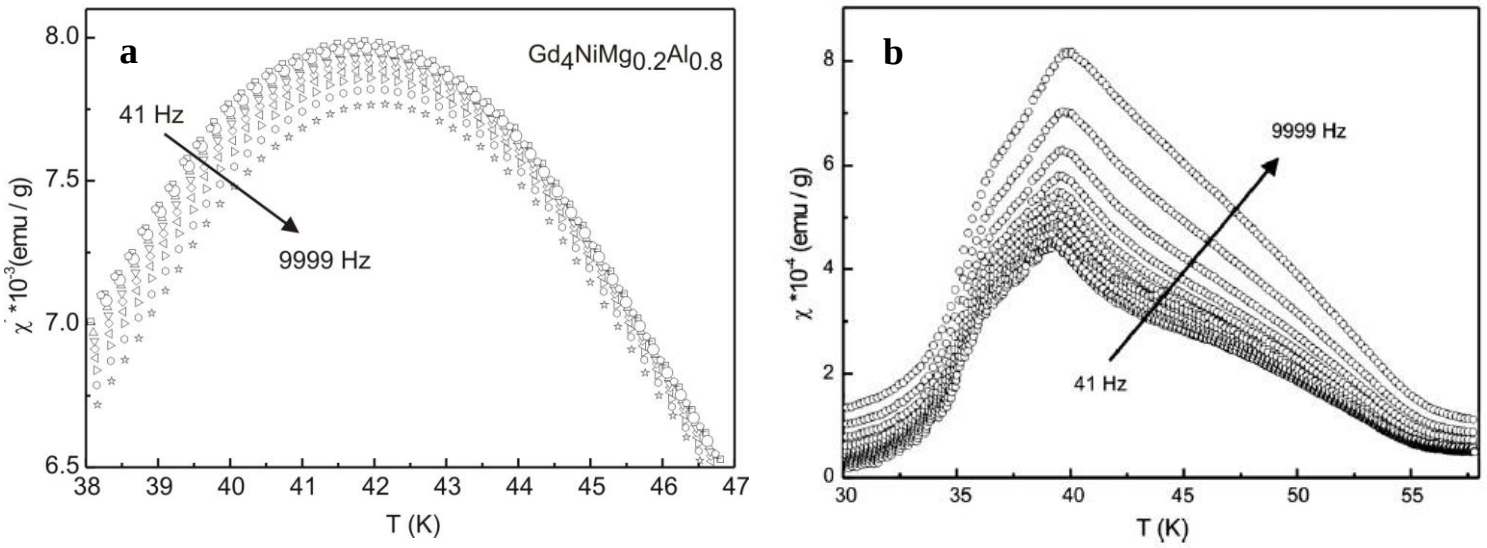


Figure III.21 : Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la susceptibilité magnétique alternative du composé $Gd_4NiMg_{0,2}Al_{0,8}$ en fonction de la température et pour des fréquences υ = 41, 61, 111, 197, 341, 607, 1057, 1847, 3247, 5697 et 9999 Hz.

Pour la partie réelle, le maximum du pic se déplace vers les basses températures et la largeur des pics augmente lorsque la fréquence d'excitation du champ diminue. Bien que dix fois inférieure à χ', la partie imaginaire (χ'') présente le même comportement. De plus, au-delà de 50 K, χ' est virtuellement indépendant de la fréquence (non représenté sur la figure III.21). Ce type de comportement a été observé dans de nombreux systèmes ayant un comportement verre de spin [28-29]. D'autre part, le maximum du pic renseigne sur la température T_f qui est en accord avec les valeurs déterminées à l'aide des courbes de susceptibilité (figure III.20.a). Pour finir, le rapport entre les températures données par le maximum du pic de la partie réelle en fonction de l'écart de fréquence (υ) entre les deux températures ($\Delta T_f/T_f\Delta\ln(\upsilon)$) est de l'ordre de 0,01. Cette valeur traduit un comportement verre de spin [28-30].

Nous avons montré que la formation de la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ induit une modification du comportement magnétique pour un taux d'aluminium supérieur ou égal à 0,7. Ainsi, le composé passe d'un comportement ordonné antiferromagnétiquement à un comportement de type verre de spin dans lequel l'ordre magnétique est perdu à grande distance. Le comportement magnétique verre de spin a été confirmé par l'intermédiaire de nombreuses mesures. Il est intéressant de noter que ce « désordre magnétique » (comportement verre de spin) est corrélé à l'augmentation du taux de phase secondaire dans l'échantillon. Il semblerait donc que le remplacement du magnésium par l'aluminium induit pour des fortes valeurs de x à la fois un désordre structural et un désordre magnétique.

III.3.3 Intérêts des solutions solides pour l'hydruration

Devant l'évolution structurale causée par les différentes substitutions, nous avons voulu évaluer l'intérêt des solutions solides pour le stockage de l'hydrogène. En effet, nous avons montré qu'il est possible de modifier le paramètre de maille et ainsi la taille des sites cristallographiques dans lesquels l'hydrogène vient s'insérer. Un tel effet peut induire une déstabilisation de l'hydrure (*i.e.* thermodynamique modifiée) et la réversibilité de l'hydrure serait alors envisageable.

La cinétique d'hydruration du composé $Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$ par rapport à celle du composé Gd_4NiMg est donnée en figure III.22.

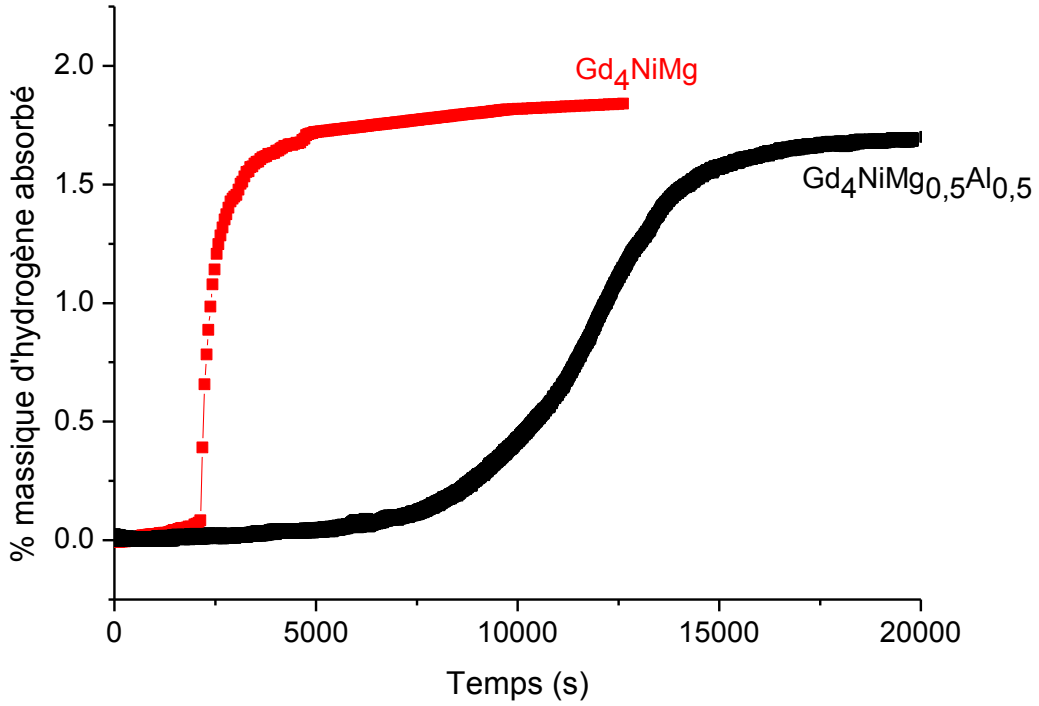


Figure III. 22 : Cinétique d'absorption pour les composés Gd_4NiMg (rouge) et $Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$ (noir), sous 10 bar d'hydrogène à 20°C.

$Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$ absorbe environ 1,7% massique, pour former l'hydrure $Gd_4NMg_{0,5}Al_{0,5}H_{11,4}$. Ainsi, la substitution Mg/Al et les modifications structurales qui en découlent n'affectent pas la capacité massique de stockage. Il est donc probable que seuls les atomes de terre rare contrôlent l'hydruration. Cependant, malgré une capacité inchangée, une forte diminution de la cinétique d'absorption est constatée. En effet, l'absorption est totale après deux heures contre quelques minutes pour le composé Gd_4NiMg. Ainsi, la présence de l'aluminium semble d'une part augmenter le temps d'activation du composé (*i.e.* temps nécessaire pour que la réaction d'hydruration débute) et, d'autre part, diminuer les vitesses de germination-diffusion du processus d'hydruration.

Comme le montre la figure III.23, un comportement similaire est observé pour les composés à base d'yttrium. En effet, $Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ absorbe 11 H/unité formulaire (u.f.) mais avec des cinétiques plus lentes.

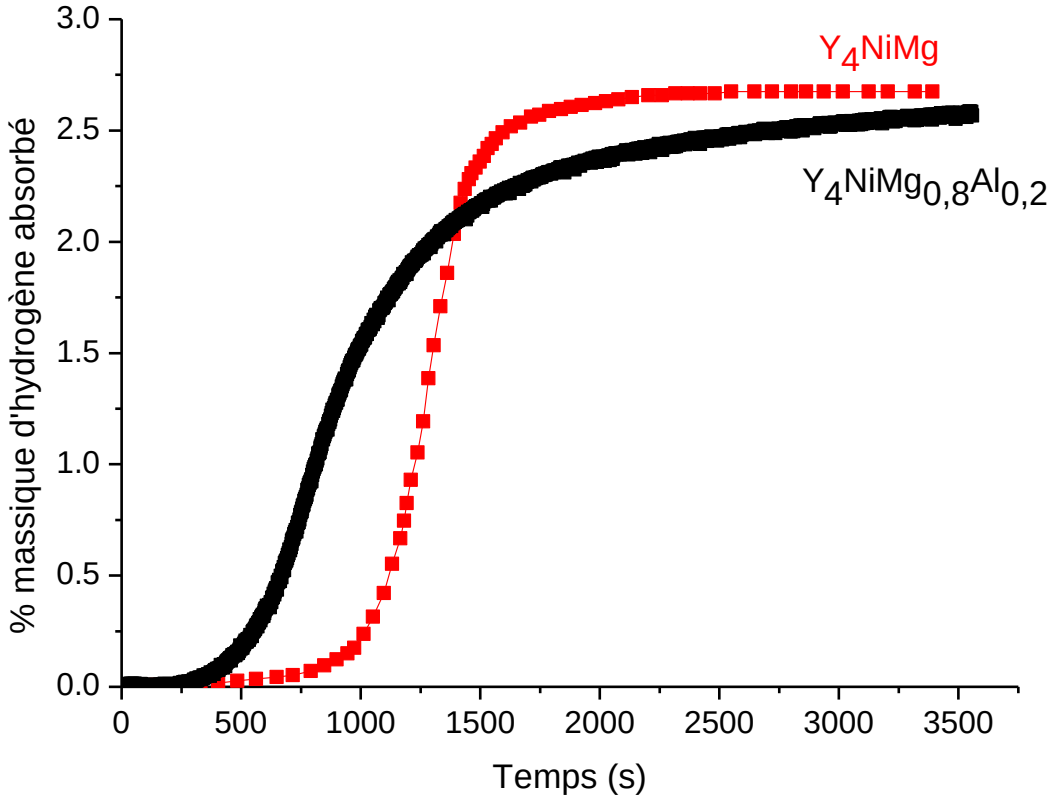


Figure III.23 : Cinétique d'absorption pour les composés Y_4NiMg (rouge) et $Y_4NiMg_{0,8}Al_{0,2}$ (noir), sous 10 bar d'hydrogène à 20°C.

Pour la solution solide TR/Mg, la cinétique d'hydruration du composé $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$ par rapport à celle du composé Gd_4NiMg est donnée en figure III.24.

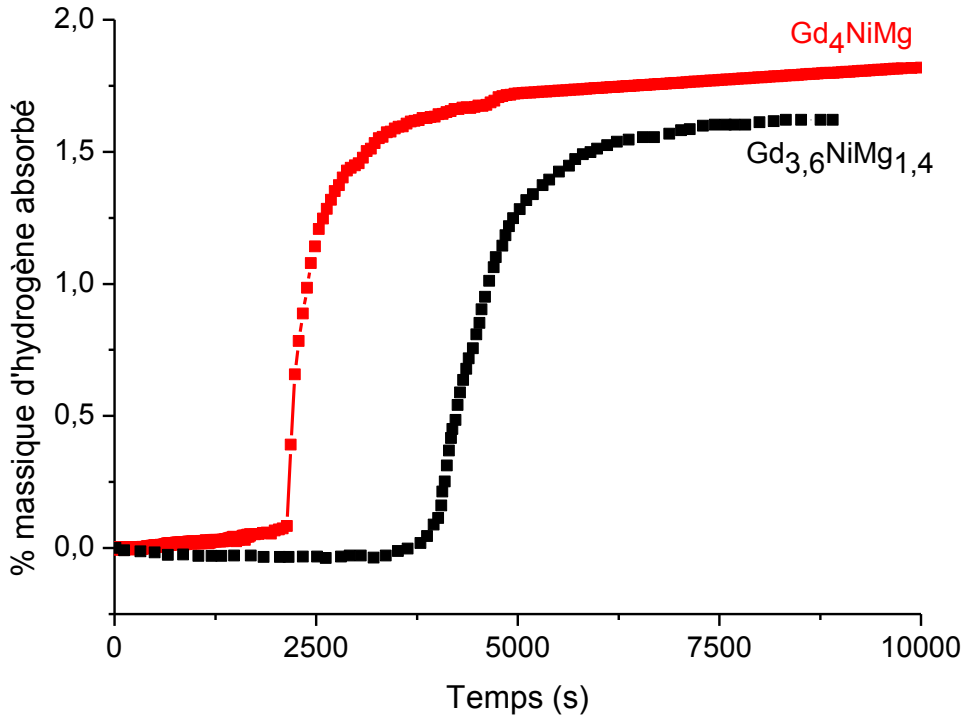


Figure III.24 : Cinétique d'absorption pour les composés Gd_4NiMg (rouge) et $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$ (noir), sous 10 bar d'hydrogène à 20°C.

$Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$ absorbe environ 1,6% massique pour former l'hydrure $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}H_{10,4}$. Ainsi, même si la capacité massique de stockage reste proche de celle du composé Gd_4NiMg, le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés diminue de 11,3 à 10,4. Le remplacement du gadolinium par du magnésium a donc un effet néfaste sur la quantité d'hydrogène absorbé. Cette constatation confirme le rôle important des terres rares pour stabiliser les atomes d'hydrogène dans la structure.

D'un point de vue cinétique, mis à part un temps d'activation plus long pour le composé $Gd_{3,6}NiMg_{1,4}$, la cinétique de germination-croissance reste quasiment inchangée par rapport à Gd_4NiMg. La substitution Gd/Mg ne modifie donc pas les cinétiques d'absorption.

En résumé, la comparaison des cinétiques des différentes solutions solides à base de gadolinium ou d'yttrium permet de mettre en évidence :

- (i) un effet néfaste de l'aluminium sur les cinétiques de germination et/ou de diffusion (même pour des faibles taux de substitution),

- (ii) un effet néfaste de la substitution Gd/Mg (site 24*g*) sur la quantité d'hydrogène absorbée,

- (iii) de fortes variations du temps d'activation qui s'expliquent, non pas par la présence de l'aluminium, mais probablement par des paramètres expérimentaux discutés dans la suite de ce chapitre.

L'intérêt des solutions solides pour déstabiliser l'hydrure (i.e. abaisser l'enthalpie de formation) en jouant sur la taille des sites et donc sur les interactions avec l'hydrogène a également été analysé. Toutefois, comme pour le composé Gd_4NiMg, aucune désorption n'est observée sur ces diverses solutions solides.

Par ailleurs, l'étude des solutions solides sous hydrogène a permis de mettre en évidence deux autres paramètres qui ont une influence sur l'absorption d'hydrogène : (i) la stabilité de l'échantillon sous air et (ii) l'effet de la morphologie de l'échantillon.

En figure III.25 sont présentées les cinétiques d'absorption de l'échantillon $Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$, stocké pour moitié sous air et pour moitié sous argon (*i.e.* en boîte à gants). La capacité massique maximale de stockage est fortement diminuée (*i.e.* 0,5%wt) pour l'échantillon stocké sous air. Ceci s'explique par une forte oxydation (*i.e.* passivation) de l'échantillon, qui n'est pourtant pas observable ni par diffraction des rayons X ni par microsonde [31].

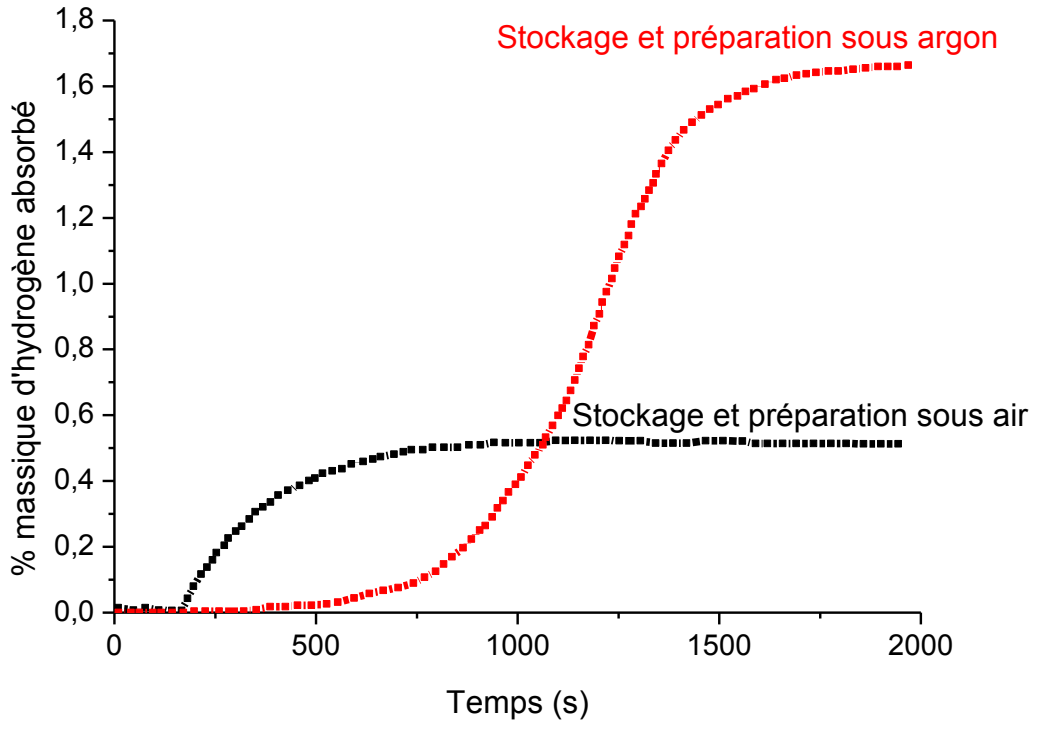


Figure III. 25 : Influence de l'atmosphère de stockage sur les cinétiques d'absorption de $Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$, mesurée à température ambiante et sous 10 bar de H_2.

Les mesures de DSC (figure III.26) montre l'effet de la morphologie de l'échantillon (broyé et non broyé) sur l'hydruration.

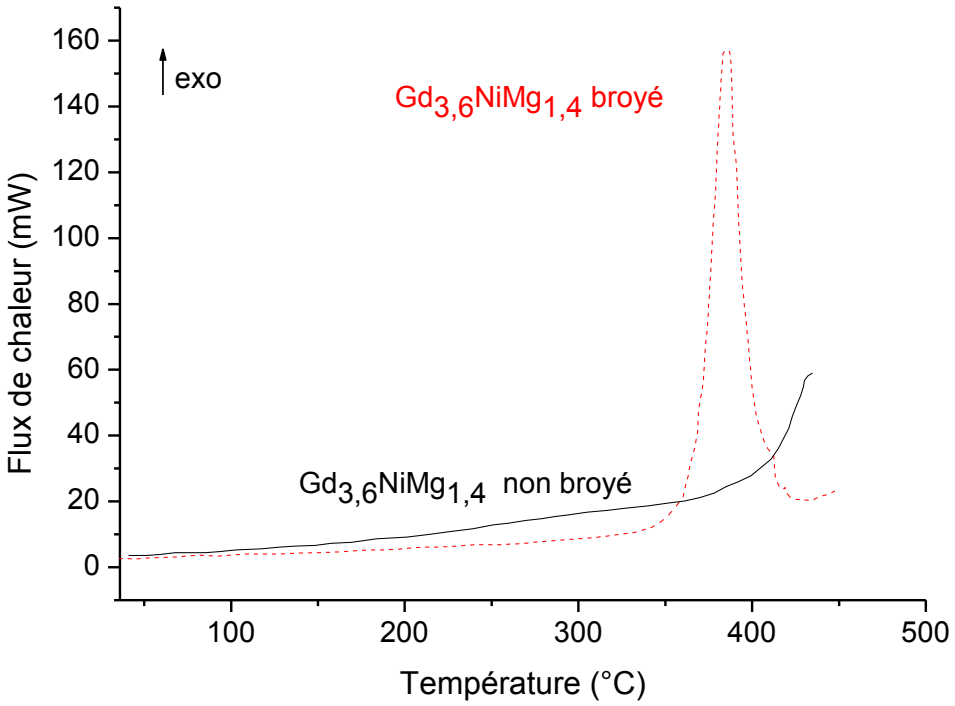


Figure III.26 : Mesure DSC sous 10 bar d'hydrogène sur l'échantillon broyé (rouge) et non broyé (noir).

Une augmentation importante de la réactivité de l'échantillon finement divisé par rapport à l'échantillon non broyé (petits blocs) est constatée. Une telle observation est en parfait accord avec la littérature [32-33]. En effet, de nombreux travaux sur le broyage du magnésium montrent une amélioration de l'hydruration avec la diminution de la taille des particules. Par exemple, Huot *et al.* [33] obtiennent une cinétique d'absorption cinq fois plus rapide sur du magnésium broyé par rapport au magnésium non broyé.

Ces constatations montrent que la préparation de l'échantillon est un facteur important à prendre en compte pour ces composés. Malgré la mise en place d'un protocole rigoureux, la forte réactivité de l'échantillon avec l'oxygène rend l'expérimentation complexe. En effet, l'oxygène, en surface des grains, va bloquer l'adsorption de l'hydrogène. Ceci a pour conséquence directe une augmentation du temps d'activation, qui explique les différences observées sur les courbes cinétiques des solutions solides à base de gadolinium et d'yttrium. Ainsi, l'exploitation des courbes cinétiques doit être faite avec beaucoup de précaution.

III.4 Conclusion

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr. Pöttgen (Université de Munster, Allemagne) une nouvelle famille de composés TR_4NiMg a été mise en évidence pour de nombreuses terres rares (TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu).

Ces composés cristallisent dans la structure type Gd_4RhIn, décrite avec une maille cubique avec un grand paramètre de maille ($a \approx 14$ Å). Au sein de cette structure, les terres rares occupent trois sites cristallographiques différents et forment des prismes et des octaèdres.

L'étude des solutions solides $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$ a été faite pour deux terres rares : le gadolinium et l'yttrium. Nous avons mis en évidence pour ces dernières l'existence d'une loi de Végard pour chaque solution solide. Cependant, des limites de solubilité différentes ont été obtenues en fonction de la terre rare considérée. En effet, pour la solution solide $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$, une limite de solubilité de x = 0,9 a été observée pour les composés à base de gadolinium, contre x = 0,5 pour les composés à base d'yttrium.

L'étude des propriétés magnétiques de la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$, a permis de mettre en évidence un changement de comportement magnétique pour un taux d'aluminium supérieur ou égal à 0,7. Gd_4NiMg est antiferromagnétique (T_N = 92 K). La substitution Mg/Al jusqu'à $x < 0,7$ entraîne une diminution linéaire de la température de Néel. Au-delà d'un taux de substitution de x = 0,7 (*i.e.* $Gd_4NiMg_{0,3}Al_{0,7}$), un comportement verre de spin est mis en évidence grâce à des mesures de susceptibilité alternative.

L'hydruration des composés Gd_4NiMg et Y_4NiMg conduit à de bonnes capacités massiques de stockage. Y_4NiMg absorbe environ 2,5% massique d'hydrogène à température ambiante (*i.e.* capacité massique deux fois supérieure aux composés $MmNi_5$ [Mm = michmetal]). Cependant, aucune désorption n'a été observée pour des températures allant jusqu'à 300°C. Les modifications chimiques et structurales induites par la formation des solutions solides n'ont pas permis de déstabiliser l'hydrure. Les mesures DSC sous haute pression d'hydrogène ont montré que la formation de l'hydrure est très exothermique (ΔH = -346 kJ/mol) ce qui explique la non réversibilité de la réaction. Ainsi, les composés TR_4NiMg ne semblent pas être de très bons candidats pour le stockage de l'hydrogène. En revanche, ils restent des candidats intéressants pour libérer une grande quantité d'énergie de façon irréversible par simple interaction avec l'hydrogène.

Les résultats d'hydruration obtenus sur les solutions solides montrent qu'il est nécessaire de déterminer la position de l'hydrogène dans la structure afin de pouvoir modifier la taille des sites et envisager une désorption. L'analyse par diffraction neutronique serait une bonne méthode mais nécessite des masses importantes qui conduisent à une décomposition systématique de l'alliage ternaire lors de la deutération. Afin de pallier à ce problème, des tests sont en cours pour optimiser le protocole d'hydruration.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

[1] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, Structural and hydriding properties of $MgYNi_4$: A new intermetallic compound with C15*b*-type Laves phase structure, *Journal of alloys and compounds* **309** (2000) L1-L4.

[2] L. Guénée, V. Favre-Nicolin, K. Yvon, Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds $LaNi_4Mg$ and $NdNi_4Mg$, *Journal of alloys and compounds* **348** (2003) 129-137.

[3] J.L. Bobet, P. Lesportes, J-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, A preliminary study of some "pseudo-AB_2" compounds: $RENi_4Mg$ with RE = La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties, *International journal of hydrogen energy* **32** (2007) 2422-2428.

[4] C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi, J.-L. Bobet, Structural and hydrogen absorption/desorption properties of $YNi_{4-x}Al_xMg$ compounds (with $0 \leq x \leq 1.5$), *Journal of alloys and compounds* **461** (2008) 228-234.

[5] C. Stan, E. Andronescu, K. Asano, K. Sakaki, J.-L. Bobet, In situ X-ray diffraction under H_2 of the pseudo-AB_2 compounds: $YNi_{3.5}Al_{0.5}Mg$, *International journal of hydrogen energy* **33** (2008) 2053-2058.

[6] C. Stan, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba, S. Couillaud, J.-L. Bobet, In situ XRD for pseudo Laves phases hydrides highlighting the remained cubic structure, *International journal of hydrogen energy* **34** (2009) 3038-3043.

[7] S. Tuncel, J-G. Roquefere, C. Stan, J.L. Bobet, B. Chevalier, E. Gaudin, R.D. Hoffmann, Ute-Ch. Rodewald, R. Pöttgen, Rare earth metal rich magnesium compounds RE_4NiMg (RE = Y, Pr–Nd, Sm, Gd–Tm, Lu)—Synthesis, structure, and hydrogenation behaviour, *Journal of solid state chemistry* **182** (2009) 229-235.

[8] W. Liu, H.Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg–Ni, *Journal of alloys and compounds* **252** (1997) 234-237.

[9] A.W. Weeber, H. Bakker, Amorphization by ball milling. A Review, *Physica B* **153** (1988) 93-135.

[10] R. Zaremba, Ute Ch. Rodewald, R-D. Hoffmann, R. Pöttgen, The rare earth metal-rich indides RE_4RhIn (RE_5Gd–Tm, Lu), *Monatshefte für chemie* **138** (2007) 523-528.

[11] R. Zaremba, Ute Ch. Rodewald, R-D. Hoffmann, R. Pöttgen, Rare earth metal-rich indides RE_4IrIn (RE_5Gd–Er), $RE_4IrInO_{0.25}$ (RE_5Gd, Er), and $RE_4TIn_{1-x}Mg_x$ (RE_5Y, Gd; T_5Rh, Ir), *Monatshefte für chemie* **139** (2008) 481-487.

[12] S. Tuncel, R-D. Hoffmann, B. Chevalier, S.F. Matar, R. Pöttgen, Cobalt centered trigonal RE_6 prisms and Mg_4 clusters as basic structural units in RE_4CoMg (*RE* = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd–Tm), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* **633** (2007) 151-157.

[13] S. Tuncel, U. Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, Rare earth-rich magnesium compounds RE_4RhMg (RE = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu)**,** *Zeitschrift fur naturforschung - section B* **62**, 5, (2007) 642-646**.**

[14] S.Tuncel, B. Chevalier, S.F. Matar, R. Pöttgen, Synthesis, structure and chemical bonding of *RE*4RuMg (*RE* = La-Nd, Sm,Gd-Ho), *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie* **633** (2007) 2019-2024.

[15] J. Emsley, The elements, Oxford University Press, Oxford (1999).

[16] M. Lukachuk, Ya.V. Galadzhun, R.I. Zaremba, M.V. Dzevenko, Ya.M. Kalychak, V.I. Zaremba, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen, New rare earth metal-rich indides $RE_{14}Ni_3In_3$ (RE = Sc, Y, Gd–Tm, Lu)—synthesis and crystal chemistry, *Journal of solid state chemistry* **178** (2005) 2724–2733.

[17] S. Couillaud, S. Linsinger, C. Duée, A. Rougier, B. Chevalier, R. Pöttgen, J.L. Bobet, Hydrogenation behavior of the solid solutions $RE_4NiMg_{1-x}Al_x$ and $RE_{4-y}NiMg_{1+y}$ with RE = Gd and Y, *Intermetallics* **18** (2010) 1115-1121.

[18] C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, F. Tasset, Thermodynamic and structural properties of $LaNi_{5-x}Mn_x$ compounds and their related hydrides, *Journal of the less-common metals* **75(1)** (1980) 23-29.

[19] K. Aoki, T. Masumoto, Solid state amorphization of intermetallic compounds by hydrogenation, *Journal of alloys and compounds* **194** (1993) 251-261.

[20] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of alloys and compounds* **293–295** (1999) 877-888.

[21] M. Colarieti-Tosti, S.I. Simak, R. Ahuja, L. Nordström, O. Eriksson, D. Aberg, S. Edvardsson, M. S. S. Brooks, Origin of magnetic anisotropy of Gd metal, *Physical review letters* **91** (2003) 157-201.

[22] K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa,Y. Adachi, K. Sato, The magnetic moment of Ni in the Laves phase compound $GdNi_2$, *Physica B* **367** (2005) 81-85.

[23] P.L. Paulose, S. Patil, R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, V. Nagarajan, Ni3d-Gd4f correlation effects on the magnetic behaviour of GdNi, *Physica B* **223-224** (1996) 382-384.

[24] E. Talik, Magnetic and transport properties of the R_3Ni system (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), *Physica B* **193** (1994) 213-220.

[25] S. Pechev, B. Chevalier, M. Khrussanova, M. Terzieva, J.-L. Bobet, B. Darriet, P. Peshev Influence of hydriding on the magnetic properties of $Gd_3Ni_6Al_2$, *Journal of alloys and compounds* **259** (1997) 24-28.

[26] E**.** Teatum, W. Gschneidner, J. Waber, In: Pearson WB, editor. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. New York: Wiley (1972) 151.

[27] S. Linsinger, W. Hermes, B. Chevalier, S. Couillaud, J-L. Bobet, M. Eul, R. Pöttgen, Transition from antiferromagnetic ordering to cluster-glass behaviour in the solid solution $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 0.9$), *Intermetallics* **17** (2009) 1028-1034.

[28] T. Nishioka, Y.Tabata, T.Taniguchi, Y. Miyako, Canonical spin glass behavior in Ce_2AgIn_3, *Journal of the physical society of japan* **69(4)** (2000) 1012-1015.

[29] C.A.M. Mulder, A.J. van Duyneveldt, J.A. Mydosh, Susceptibility of the CuMn spin glass : Frequency and field dependences, *Physical review B* **23(3)** (1980) 1384-1397.

[30] K. Binder, A.P. Young, Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions, *Reviews of modern physics* **58** (1986) 801-976.

[31] M. Latroche, Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage, *Journal of physics and chemistry of solids* **65** (2004) 517-522.

[32] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review, *International journal of energy research* **31** (2007) 637-663.

[33] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *Journal of alloys and compounds* **293-295** (1999) 495-500.

CHAPITRE IV : COMPOSES TERNAIRES RICHES EN MAGNESIUM PRESENTANT DE FORTES CAPACITES MASSIQUES D'ABSORPTION D'HYDROGENE

V.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux intermétalliques ternaires à base de magnésium ont été mis en évidence. A titre d'exemple, dans le triangle de Gibbs TR-Ni-Mg (TR = Terres Rares), 13 composés définis ont déjà été identifiés à ce jour (figure IV.1). Cependant, en considérant l'intégralité des diagrammes ternaires TR-M-Mg (où M = métal de transition) peu de composés ternaires riches en magnésium sont connus. C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche s'intéressent aux compositions riches en magnésium des systèmes ternaires TR-M-Mg [1-7].

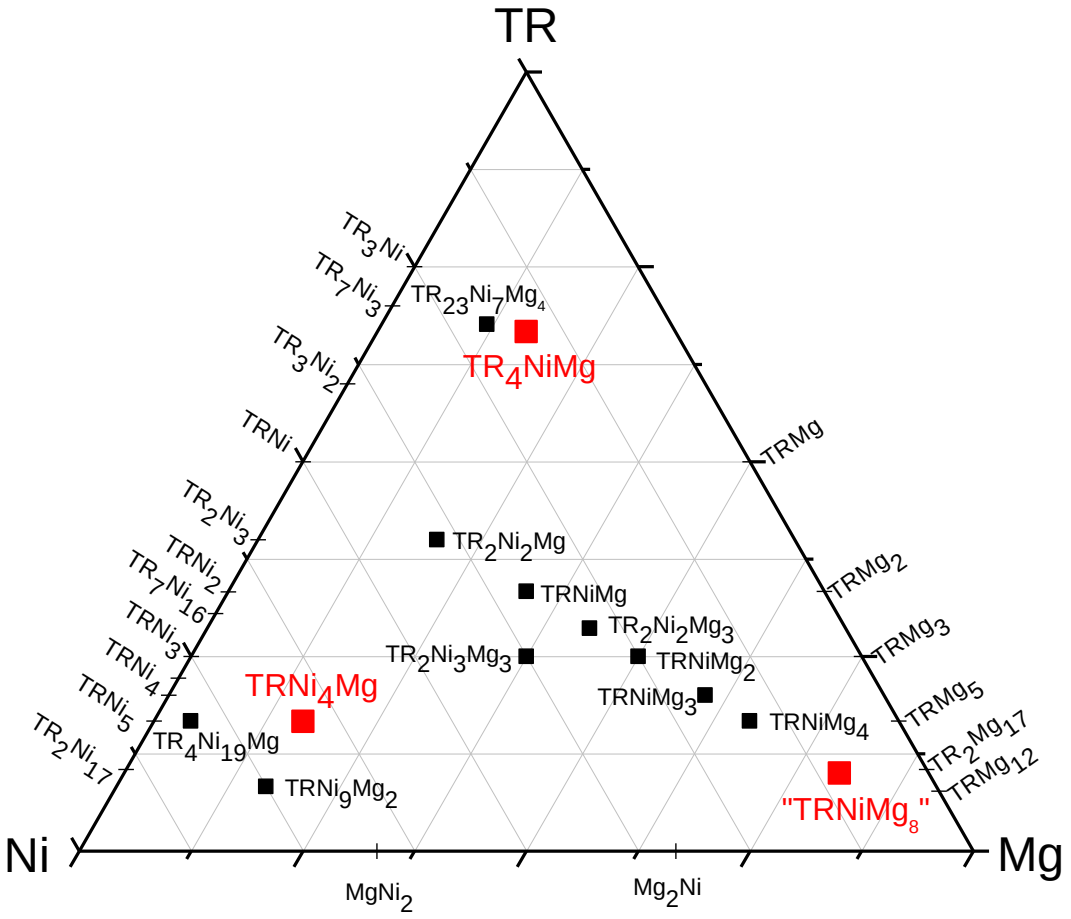


Figure IV.1 : Triangle de Gibbs[1] TR-Ni-Mg, répertoriant les différents composés binaires et ternaires existants. Toutefois, certains composés n'existent pas avec toutes les terres rares.

La plupart des compositions testées conduisent à l'obtention de mélanges de phases connues ou de composés amorphes [5-7]. Par exemple, les compositions $Y_{20}Ni_{30}Mg_{50}$, $Y_7Ni_{30}Mg_{63}$ et $Y_{10}Cu_{25}Mg_{65}$, synthétisées par Gebert *et al.* [7] conduisent à l'obtention d'un

[1] Par abus de langage, le triangle de Gibbs sera régulièrement appelé « diagramme ternaire » dans ce manuscrit.

composé amorphe et/ou d'un mélange de composés binaires connus. En considérant l'intégralité des terres rares et des métaux de transition, seulement quelques composés riches en magnésium ont été identifiés. Pour exemple, nous pouvons citer :

- $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ qui cristallise dans une maille hexagonale (G.E. $P6_3/mmc$) [8],

- $YZnMg_{12}$ qui est décrit comme un empilement d'unités ordonnées à longue distance (de type ABABABCACACABCBCBC) conduisant à une symétrie rhomboédrique [1],

- $LaCuMg_4$ cristallisant dans une maille quadratique (G.E. $P\bar{6}2m$) avec les paramètres de maille a = 10,3911(1) Å, c = 4,5126(1) Å [4].

En dépit de leur rareté et de leur complexité structurale, les principales phases riches en magnésium, apparaissent intéressantes pour de nombreuses applications. Le magnésium étant un élément léger et abondant, ces phases allient légèreté et faible coût. Le fait d'augmenter la quantité de magnésium les rend potentiellement plus intéressantes pour le stockage de l'hydrogène. En augmentant le taux de magnésium dans le composé ternaire, des capacités massiques élevées peuvent être atteintes, tout en gardant des propriétés thermodynamiques qui lui sont propres. Ainsi, il serait possible d'améliorer (i) les capacités de stockage par rapport aux autres composés ternaires déjà étudiés et (ii) la réversibilité de l'hydrure par rapport à celle du magnésium pur. Il faut aussi noter que les alliages riches en magnésium présentent des propriétés mécaniques intéressantes. Par exemple, Park *et al.* [3] montrent que les alliages Gd(10-15%at.)Ni(10-15%at.)Mg(70-80%at.) amorphes permettent l'obtention d'une résistance à rupture de 900 MPa et d'un large domaine élastique durant la compression.

Devant la faible connaissance de ces systèmes malgré leur intérêt potentiel (coût, légèreté, stockage de l'hydrogène,…), nous avons choisi d'explorer la partie du diagramme ternaire riche en magnésium pour différentes terres-rares (TR = La, Gd, Y, Nd, Ce) et deux métaux de transition (M = Ni, Cu). Pour cela, une composition riche en magnésium a été synthétisée et a ensuite fait l'objet d'analyses par diffraction des rayons X sur poudre et par microsonde. Cette démarche a permis d'identifier des nouvelles phases possibles. Chacune de ces phases a ensuite été synthétisée en respectant la composition déterminée par microsonde. **Dans quelques cas, de nouveaux composés purs ont été stabilisés.**

Pour faciliter la compréhension des résultats, il est important de distinguer deux notions qui sont « composition » et « phase ». En effet, une composition peut conduire à l'obtention d'une phase pure ou à un mélange de phases. Pour distinguer ces deux notions, deux types de notation ont été utilisés :

- La notation utilisée en métallurgie (ici, nous utiliserons les pourcentages molaires à la place des pourcentages massiques) qui renseigne directement sur la composition de chaque

élément en pourcentage molaire (*e.g.* $La_{10}Ni_{10}Mg_{80}$ = 10%at. La + 10%at. Ni + 80%at. Mg). Cette notation donne la composition du mélange étudié mais ne renseigne pas sur la (ou les) phase(s) ;

- La notation utilisée en chimie du solide où les éléments qui **composent la phase** sont exprimés en rapports entiers (*e.g.* $LaCuMg_8$). Cette notation indique l'existence de la phase et renseigne sur sa composition exacte. Nous ferons toutefois une exception pour le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$. Ce dernier possède un domaine d'existence et notre étude exploratoire ne nous a pas permis d'identifier une composition chimique avec des ratios entiers et simples.

Le principal résultat du travail présenté dans ce chapitre est l'identification de deux nouveaux composés :

(i) la phase $LaCuMg_8$. Sa structure et son comportement sous hydrogène sont présentés. L'effet de la température et du laminage sur le mécanisme d'hydruration est ensuite détaillé.

(ii) une phase de composition $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$. Le choix des conditions expérimentales pour tendre vers un système cristallisé est discuté. Une hypothèse structurale est proposée et le comportement sous hydrogène ainsi que quelques propriétés physiques sont ensuite présentés succinctement.

IV.2 Etude du nouveau composé ternaire $LaCuMg_8$

IV.2.1 Etude structurale de la phase $LaCuMg_8$

IV.2.1.1 Etude préliminaire et stabilité de la phase

Deux métaux de transition ont été retenus pour l'étude (*i.e.* Ni et Cu). Ce choix repose sur leurs caractéristiques intéressantes pour le stockage de l'hydrogène. En effet, le cuivre a une très bonne conductivité thermique, ce qui permet un meilleur transport de la chaleur lors de la sorption. Le nickel, quant à lui, permet de catalyser la réaction de dissociation du dihydrogène et de stabiliser les atomes d'hydrogène dans la structure de l'alliage [9-12]. Ainsi, les compositions $La_{10}Cu_{10}Mg_{80}$ et $La_{10}Ni_{10}Mg_{80}$ ont été synthétisées en tube de tantale.

Le diffractogramme de rayons X de la composition initiale $La_{10}Cu_{10}Mg_{80}$, après fusion est donné en figure IV.2.

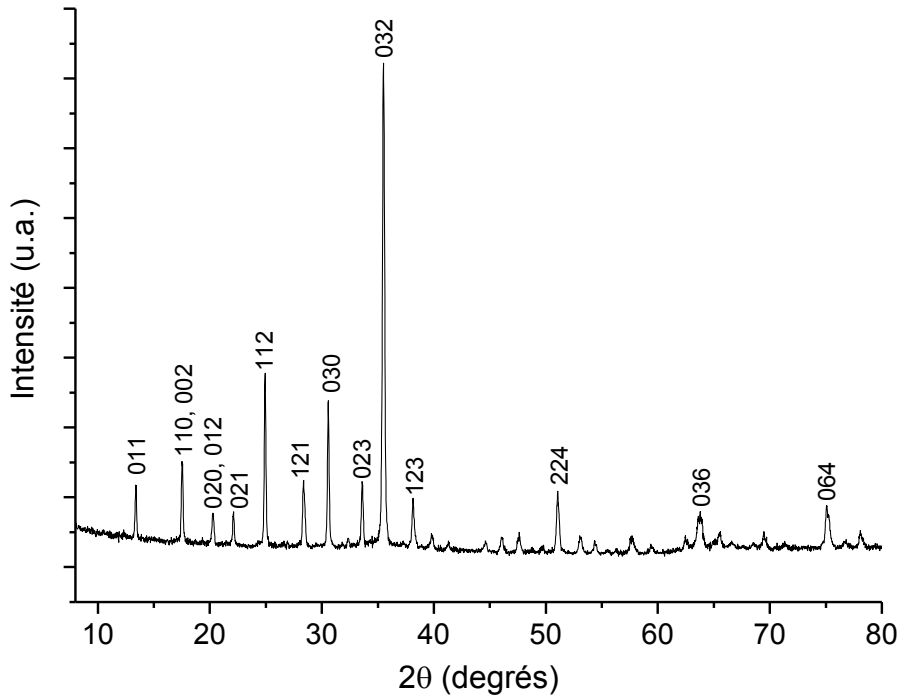


Figure IV.2 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon $La_{10}Cu_{10}Mg_{80}$ (appelé par la suite $LaCuMg_8$) après fusion. Seul les pics les plus intenses ont été indexés.

L'intégralité des pics de diffraction peut être indexée avec la structure La_2Mg_{17}, avec, cependant, un léger décalage des pics ($2\theta_{LaCuMg_8} > 2\theta_{La_2Mg_{17}}$). L'affinement des profils de raie par la méthode Le Bail indique que les paramètres de maille du composé sont de a = 10,13(1) Å et c = 10,10(4) Å. Ainsi, l'ajout du cuivre induit une contraction de la maille La_2Mg_{17} de 2,22% selon a ($a_{La_2Mg_{17}}$ = 10,36 Å) et de 1,56% selon c ($c_{La_2Mg_{17}}$ = 10,24 Å). La structure sera discutée en détail en partie IV.2.1.2.

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon $La_{10}Ni_{10}Mg_{80}$ après fusion (figure IV.3) montre que le remplacement du cuivre par le nickel entraîne de fortes modifications. En effet, l'indexation n'est possible qu'avec un mélange de quatre phases : La_2Mg_{17}, $LaNiMg_2$, $LaMg_3$ et Mg_2Ni. Notons qu'au sein de ce mélange, la phase La_2Mg_{17} semble pure (*i.e.* pas de modification des paramètres de maille).

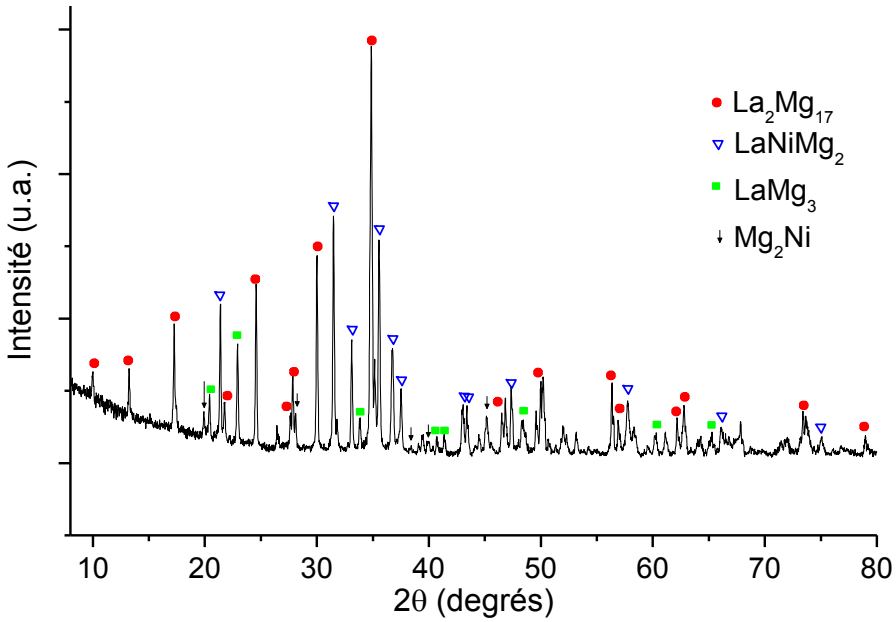


Figure IV.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon $La_{10}Ni_{10}Mg_{80}$ après fusion.

Les images microsonde des deux échantillons, données en figure IV.4, valident les observations précédentes.

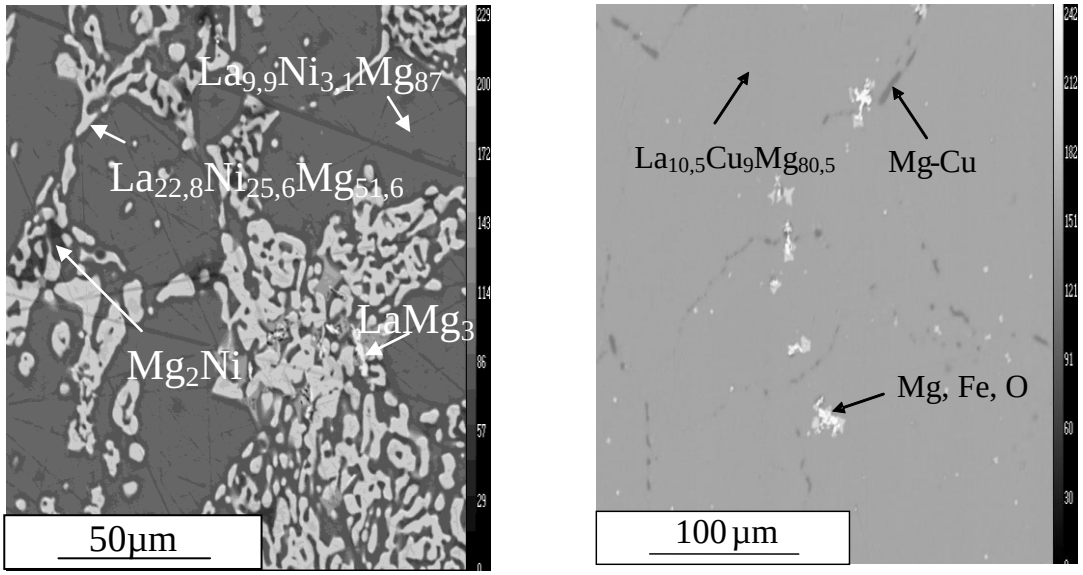


Figure IV.4 : Image microsonde de l'échantillon $La_{10}Ni_{10}Mg_{80}$ (à gauche) et $La_{10}Cu_{10}Mg_{80}$ (à droite), après fusion.

Dans le cas de l'échantillon $La_{10}Ni_{10}Mg_{80,}$ quatre phases (*i.e.* $La_{9,3}Ni_{3,1}Mg_{87}$, $La_{22,8}Ni_{25,6}Mg_{51,6}$, Mg_2Ni et $LaMg_3$) de composition proches de celles des phases observées par diffraction des rayons X sont identifiées. Les deux phases majoritaires (*i.e.* $La_{9,3}Ni_{3,1}Mg_{87}$, $La_{22,8}Ni_{25,6}Mg_{51,6}$) sont dosées de façon précise à l'aide des détecteurs WDS. En considérant une légère surestimation de la quantité de nickel, la composition $La_{22,8}Ni_{25,6}Mg_{51,6}$ correspond au composé $LaNiMg_2$ et la composition $La_{9,3}Ni_{3,1}Mg_{87}$ correspond au composé La_2Mg_{17}. Cette dernière constatation (*i.e.* un taux très faible de nickel dans la phase La_2Mg_{17}) est confirmée par les paramètres de maille de la phase $La_{9,3}Ni_{3,1}Mg_{87}$. Ces derniers, déterminés à l'aide du diffractogramme de rayons X (*i.e.* a = 10,36(2) Å et c = 10,23(2) Å), correspondent à ceux de la phase La_2Mg_{17} référencée [13].

Pour l'échantillon $LaCuMg_8$, une microstructure homogène est observée conduisant à la composition $La_{10,5}Cu_9Mg_{80,5}$. Quelques traces d'oxydes et le binaire Mg-Cu sont cependant visibles en très faible quantité.

La corrélation entre les analyses par diffraction des rayons X et par microsonde montre, dans le cas du cuivre, l'existence d'une nouvelle phase dérivant de la structure La_2Mg_{17}. La diminution des paramètres de maille (*i.e.* Δa = -2,22%, Δc = -1,56%) s'explique par un effet stérique dû au fait que le rayon métallique du cuivre (r_{Cu} =1,28 Å) est inférieur à celui du lanthane et celui du magnésium (respectivement de 1,88 Å et 1,6 Å) qu'il remplace [14].

Toutefois, les rayons métalliques du cuivre et du nickel étant très proches *(i.e.* 1,28 Å et 1,25 Å), la stabilité de la phase $LaCuMg_8$ ne semble pas être induite par un effet stérique [14]. La différence électronique entre le cuivre et le nickel ($4s^1\ 3d^{10}$ et $4s^2\ 3d^8$) peut être à l'origine de la stabilité du composé. Pour tester cette hypothèse, la composition $La_{10}Ni_{10}Mg_{70}Al_{10}$ a été élaborée. Le remplacement d'un atome de magnésium par un atome d'aluminium qui possède un électron de plus (mais qui génère également un effet stérique) a conduit à l'obtention d'un mélange de phases, comme dans le cas de $La_{10}Ni_{10}Mg_{80}$. Enfin, il est possible que la configuration d^{10} du cuivre puisse être responsable de cette stabilité. Cette hypothèse n'a pas été testée faute de temps. Cependant, l'utilisation de l'argent ou du palladium pourrait permettre de la vérifier.

IV.2.1.2 Détermination structurale du composé $LaCuMg_8$

IV.2.1.2.a Informations expérimentales

La structure du composé $LaCuMg_8$ a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal [15]. Les mesures ont été faites sur un diffractomètre Enraf-Nonius Kappa CCD utilisant les raies Kα de l'anticathode de molybdène. Les données ont été traitées à l'aide du programme JANA2006 [16]. Une correction d'absorption de type Gaussienne a été appliquée

et la forme du cristal a été déterminée à l'aide de la caméra du diffractomètre. Les détails de la mesure et de l'affinement structural sont donnés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques et affinement structural du composé $LaCuMg_8$ [15] réalisés à l'aide du logiciel JANA [16].

Formule chimique déterminée par diffraction RX	$La_{1,744(5)}Cu_{1,53(5)}Mg_{15,73(4)}$
Formule chimique déterminée par microsonde	$La_2Cu_{1,71}Mg_{15,295}$
Symétrie ; groupe d'espace	Hexagonale ; $P6_3/mmc$
a ; c (Å)	10,158(2) ; 10,059(2)
Z ; D_x (Mg m^{-3})	2 ; 2,666
Type de radiation ; μ (mm^{-1})	Mo $K\alpha$; 6,47
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Correction d'absorption	Gaussian
Forme du cristal ; Taille du cristal (mm)	Bloc ; 0,055
T_{min} ; T_{max}	0,710 ; 0,782
Nb de réflexions mesurées ; indépendantes, R_{int}	10295 ; 440 ; 0,079
Nb de réflections observées ($I > 2\sigma(I)$)	327
$2\theta_{max}$ (°)	56,0
Affinés en considérant	F^2
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,043 ; 0,088 ; 1,58
Nb de réflections ; de paramètres affinés	440 ; 35
Schéma de pondération	$w = 1/(\sigma^2(I) + 0{,}0009I^2)$
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	1,68 ; –0,86

Les conditions d'extinction observées sont en accord avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ de la structure La_2Mg_{17}. Dans cette structure, les atomes de magnésium occupent quatre sites cristallographiques (*i.e.* Mg1, Mg2, Mg3, Mg4) et les atomes de lanthane occupent deux sites cristallographiques (*i.e.* La1, La2). Cette structure peut être décrite comme un assemblage d'hexagones de magnésium (Mg2, Mg3, Mg4) formant des canaux selon l'axe c (figure IV.5.b et c). Au centre de ces canaux, se placent les atomes de lanthane (La1 et La2) et les atomes Mg1. Comme le montre la figure IV.5.a, la répétition des deux types de canaux représentés en figure IV.5.(b et c) permet de construire la maille hexagonale de paramètre de maille a = 10,36 Å et c = 10,24 Å [13].

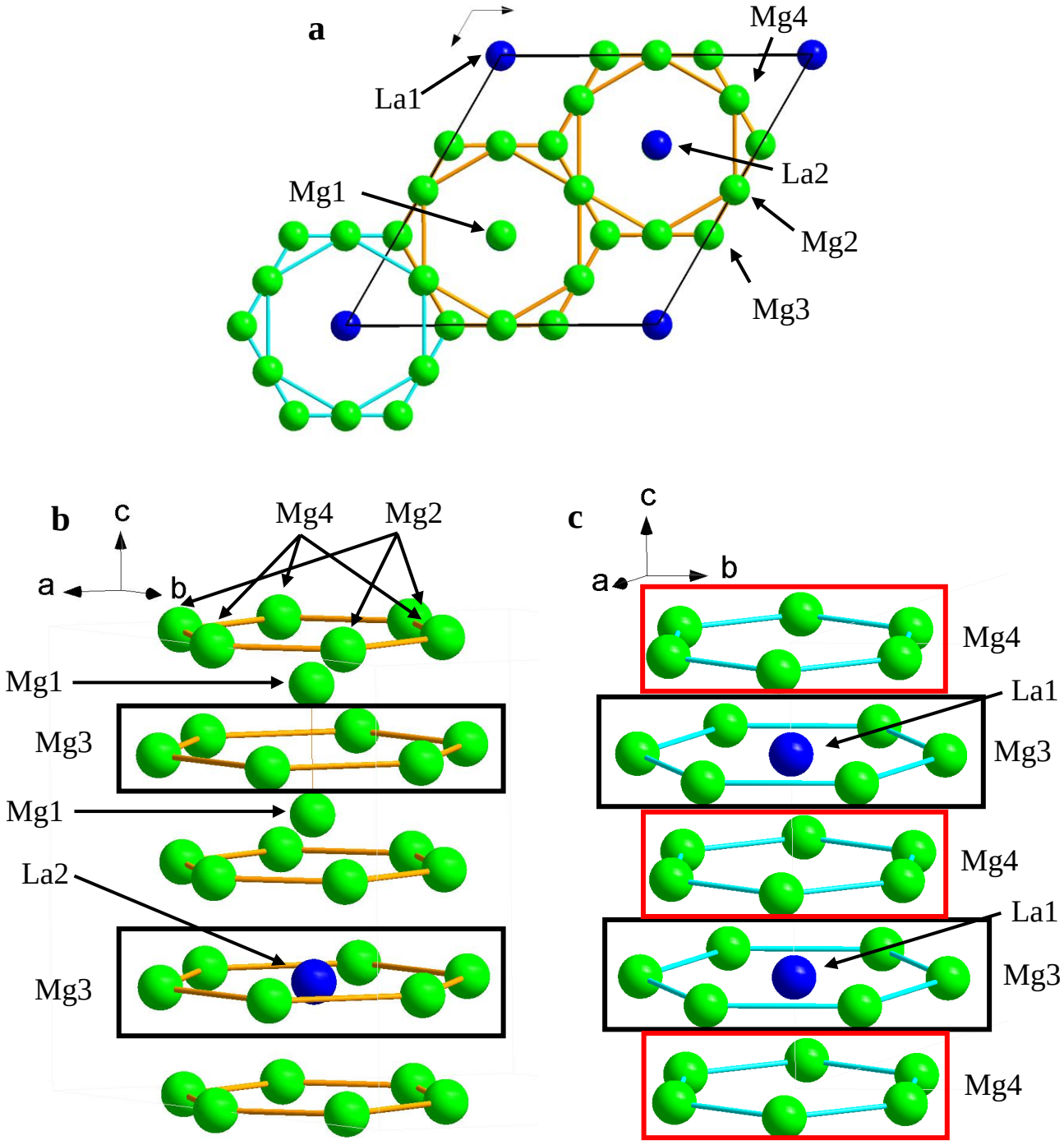


Figure IV.5 : Structure type La_2Mg_{17} dans le plan (a,b) (a) et selon l'axe c (b,c). Deux types de canaux sont observés selon l'axe c : le canal centré en (1/3, 2/3, z) (b) et le canal centré en (0, 0, z) (c).

Les premiers affinements ont été réalisés avec les positions atomiques de La_2Mg_{17} [13]. Après quelques cycles, des facteurs de qualité élevés et des paramètres de déplacement atomique isotropes (ADPs : Atomic Displacement Parameters) négatifs ont été obtenus. Afin

d'améliorer l'affinement, les cartes de Fourrier-Différence ont été étudiées selon l'axe z. Les densités électroniques observées sur les cartes (0, 0, z) et (1/3, 2/3, z) font apparaître :

- un éclatement et un taux d'occupation partiel sur la position La1 (figure IV.6. à gauche),

- deux nouveaux sites en (0,0,z), appelés par la suite Cu1a et Cu1b (figure IV.6. à gauche),

- un nouveau site éclaté en (1/3, 2/3, z), appelé par la suite Cu1 (figure IV.6. à droite).

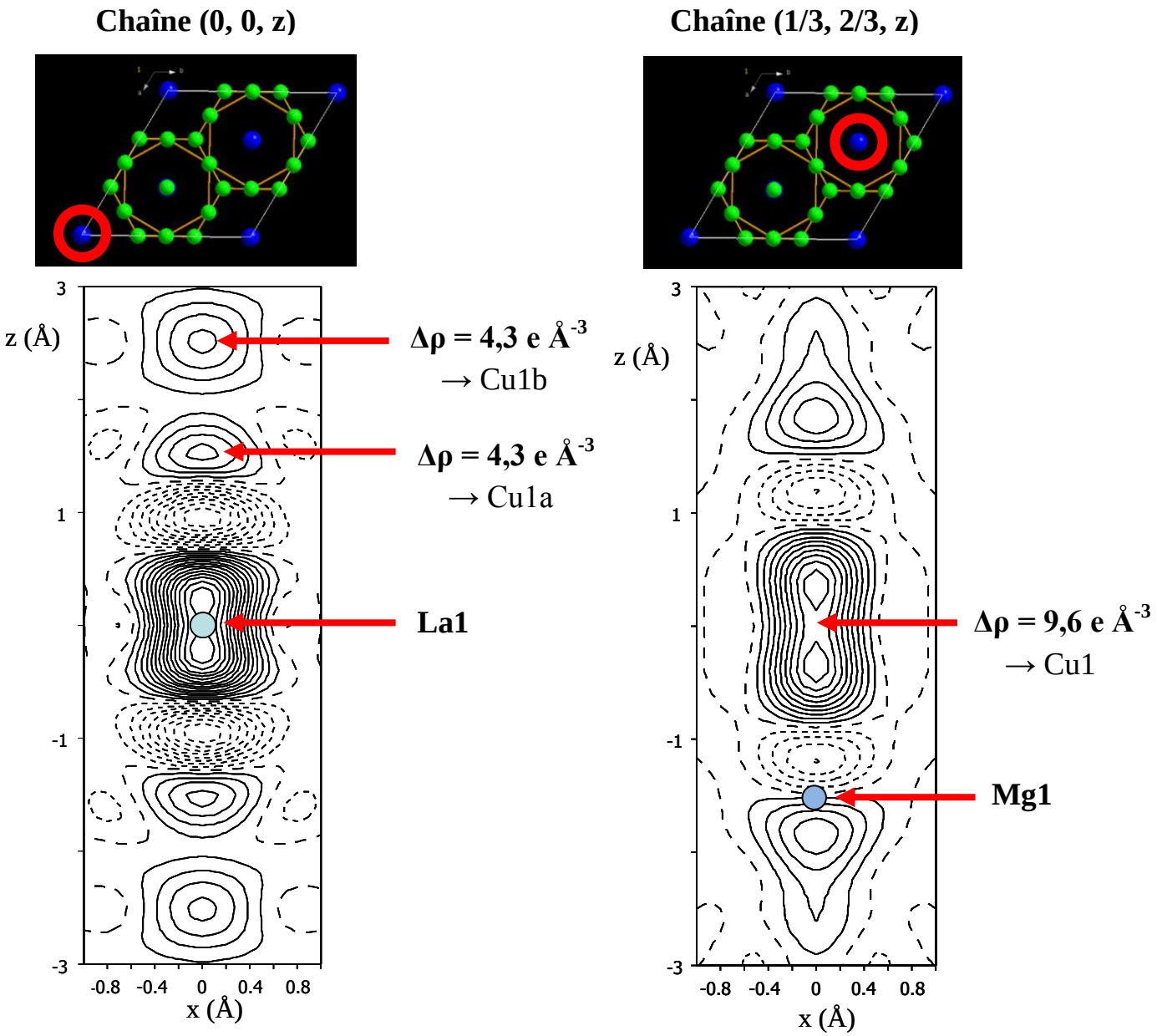


Figure IV.6 : Cartes de Fourrier-Différence des chaînes (0, 0, z) et (1/3, 2/3, z) obtenues à partir de la mesure de diffraction des rayons X sur monocristal avec le modèle de départ basé sur la structure type La_2Mg_{17}.

Les résidus électroniques (*i.e.* nouveaux sites Cu1a, Cu1b et Cu1) ont été attribués aux atomes de cuivre en considérant la stœchiométrie déduite de l'analyse microsonde et les valeurs des paramètres de déplacement atomique.

Les résidus de densité électronique négatifs sur la position Mg2 ont été corrigés en considérant un échange cuivre-magnésium (appelé Mg2-Cu2).

A partir de ces observations et pour pouvoir éviter de trop fortes corrélations entre les paramètres d'affinement, les paramètres ADP ont été contraints à la même valeur pour Cu1a et Cu1b et pour Cu2 et Mg2. De plus, les taux d'occupation de La1, Cu1a et Cu1b ont été contraints de façon à conserver le taux d'occupation initial de la position La1 (*i.e.* 100%).

IV.2.1.2.b Description de la structure

La composition chimique déduite par les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal est $La_{1,744(5)}Cu_{1,53(5)}Mg_{15,73(4)}$[1]. Cette composition diffère légèrement de celle déterminée par microsonde (*i.e.* $La_{1,99}Cu_{1,71}Mg_{15,29}$)[1]. Deux raisons peuvent expliquer cette différence :

(i) le caractère désordonné de la structure dans laquelle des positions ayant un faible taux d'occupation sont observées. En effet, ceci induit de fortes corrélations entre les paramètres ADP et les taux d'occupation, compliquant ainsi le dosage.

(ii) le paramètre de maille déterminé par diffraction sur monocristal est légèrement différent de celui déterminé par diffraction des rayons X sur poudre. La diffraction des rayons X sur poudre et la microsonde permettent l'obtention d'une information moyenne et donc avec une meilleure statistique que la diffraction des rayons X sur monocristal. Ainsi, il est normal d'observer une légère différence.

Les positions atomiques affinées, les taux d'occupation et le déplacement atomique équivalent de la structure $LaCuMg_8$ sont donnés dans le tableau IV.2.

[1] Les compositions chimiques sont écrites de manière à obtenir un nombre total d'atomes égal à 19 (*e.g.* 1,74 + 1,53 + 15,73 = 19) comme dans le composé La_2Mg_{17}.

Tableau IV.2 : Positions atomiques, taux d'occupation et déplacement atomique équivalent du composé $La_{1,744(5)}Cu_{1,53(5)}Mg_{15,73(4)}$, appelé $LaCuMg_8$.

Position	**Wyck.**	**Occupation**	***x***	***y***	***z***	**U_{eq} (Å^2)**
La1	4*e*	0,372(2)	0	0	0,2196(2)	0,0186(7)
Cu1a	4*e*	0,081(3)	0	0	0,098(2)	0,026(4)[a]
Cu1b	2*a*	0,093	0	0	0	0,026[a]
La2	2*d*	1	1/3	2/3	3/4	0,0157(3)
Mg1	4*f*	0,911(7)	1/3	2/3	0,1000(4)	0,0219(12)
Cu1	4*f*	0,089	1/3	2/3	0,2156(15)	0,027(7)
Mg2	6*g*	0,634(7)	1/2	0	0	0,0218(9)[b]
Cu2	6*g*	0,366	1/2	0	0	0,0218[b]
Mg3	12*j*	1	0,3319(3)	0,9676(3)	1/4	0,0330(11)
Mg4	12*k*	1	0,1687(2)	0,3375(3)	0,9816(2)	0,0233(9)

a, b : Paramètres de déplacement atomique contraints à être égaux.

La structure $La_{1,74}Cu_{1,53}Mg_{15,73}$ (*i.e.* $LaCuMg_8$) est une variante de la structure type Th_2Ni_{17} [17-18]. Une relation structurale entre la structure idéale Th_2Ni_{17} et $ThNi_5$ de structure type $CaCu_5$, a été mise en évidence par Givord *et al.* [18]. Ils montrent que tous les trois réseaux $ThNi_5$, une paire d'atomes de nickel remplace un atome de thorium. Ainsi, la séquence est $ThNi_5$-$ThNi_5$-Ni_2Ni_5 (*i.e.*Th_2Ni_{17}). Pour mieux rendre compte de la relation avec la structure type Th_2Ni_{17}, la formule chimique du composé $La_{1,74}Cu_{1,53}Mg_{15,73}$ peut être réécrite $(La_{1,74}Cu_{0,25})(Cu_{1,28}Mg_{15,73})$, c'est-à-dire A_2B_{17}.

Dans le composé binaire La_2Mg_{17}, les paires de magnésium (*i.e.* paires de nickel pour Th_2Ni_{17}) correspondent à la position Mg1. Ceci explique pourquoi de courtes distances Mg-Mg sont observées entre les atomes Mg1 [13]. A ce jour, peu de composés ordonnés cristallisant dans la structure type Th_2Ni_{17} ont été observés. La_2Mg_{17} est l'un de ces composés. La structure de La_2Mg_{17} est donnée en figure IV.7.a. Notons que le réseau de magnésium, semblable au graphite, est accentué sur la figure en reliant les atomes de magnésium entre eux.

La structure du composé $LaCuMg_8$ est donnée en figure IV.7.b. Sa comparaison avec la structure La_2Mg_{17} fait apparaître un désordre cristallographique induit par le remplacement d'atomes de lanthane et de magnésium par du cuivre. Un effet similaire a été observé par Johnson et Smith en remplaçant le lanthane par du cérium dans le composé La_2Mg_{17}, pour former le composé $(Ce_{1,71}Mg_{0,61})Mg_{16,97}$ [19].

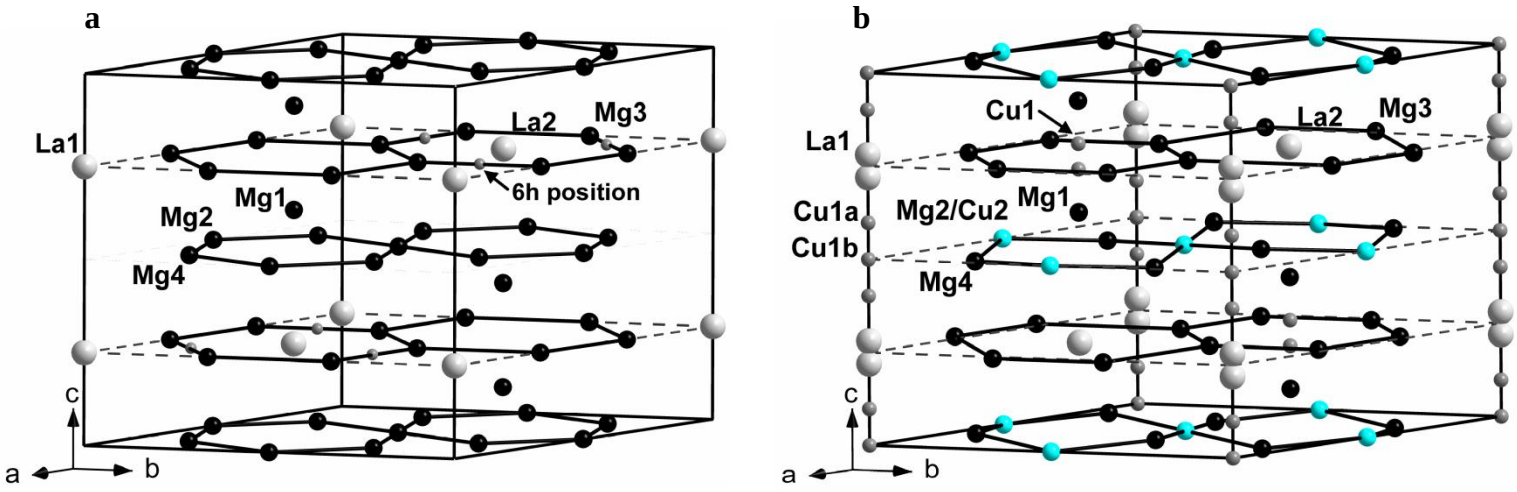


Figure IV.7 : Structures cristallines des composés La_2Mg_{17} (a) et $LaCuMg_8$ (b). *Le réseau de magnésium, semblable au graphite, est accentué sur la figure en reliant les atomes de magnésium entre eux.*

$LaCuMg_8$ cristallise dans la structure type La_2Mg_{17} dans laquelle les modifications structurales suivantes induisent un désordre :

- La position La1 est éclatée et le taux d'occupation diminue (conformément aux résultats des cartes de Fourier-Différence). En effet, le taux d'occupation de départ de 50% (*i.e.* 100/2) passe à 37,2% (tableau IV.2). Les atomes La1 manquants sont remplacés par les atomes de cuivre qui se placent dans les sites Cu1a et Cu1b avec les taux d'occupation respectifs de 8,1% et 9,3%[*],

- une grande partie des atomes de cuivre se substitue au magnésium sur le site Mg2,

- d'autres atomes de cuivre se placent en position Cu1, localisés entre deux positions Mg1, autour du centre du grand hexagone formé par les atomes Mg3. Le taux d'occupation des positions Cu1 est égal à 8,9% et celui de la position Mg1 diminue et est égal à 91,1%.

[*] (37,2 × 2) + 8,1+ 9,3 = 100

Les distances interatomiques sont données dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Distances interatomiques du composé $La_{1.744(5)}Cu_{1.53(5)}Mg_{15.73(4)}$, appelé $LaCuMg_8$.*

La1	- Cu1a (× 1)	3,190(2)	M2**	- Mg4 (× 4)	2,921(4)
	- Mg3 (× 6)	3,561(4)		- Mg3 (× 4)	2,964(3)
	- Mg4 (× 3)	3,593(3)		- Mg1 (× 2)	3,100(2)
	- Mg4 (× 3)	3,814(3)		- Cu1 (× 2)	3,650(6)
	- Mg4 (× 3)	3,970(3)		- La2 (× 2)	3,863(14)
	- Mg4 (× 3)	4,225(3)			
			Mg3	- M2 (× 2)	2,964(2)
Cu1a	- Cu1a (× 1)	3,060(3)		- Mg3 (× 1)	3,042(4)
	- Mg4 (× 3)	3,075(6)		- Mg4 (× 2)	3,081(4)
	- La1 (× 1)	3,190(2)		- Cu1 (× 2)	3,083(4)
	- Mg4 (× 3)	3,192(8)		- Mg3 (× 1)	3,086(6)
	- Mg3 (× 6)	3,863(9)		- Mg4 (× 2)	3,108(3)
				- Mg1 (× 2)	3,416(4)
Cu1b	- La1 (× 2)	2,820(2)		- La1 (× 2)	3,561(4)
	- Mg4 (× 6)	2,975(4)		- La2 (× 1)	3,568(3)
	- Mg4 (× 12)	4,348(4)		- Cu1a (× 2)	3,863(9)
La2	- Mg1 (× 2)	3,521(4)	Mg4	- M2 (× 2)	2,920(3)
	- Mg3 (× 6)	3,568(4)		- Cu1b (× 2)	2,975(3)
	- Mg4 (× 6)	3,716(3)		- Mg4 (× 2)	2,992(4)
	- M2 (× 6)	3,863(14)		- Cu1a (× 2)	3,075(3)
				- Mg3 (× 2)	3,081(4)
Mg1	- Mg1 (× 1)	3,018(6)		- Mg3 (× 2)	3,108(3)
	- M2 (× 3)	3,100(2)		- Mg1 (× 1)	3,131(3)
	- Mg4 (× 3)	3,131(4)		- Cu1a (× 1)	3,192(8)
	- Mg3 (× 6)	3,416(4)		- La1 (× 1)	3,593(3)
	- La2 (× 1)	3,521(4)		- La2 (× 1)	3,716(3)
				- Cu1 (× 1)	3,734(4)
Cu1	- Mg3 (× 6)	3,083(3)		- La1 (× 1)	3,814(3)
	- M2 (× 3)	3,650(6)		- La1 (× 1)	3,970(3)
	- Mg4 (× 3)	3,734(7)			

** Les distances aberrantes entre deux positions avec une occupation partielle ne sont pas listées.*
*** M2 = position Mg2/Cu2.*

La distance Cu1a-Cu1a égale à 3,06 Å est trop longue pour pouvoir considérer l'existence d'haltères de cuivre parfois observées dans ce type de système [17,20]. En effet, dans le composé $YCu_{6,576}$, les longueurs des haltères sont de 2,38 Å. De la même façon, les longueurs des haltères de nickel et de fer observées sur les positions Th1 et Ho1 pour les composés Th_2Ni_{17} et Ho_2Fe_{17} sont respectivement de 2,27 Å et 2,57 Å.

Les distances Cu2-Mg4 et Cu2-Mg3 sont respectivement égales à 2,92 Å et 2,96 Å et sont proches des distances Cu-Mg observées dans la phase de Laves $MgCu_2$ (*i.e.* 2,92 Å)[21].

De façon générale, toutes les distances dans la structure $LaCuMg_8$, sauf pour les positions partiellement occupées, sont compatibles avec la somme des rayons métalliques.

Pour certains composés cristallisant dans la structure type Th_2Ni_{17}, il est possible d'insérer des éléments légers comme le carbone ou l'hydrogène [22-24]. Pour tous les composés, l'élément inséré occupe le site 6*h* (x, 2x, ¼), où x est approximativement égal à 0,82. Cette position est mise en évidence sur la structure de La_2Mg_{17} en figure IV.8. Elle est localisée dans le grand hexagone formé par les atomes Mg3 (figure IV.8, atome rouge). L'atome inséré dans cette position est situé dans des octaèdres déformés, formés par un carré de deux atomes Mg3 et deux atomes Mg4 puis un atome La1 et La2 en position apicale (figure IV.8, octaèdre jaune).

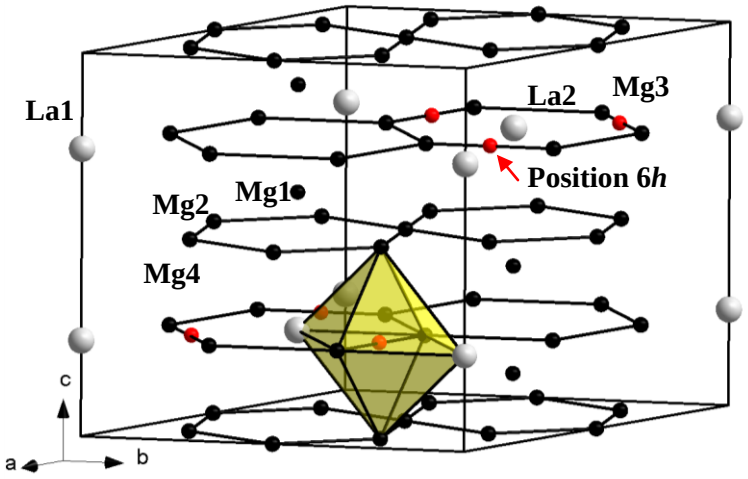


Figure IV.8 : Structure du composé La_2Mg_{17} faisant apparaître le site 6h hypothétique de l'hydrogène (en rouge) lors de la formation de l'hydrure $La_2Mg_{17}H_x$.

Pour les composés $Ho_2Fe_{17}H_x$ et $Dy_2Fe_{17}H_x$, les distances moyennes Fe-H sont respectivement égales à 1,88 Å et 1,9 Å et les distances Ho-H et Dy-H sont égales à 2,46 Å et 2,47 Å [22-23]. Si l'hydrogène est placé hypothétiquement en position 6*h* dans la structure La_2Mg_{17}, les distances Mg-H et La-H, seraient respectivement de 2,15 Å et 2,99 Å. En considérant une légère augmentation du volume de la structure induite par l'hydruration, ces distances sont compatibles avec les rayons métalliques des atomes. De plus, elles sont en accord avec celles observées dans les hydrures binaires de lanthane et de magnésium [25-26]. Cette approche montre que d'un point de vue structural, l'insertion de petits hétéroatomes comme l'hydrogène est possible dans la structure La_2Mg_{17} et de ce fait, possible dans la

structure $La_{1,744(5)}Cu_{1,53(5)}Mg_{15,73(4)}$. Afin de valider cette constatation géométrique, l'hydruration du composé $LaCuMg_8$ est étudiée en détail dans le chapitre IV.2.3.

IV.2.2 Modes de synthèse et stabilité de la phase.

IV.2.2.1 Synthèse par broyage mécanique

Comme discuté dans le chapitre précédent (Chapitre II.1.1), la synthèse en tubes de tantale scellés sous argon permet l'obtention du composé $LaCuMg_8$. Cependant, cette méthode limite les quantités de produit synthétisées à environ 1g. Pour pallier ce problème, la synthèse par broyage mécanique a été étudiée [27]. Le choix de cette méthode de synthèse est motivé par (i) un intérêt pour le stockage de l'hydrogène et (ii) la possibilité de synthétiser des masses importantes. En effet, dans de nombreux cas, le broyage permet d'améliorer les cinétiques d'absorption de l'hydrogène [28-29]. De plus, le broyage peut être utilisé de façon industrielle pour la synthèse de certains intermétalliques (*i.e.* mécanosynthèse).

Afin de s'affranchir (i) du problème de la pureté des poudres de lanthane souvent contaminées par des oxydes ou des hydrures de lanthane et (ii) du caractère ductile du cuivre qui rend le broyage difficile, le composé binaire LaCu a préalablement été synthétisé par fusion au four à induction. Le composé est ensuite réduit en poudre sous atmosphère contrôlée (*i.e.* en boîte à gants) à l'aide d'un mortier en agate. Le contrôle par diffraction des rayons X indique que le composé est pur.
Les diffractogrammes de rayons X du mélange (LaCu + 8Mg) après 1h, 2h, 5h, 10h et 20h de broyage sont donnés en figure IV.9.

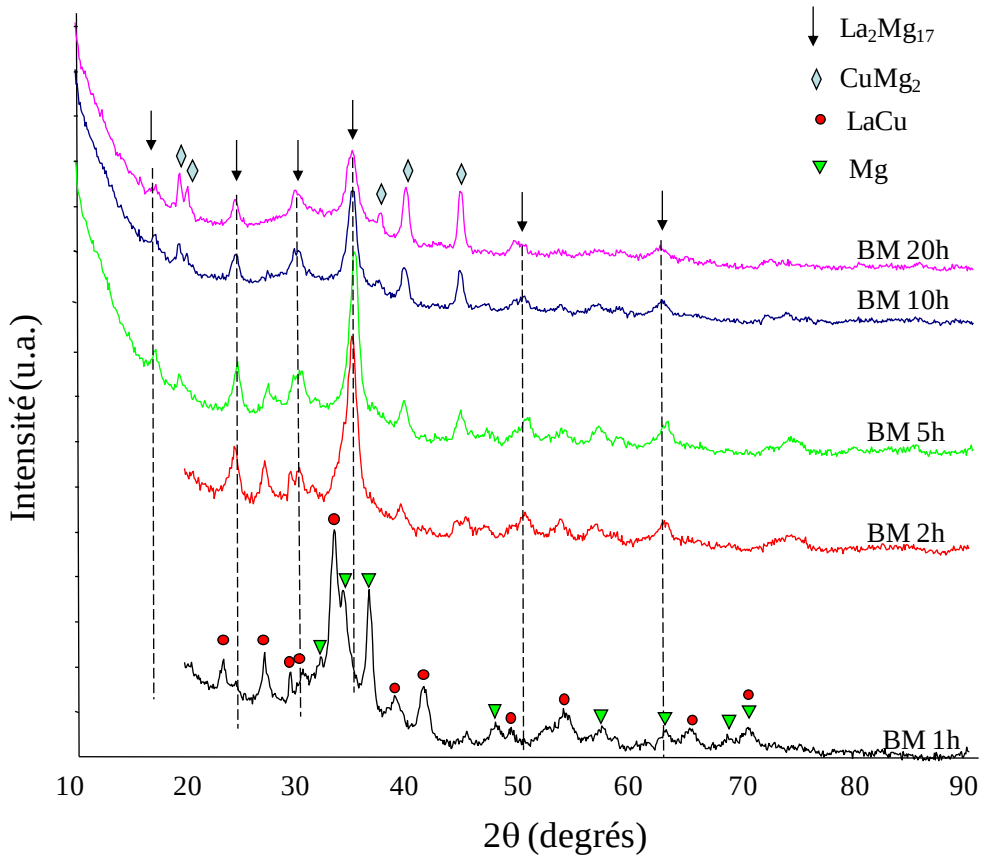


Figure IV.9. Diffractogrammes de rayons X du mélange de poudres LaCu + 8Mg, après 1h, 2h, 5h, 10h et 20h de broyage (BM).

Après 1h de broyage, la composition chimique du mélange reste inchangée mais une diminution de la cristallinité est observée. Après 2h de broyage, les composés de départ sont toujours visibles mais quelques nouvelles raies commencent à apparaître. Elles peuvent être indexées avec la phase La_2Mg_{17} de paramètre a = 10,34 Å et c = 10,22 Å (pointillés sur la figure). Après 5h de broyage, la quantité de la phase La_2Mg_{17} augmente au dépend des composés de départ. De plus, de nouveaux pics, pouvant être indexés avec la phase Mg_2Cu, apparaissent. Après 10h, seules les phases La_2Mg_{17} et Mg_2Cu sont détectables. L'augmentation du temps de broyage à 20h ne modifie pas la composition du mélange mais diminue sa cristallinité. Ainsi, il apparaît que la synthèse de $LaCuMg_8$ par broyage ne semble pas possible. Les fortes énergies mises en jeu lors du broyage font tendre le mélange de départ vers les phases La_2Mg_{17} et Mg_2Cu.

IV.2.2.2 Effet du laminage sur la microstructure de $LaCuMg_8$

L'effet du laminage sur les composés synthétisés par fusion et par broyage a également été étudié [27]. Le laminage est utilisé comme voie de synthèse [30-31] ou pour modifier la morphologie et les propriétés d'un échantillon [31-32]. Par exemple, Dufour *et al.* [31] ont montré que le laminage de Mg_6Pd permet d'augmenter les cinétiques d'activation de l'alliage sous hydrogène. D'autre part, en collaboration avec le Pr. Huot (Canada), nous avons mis en évidence un effet du nombre de laminages sur les proportions de phase de Laves et de phase BCC dans les ternaires Ti-V-Cr.

Les images microsonde des deux échantillons ($LaCuMg_8$ élaboré par fusion et La_2Mg_{17} + Mg_2Cu obtenu par broyage) après vingt passages au laminoir sont données en figure IV.10.

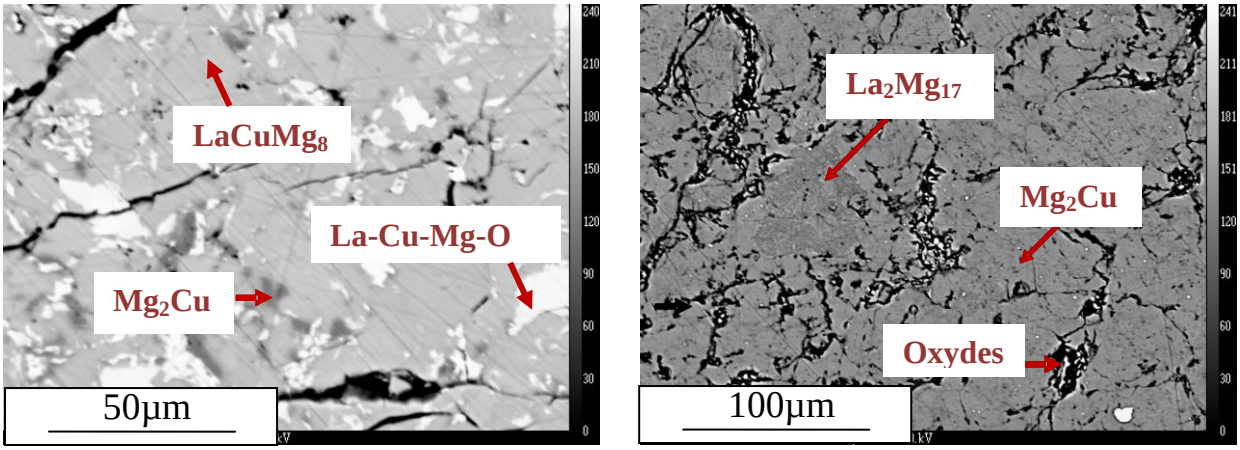


Figure IV.10 : Images microsonde (a) du composé $LaCuMg_8$ obtenu par fusion et (b) du mélange La_2Mg_{17} + Mg_2Cu obtenu par mécanosynthèse après 20 laminages.

Pour l'échantillon obtenu par broyage, le laminage n'induit pas de modification des phases en présence. Ainsi, l'utilisation combinée de la mécanosynthèse et du laminage ne permet pas la synthèse du composé $LaCuMg_8$.

Le laminage du composé $LaCuMg_8$, obtenu par fusion, entraîne l'apparition en faible quantité de la phase Mg_2Cu et d'une grande quantité d'oxyde (figure IV.10.gauche). Ce dernier se forme car le laminage est effectué sous air. L'analyse qualitative de l'image donnée en figure IV.10.gauche, permet d'évaluer la quantité d'oxyde (en surface) entre 20 et 25%.

Afin de poursuivre l'étude sur le composé $LaCuMg_8$, l'effet du nombre de laminages sur la structure a été étudié. Les diffractogrammes de rayons X de l'échantillon après 10, 20, 100, 150 et 200 laminages sont donnés en figure IV.11.

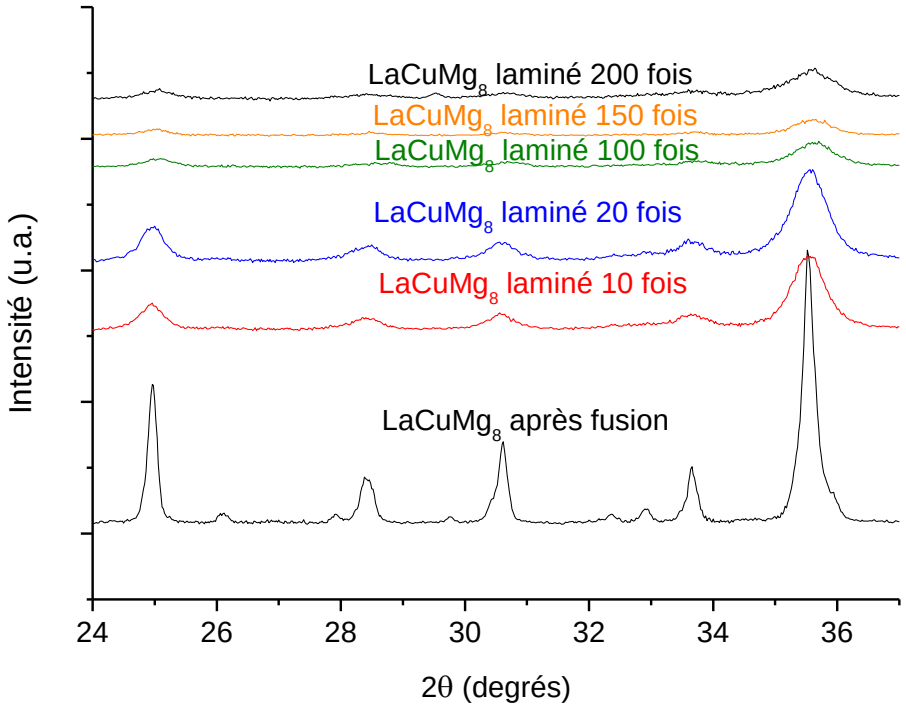


Figure IV.11 : Diffractogrammes de rayons X dans l'intervalle $24 \leq 2\theta \leq 37°$ du composé $LaCuMg_8$, initial et après 10, 20, 100, 150 et 200 laminages. L'intégralité des pics de diffraction s'indexe en considérant la structure $LaCuMg_8$.

Pour chaque diffractogramme de rayons X, les paramètres de maille, la taille de cristallites et le taux de micro-contraintes ont été déterminés à l'aide du logiciel Fullprof [33] (cf tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Paramètres de maille, taille des cristallites et taux de micro-contraintes de l'échantillon $LaCuMg_8$ initial et après laminage.

Echantillons	**a (Å)**	**c (Å)**	**Taille des cristallites (en Å)**	**Taux de micro-contraintes (%)**
Initial	10,113(1)	10,061(3)	559(2)	0,08
Laminé 10 fois	10,128(1)	10,069(1)	162(7)	0,40
Laminé 20 fois	10,121(1)	10,069(9)	124(1)	0,35
Laminé 100 fois	10,134(2)	10,064(3)	118(2)	0,30
Laminé 150 fois	10,125(2)	10,067(2)	122(2)	0,18
Laminé 200 fois	10,150(1)	10,092(4)	95(1)	0,12

D'après les résultats obtenus, le nombre de laminages n'induit pas de modification structurale. En effet, après 200 laminages, la structure reste inchangée et les paramètres de maille sont peu différents des paramètres de départ. De plus, les rapports d'intensité entre les pics de diffraction sont conservés après laminage. Ainsi, le laminage de la maille hexagonale $LaCuMg_8$ n'induit pas d'orientation préférentielle. Ce résultat peut sembler en contradiction avec les résultats de Huot *et al.* [31-32] qui observent une orientation préférentielle après laminage. Toutefois, les composés laminés par Huot *et al.* cristallisent dans une maille cubique.

En conclusion, le laminage de $LaCuMg_8$ n'induit pas de modification structurale mais une forte diminution de la cristallinité du composé est observée. Après 10, 20, 50, 100, 150 et 200 laminages, la taille des cristallites (en considérant un matériau isotrope) et le taux de micro-contraintes sont calculés et sont reportés dans le tableau IV.4 et la figure IV.12. Cette dernière montre qu'après 10 laminages, la taille des cristallites diminue fortement (*i.e.* cristallites 4 fois plus petites que dans le matériau non laminé). De plus, une forte augmentation du taux de micro-contraintes est constatée en parallèle.

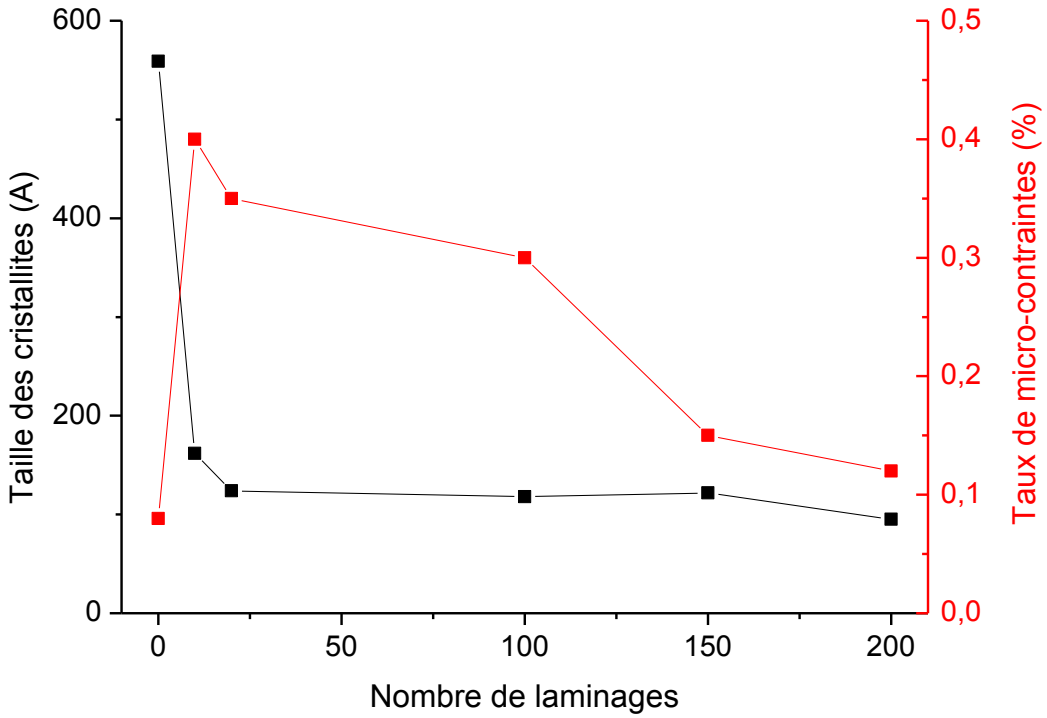


Figure IV.12 : Evolution de la taille des cristallites et du taux de micro-contraintes en fonction du nombre de laminages de $LaCuMg_8$.

Au-delà de 10 laminages, la variation de la taille des cristallites est beaucoup plus faible (160 Å pour 10 laminages contre 93 Å pour 200 laminages). La diminution de la cristallinité, couramment observée lors du laminage [30], se fait principalement lors des premiers laminages.

L'évolution du taux de micro-contraintes en fonction du nombre de laminages est plus complexe. En effet, après 10 laminages, une forte augmentation de ce taux est observée puisque le laminage est connu pour induire des déformations importantes. Au-delà de 10 laminages, le taux de micro-contraintes diminue progressivement pour atteindre un taux proche de celui de l'échantillon de départ. Ainsi, au-delà de 10 laminages, malgré l'augmentation de la déformation appliquée, le taux de micro-contraintes diminue. Il est donc possible que le laminage induise la formation de contraintes (*i.e.* dislocations, défauts,…) jusqu'à un taux maximal. A partir de ce taux, une relaxation des contraintes macroscopiques (*i.e.* modification de la morphologie du matériau) et microscopiques (*i.e.* taux de microdéformations) pourrait être observée. Cette hypothèse est corroborée par le changement de morphologie de l'échantillon au fur et à mesure du laminage. En effet, à partir de 100 laminages, l'échantillon, sous forme de plaque, devient très friable et fragile et se présente majoritairement sous forme de poudre.

Le laminage de l'échantillon $LaCuMg_8$ entraîne donc des modifications du matériau, tout en préservant la structure cristallographique du composé. L'intérêt de ces modifications pour le stockage de l'hydrogène sera discuté dans le chapitre IV.2 .4.

IV.2.3 Hydruration du composé $LaCuMg_8$

IV.2.3.1 Rappels sur l'hydruration de La_2Mg_{17}

Avant d'expliciter les résultats d'hydruration du composé $LaCuMg_8$ et dans la mesure où il dérive du composé La_2Mg_{17}, il est important de rappeler brièvement les propriétés d'hydruration de ce dernier.

Le comportement sous hydrogène du composé La_2Mg_{17} est connu depuis les années 1980 [34-35]. Yajima *et al.* [34] ont été les premiers à rapporter une absorption de 17 H/u.f. (*i.e.* 2,5% massique) pour La_2Mg_{17}. Cette étude a été complétée par Darriet *et al.* [35] qui ont obtenu une capacité massique de stockage réversible de 5%. Dans les années 1990, Dutta *et al.* [36] montrent qu'après un cycle d'activation, La_2Mg_{17} absorbe de façon réversible 4% massique d'hydrogène à température ambiante. Ces résultats n'ont pas été reproduits et restent controversés. Plus récemment, Slattery a obtenu une absorption réversible de 1,7% à 3,1% massique en fonction (i) de la température d'absorption (50°C à 350°C) et (ii) de la température de désorption (de 264°C à 304°C) [37]. A ces nombreux travaux sur le

comportement sous hydrogène de La_2Mg_{17}, il convient d'ajouter ceux de Khrussanova [38-39]. Des capacités massiques de stockage de l'hydrogène variant du simple au double ont été mises en évidence. Cependant, malgré un désaccord sur les capacités massiques, l'ensemble des études montre un mécanisme d'absorption similaire composé de deux étapes. Lors de la première absorption, La_2Mg_{17} se décompose **de façon irréversible** pour former LaH_3 et MgH_2 (réaction IV.1). Ensuite, une réversibilité est observée pour le couple Mg/MgH_2 selon la réaction IV.2. Ce mécanisme a été confirmé par des mesures de diffraction des rayons X *in situ* [40].

$$La_2Mg_{17} + 20\,H_2 \rightarrow 2\,LaH_3 + 17\,MgH_2 \qquad \text{(IV.1)}$$

$$2\,LaH_3 + 17\,MgH_2 \Leftrightarrow 2\,LaH_{3-x} + (17+x)H_2 + 17Mg \qquad \text{(IV.2)}$$

Gross *et al.* [41] ont montré que les cinétiques d'absorption peuvent être améliorées d'un facteur 10, grâce à l'ajout de $LaNi_5$ (40% massique). La_2Mg_{17} a également été étudié pour ses propriétés électrochimiques (accumulateur Ni-MH) [42-43]. Une capacité de décharge de 850 mAh/$g_{La_2Mg_{17}}$ a été obtenue pour une électrode La_2Mg_{17} + 200% massique de nickel (contre 300 mAh/g pour une électrode de type AB_5). Cependant, cette capacité diminue fortement au fur et à mesure des cycles. Après 10 cycles, la capacité chute à 500 mAh/$g_{La_2Mg_{17}}$ et reste stable ensuite.

Afin de comparer le composé $LaCuMg_8$ au composé La_2Mg_{17}, ses propriétés d'hydruration sont étudiées en détail.

IV.2.3.2 Mécanisme d'hydruration de $LaCuMg_8$

Le composé $LaCuMg_8$ a été placé sous pression d'hydrogène (10 bar) à des températures allant de 20°C à 330°C. La première absorption débute à partir de 300°C : $LaCuMg_8$ absorbe après 27h environ 3,2% massique (figure IV.13). Cette première absorption peut être considérée comme une étape d'activation.

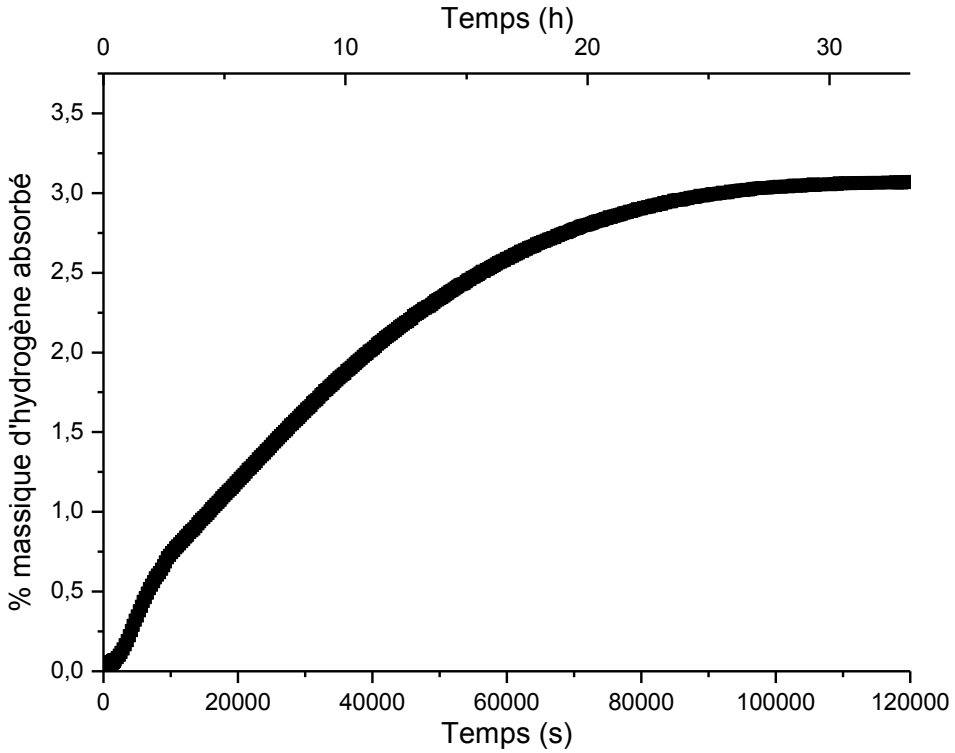


Figure IV.13 : Première cinétique d'absorption à 300°C du composé $LaCuMg_8$ sous une pression de 10 bar de H_2.

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon après la première hydruration (*i.e.* activation) est donné en figure IV.14.

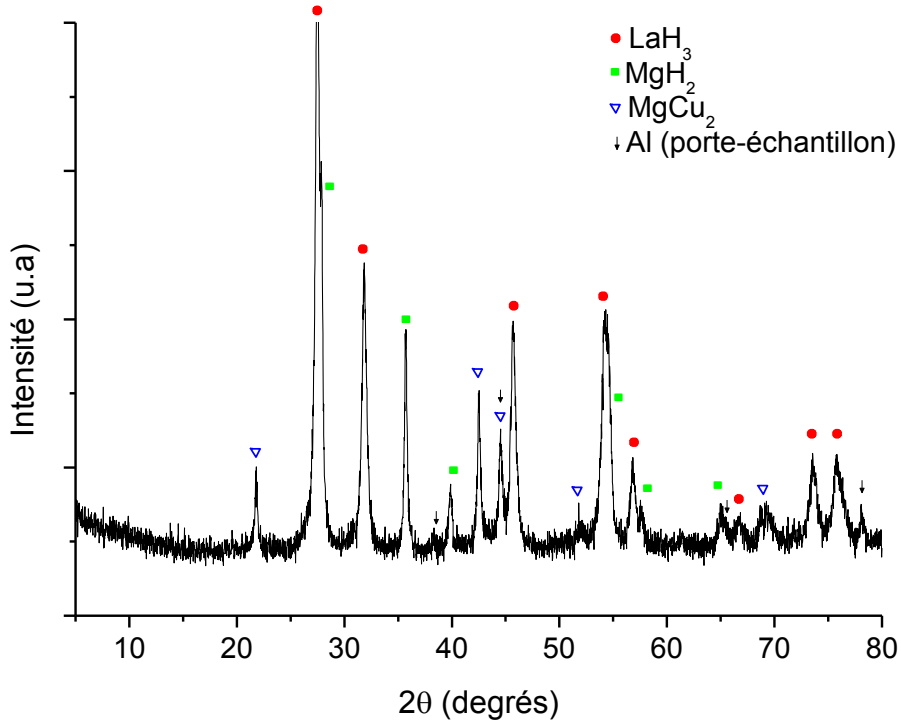


Figure IV.14 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon $LaCuMg_8$ après la première absorption d'hydrogène sous 10 bar de H_2 à 300°C.

Comme reporté précédemment pour La_2Mg_{17}, le composé $LaCuMg_8$ se décompose lors de la première hydruration. La formation des phases LaH_3, MgH_2 et $MgCu_2$ est constatée. De plus, la largeur des pics augmente, traduisant une diminution de la taille des cristallites (équation III.1).

La réaction d'activation s'écrit (réaction IV.3) :

$$LaCuMg_8 + 9H_2 \rightarrow LaH_3 + \frac{1}{2} MgCu_2 + \frac{15}{2} MgH_2 \qquad \text{(IV.3)}$$

Par la suite, le mélange de trois phases, LaH_3, $MgCu_2$ (ou Mg_2Cu) et MgH_2 (ou Mg) sera nommé « poudre $LaCuMg_8$ activée».

L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X réalisé sur la poudre activée après absorption confirme la présence des trois phases et montre que la réaction de décomposition est totale (figure IV.15). En effet, les pourcentages massiques de chaque phase, déterminés par affinement Rietveld, sont en bon accord avec la théorie. Ainsi, d'après la réaction de décomposition (réaction IV.3), la capacité massique théorique de stockage est de 4,53%. Cette capacité est inférieure à celle de La_2Mg_{17} (5,78% massique), ce qui montre un effet négatif du cuivre sur la capacité théorique de stockage.

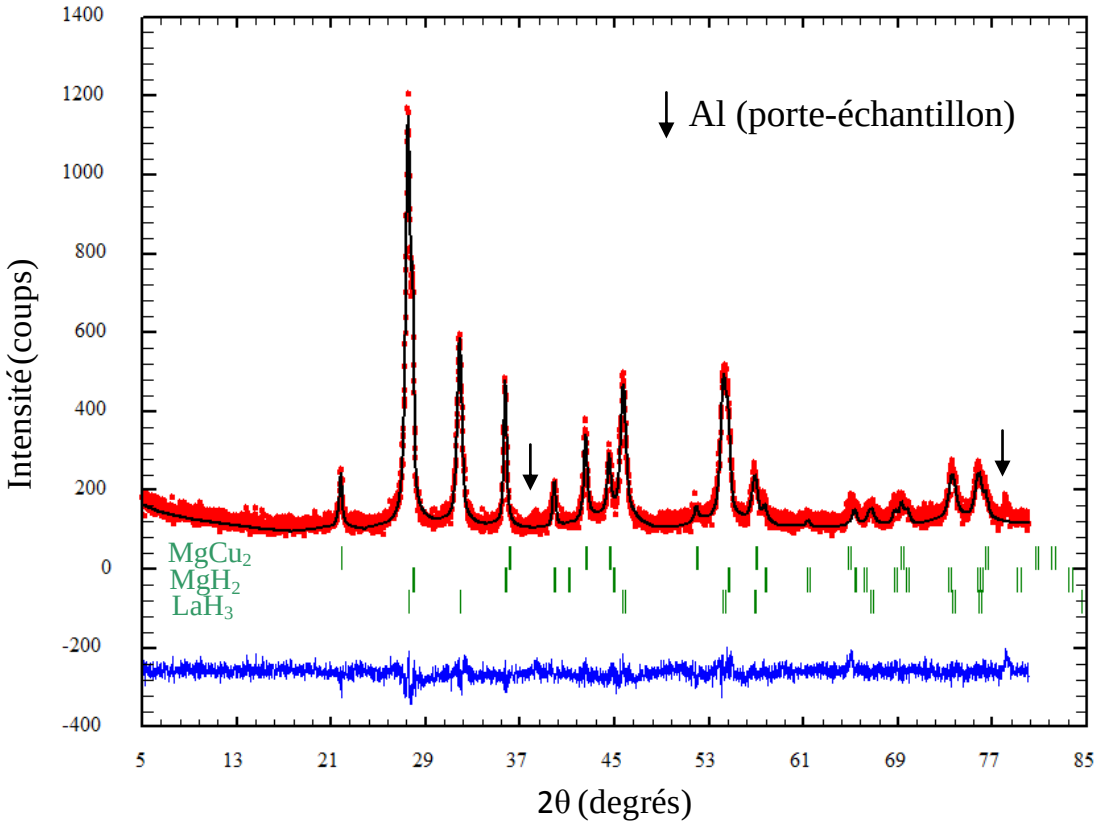


Figure IV.15 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X relatif au composé $LaCuMg_8$, après la première absorption d'hydrogène sous 10 bar de H_2 à 300°C.

La différence entre la capacité massique expérimentale (*i.e.* 3,2%) et la capacité théorique (*i.e.* 4,53%) reste inexpliquée à ce jour. Deux hypothèses peuvent être formulées :

(i) la formation de LaH_3 est immédiate et intervient lors du remplissage du réacteur. Par conséquent, celle-ci n'est pas mesurée. En ne considérant pas la capacité massique induite par la formation de LaH_3, la capacité théorique passerait de 4,5 à 3,8%. Cette dernière valeur est en assez bon accord avec l'expérience.

(ii) la présence d'oxydes limite l'absorption. Cependant, la diffraction des rayons X ne nous a pas permis de détecter ces éventuels oxydes (quantités inférieures à quelques pourcents ou très mal cristallisés).

Le mélange de phases ainsi obtenu a été placé sous une pression réduite d'hydrogène (0,2 bar) à 300°C afin d'étudier la réaction de désorption de l'hydrogène. Le diffractogramme de rayons X après désorption, donné en figure IV.16, fait apparaître trois phases : LaH_{3-x}, Mg et Mg_2Cu.

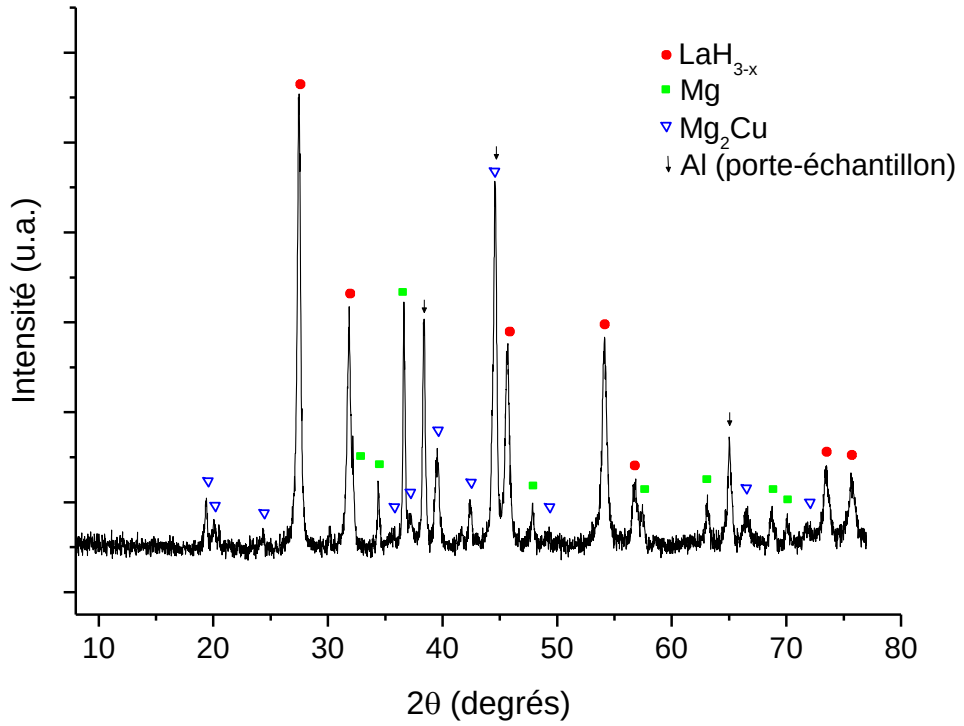


Figure IV. 16 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon $LaCuMg_8$ après décomposition sous hydrogène et désorption à 300°C sous 0,2 bar d'hydrogène.

Comme observé pour le composé La_2Mg_{17}, le composé $LaCuMg_8$ ne se reforme pas lors de la désorption. La décomposition est donc irréversible et la réversibilité est uniquement observée sur le couple Mg/MgH_2. L'ajout du cuivre fait apparaître une nouvelle transformation entre Mg_2Cu et $MgCu_2$. La réaction mise en jeu lors de la désorption est la suivante (équation IV.4) :

$$LaH_3 + \frac{1}{2} MgCu_2 + \frac{15}{2} MgH_2 \Leftrightarrow LaH_{3-x} + Mg_2Cu + 6\,Mg + \frac{15+x}{2} H_2 \qquad \text{(IV.4)}$$

Afin de vérifier la réversibilité de la réaction IV.4, des absorptions sous 10 bar de H_2 à différentes températures ont été réalisées. Les courbes d'absorption sont données en figure IV.17 et IV.18.

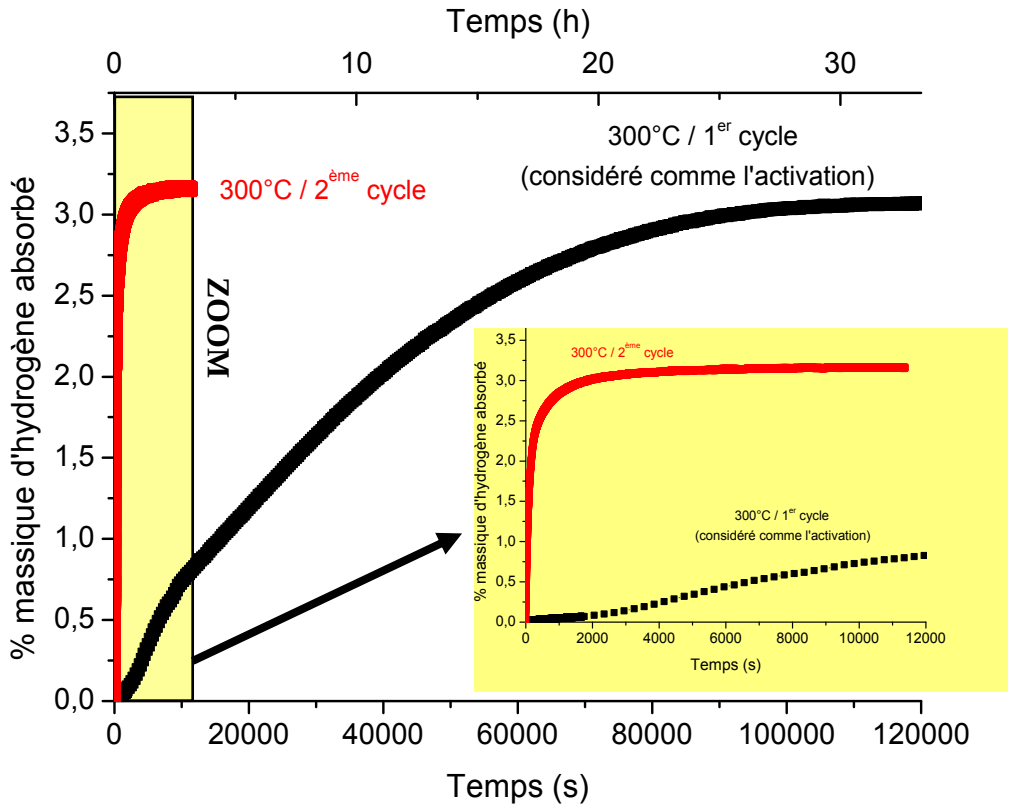


Figure IV.17 : Cinétiques d'absorption du composé $LaCuMg_8$ durant le cycle d'activation (en noir) et durant le cycle suivant (c'est alors un mélange $LaH_{3-x} + Mg_2Cu + 6Mg$) (en rouge) à 300°C sous 10 bar de H_2.

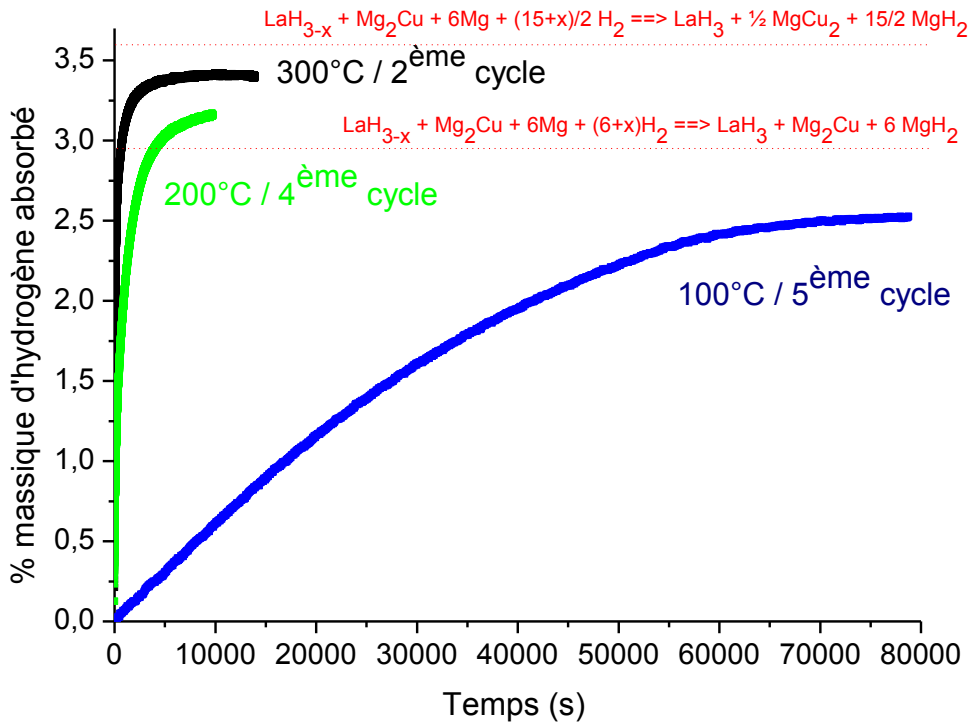


Figure IV.18 : Cinétique d'absorption à 300°C, 200°C et 100°C sous 10 bar d'hydrogène de la poudre $LaCuMg_8$ activée. Les droites en pointillés donnent les capacités massiques théoriques des deux réactions considérées.

Comme le montre la figure IV.17, à 300°C, une capacité d'environ 3,3% massique est obtenue avec des cinétiques 20 à 30 fois plus rapides que pour le cycle d'activation. A 200°C, la cinétique d'absorption est plus lente mais la capacité massique de 3% est maintenue. En revanche, à 100°C, la capacité de stockage ainsi que les cinétiques sont fortement abaissées (*i.e.* 2,5 % massique en 20h) (figure IV.18).
Il est toutefois intéressant de remarquer que le mélange issu de la décomposition de $LaCuMg_8$ permet au magnésium d'absorber l'hydrogène à plus basses températures et avec des cinétiques nettement plus rapides que le magnésium pur [29].

Après chaque absorption, l'échantillon est analysé par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de rayons X à 300°C et 200°C sont similaires. En revanche, pour des températures inférieures (*e.g.* 100°C), des modifications sont observées. A titre d'exemple, les diffractogrammes de rayons X après absorption à 300°C et 100°C sont donnés en figure IV.19.

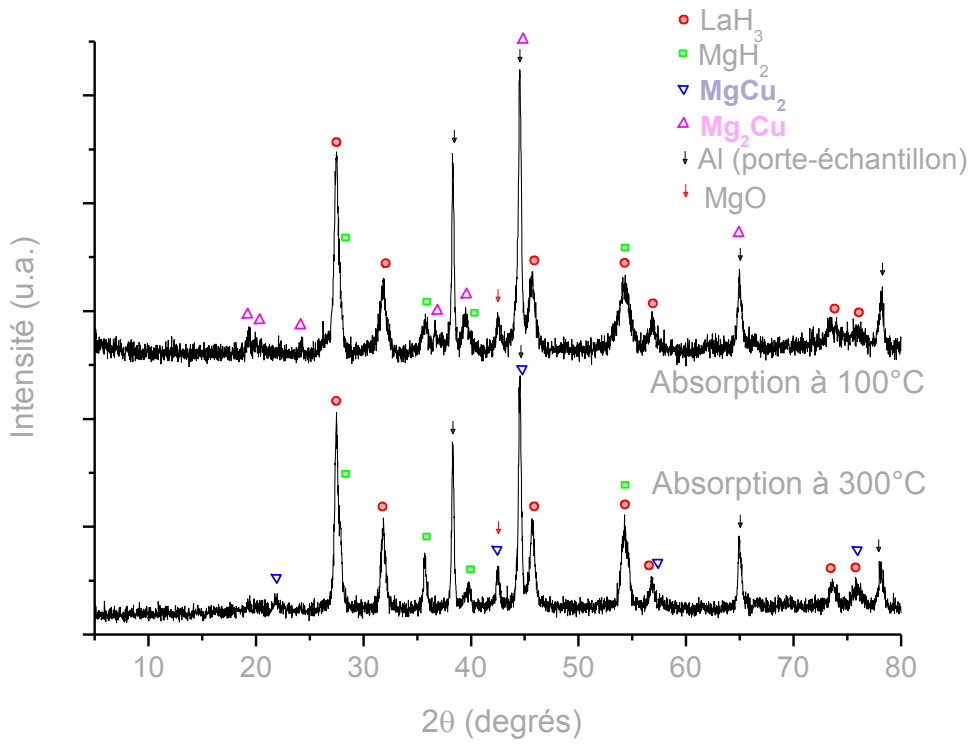


Figure IV.19 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon après une absorption sous 10 bar de H_2 à 300°C (bas) et 100°C (haut).

Après l'absorption à 300°C, les phases LaH_3, MgH_2 et $MgCu_2$, sont observées. A 100°C, la phase $MgCu_2$ n'est plus visible mais la phase Mg_2Cu de départ est conservée. Ainsi, entre 200°C et 100°C, la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ n'a plus lieu. Cette constatation est en accord avec les travaux de Reilly [44], qui montrent que Mg_2Cu réagit avec l'hydrogène à haute température (≈ 300°C) pour former l'hydrure de magnésium MgH_2 et la phase $MgCu_2$.

Ainsi, en fonction de la température d'absorption, le mécanisme d'hydruration est modifié. Pour des températures d'absorption supérieures ou égales à 200°C, nous observons la réaction :

$$LaH_{3-x} + Mg_2Cu + 6\,Mg + \frac{15+x}{2}\,H_2 \Leftrightarrow LaH_3 + \frac{1}{2}\,MgCu_2 + \frac{15}{2}\,MgH_2 \qquad \text{(IV.5)}$$

En revanche, pour des températures inférieures ou égales à 100°C, la réaction devient :

$$LaH_{3-x} + Mg_2Cu + 6\,Mg + 6\,H_2 \Leftrightarrow LaH_3 + Mg_2Cu + 6\,MgH_2 \qquad \text{(IV.6)}$$

Si l'on considère les 2 réactions, les capacités massiques théoriques sont de 3,61% pour la réaction IV.5 et 2,9% pour la réaction IV.6. Ceci explique pourquoi la capacité massique expérimentale diminue pour des températures d'absorption inférieures à 200°C. Ainsi, les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

La désorption de la poudre $LaCuMg_8$ activée a également été étudiée à différentes températures (figure IV.20).

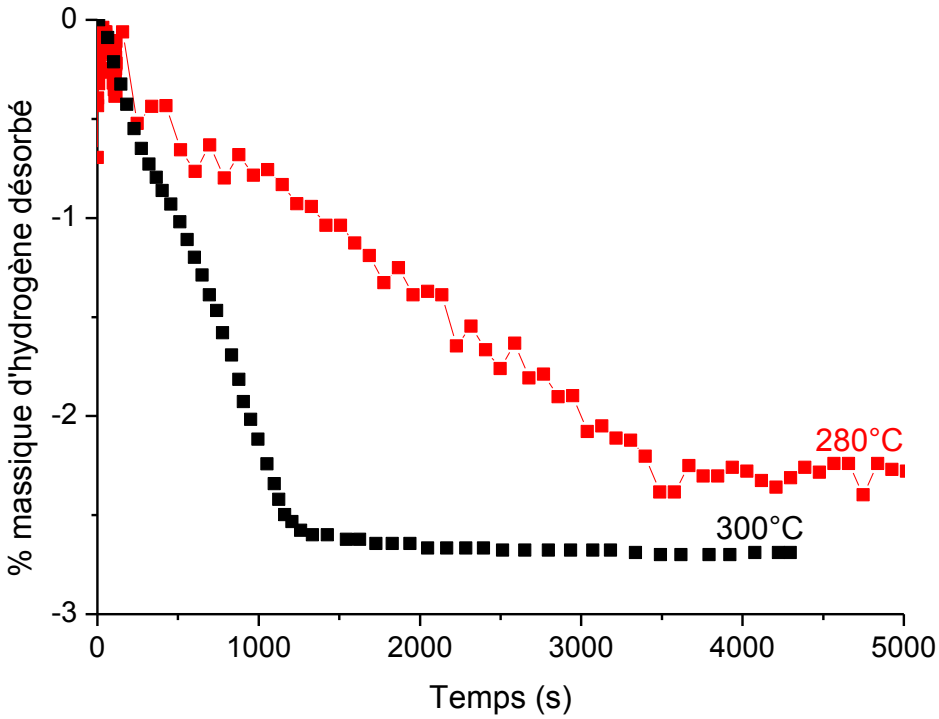


Figure IV.20 : Cinétiques de désorption à 280°C et 300°C sous 0,2 bar d'hydrogène, du composé $LaCuMg_8$ activé.

Les mesures réalisées montrent des cinétiques de désorption nettement améliorées par rapport au magnésium pur. Cette amélioration permet d'observer une désorption à 280°C en moins d'une heure. Les résultats sont très supérieurs à ceux obtenus pour le magnésium pur et sont comparables à ceux obtenus pour du magnésium broyé (10 à 120h de broyage) [29].

Ainsi, le mélange de phases obtenu par décomposition de $LaCuMg_8$ permet l'absorption et la désorption de l'hydrogène par le magnésium avec de bonnes cinétiques et des températures abaissées. Afin de mieux comprendre l'intérêt du mélange, les paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été étudiés.

IV.2.3.3 Etude thermodynamique du mécanisme réactionnel

Plusieurs équipes de recherche ont étudié la réaction d'hydruration de la phase Mg_2Cu [44-46] et ont évalué thermodynamiquement les systèmes Cu-Mg [47] et Mg-H [48]. En combinant les évaluations de ces deux systèmes binaires, une description thermodynamique du système ternaire Cu-Mg-H a été obtenue (travail réalisé en collaboration avec Dr. S. Gorsse, ICMCB). Dans ce système, la phase gaz se comporte comme un gaz idéal, les phases solutions (*i.e.* FCC-Cu(Mg), HCP-Mg(Cu) et liquide) sont décrites par le modèle de Redlich-Kister et le formalisme de Muggianu, les phases MgH_2 et Mg_2Cu sont considérées comme des composés-lignes et la phase $MgCu_2$ est décrite avec deux sous réseaux afin de prendre en compte son domaine d'existence. Les droites de Van't Hoff et les courbes PCT calculées à 400°C, 300°C et 200°C sont respectivement indiquées en figures IV.21 et IV.22.

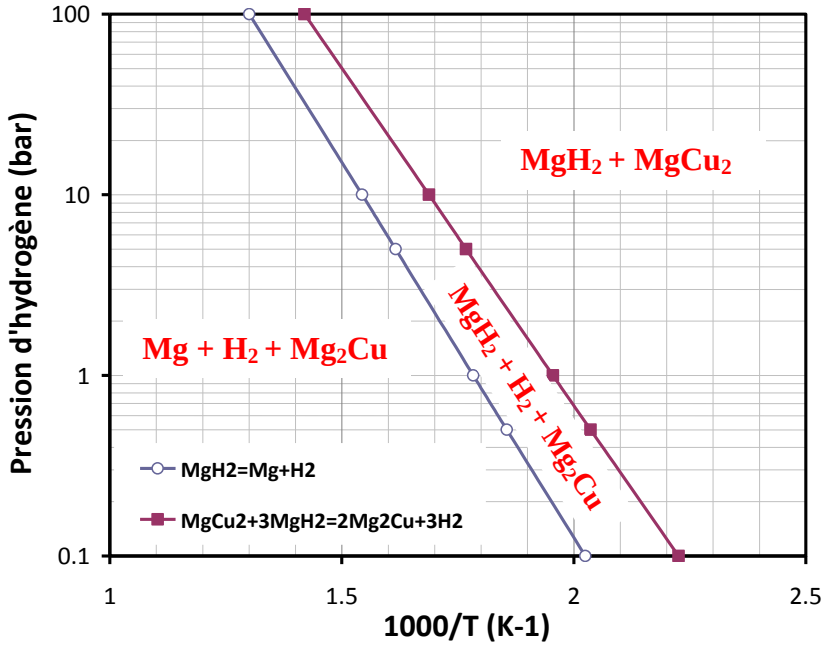


Figure IV.21 : Droites de Van't Hoff pour la réaction du magnésium (bleu) et du composé Mg_2Cu (rouge) avec l'hydrogène.

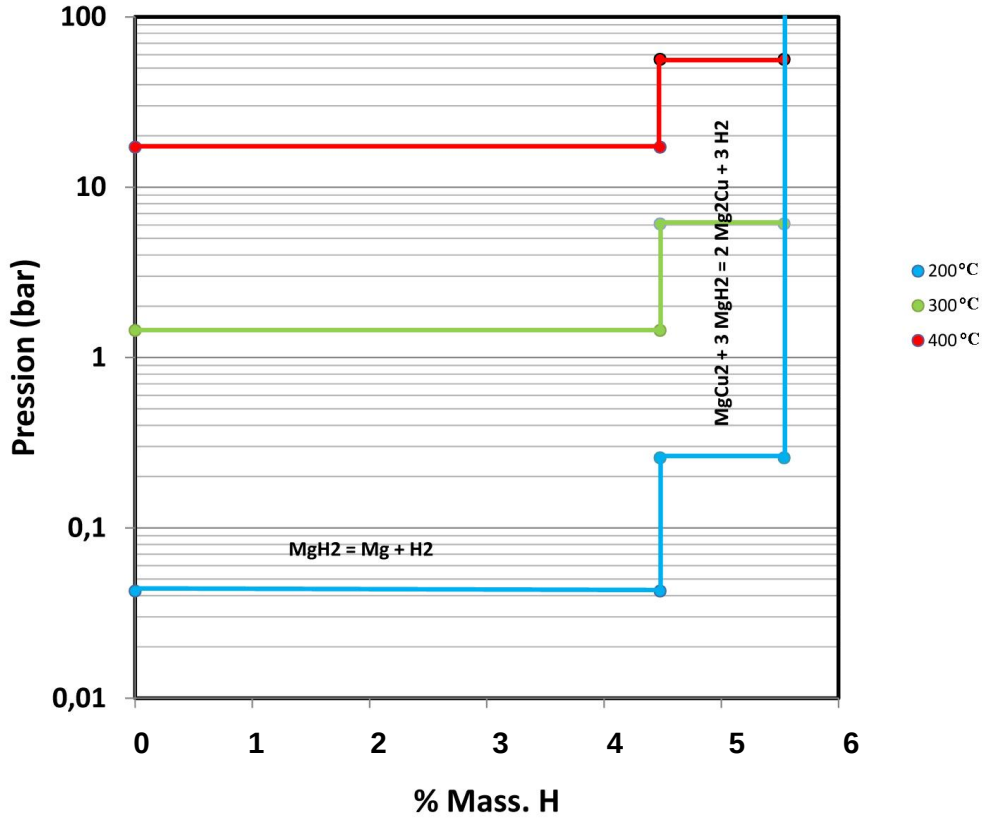


Figure IV.22 : Courbes PCT théoriques de la réaction avec l'hydrogène du mélange Mg + Mg_2Cu en proportion 6/1 à 200°C, 300°C et 400°C.

Les courbes font apparaître deux équilibres : (i) le premier, à basse pression (*e.g.* ≈ 1 bar à 300°C) correspond à la réaction d'hydruration du magnésium (réaction IV.7),

$$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2 \qquad \text{(IV.7)}$$

(ii) le second, à plus haute pression (*e.g.* 6 bar à 300°C), correspond à la réaction de Mg_2Cu avec l'hydrogène (réaction IV.8).

$$2Mg_2Cu + 3H_2 \rightarrow 3MgH_2 + MgCu_2 \qquad \text{(IV.8)}$$

Ainsi, l'hydruration du mélange Mg + Mg_2Cu se fait théoriquement selon deux réactions distinctes ayant des pressions d'équilibre différentes.

Les courbes PCT expérimentales à 350 et 300°C ont été réalisées sur la poudre $LaCuMg_8$ activée (figure IV.23).

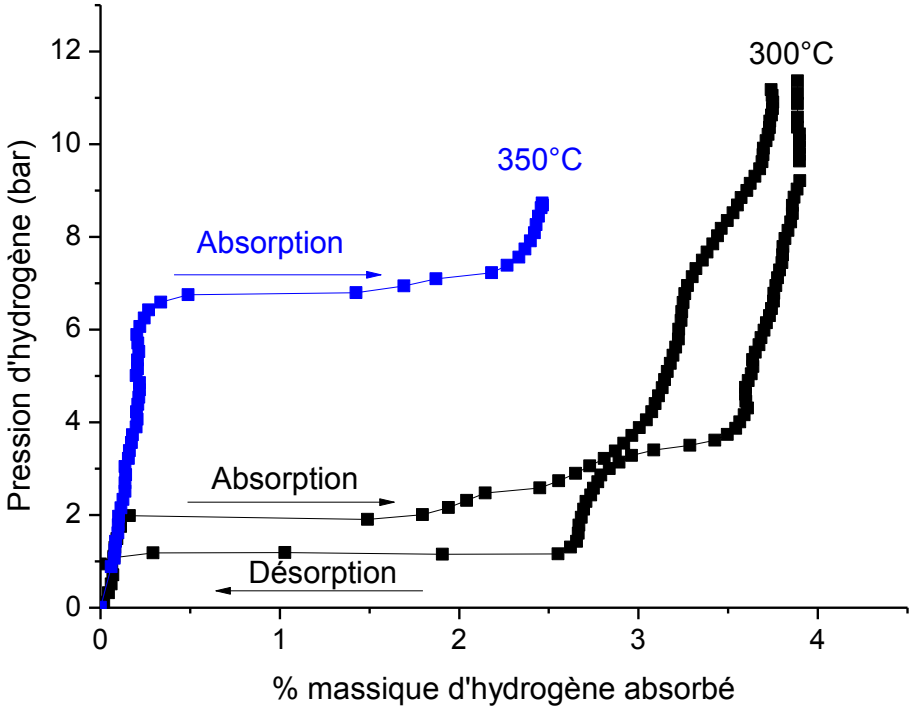


Figure IV.23 : Courbes PCT expérimentales obtenues à 300 et 350°C pour la poudre $LaCuMg_8$ activée. A 350°C, seul le premier plateau est observable avec notre appareillage.

La courbe PCT obtenue à 300°C fait apparaître deux plateaux. Comme indiqué précédemment, le premier s'explique par la réaction entre le magnésium et l'hydrogène (équation IV.8) et le second par la réaction de Mg_2Cu avec l'hydrogène (équation IV.7). Ces deux plateaux conduisent à une capacité massique de stockage maximale et réversible de 3,2%.

En absorption, la deuxième réaction s'observe difficilement. En effet, plutôt qu'un plateau d'équilibre, des sauts successifs de la pression sont observés. Ceci peut s'expliquer par des conditions expérimentales de détection de l'équilibre trop larges. En revanche, la désorption, pour laquelle il est possible d'utiliser des conditions expérimentales plus restreintes, fait clairement apparaître l'équilibre.

Pour le premier équilibre ($Mg \Leftrightarrow MgH_2$), une hystérèse importante entre l'absorption et la désorption est observée. Ce résultat est surprenant dans la mesure où les études reportées jusqu'à présent sur l'hydrure de magnésium ne font état d'une hystérèse qu'à haute température (T > 350°C). Ce résultat confirme donc que la décomposition de $LaCuMg_8$ permet l'obtention d'une poudre de magnésium qui, à l'état microscopique, diffère légèrement du magnésium pur.

Comme le montre la figure IV.23, les équilibres observés à 300°C et 350°C sont en accord avec la théorie. Ainsi, les courbes théoriques de Van't Hoff (figure IV.21) peuvent être utilisées pour déterminer les pressions d'équilibre de notre mélange à toutes les températures.

Les propriétés thermodynamiques du mélange sont toutefois en désaccord avec le mécanisme expérimental proposé en équations IV.5 et IV.6. En effet, à 100°C, les deux équilibres s'établissent à une pression inférieure à 0,1 bar. Ainsi, en plus de la formation de l'hydrure de magnésium, la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ devrait être observée. Ce désaccord met en évidence un mécanisme d'hydruration complexe pour lequel cinétique et thermodynamique sont en concurrence. A des températures supérieures à 200°C, le système est à l'équilibre thermodynamique alors qu'en-dessous de cette température, la cinétique devient un facteur limitant et induit l'obtention d'un mélange hors équilibre.

IV.2.3. Catalyse de la réaction de formation de l'hydrure de MgH_2

D'après le mécanisme d'absorption présenté dans le chapitre IV.2.3.2, $LaCuMg_8$ sous hydrogène se décompose en un mélange de composés binaires. Ensuite, le magnésium réagit réversiblement avec l'hydrogène avec des cinétiques nettement améliorées par rapport au magnésium pur (*i.e.* 30 fois plus rapide). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'amélioration des cinétiques :

- une activation de la réaction grâce à la phase Mg_2Cu (ou $MgCu_2$ pour la désorption),
- l'effet de la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ (libération d'énergie),
- un effet catalytique dû à la morphologie des grains obtenus par décomposition de $LaCuMg_8$ sous hydrogène (*i.e.* mélange intime à l'échelle submicronique).
- la présence de LaH_3.

Dans cette partie du chapitre, la pertinence des trois premières hypothèses est discutée.

a) Activation

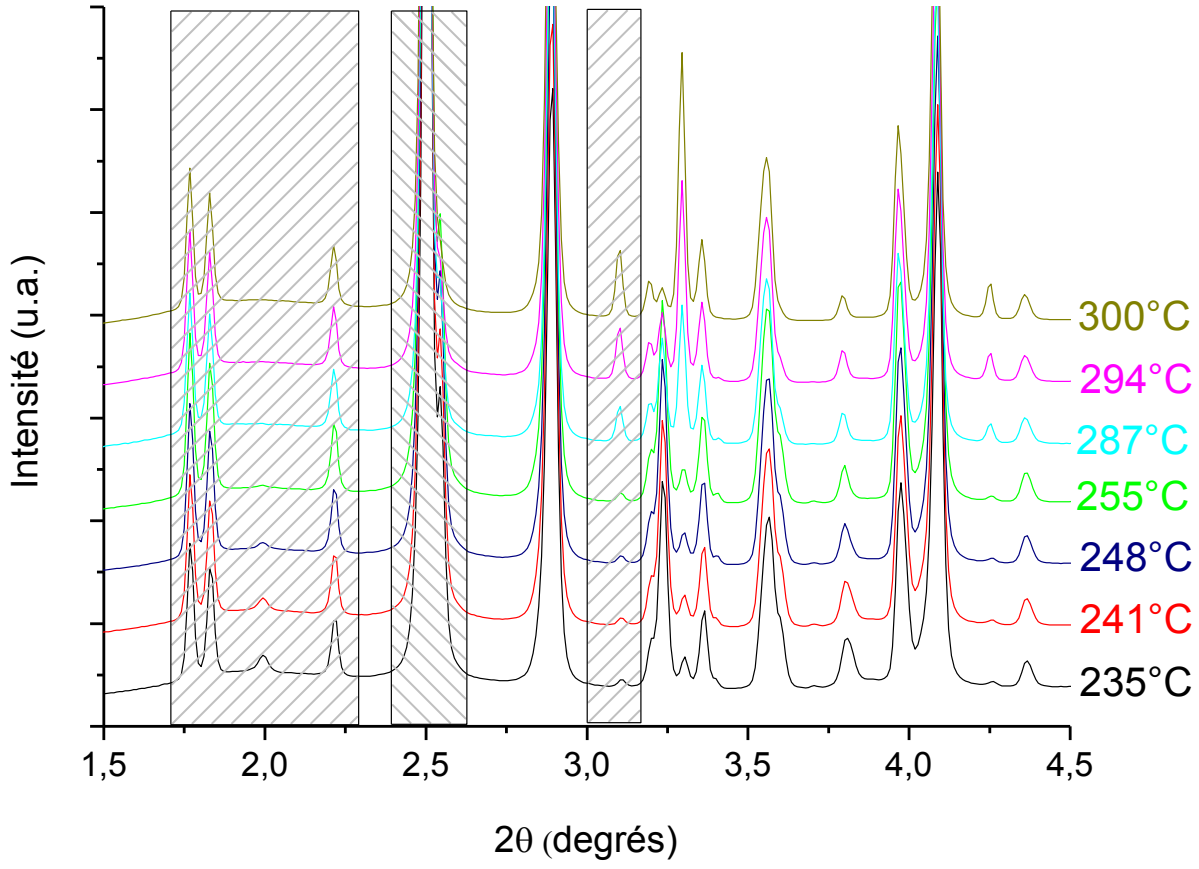
De nombreux travaux montrent qu'il est possible d'augmenter les vitesses de formation de l'hydrure MgH_2 grâce à l'ajout d'éléments 3d (*e.g.* Ni, Co, Cu,…), d'intermétalliques (*e.g.* $LaNi_5$, La_2Mg_{17},…) ou d'oxydes (*e.g.* Cr_2O_3, V_2O_5…..) [49-51]. Ainsi, un effet catalytique de la phase Mg_2Cu (ou $MgCu_2$ pour la désorption) peut être considéré. Cet effet est confirmé par les études antérieures de quelques auteurs [45-46, 52]. En effet, Karty *et al.* [52], ont montré que la présence de Mg_2Cu permet de limiter l'oxydation de surface du magnésium. Ainsi, la dissociation et la diffusion de l'hydrogène sont facilitées et les cinétiques sont améliorées.

La cinétique d'absorption obtenue à 100°C pour la poudre $LaCuMg_8$ activée est supérieure à celle reportée pour le magnésium pur à haute température (*i.e.* 330°C). Ceci valide l'hypothèse de l'effet catalytique du composé Mg_2Cu.

b) Transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$

Lors de l'absorption d'hydrogène, de meilleures cinétiques sont obtenues pour les températures auxquelles la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ a lieu. De plus, de bonnes cinétiques de désorption sont observées. Outre l'aspect cinétique dû à l'augmentation de la température, l'énergie mise en jeu lors de la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ peut également avoir une incidence.

Afin de suivre cette transformation, une analyse *in situ*, par diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron) des réactions d'hydruration et de déshydruration, a été réalisée en collaboration avec Dr. J. Andrieux (ESRF, Grenoble). Seule la désorption est présentée ici. Pour cela, la poudre $LaCuMg_8$ activée, a été mesurée sous 1 bar d'argon pour des températures allant de 20°C à 300°C avec une rampe de 10°C/min. Les résultats obtenus sont présentés en figure IV.24.



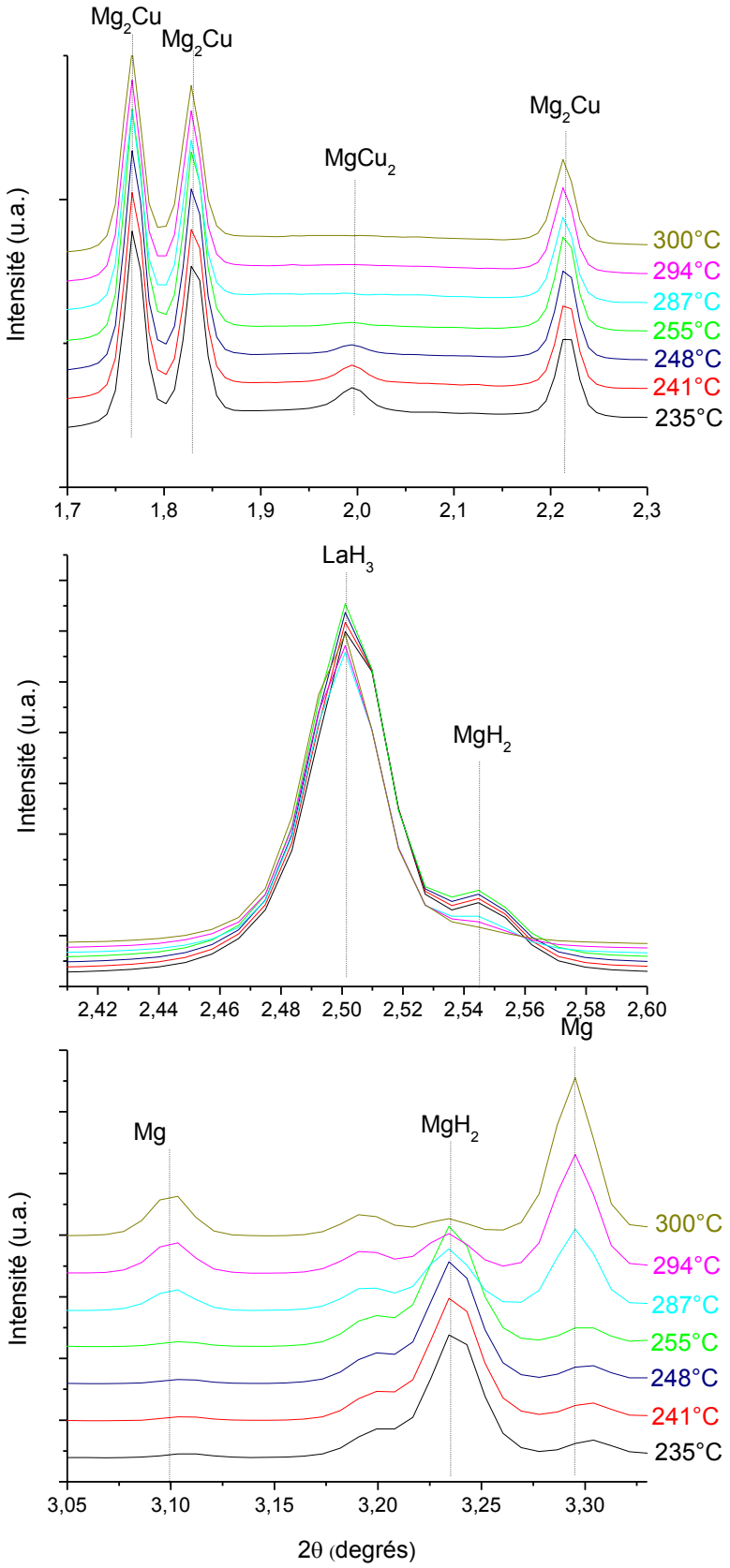


Figure IV.24 : Suivi de la réaction de déshydruration par diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron, λ = 0,14254 Å) de la poudre $LaCuMg_8$ activée sous 1 bar d'argon en fonction de la température. Pour plus de clarté, trois zooms sont proposés (1,7° < 2θ < 2,3° ; 2,41° < 2θ < 2,6° et 3,05° < 2θ < 3,35°).

Jusqu'à une température de 240°C, les trois phases (*i.e.* LaH_3, $MgCu_2$ et MgH_2) sont présentes (en accord avec la thermodynamique). A partir de 240°C, la phase Mg_2Cu croît au profit de la phase $MgCu_2$. Cette observation est en accord avec les calculs thermodynamiques discutés précédemment. Ainsi, d'après la mesure, la transformation $MgCu_2 \rightarrow Mg_2Cu$ se fait vers 240°C avant la déshydruration du magnésium. Une hypothèse peut donc être émise sur le faite que cette transformation peut faciliter la désorption de MgH_2 (i.e. amélioration des cinétiques et/ou diminution des températures). Cependant la réaction $MgCu_2 + 3MgH_2 \rightarrow 2Mg_2Cu + 3H_2$ étant endothermique, seul un effet cinétique peut être considère.

D'autre part, un effet de la transformation sur la réactivité du mélange à l'hydrogène peut également être proposé. En effet, cette transformation libère des atomes de magnésium parfaitement « propres » (*i.e.* non oxydés) à chaque cycle. Ainsi, le cyclage du mélange permet à chaque cycle d'activer (ou de réactiver) de nouveaux atomes de magnésium et de ce fait, de faciliter l'absorption. Le mécanisme proposé est décrit en figure IV.25.

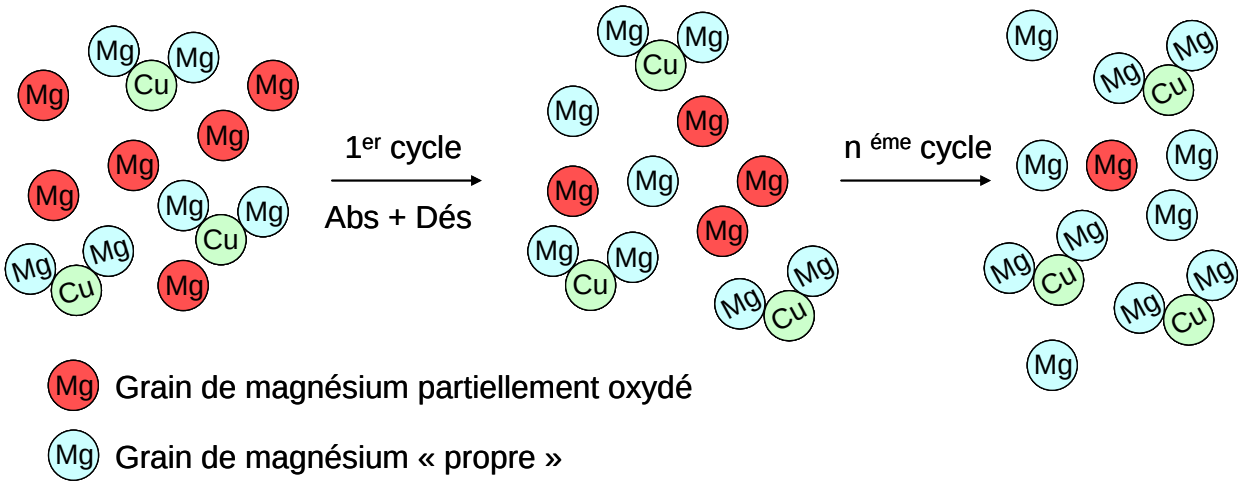


Figure IV.25 : Schéma détaillant le mécanisme de la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ au fur et à mesure des cycles de sorption.

La comparaison des cinétiques d'absorption de l'échantillon $LaCuMg_8$ par rapport aux travaux de Andreasen *et al.* [45] sur un mélange Mg + Mg_2Cu, montre de meilleures cinétiques pour la poudre $LaCuMg_8$ activée. En effet, pour le mélange préparé par broyage mécanique, l'absorption est totale après 5h à 325°C et sous 30 bar de H_2. L'amélioration des cinétiques constatée pour notre composé est attribuable (i) à la décomposition qui permet l'obtention d'un mélange plus réactif à l'hydrogène et/ou (ii) à la présence de la phase LaH_3.

L'étude sous hydrogène du mélange Mg + Mg_2Cu dans les mêmes proportions que celles obtenues lors de l'activation de $LaCuMg_8$ pourrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'absorption. En effet, Mg_2Cu ayant un rôle catalytique, la variation du rapport Mg/Mg_2Cu peut avoir une influence sur les cinétiques [50, 53]. Quelques résultats préliminaires sont discutés ici.

Le mélange a été préparé en boîte à gants (*i.e.* atmosphère inerte) à l'aide d'un mortier. Le binaire Mg_2Cu, préalablement synthétisé par fusion, a été mélangé avec de la poudre de magnésium dans les mêmes proportions stœchiométriques que celles entrainées par l'activation de $LaCuMg_8$. Les premiers tests sous hydrogène sont en accord avec la littérature. En effet, la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ se fait partiellement à partir de 300°C et sous 10 à 30 bar d'hydrogène. Ainsi, des températures supérieures à 300°C et des pressions supérieures à 10 bar sont nécessaires pour observer la transformation.
La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour $LaCuMg_8$ montre une différence importante de la température à laquelle la transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ (réaction IV.7) se produit. Ainsi, pour des propriétés thermodynamiques identiques, la température d'observation de l'équilibre de la réaction $Mg_2Cu/MgCu_2$ pour la poudre $LaCuMg_8$ activée est abaissée. La décomposition permet donc d'améliorer les paramètres cinétiques. Ce résultat fait clairement apparaître la compétition entre cinétique et thermodynamique.

Pour $LaCuMg_8$, la transformation se fait totalement à partir de 200°C alors que pour le mélange physique Mg + Mg_2Cu, celle-ci se fait au delà de 300°C. Ainsi, la décomposition de $LaCuMg_8$ améliore les cinétiques d'absorption, ce qui permet de diminuer la température à partir de laquelle la cinétique devient le facteur limitant de la réaction. Une étude plus complète pourrait permettre d'identifier les paramètres qui sont responsables de l'amélioration des cinétiques.

c) Effet de la morphologie

La morphologie de la poudre $LaCuMg_8$ activée après différentes absorptions et désorptions a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microsonde. Les images MEB montrent des grains de formes inhomogènes et de taille comprise entre 50 et 100µm (image IV.26.a).

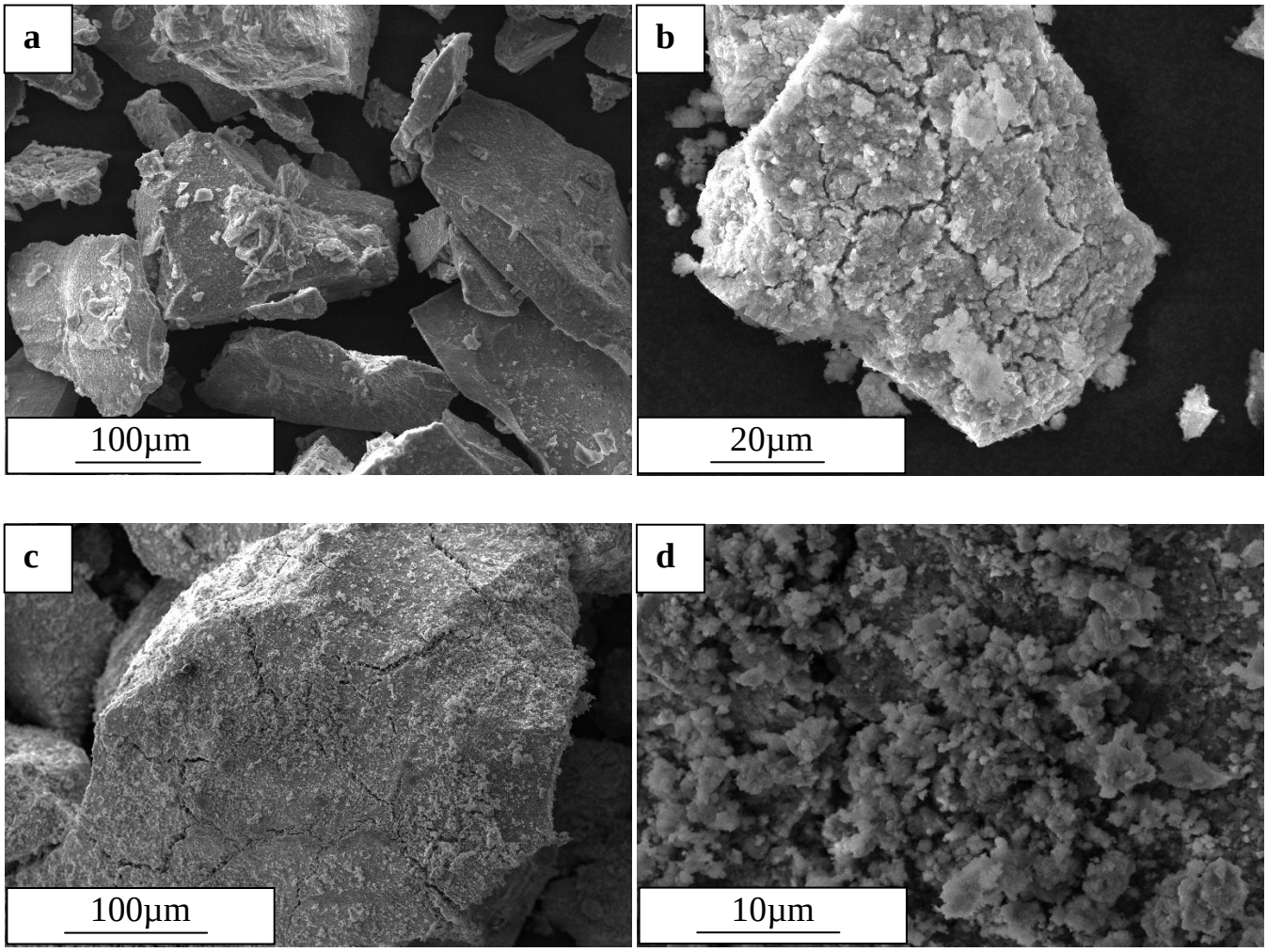


Figure IV.26 : Image MEB (électrons secondaires) de la poudre $LaCuMg_8$ activée après le cycle de décomposition(a) et après 4 cycles absorption/désorption sur le mélange (b,c,d).

Au fur et à mesure des cycles d'absorption, de nombreuses fissures apparaissent, libérant des nouvelles surfaces « propres » pour l'hydruration (image IV.26 b et c). Cette constatation explique pourquoi les cinétiques d'hydruration après quelques cycles sont sensiblement améliorées. Ces fissures, qui ne sont pas observées dans le cas du magnésium pur, peuvent s'expliquer par la diminution de la ductilité de la poudre $LaCuMg_8$ activée. De plus, des petites particules de quelques micromètres se déposent à la surface des grains (figure IV.26.d).

La composition chimique de certains grains après plusieurs cycles d'hydruration a été étudiée par microsonde à l'aide d'un détecteur WDS. Les cartographies représentant le taux de chaque élément (*i.e.* La, Cu et Mg) sur un grain représentatif de l'ensemble de l'échantillon sont données en figure IV.27.

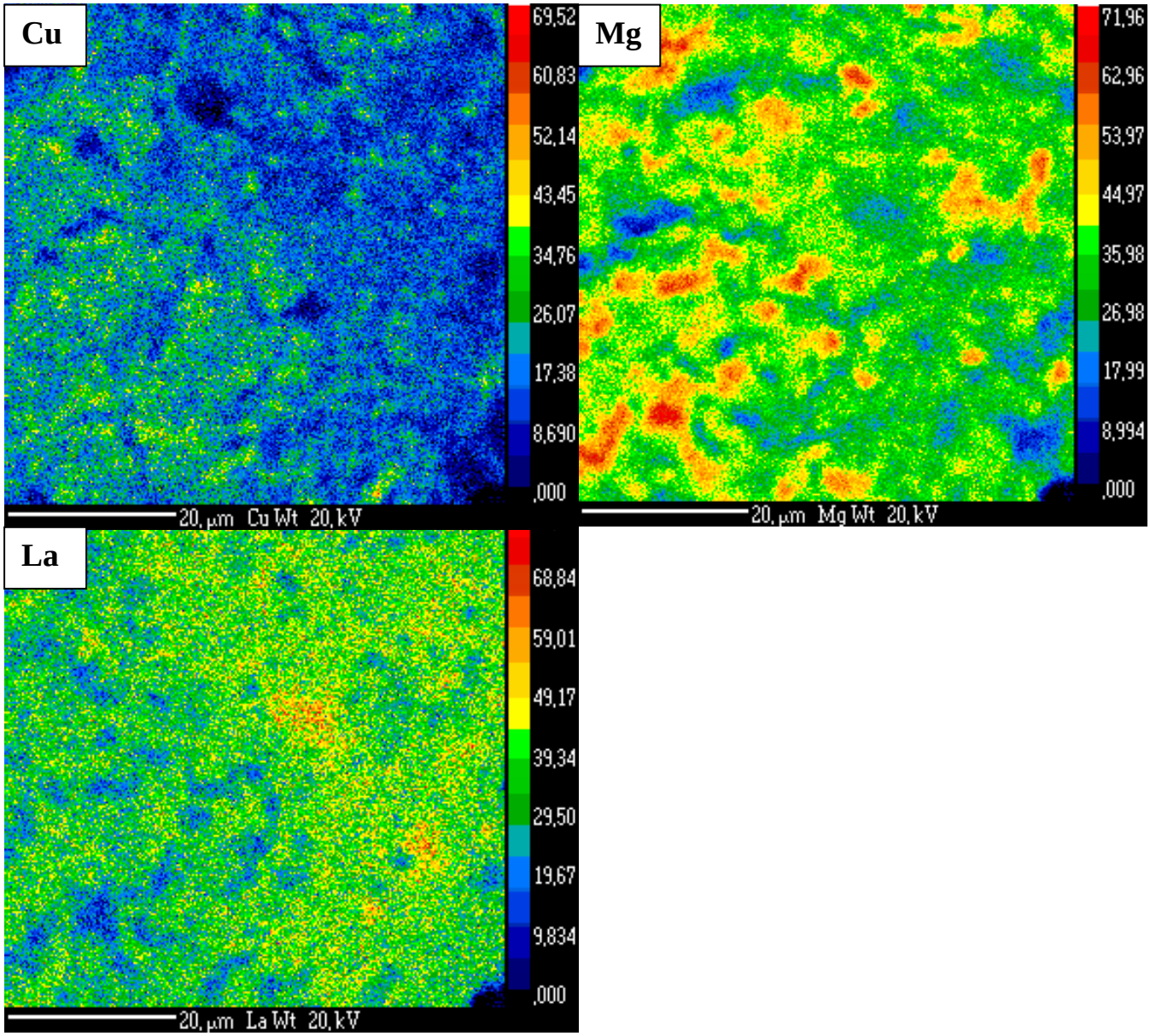


Figure IV. 27: Cartographie d'un grain de la poudre $LaCuMg_8$ activée après 3 cycles d'absorption/désorption d'hydrogène sous 10 bar à 300°C.

D'après l'analyse, les trois éléments chimiques sont présents dans un même grain. De plus, pour le lanthane et le cuivre une répartition globalement homogène est observée. Ainsi, les trois phases identifiées après décomposition (*i.e.* LaH_3, Mg et Mg_2Cu) sont intimement mélangées. De nombreux travaux sur la granulométrie du magnésium montrent une nette amélioration des cinétiques d'absorption lorsque la taille des particules diminue [30, 54].

Ainsi, la taille submicronique des trois phases induite par la décomposition du composé $LaCuMg_8$ joue un rôle dans l'amélioration des cinétiques d'absorption. D'autre part, Au *et al.* [55] ainsi que Karty *et al.* [52] proposent que la diffusion atomique de l'hydrogène est meilleure à l'interphase Mg/Mg_2Cu. Pour le composé $LaCuMg_8$ activé, le mélange intime des trois phases à l'échelle submicronique permet d'augmenter les interfaces Mg/MgH_2 et donc de faciliter la diffusion de l'hydrogène.

IV.2.3.5 Absorption d'hydrogène par $LaCuMg_8$ et lois cinétiques

Afin d'approfondir notre compréhension du mécanisme d'hydruration du composé $LaCuMg_8$, nous avons étudié les cinétiques d'absorption à l'aide de lois cinétiques [56]. Nous avons précédemment montré que le mécanisme d'hydruration met en jeu une décomposition du composé ternaire $LaCuMg_8$ puis lors des cycles suivants, une hydruration/désydruration du magnésium ainsi qu'une transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$.

L'étude des cinétiques d'hydruration et de déshydruration du magnésium a fait l'objet de plusieurs publications qui montrent que le mécanisme mis en jeu, relativement simple, peut être décrit à l'aide de l'équation d'Avrami-Erofeev (équation IV.9) [53, 57].

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \qquad \text{(IV.9)}$$

Où F est la fraction d'hydrogène absorbée, k la constante de réaction à la température considérée et n une constante liée au mécanisme de réaction.
Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\ln[-\ln(1-F)] = \ln k + n \ln t \qquad \text{(IV.10)}$$

La courbe d'équation ln(-ln(1-F)) = f(ln(t)) correspond à une droite de pente n dont l'ordonnée à l'origine dépend de la constante de vitesse k. Cette dernière, si elle est obtenue à différentes températures, permet de remonter à l'énergie d'activation de l'échantillon.

Pour chacune des températures d'absorption étudiées, les courbes ln(-ln(1-F)) en fonction de ln(t) ont été tracées. Pour permettre un bon lissage de la courbe obtenue, seul le domaine $0,2 \leq F \leq 0,8$ est considéré. Cette approximation est en accord avec les travaux existants [53, 57].

Pour chaque température d'absorption, une droite a été obtenue. A titre d'exemple, les droites tracées à partir des données expérimentales à 300°C et 100°C sont reportées en figure IV.28. Les valeurs de k et de n déterminées en considérant une régression linéaire sont données dans le tableau IV.5.

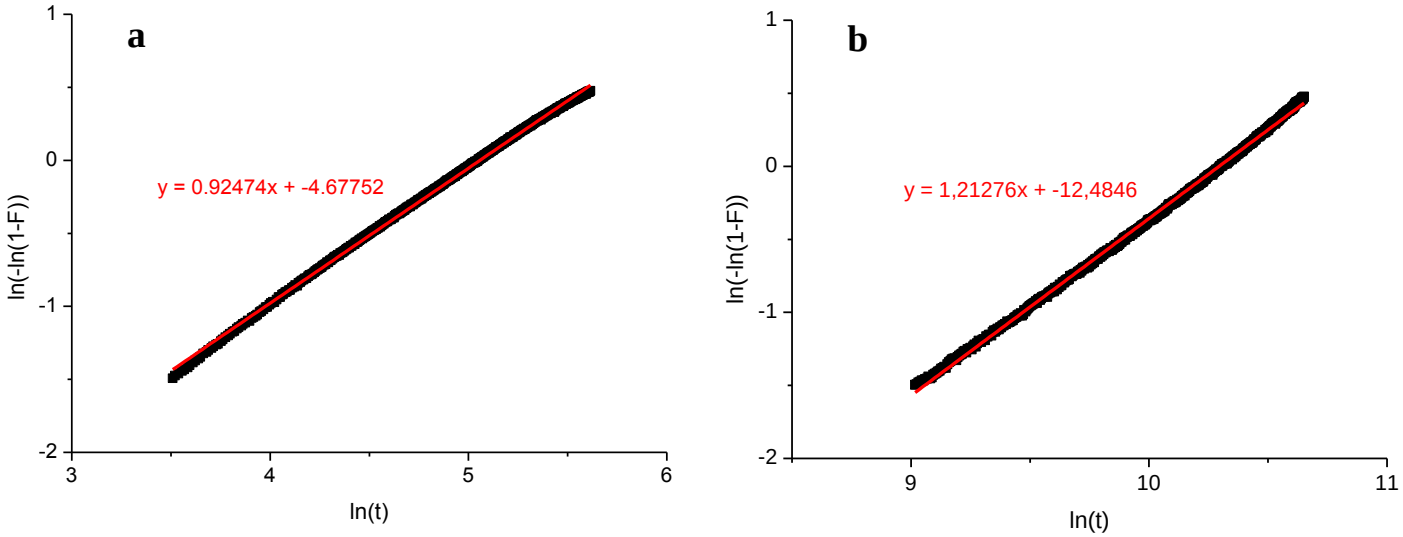


Figure IV.28 : Evolution des valeurs ln(-ln(1-F)) en fonction de ln(t) pour les cinétiques d'absorption de la poudre de $LaCuMg_8$ activée à (a) 300°C et (b) 100°C.

Tableau IV.5 : Constante de réaction (k) et valeurs de n, déterminées à l'aide du modèle d'Avrami-Erofeev, pour les différentes températures d'absorption de la poudre $LaCuMg_8$ activée, dans le domaine $0,2 \leq F \leq 0,8$.

Température d'absorption (°C)	Constante n	Constante de réaction (k)
300°C	0,92	$9.3 .10^{-3}$
250°C	1,08	$1.2 .10^{-3}$
200°C	1,04	$4.2 .10^{-4}$
150°C	1,06	$7.1 .10^{-5}$
100°C	1,21	$3.8 .10^{-6}$

A partir des valeurs de k obtenues, l'énergie d'activation du mécanisme d'hydruration a pu être déterminée à l'aide de la loi d'Arrhenius (équation IV.11).

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \qquad \text{(IV.11)}$$

La droite d'équation lnk = f(1/T), donnée en figure IV.29, permet de calculer une énergie d'activation d'environ 65 kJ/mol H_2.

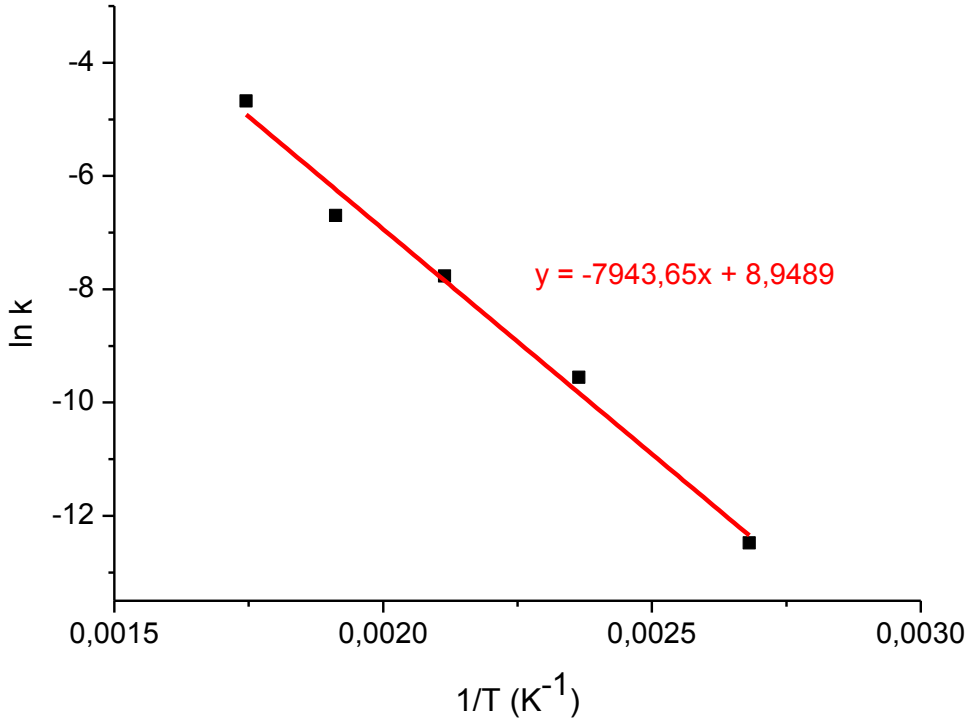


Figure IV.29 : Détermination de l'énergie d'activation de l'hydruration de la poudre $LaCuMg_8$ activée.

L'énergie d'activation obtenue pour le composé $LaCuMg_8$ est fortement abaissée par rapport à celle du magnésium pur (*i.e.* 110-120 kJ/mol H_2) [58]. A ce jour, les valeurs minimales d'énergie d'activation pour le magnésium rapportées dans la littérature sont comprises entre 50 et 60 kJ/mol H_2 [49, 57]. En effet, Bobet *et al.* [57] montrent qu'en dopant le magnésium avec de l'oxyde de chrome nanométrique, l'énergie d'activation est abaissée à 51 kJ/mol H_2. Ainsi, pour le système $LaCuMg_8$, une énergie d'activation du même ordre de grandeur est obtenue et sans aucun broyage mécanique.

Pour conclure, l'étude des cinétiques d'absorption montre que la décomposition de $LaCuMg_8$ permet l'obtention d'un mélange de phases pour lequel l'énergie d'activation d'hydruration est abaissée. Des études sont en cours pour déterminer le mécanisme d'hydruration (*e.g.* mécanisme de surface, croissance tridimensionnelle, …) de la poudre $LaCuMg_8$ activée, en fonction de la température [59-60]. Cette étude pourrait permettre de discriminer les différents paramètres catalytiques discutés dans le chapitre IV.2.3.4 (*i.e.* transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$, morphologie des poudres et activation par Mg_2Cu).

IV.2 .4 Effet du laminage sur les propriétés d'absorption de $LaCuMg_8$

En 2001, Zhang *et al.* [61-62] ont montré que le laminage du composé Ti-22Al-27Nb (%at) permettait d'améliorer les cinétiques de sorption. Ils expliquent ces améliorations par l'apparition de dislocations et mettent en évidence un taux de déformation optimum (*i.e.* diminution de l'épaisseur de 10%). Toutefois, ils montrent également que l'effet positif du laminage s'estompe au fil des cycles de sorption.
Ces travaux ont été confirmés par l'équipe du Pr. Huot. Ils montrent que le laminage permet (i) l'amélioration des cinétiques d'absorption, (ii) une activation plus rapide et (iii) une meilleure résistance à l'air par rapport aux échantillons obtenus par broyage [32, 63].

A la vue de ces résultats, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'absorption de $LaCuMg_8$ après laminage. Seuls les échantillons $LaCuMg_8$, laminé 20 fois et 150 fois, ont fait l'objet d'une étude complète. Les deux échantillons ont été placés sous 10 bar d'hydrogène à 300°C. Les cinétiques de la première absorption (*i.e.* activation) sont données en figure IV.30.

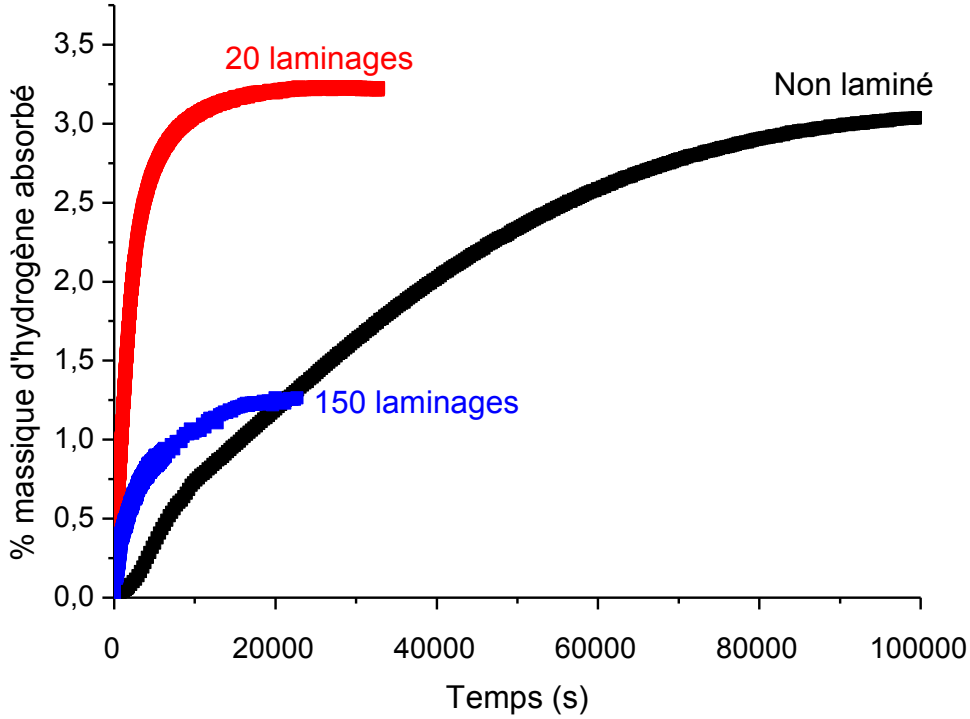


Figure IV.30 : Cycle d'activation de l'échantillon $LaCuMg_8$, après fusion (courbe noire), après 20 laminages (courbe rouge) et après 150 laminages (courbe bleue).

D'après les résultats obtenus, le laminage de $LaCuMg_8$ permet d'améliorer les cinétiques d'activation de façon notable. En effet, après 20 laminages, l'activation (*i.e.* la décomposition) est totale en seulement 3h (*i.e.* 9 fois plus rapide que pour l'échantillon initial). Après 150 laminages, la cinétique d'absorption reste identique mais la capacité de stockage est divisée par trois. Cette forte diminution peut s'expliquer par la présence d'oxydes dont le taux augmente au fur et à mesure du laminage. En effet, le diffractogramme de rayons

X de l'échantillon laminé 150 fois et hydruré (non présenté dans le manuscrit) fait apparaître de l'oxyde de magnésium et de l'oxyde de lanthane en quantité non négligeable.

L'amélioration des cinétiques d'activation pour les échantillons laminés s'explique par l'augmentation du taux de micro-contraintes ainsi que par la diminution des tailles des cristallites, mise en évidence dans la partie IV.2.2.2 (figure IV.12).

Afin de compléter l'étude, l'échantillon $LaCuMg_8$ laminé 20 fois a été cyclé sous hydrogène à 300°C et 200°C. Les cinétiques d'absorption obtenues sont données en figure IV.31.

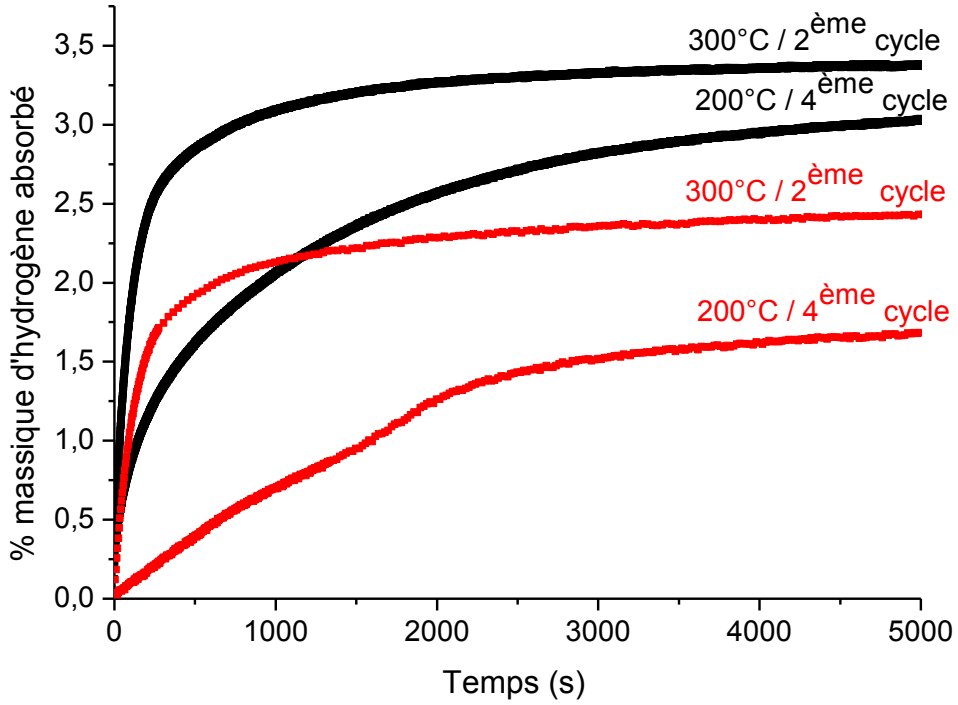


Figure IV.31 : Cinétiques d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon $LaCuMg_8$ après fusion (courbes noires) et laminé 20 fois (courbes rouges) à 200°C et 300°C.

Par rapport à l'échantillon initial, les vitesses de réaction avec l'hydrogène sont similaires. En effet, le laminage de $LaCuMg_8$ permet une augmentation des cinétiques uniquement lors du premier cycle d'hydruration. Ainsi, il est possible que la décomposition observée lors du premier cycle élimine les dislocations et défauts induits par le laminage et responsables de l'amélioration des cinétiques. L'élimination progressive des effets du laminage mise en évidence par Zhang *et al.* [61-62] est ici exacerbée par la décomposition du matériau (*i.e.* relaxation plus rapide des déformations).

D'autre part, même si les cinétiques restent inchangées entre les deux échantillons (*i.e.* laminé et non laminé), une forte diminution des capacités de stockage est constatée. Ce résultat, en accord avec la littérature, trouve son explication dans le protocole de laminage. En effet, comme détaillé dans le chapitre *IV.2.2.2*, le laminage de $LaCuMg_8$ sous air induit la formation d'oxydes dans l'échantillon et notamment en surface ce qui bloque l'hydruration et par conséquent diminue les capacités de stockage.

IV.2.5 Conclusions partielles

Un nouveau composé de formulation $La_{1.744(5)}Cu_{1.53(5)}Mg_{15.73(4)}$ appelé ici $LaCuMg_8$ a été mis en évidence. Ce composé cristallise dans une maille hexagonale dérivant de la structure La_2Mg_{17} (G.E. $P6_3/mmc$) avec les paramètres de maille a = 10,158(2) Å et c = 10,059(2) Å. L'ajout de cuivre dans la structure type La_2Mg_{17} induit un désordre cristallin. En effet, le cuivre se place dans de nouveaux sites : (i) Cu1a et Cu1b en remplacement des atomes La1, (ii) Cu1 en remplacement des atomes Mg1 et (iii) en substitution du site Mg2, pour conduire à la formulation $(La_{1,74}Cu_{0,25})(Cu_{1,28}Mg_{15,73})$.

L'hydruration du composé $LaCuMg_8$ sous 10 bar de H_2 à 300°C conduit à une décomposition du composé ternaire en un mélange triphasique : LaH_3, MgH_2 et $MgCu_2$. Il est alors possible de cycler le magnésium, de façon réversible, avec des cinétiques d'absorption améliorées par rapport au magnésium pur. En fonction des températures d'absorption, deux mécanismes différents sont observés. A basse température (*i.e.* jusqu'à 200°C), seul le magnésium réagit avec l'hydrogène. Au-delà de 200°C, la formation de MgH_2 s'accompagne de la transformation réversible $Mg_2Cu/MgCu_2$.

L'étude des propriétés thermodynamiques de la poudre de $LaCuMg_8$ activée montre des différences entre la théorie et l'expérience. En effet, avec la diminution des températures de sorption, l'équilibre thermodynamique n'est plus atteint. Ainsi, ce mélange de phases s'hydrure avec un mécanisme complexe dans lequel il y a une compétition entre les paramètres cinétiques et thermodynamiques. Plusieurs paramètres expérimentaux (*i.e.* présence de la phase Mg_2Cu, transformation $Mg_2Cu/MgCu_2$ et morphologie) ont été discutés pour expliquer les différentes cinétiques.

L'étude de la morphologie des échantillons après décomposition a permis de mettre en évidence un mélange intime des phases LaH_3, Mg (ou MgH_2) et Mg_2Cu (ou $MgCu_2$) à l'échelle submicronique. Ainsi, par cette décomposition, du magnésium finement divisé est obtenu et la phase Mg_2Cu le protège de l'oxydation. De telles propriétés s'avèrent intéressantes pour utiliser le magnésium par voie électrochimique. Cette poudre activée est en

cours d'étude comme anode dans les batteries lithium/ion dans le cadre de l'ANR Nanohydly (LRCS, ICMPE et ICMCB).

IV.3 Etude du nouveau composé ternaire $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$

Comme pour $LaCuMg_8$, le nouveau composé dénommé par la suite $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ a été identifié comme phase secondaire dans nos compositions tests initiales. La composition exacte déterminée par microsonde a été synthétisée pour stabiliser cette phase de façon majoritaire. Des essais avec des compositions très proches (*e.g.* $Gd_{11,8}Ni_{5,8}Mg_{82,4}$ et $Gd_{13,4}Ni_{12,2}Mg_{74,4}$) n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. Pour cette raison, la composition $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ a été conservée et a donné son nom à la nouvelle phase identifiée.

IV.3.1 Optimisation du protocole de synthèse

Le diffractogramme de rayons X du mélange (13%at.)Gd(9,5%at.)Ni(77,5%at.)Mg obtenu après fusion est donné en figure IV.32. Il montre l'existence de quelques pics de diffraction ainsi que d'un halo ($22° \leq 2\theta \leq 40°$). Le faible rapport signal/bruit observé indique que le système obtenu après fusion est mal cristallisé.

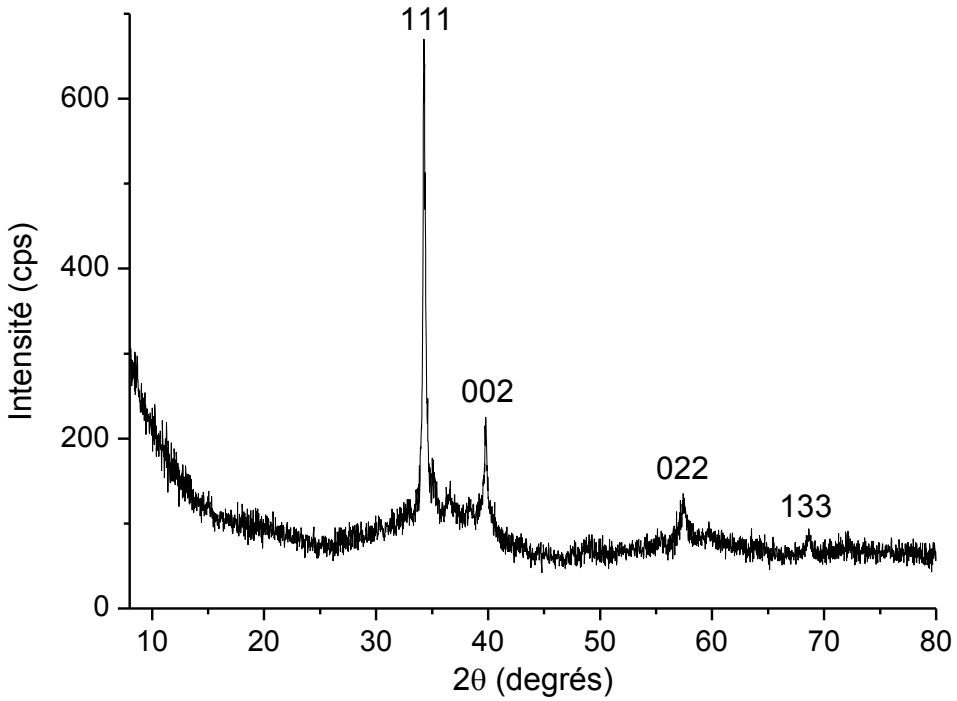


Figure IV.32 : Diffractogramme de rayons X du mélange (13%at.)Gd(9,5%at.)Ni(77,5%at.)Mg obtenu après fusion.

L'analyse du même échantillon, par microsonde, confirme l'existence d'un composé ternaire avec une composition très proche de celle de départ (*i.e.* $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$). Cette analyse sera discutée en détail dans la suite de ce chapitre.

Les pics les plus intenses du diffractogramme de rayons X, donné en figure IV.32, peuvent être indexés avec une maille Cubique Faces Centrées (CFC) de paramètre de maille a ≈ 4,55 Å. Cependant, cette maille ne permet pas l'indexation de tous les pics.

Le paramètre de maille expérimental est en accord avec le paramètre moyen, déterminé à l'aide des relations géométriques de la maille cubique et des rayons des atomes. En effet, si nous considérons la stœchiométrie de l'échantillon et le rayon métallique de chaque élément (équation IV.12), un rayon métallique moyen de 1,59 Å est obtenu.

$$r_{moyen} = (13 \times r_{Gd} + 9{,}5 \times r_{Ni} + 77{,}5 \times r_{Mg})/100 \qquad \text{(IV.12)}$$

Pour une maille CFC, la tangence entre les atomes se fait selon la diagonale d'une face (équation IV.13), ce qui conduit à un paramètre de maille statistique de 4,5 Å.

$$4r = a\sqrt{2} \qquad \text{(IV.13)}$$

Afin de préciser la structure du système $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$, il est indispensable d'améliorer la cristallinité de l'échantillon. Dans cette optique, un travail important a été entrepris pour optimiser le protocole de synthèse. Deux paramètres ont été étudiés :

- les températures de recuit, dans la gamme de 300°C à 550°C pendant deux semaines.

- les vitesses de refroidissement, de 2°C/heure jusqu'à une trempe sous air.

L'intégralité des protocoles réalisés est donnée dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Récapitulatif des protocoles de synthèse des échantillons obtenus à partir du mélange (13%at.)Gd(9,5%at.)Ni(77,5%at.)Mg.

Echantillon	Fusion	Condition de recuit et/ou de refroidissement*
GNM1	Four à lévitation	550°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM2	Four à lévitation	400°C / 20 jours + trempe à l'air
GNM3	Four à lévitation	550°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM4	Four tubulaire vertical 1050°C/6min	Refroidissement 1050°C→550°C (5°C/min) + recuit 550°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM5	Four tubulaire vertical 1050°C/6min	Refroidissement 1050°C→550°C (1°C/min) + recuit 550°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM6	Four à lévitation	Sans recuit + trempe à l'air
GNM7	Four à lévitation	680°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM8	Four tubulaire vertical 1050°C/10min	Refroidissement 1050°C→550°C (6°C/h) + recuit 550°C / 2 semaines + recuit 400°C / 2 semaines + + trempe à l'air
GNM9	Four tubulaire vertical 1050°C/6min	Refroidissement 1050°C→400°C (5°C/min) + recuit 400°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM10	Four tubulaire vertical 1050°C/10min	Refroidissement 1050°C→300°C (6°C/h) + recuit 300°C / 2 semaines + trempe à l'air
GNM11	Four tubulaire vertical 1050°C/10min	Refroidissement 1050°C→50°C (6°C/h)
GNM12	Four tubulaire vertical 1050°C/10min	Refroidissement 1050°C→50°C (2°C/h)
GNM13	Four tubulaire vertical 1050°C/10min	Refroidissement 1050°C→50°C (6°C/h)

** Pour les recuits et le refroidissement, l'échantillon est conservé dans le tube de tantale, lui-même placé dans un tube de quartz scellé sous vide.*

Pour chaque échantillon, une analyse par diffraction des rayons X est réalisée. L'intégralité des diffractogrammes de rayons X est donnée en figure IV.33.

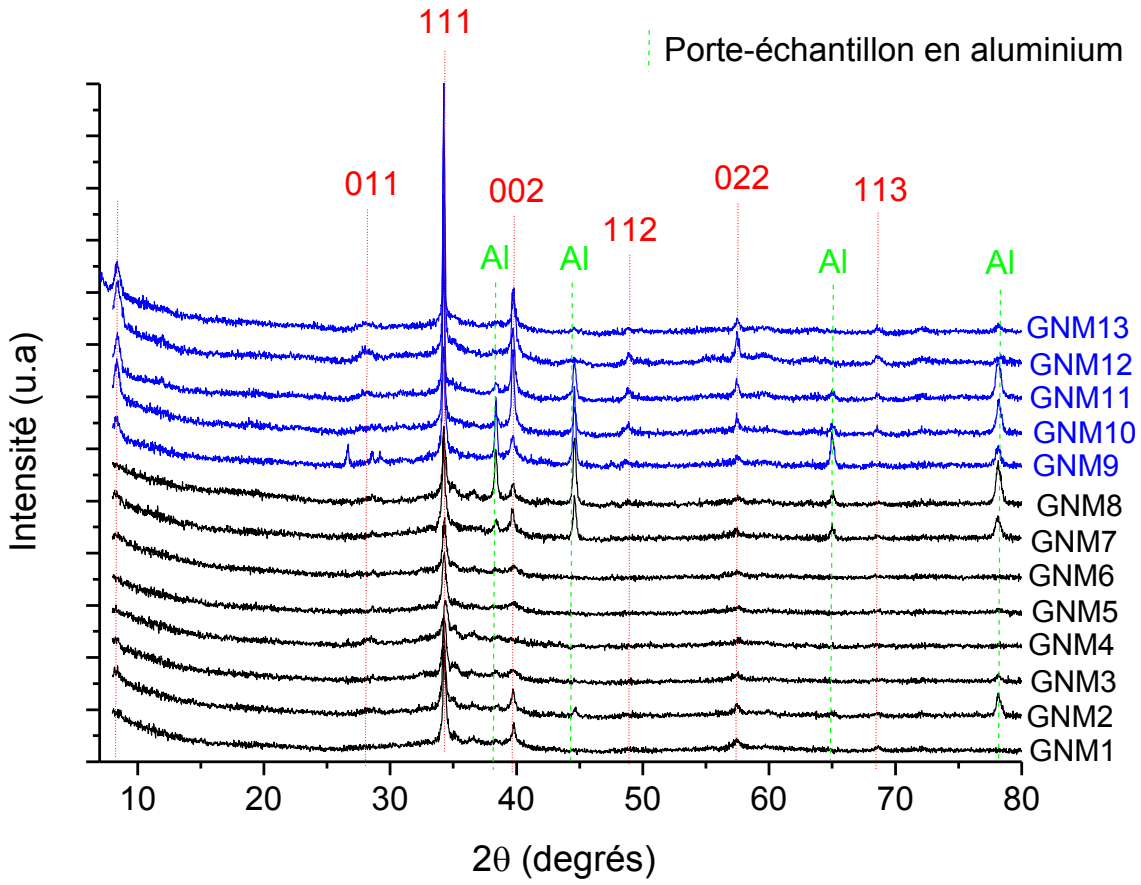


Figure IV.33 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de composition (13%at.)Gd(9,5%at.)Ni(77,5%at.)Mg obtenu après fusion et différents traitements thermiques et vitesses de refroidissement.

Pour chaque diffractogramme de rayons X, les pics observés précédemment sont présents. Cependant, la comparaison des mesures fait apparaître quelques différences qui permettent de diviser l'ensemble des diffractogrammes de rayons X en deux groupes :

- Groupe 1 (en noir) : les échantillons refroidis rapidement ou recuits à des températures supérieures ou égales à 400°C et refroidis à l'air (*i.e.* GNM1-8). Pour ces échantillons, la majorité des pics de diffraction peut être indexée avec le paramètre $a_{moy} \approx 4{,}55$ Å de la maille moyenne cubique faces centrées. De plus, le rapport signal/bruit des pics de diffraction est faible ce qui indique une mauvaise cristallinité.

- Groupe 2 (en bleu): les échantillons refroidis lentement jusqu'à 400°C, 300°C ou 50°C (*i.e.* GNM9-13).

Comme dans le cas précédent, la majorité des pics peut être indexée avec la maille cubique de paramètre moyen 4,55 Å. Cependant, le rapport signal/bruit est plus important et deux nouveaux pics apparaissent. Le premier, à 48°, s'indexe avec la maille cubique de paramètre moyen 4,55 Å, mais ce pic correspondrait au plan (112) qui implique une perte du centrage F. L'indexation du second pic aux alentours de 8° peut se faire avec l'hypothèse d'une surstructure conduisant à un paramètre de maille a ≈ 22,8 Å (*i.e.* a × 5).

Devant ces observations, quatre échantillons (*i.e.* deux par groupe) ont été choisis afin d'étudier leurs structures cristallines et leurs propriétés. Ainsi, les résultats obtenus sur les échantillons GNM1, GNM2, GNM12 et GNM13 sont discutés en détail dans la suite de ce chapitre.

Les diffractogrammes de rayons X des quatre échantillons sélectionnés sont rappelés en figure IV.34.

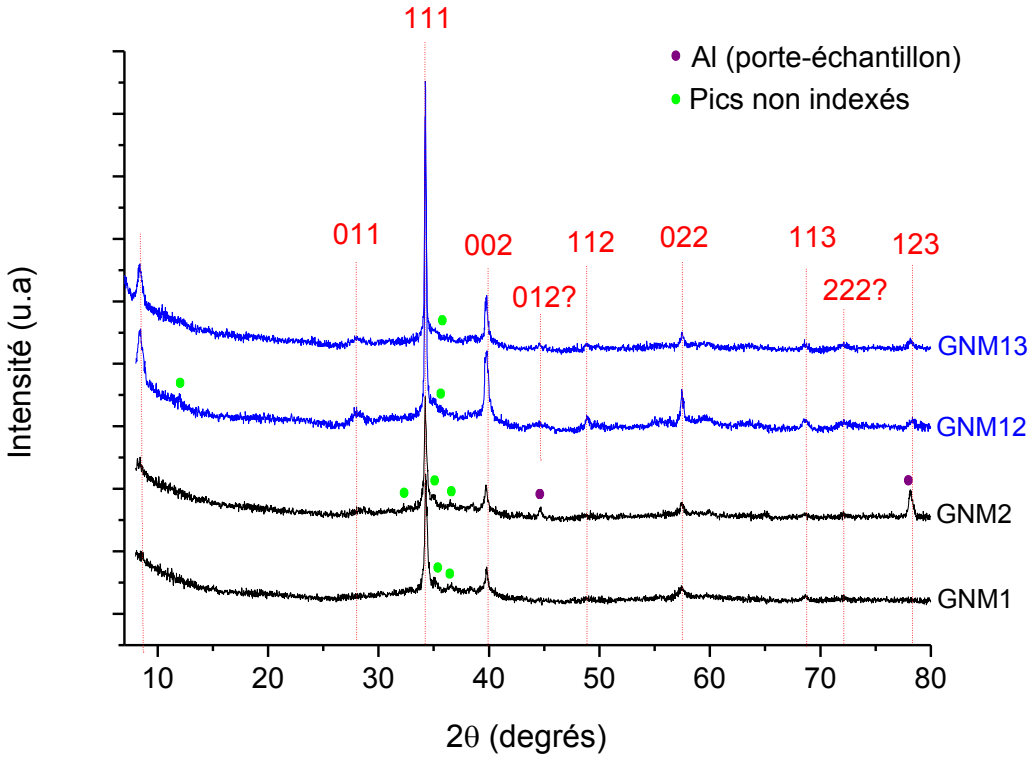


Figure IV.34 : Diffractogramme de rayons X des échantillons GNM1, GNM2, GNM12 et GNM13. Les pics de diffraction de la maille cubique de paramètre a ≈ 4 ,55 Å sont donnés en pointillés rouges.

Afin de suivre l'évolution de la cristallinité de la phase cubique, observée sur ces quatre échantillons, la taille des cristallites a été déterminée à l'aide de la loi de Scherrer (équation III.1). Pour ce faire, les calculs ont été réalisés sur le pic le plus intense (2θ ≈ 34°).

Ce pic a été choisi car il permet de déterminer avec une bonne précision la largeur à mi-hauteur qui est toutefois plus faible que celle observée sur les autres pics. Les tailles de cristallites calculées sont donc majorées (tableau IV.7). Ainsi, même si une large incertitude doit être considérée sur la mesure pour être représentative de l'échantillon, celle-ci permet de comparer les échantillons entre eux.

Tableau IV.7 : Taille des cristallites des échantillons GNM1, GNM2, GNM12 et GNM13 obtenus à partir de la loi de Scherrer et en considérant le pic à 34°. Une large incertitude doit être considérée sur la mesure pour être représentative de l'échantillon.

Echantillon	**Température de recuit (°C)**	**Vitesse de refroidissement (°C/h)**	**Taille des cristallites (Å)**
GNM1	550	Trempe à l'air	320
GNM2	400	Trempe à l'air	370
GNM12	Pas de recuit	2	490
GNM13	Pas de recuit	6	440

En fonction du protocole de synthèse, la taille des cristallites varie de 320 Å à 490 Å. Ainsi, la modification du protocole de synthèse permet dans certains cas d'améliorer la cristallinité. De plus, il est intéressant de noter que l'augmentation de la taille des cristallites, et donc de la cristallinité de la phase cubique moyenne, est corrélée à l'apparition de nouveaux pics sur le diffractogramme de rayons X (*e.g.* le pic à 48° n'est observé que pour les composés GNM12 et GNM13).

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.7, nous constatons donc :

- une augmentation de la cristallinité lorsque la température de recuit diminue. En effet, une légère augmentation de la taille des cristallites lors du recuit à 400°C est constatée par rapport à celui à 550°C.

- une augmentation de la taille des cristallites lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

Ainsi, ces résultats indiquent que l'obtention des meilleures cristallinités se fait avec un refroidissement lent. Ceci est en accord avec la température de cristallisation de

l'échantillon (*i.e.* température de transition liquidus-solidus) qui a été évaluée aux alentours de 450°C-500°C.

L'analyse de la microstructure de chaque échantillon a été faite par microsonde. Les images obtenues sont données en figure IV.35.

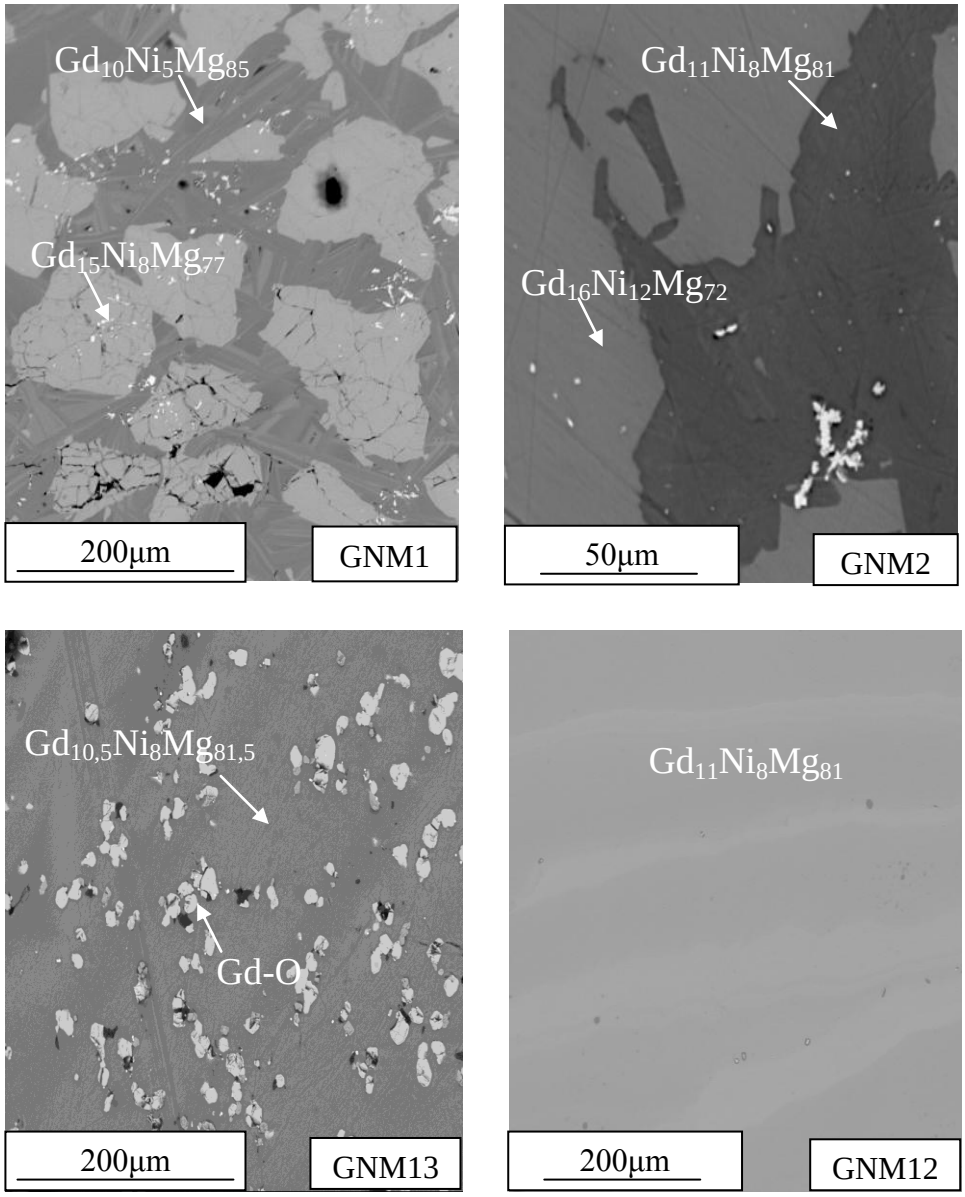


Figure IV.35 : Image microsonde des échantillons GNM1, GNM2, GNM12 et GNM13

D'après les analyses quantitatives réalisées par microsonde (détecteur WDS), des compositions proches de la composition de départ sont obtenues pour chaque échantillon. En effet, les compositions mesurées varient pour le gadolinium de 10 à 16% atomique, pour le

nickel de 5 à 12% atomique, et pour le magnésium de 72 à 85% atomique. Ainsi, pour un diffractogramme de rayons X similaire, des variations de composition sont observées. Il semblerait donc qu'il existe un domaine d'existence autour de la composition $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$.

En fonction du protocole de synthèse, une forte variation de la microstructure est constatée. Pour chaque échantillon, deux phases sont observées avec des compositions très proches. Avec un refroidissement rapide (échantillons GNM1 et GNM2), le contraste entre les deux phases augmente (*i.e.* la différence de composition entre les deux phases est plus importante). Avec un refroidissement plus lent, le système tend vers l'obtention d'une phase de composition unique $Gd_{11}Ni_9Mg_{80}$. Notons cependant que, dans le cas du composé GNM12, deux contrastes sont observables mais le dosage conduit à une composition similaire (cinquante points mesurés).

Pour l'échantillon GNM13, des traces d'oxyde de gadolinium apparaissent lié à la préparation de l'échantillon. Cependant, sa présence ne modifie pas significativement le diffractogramme de rayons X ni la composition de la phase principale.

La cristallinité des quatre échantillons a également été évaluée par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les images en champ sombre et les clichés de diffraction obtenus sur les échantillons GNM1, GNM2, et GNM13 sont donnés en figure IV.36.

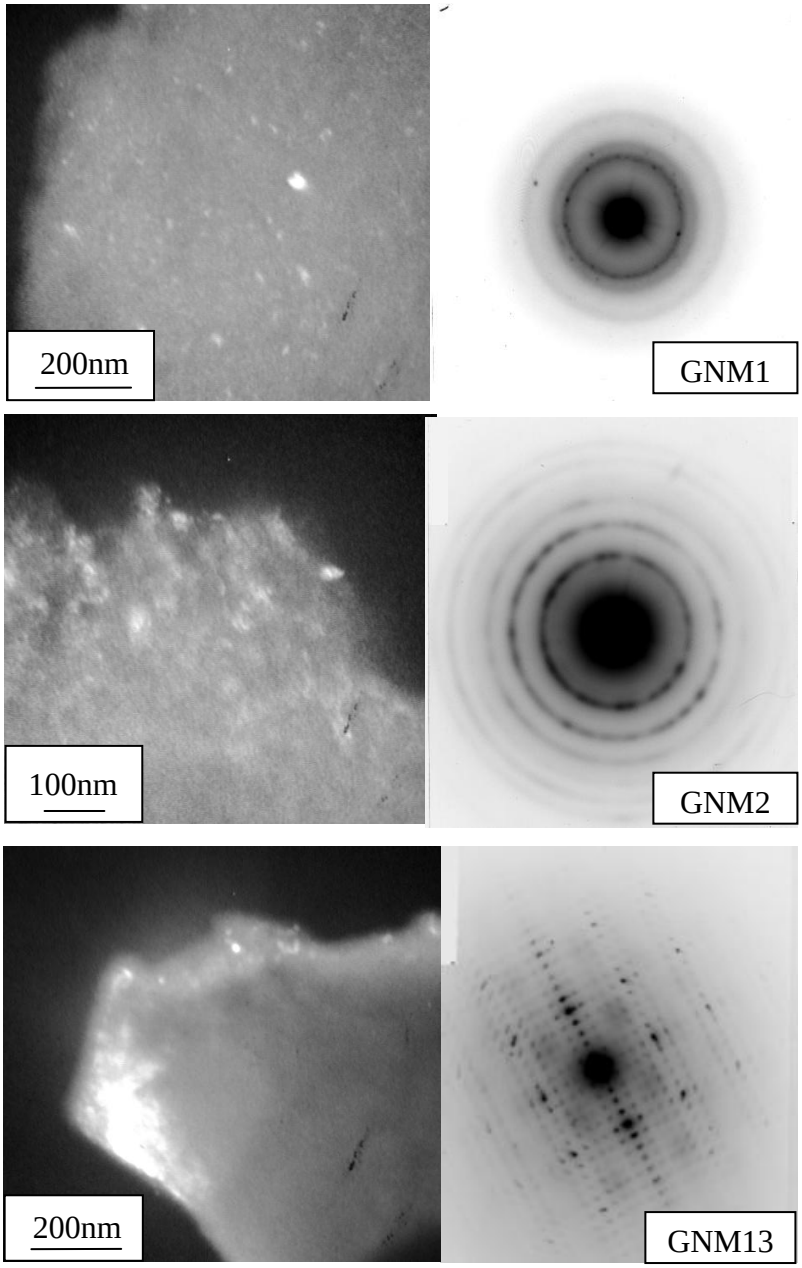


Figure IV.36 : Images en champ sombre et clichés de diffraction des échantillons GNM1, GNM2 et GNM13.

En champ sombre (figure de gauche), les zones cristallisées apparaissent brillantes. Ainsi, les images en champ sombre confirment les résultats précédents : pour les échantillons GNM1 et GNM2, les cristallites sont réparties aléatoirement dans l'échantillon et ont une taille de l'ordre du nanomètre alors que pour l'échantillon GNM13, des zones cristallisées d'environ 200 nm apparaissent.

Pour les échantillons GNM1 et GNM2, la faible taille des cristallites ne permet pas de cibler une seule cristallite pour l'obtention de clichés de diffraction. Dans ce cas, les clichés sont caractéristiques d'un matériau polycristallin, ce qui explique l'existence de quelques

spots de diffraction. Pour GNM2, davantage de spots de diffraction s'observent par rapport à GNM1. Ceci s'explique par une zone de mesure plus faible (*i.e.* quelques cristallites ciblées) ou des tailles de cristallites plus importantes (en accord avec les mesures précédentes). De plus, les halos amorphes observés sur ces deux clichés peuvent confirmer le caractère mal cristallisé de l'échantillon. Cependant, cette information peut être faussée par la membrane amorphe de carbone sur laquelle l'échantillon repose et qui conduit dans certain cas à l'obtention d'halos amorphes sur le cliché.

Pour l'échantillon GNM13, une seule cristallite a pu être ciblée. Le cliché obtenu fait apparaître une organisation des spots de diffraction qui renseigne sur la structure de l'échantillon. L'augmentation de la taille des cristallites permet donc l'obtention de clichés de diffraction exploitables.

L'analyse par MET confirme bien les observations précédentes. La taille des cristallites des échantillons augmente significativement lorsque la température de refroidissement diminue. L'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ se présente donc comme un échantillon mal cristallisé et composé de nanocristallites. Afin de déterminer la structure cristalline de l'échantillon, une attention toute particulière a été portée sur les échantillons les mieux cristallisés (*i.e.* GNM12 et GNM13).

IV.3.2 Détermination de la structure du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$

Devant la faible cristallinité des échantillons $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$, la microscopie électronique en transmission nous est apparu comme étant la meilleure technique pour déterminer la maille cristalline. Des études plus poussées ont été menées principalement sur deux cristallites. L'analyse des différents clichés obtenus sur les deux cristallites montre que dans les deux cas la même métrique et la même symétrie sont observées (figure IV.37). Ainsi, le cliché (b, en haut à droite) obtenu sur l'échantillon GNM12 et les clichés (a), (c) et (d) obtenus sur la même cristallite de l'échantillon GNM13 ont été retenus pour la discussion.

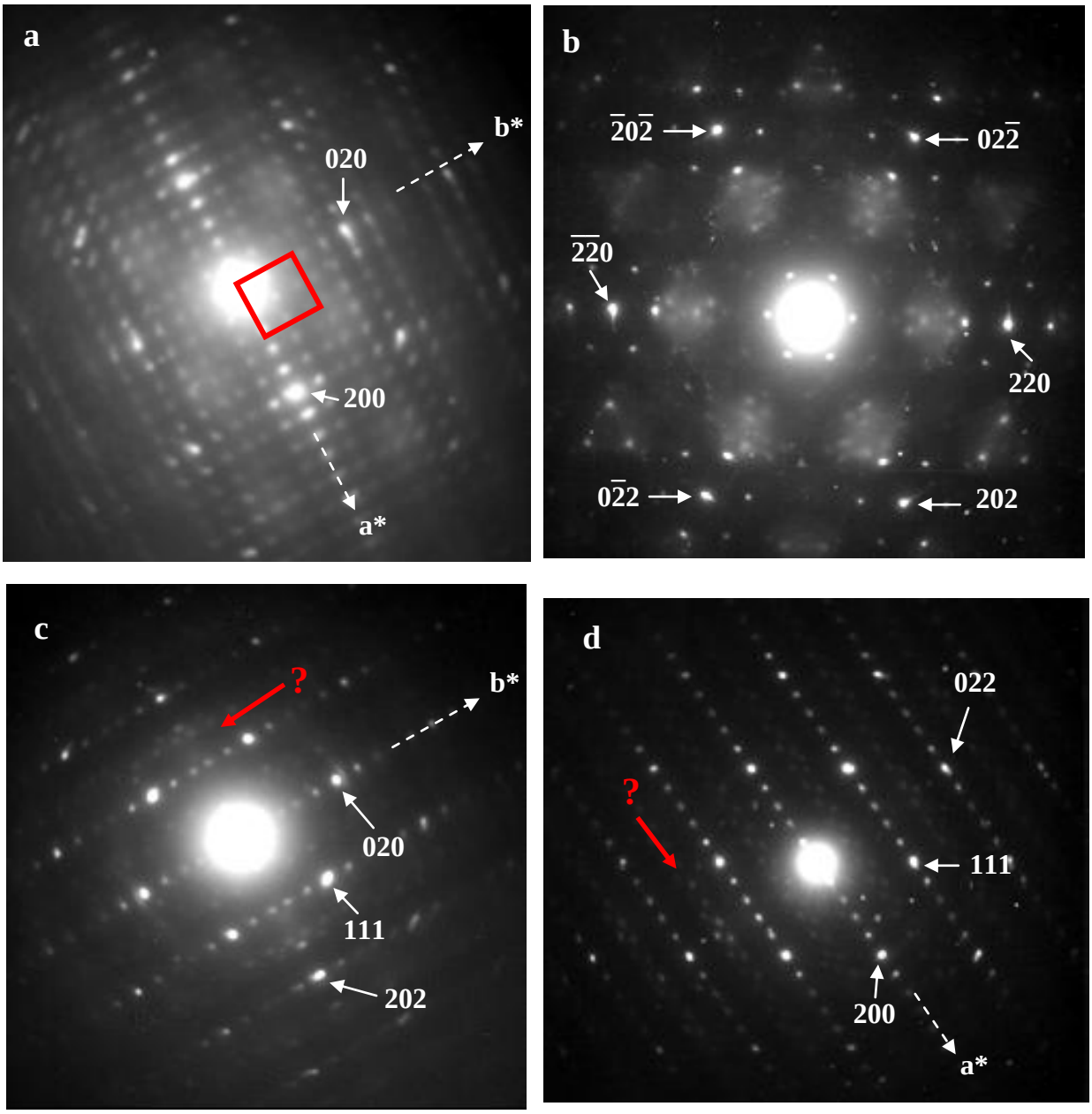


Figure IV.37 : Clichés de diffraction électronique obtenus sur les échantillons GNM12 et GNM13.

L'observation d'un axe de symétrie d'ordre 4 (cliché a) et d'un autre d'ordre 3 (cliché b) indique sans ambigüité l'existence d'une maille cubique. De plus, les spots de diffraction les plus intenses s'indexent en considérant une maille cubique moyenne de paramètre $a_{moy} \approx 4{,}55$ Å. La similitude des clichés (c) et (d), tournés respectivement selon l'axe a* et b* avec un angle de rotation en accord avec la symétrie cubique en apporte une preuve supplémentaire.

La projection de la maille moyenne cubique est tracée sur le cliché (a). De nombreux spots de diffraction ne peuvent pas être indexés en considérant cette maille. En première approximation, l'introduction d'une surstructure d'ordre 5, dans le plan (a,b), permet d'indexer l'ensemble des spots du cliché de diffraction. Une analyse plus fine de cette surstructure, à l'aide du cliché (d), pour lequel l'évolution de l'intensité observée le long d'une direction a été tracée (voir droite tracée sur ce cliché, reproduit en figure IV.38), montre que les spots de surstructure ne sont pas équidistants. Pour indexer les spots le long de cette direction, il faut donc introduire un vecteur de modulation en considérant la maille moyenne cubique précédemment décrite. Si l'on considère un vecteur de modulation $q_1 = 0{,}42a^*$, les spots observés entre les tâches principales sont donc des satellites d'ordre 1 ou 2 (voire 3). Une indexation de ces satellites est proposée sur la figure IV.38. La norme du vecteur q_1, qui est légèrement supérieure à $0{,}40a^*$ (*i.e.* norme correspondant à une surstructure d'ordre 5), implique que la distance entre les deux spots indexés $\bar{1}112$ et $111\bar{2}$ est inférieure aux autres distances.

Une même observation est faite selon l'axe b*. Ainsi, selon au moins deux directions de l'espace, il est nécessaire de considérer une modulation. Le manque d'informations concernant la direction c* ne permet pas pour l'instant de connaître la symétrie exacte du système.

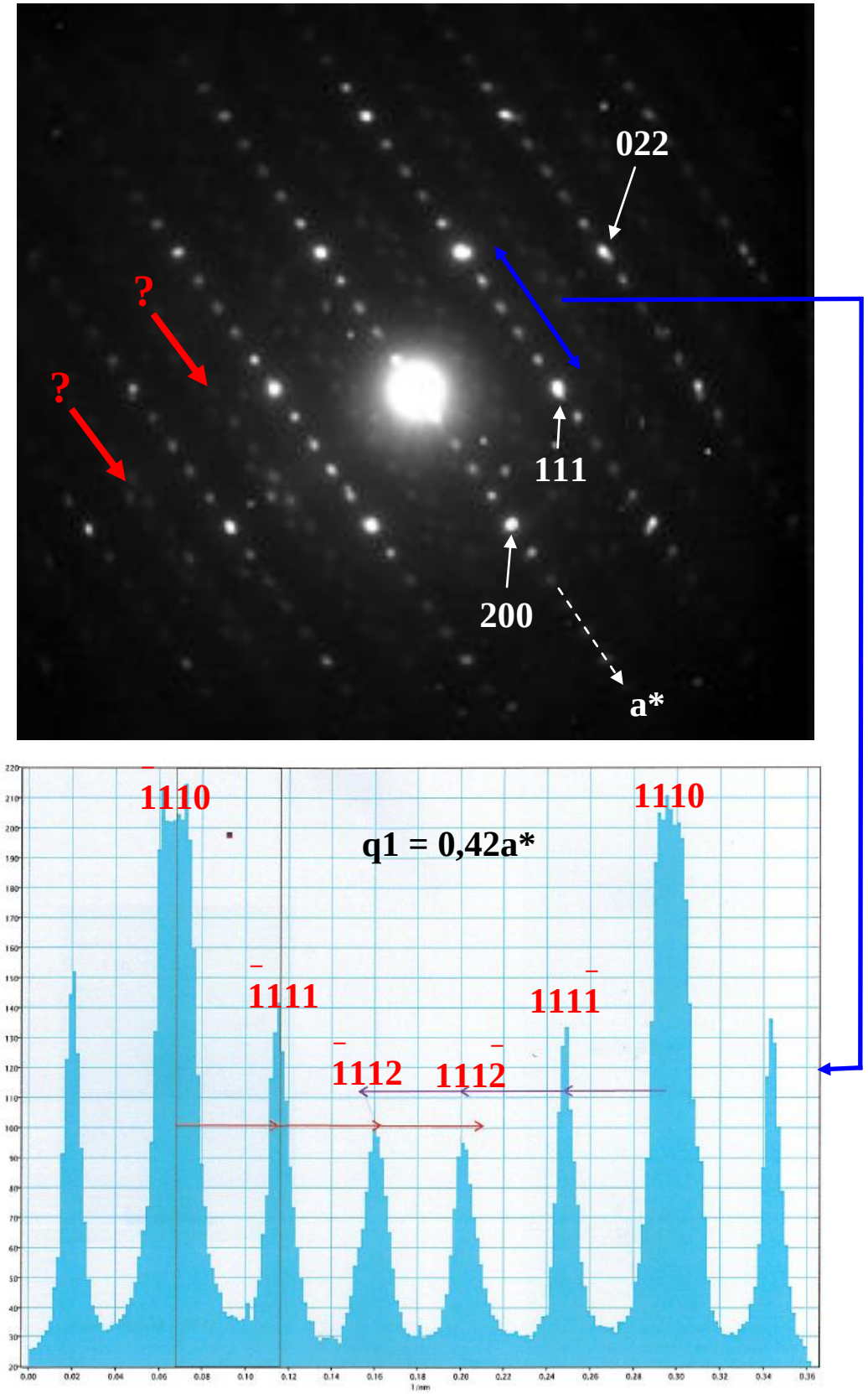


Figure IV.38 : Evolution des intensités de chaque spot de diffraction du cliché IV.37.d, selon l'axe a. L'indexation des spots de diffraction, en considérant une structure modulée incommensurable de vecteur 0,42a* est proposée sous la figure.*

Sur les clichés de diffraction (c) et (d), des spots sont observés entre deux familles de plans qui s'indexent avec la maille cubique (figure IV.37.c-d et figure IV.38, indiqués par une flèche rouge). Ceci pourrait s'expliquer par une modulation selon l'axe c*. Des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

L'intégralité des clichés de diffraction fait apparaître un phénomène de diffusion. Celui-ci renseigne sur le caractère mal cristallisé du composé. Ainsi, en plus de l'ordre à longue distance, caractérisé par la modulation, il y a un désordre cristallographique caractérisé par la diffusion.

L'image haute résolution obtenue sur une cristallite du composé GNM12 confirme l'existence d'un ordre à longue distance sur une large partie du cristal (figure IV.39). De plus, une répartition périodique de l'intensité est constatée sur les zones ordonnées. Celle-ci fait apparaître la maille cubique moyenne de paramètre $a_{moy} \approx 4{,}55$ Å. Cependant, quelques zones moins bien ordonnées sont observées.

Les clichés de diffraction obtenus par transformée de Fourrier sur une zone bien ordonnée (carré rouge) et sur une zone plus désordonnée (carré vert) sont en accord avec les clichés expérimentaux. En effet, dans les deux cas, la maille cubique moyenne est observée avec les spots de surstructure. En revanche, les spots de diffraction de la zone mal cristallisée sont plus diffus.

Une première étape de la caractérisation structurale par diffraction RX et par MET à permis de mettre en évidence une maille moyenne cubique. Des études plus fines par MET ont montré la complexité du système dans lequel il existe une structure modulée. Afin de continuer l'investigation sur la structure du composé, des mesures Synchrotron sont en cours, en collaboration avec l'équipe du Dr. S. Miraglia (Institut Néel, Grenoble) et du Dr. J. Andrieux (ESRF, Grenoble). Les fortes énergies mises en jeu et la possibilité de modifier la longueur d'onde d'émission pourraient permettre de progresser dans la compréhension de la structure cristalline de notre composé.

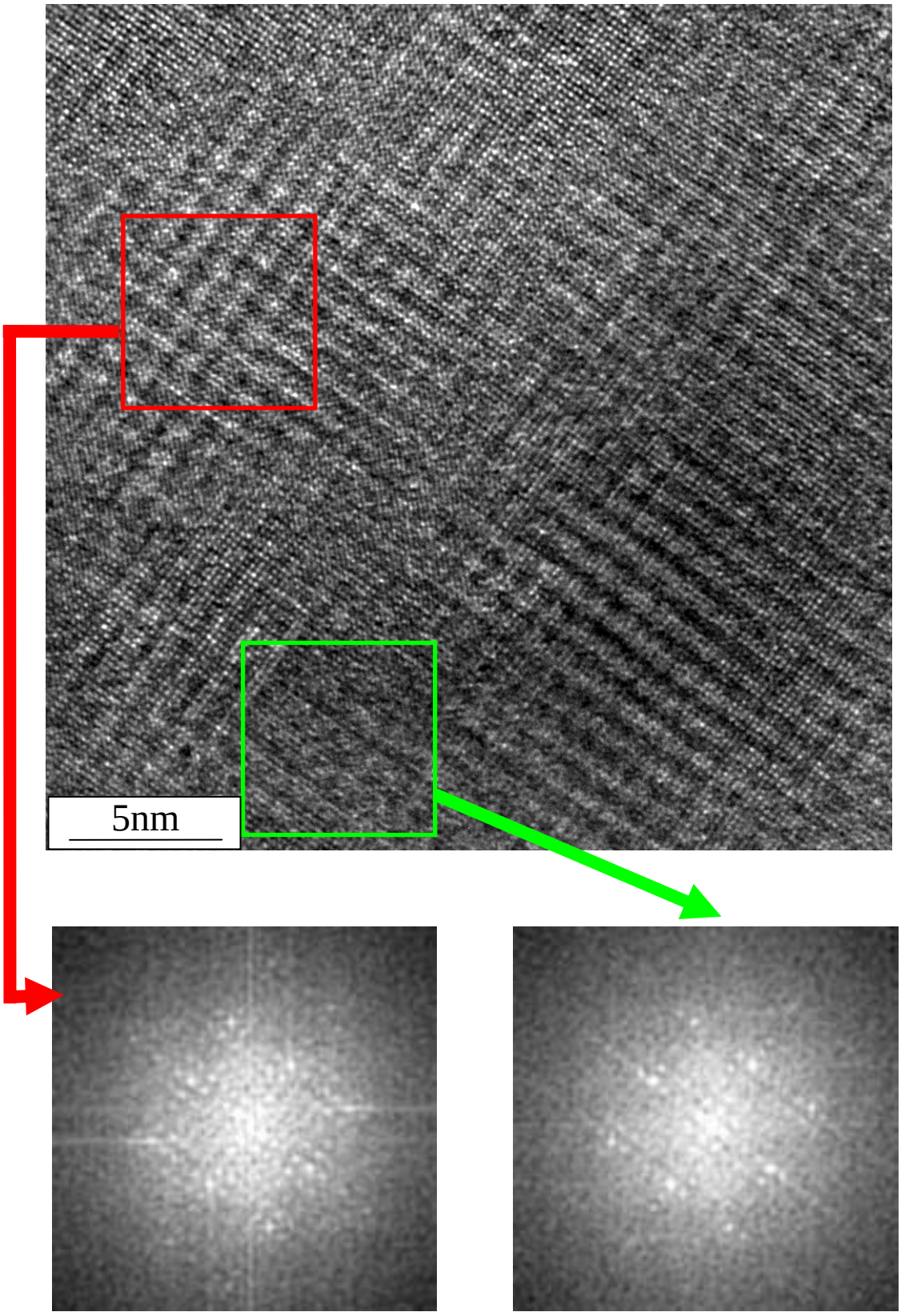


Figure IV.39 : Image haute résolution obtenue sur une cristallite de l'échantillon GNM12. Deux clichés de diffraction obtenus par transformée de Fourrier sur une zone bien ordonnée (carré rouge) et sur une zone plus désordonnée (carré vert) sont proposés.

IV.3.3 Etude préliminaire du mécanisme d'hydruration du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$

La réactivité du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ avec l'hydrogène a fait l'objet d'une étude préliminaire. Pour cela, des échantillons des groupes 1 et 2 ont été soumis à une pression de 10 à 30 bar d'hydrogène et chauffés jusqu'à 330°C. Les résultats étant similaires pour chacun, seule l'étude de l'échantillon GNM12 est présentée ici.

Lors de la première absorption, aucune réaction avec l'hydrogène n'est observée en-dessous de 330°C. A partir de cette température, le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ absorbe l'hydrogène avec une cinétique lente. L'absorption est totale après 5h.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon, en fin d'absorption, fait apparaître de nouvelles phases (figure IV.40).

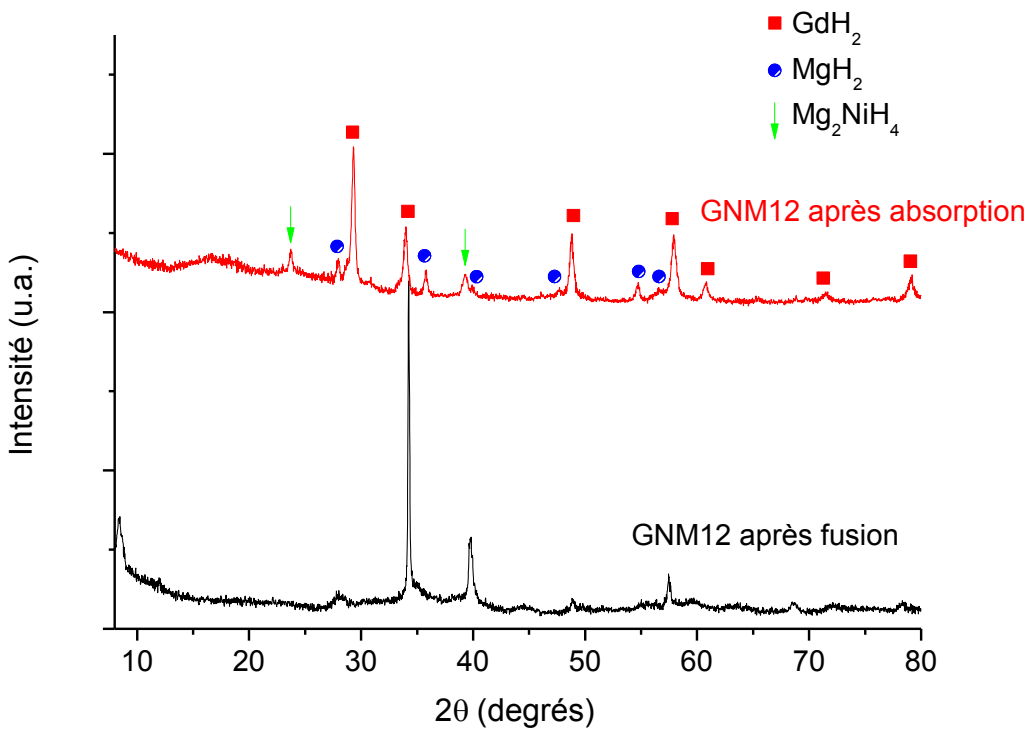


Figure IV.40 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon GNM12 avant et après absorption d'hydrogène.

Comme dans le cas du composé ternaire $LaCuMg_8$, $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ se décompose lors de la première absorption. Trois phases sont identifiées : GdH_2, MgH_2 et Mg_2NiH_4. Le mécanisme réactionnel du premier cycle d'absorption, considéré comme une activation, est détaillé en équation IV.14.

$$Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5} + 90,5H_2 \rightarrow 13GdH_2 + 9,5Mg_2NiH_4 + 58,5MgH_2 \qquad \text{(IV.14)}$$

L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X (figure IV.41) de l'échantillon activé confirme le mécanisme réactionnel et prouve que la réaction est totale. En effet, le dosage de chaque phase par affinement du diffractogramme de rayons X est en accord avec la théorie (tableau IV.8).

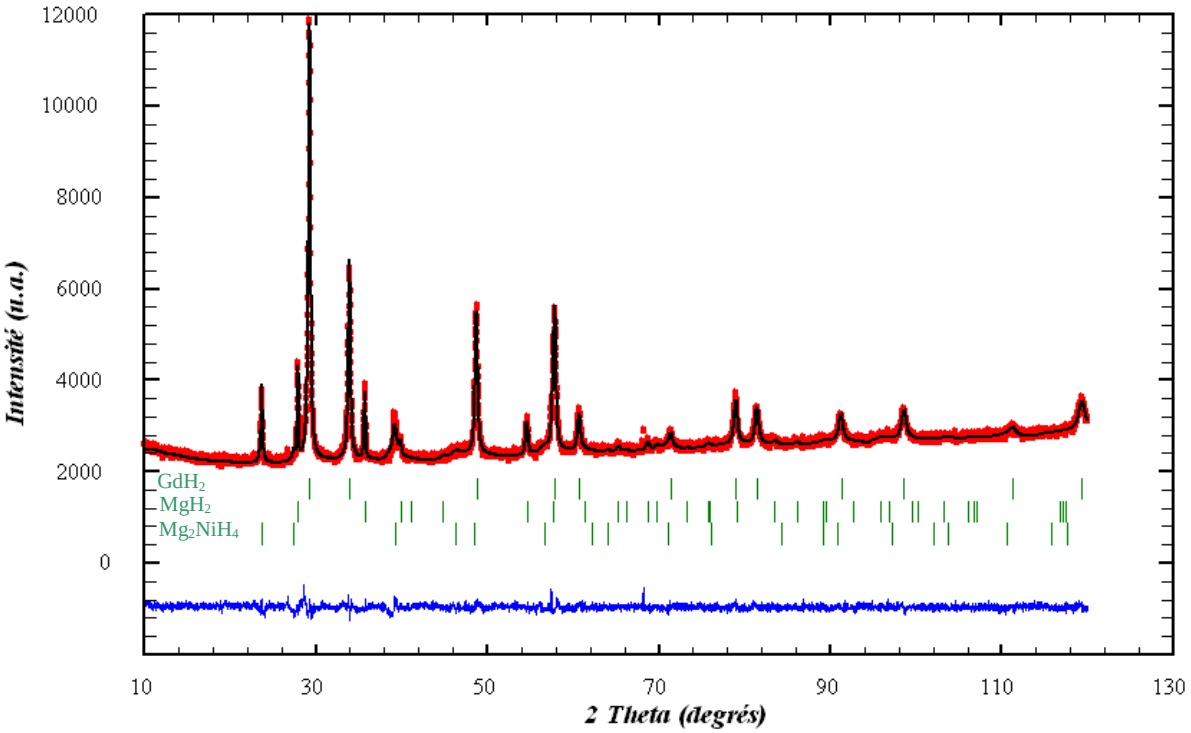


Figure IV.41 : Affinement Rietveld réalisé sur le diffractogramme de rayons X de l'échantillon GNM12 après la première hydruration (considérée comme une activation).

Tableau IV.8 : Comparaison des pourcentages massiques expérimentaux, déterminés à partir de l'affinement Rietveld, et des pourcentages massiques théoriques déterminés en considérant l'équation IV.14.

Phases	% massiques expérimentaux déterminés par affinement Rietveld	% massique théorique
GdH_2	45,7(3)	44,3
MgH_2	33,0(5)	33
Mg_2NiH_4	21,3(5)	22,7

Après décomposition, la poudre de $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ activée a été testée sous hydrogène. Les cinétiques d'absorption et de désorption à 300°C sont données en figure IV.42.

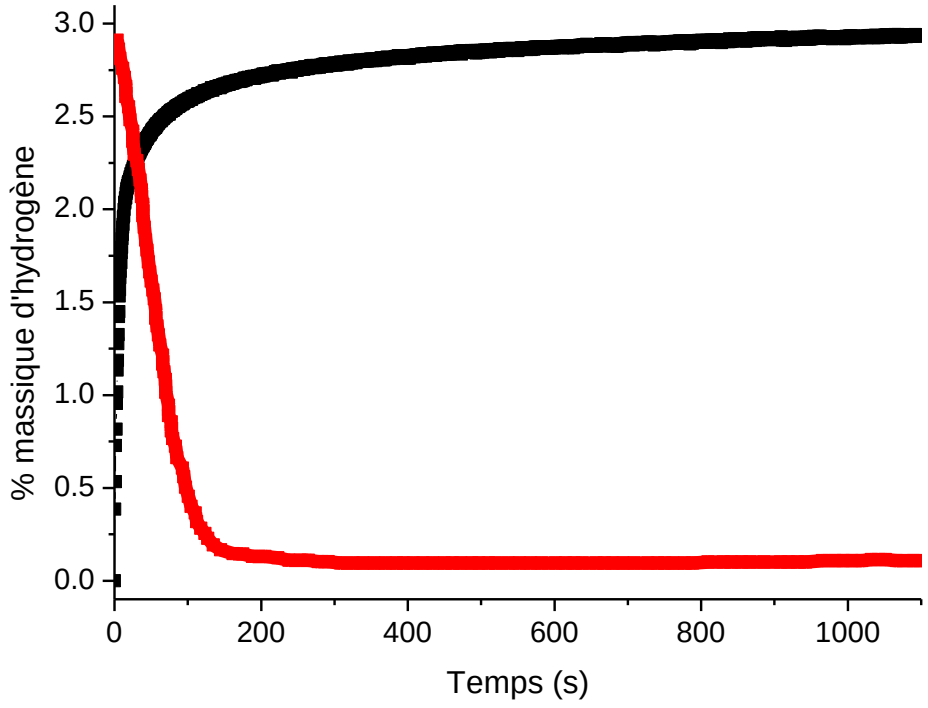


Figure IV.42 : Cinétiques d'absorption (10 bar d'hydrogène/300°C) et de désorption (0,2 bar/300°C), de l'échantillon GNM12.

A 300°C, la poudre activée absorbe environ 3% massique d'hydrogène avec de très bonnes cinétiques (*i.e.* absorption totale en moins de 10 min). De la même façon, l'hydrogène est libéré en 3 min sous 0,2 bar. Ainsi, l'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ activé stocke 3% massique d'hydrogène de façon réversible.

Les analyses par diffraction des rayons X sur l'échantillon, après absorption et après désorption, renseignent sur le mécanisme réactionnel mis en jeu (figure IV.43).

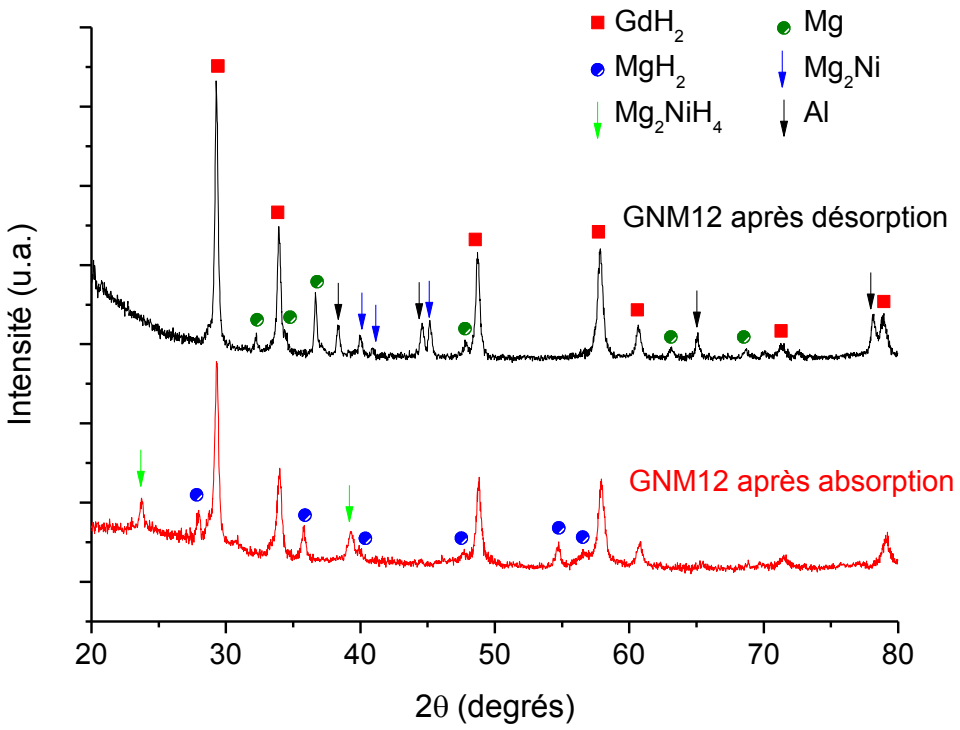


Figure IV.43 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon GNM12 mesuré en fin d'absorption et en fin de désorption.

D'après les diffractogrammes de rayons X, trois phases sont identifiées en fin d'absorption (*i.e.* GdH_2, MgH_2 et Mg_2NiH_4) et trois phases en fin de désorption (*i.e.* GdH_2, Mg et Mg_2Ni). Ainsi, le mécanisme réactionnel réversible mis en jeu sous hydrogène est :

$$13GdH_2 + 9{,}5Mg_2Ni + 58{,}5Mg + 77{,}5H_2 \leftrightarrow 13GdH_2 + 9{,}5Mg_2NiH_4 + 58{,}5MgH_2 \qquad \text{(IV.15)}$$

La capacité de stockage massique théorique de 3,4%, calculée à partir de la réaction IV.19, est en bon accord avec l'expérience (*i.e.* 3% massique).

Afin d'étudier la cyclabilité du mélange de poudre activée, plusieurs températures d'absorption et de désorption ont été testées. Les cinétiques d'absorption entre 20°C et 300°C et les cinétiques de désorption entre 260°C et 300°C sont données en figure IV.44 et IV.45.

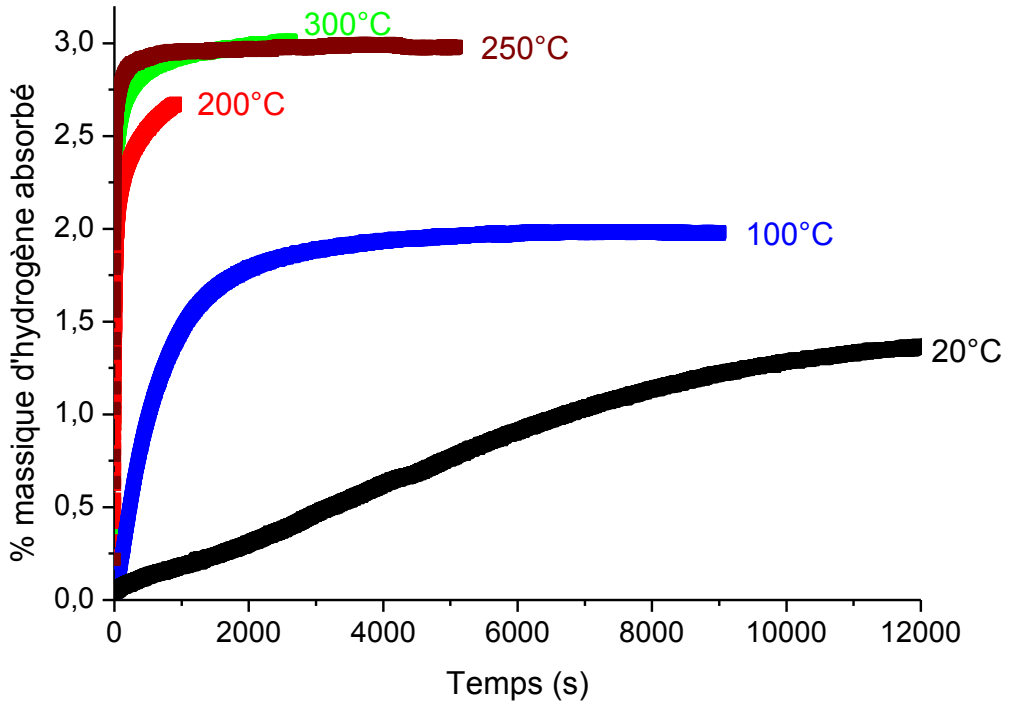


Figure IV.44 : Cinétiques d'absorption de l'échantillon GNM12 sous 10 bar d'hydrogène pour des températures allant de 20°C à 300°C.

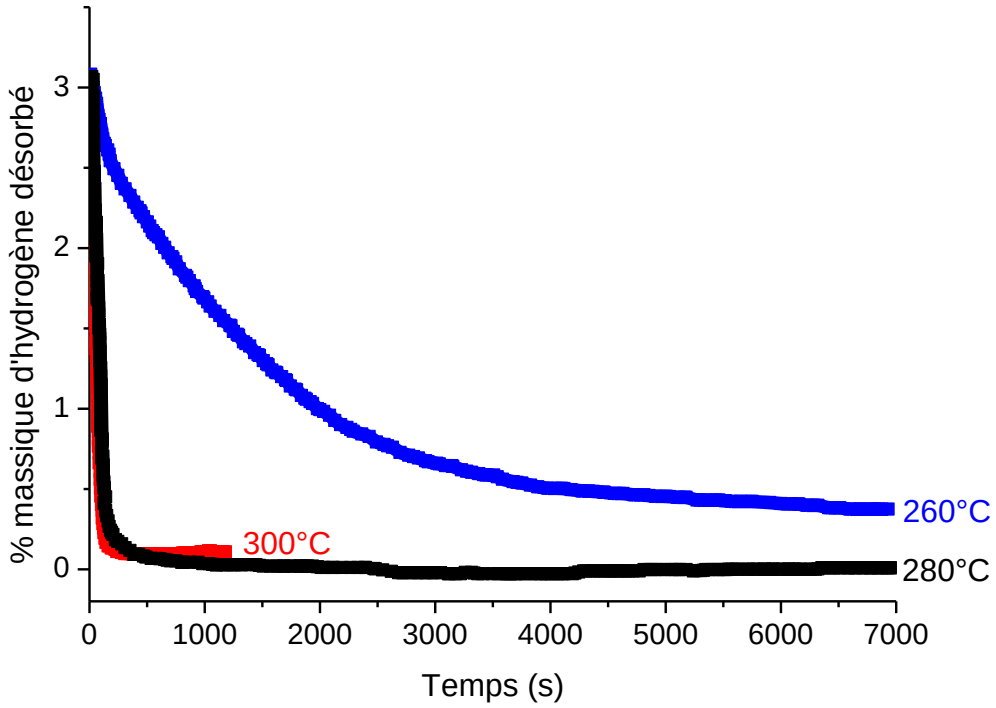


Figure IV.45 : Cinétiques de désorption de l'échantillon GNM12 sous 0,2 bar d'hydrogène pour des températures allant de 260°C à 300°C.

D'après les résultats obtenus, la poudre de $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ activée absorbe l'hydrogène à température ambiante. Cependant, la diminution de la température d'absorption induit une diminution de la capacité massique de stockage (*i.e.* réaction partielle) et une diminution des cinétiques d'absorption. Par exemple, à 20°C, une capacité massique de 1,3% est obtenue en environ 4h.

Les cinétiques de désorption montrent une réversibilité totale jusqu'à 260°C, avec de bonnes cinétiques. Comme dans le cas de l'absorption, la diminution de la température entraîne une diminution des vitesses. Par exemple, à 260°C, la désorption est douze fois moins rapide qu'à 300°C. Cependant, la cinétique reste excellente pour du magnésium.

Le mélange obtenu par décomposition de $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ permet donc, à la fois, l'obtention de bonnes cinétiques de sorption, et aussi une diminution de la température de désorption de l'hydrure MgH_2.

Les résultats obtenus pour ce mélange sont en accord avec ceux de Zaluska *et al.* [64] et Li *et al.* [65]. En effet, pour un mélange MgH_2 + Mg_2NiH_4 broyé dans les proportions massiques 65-35%, Zaluska *et al.* obtiennent d'excellentes cinétiques et une température de désorption abaissée d'environ 100°C par rapport à MgH_2. Ils expliquent cette amélioration par la présence de Mg_2NiH_4. De la même façon, sur le mélange Mg + Ni-Y (20% massique) broyé 40h, *Li et al.* obtiennent de bonnes cinétiques qu'ils attribuent à l'effet catalytique de YH_3 et de Mg_2NiH_4.

Les résultats obtenus sur la poudre $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ activée, sont similaires à ceux de Zaluska et Li ce qui montrent l'intérêt du composé ternaire. En effet, par simple décomposition sous hydrogène, des propriétés d'hydruration identiques sont obtenues sans avoir recours au broyage. Toutefois, le remplacement du gadolinium par un élément plus léger (*e.g.* yttrium) permettrait d'obtenir des meilleures capacités massiques de stockage.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'hydruration et les effets de Mg_2NiH_4 et GdH_2 sur les propriétés de sorption de MgH_2, une caractérisation plus poussée des réactions d'absorption et de désorption de l'hydrogène serait nécessaire (*e.g.* MEB, DSC, microsonde, …).

IV.3.4 Etude préliminaire des propriétés physiques du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$

Dans ce sous-chapitre, seules des mesures préliminaires sont présentées. Les mesures électriques et magnétiques sont encore incomplètes, et, à ce jour, nous ne sommes pas en

mesure d'expliquer avec précisions les comportements observés. Dans cette optique, seuls les faits sont relatés sans être discutés.

IV.3.4.1 Mesure de résistivité

Le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ préalablement broyé a été compacté pour former une pastille de 6 mm de diamètre. La pastille a ensuite subi un traitement thermique à 200°C pendant 3h pour obtenir une meilleure densification.

Une mesure de résistivité par la méthode des 4 pointes a été faite entre 4 K et 300 K sur plusieurs échantillons. Comme les résultats obtenus sont parfaitement similaires, seul un jeu de résultats est présenté ici. L'évolution de la résistivité du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ en fonction de la température est donnée en figure IV.46.

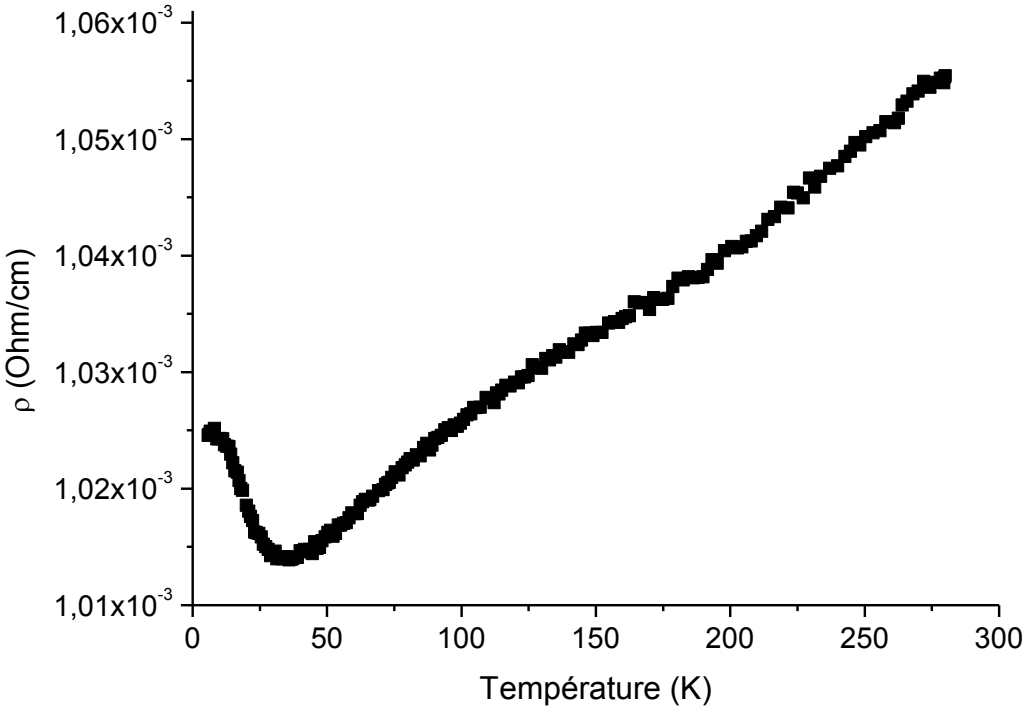


Figure IV.46 : Evolution de la résistivité de l'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ en fonction de la température obtenue à l'aide d'une mesure 4 pointes.

La courbe fait apparaître une modification du comportement électrique de l'échantillon à 40 K. Au-delà de 40 K, le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ suit un comportement semi-métallique. Pour mieux comprendre ce résultat, le comportement électrique du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ a été comparé :

- au magnésium pur, afin de vérifier l'influence de l'ajout des autres éléments (*i.e.* Gd, Ni).

- à un mélange de poudre (13%at.)Gd(9,5%at.)Ni(77,5%at.)Mg, afin de vérifier que le comportement mesuré est bien celui du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ et non celui induit par les éléments qui le composent.

La résistivité de chacun de ces échantillons est donnée en figure IV.47.

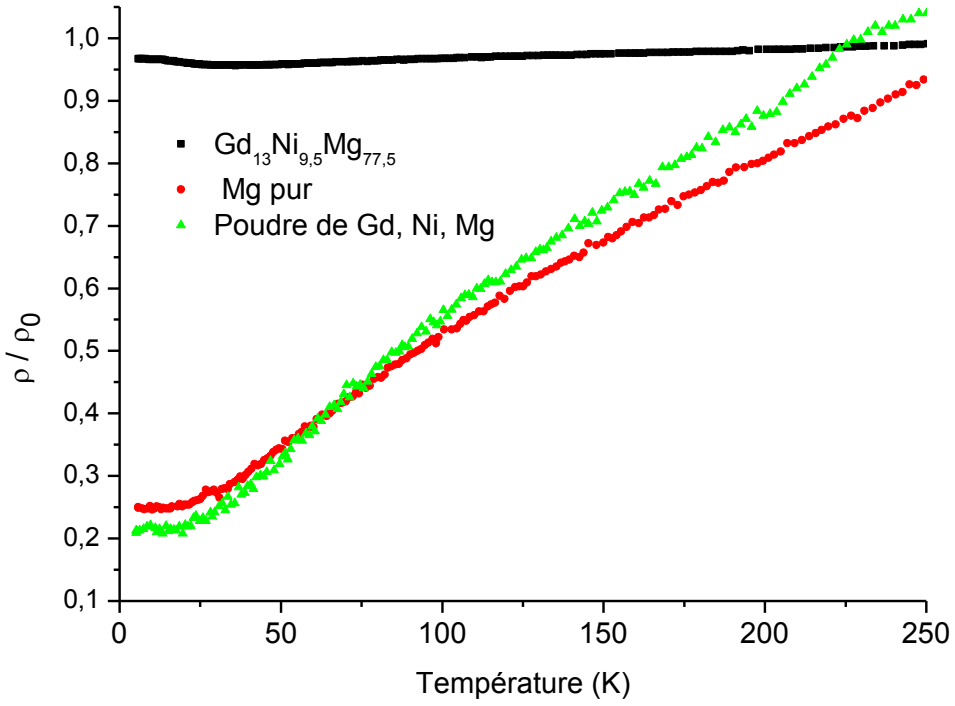


Figure IV.47 : Evolution de la résistivité normalisée de l'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ (courbe noire), de celle du magnésium pur (courbe rouge) et de celle du mélange de poudre de Gd,Ni,Mg (courbe verte). Pour chaque mesure, un protocole identique a été utilisé pour la préparation de la pastille.

La comparaison des mesures montre un comportement électrique très similaire pour le magnésium pur et pour le mélange physique (13%at.)Gd(9,5%at.)Ni(77,5%at.)Mg. En revanche, pour le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ le comportement est très différent. En effet, sa conductivité est fortement diminuée par rapport aux deux autres échantillons. De plus, c'est le seul composé pour lequel un changement de comportement à 40 K est observé. Ainsi, le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ présente des propriétés électriques originales.

IV.3.4.2 Mesure magnétique

Pour compléter l'étude des propriétés physiques du composé, une mesure d'aimantation ZFC/FC a été faite. L'échantillon étant majoritairement composé de magnésium, qui est un élément non magnétique, une masse d'échantillon importante (*i.e.* ≈ 45mg) et un champ appliqué élevé (*i.e.* 30 kOe) ont été utilisés. La courbe d'aimantation ZFC/FC obtenue est donnée en figure IV.48.

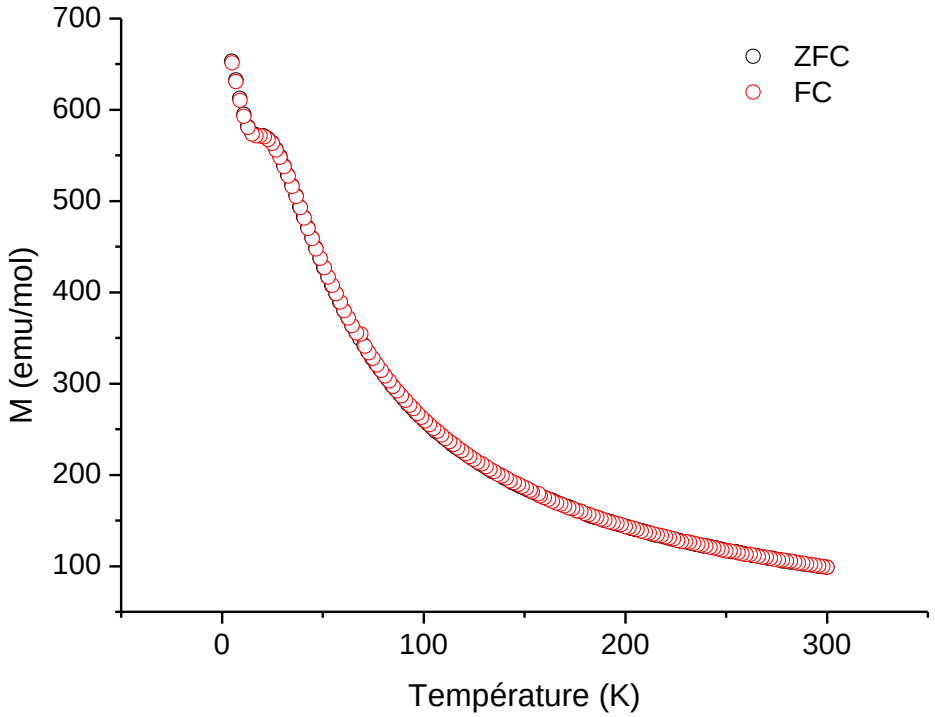


Figure IV.48 : Courbe d'aimantation ZFC/FC de l'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ placé dans un champ extérieur de 30 kOe.

Comme le montre la figure IV.48, aucune différence n'est observée entre la mesure ZFC et FC. Le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ a une faible aimantation et présente une transition entre 15 K et 40 K. Au-delà de 40 K, son comportement magnétique obéit à une loi de Curie-Weiss (*i.e.* la courbe $1/\chi = f(T)$ est linéaire) et la température paramagnétique de Curie (θ_p) est de -20,8 K. La constante de Curie (C), donnée par la relation I.12, est évaluée à 8,13 mol_{Gd}.Oe/emu. Cette valeur conduit à un moment effectif $\mu_{eff} = 8,06\mu_B$.

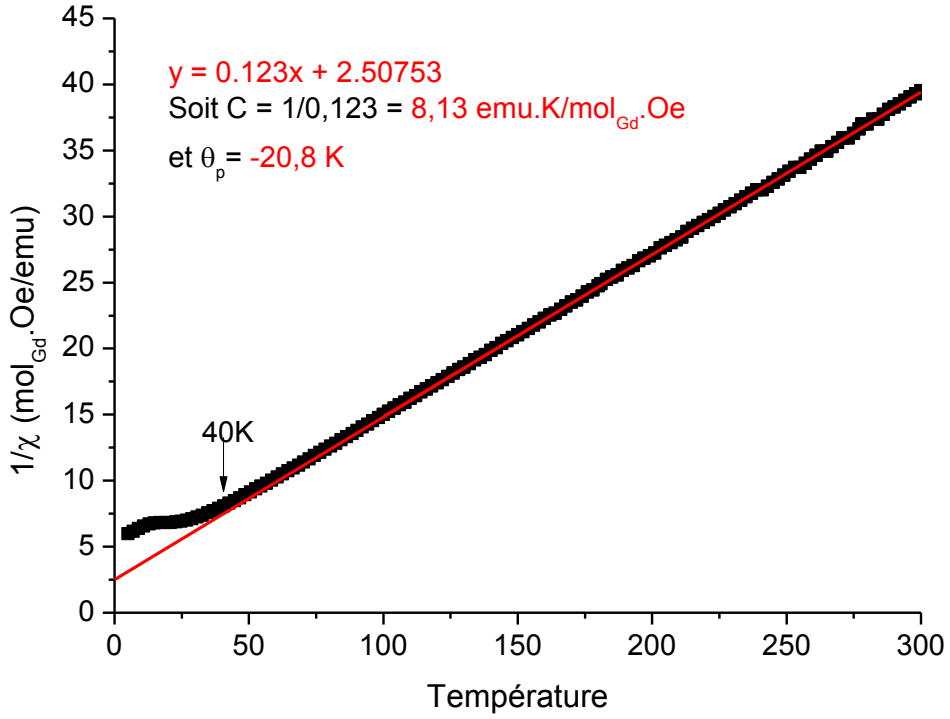


Figure IV.49 : Loi de Curie-Weiss pour l'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$.

Le moment effectif expérimental proche de la valeur de celui de l'ion libre Gd^{3+} (*i.e.* 7,94μ_B) indique que seul le gadolinium semble être magnétique dans le composé. L'écart peut s'expliquer par (i) une incertitude sur la loi de Curie-Weiss ou (ii) un faible effet magnétique du nickel. Cette dernière hypothèse pourrait être vérifiée par une mesure d'aimantation à saturation.

La rupture de la loi de Curie-Weiss à 40 K confirme le changement de comportement observé sur les mesures électriques. Dans le but de faciliter la compréhension de cette transition, une mesure de capacité calorifique (Cp) a été réalisée sur l'échantillon. Aucune anomalie permettant d'expliquer la transition à 40 K, n'a été observée sur la courbe de Cp. A ce jour, cette transition reste inexpliquée.

IV.3.5 Conclusion et perspectives

Le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ se présente comme un composé ayant des propriétés structurales et physiques complexes. En effet, même après un important travail sur l'amélioration du protocole de synthèse, le composé reste mal cristallisé. L'utilisation de faibles températures de recuit (inférieures à 300°C) et de vitesses de refroidissement lentes (≈ 2°C/h) permet cependant l'obtention d'un échantillon composé de cristallites d'environ 100 nm (*i.e.* dimension 100 fois supérieure à l'échantillon obtenu au début de l'étude).

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudre et de la microsonde a permis de conclure sur l'existence du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$. De plus, nous avons mis en évidence que ce composé appartient à un domaine d'existence.

D'un point de vue structural, la structure du composé n'a pas pu être déterminée faute de données suffisantes. Cependant, la corrélation des analyses par diffraction RX sur poudres et des clichés de diffraction électronique a permis de montrer :

1- L'existence d'une maille moyenne cubique de paramètre $a_{moy} \approx 4,55$ Å, qui correspond à la moyenne pondérée des rayons métalliques des éléments du composé.

2- Une mise en ordre progressive avec l'amélioration de la cristallinité conduisant à l'apparition d'une surstructure, visible sur les diffractogrammes de rayons X.

3- L'existence d'une modulation dans le plan (a,b) avec les vecteurs $q_1 = 0,42a^*$ et $q_2 = 0,42b^*$ qui permet l'indexation des spots de diffraction des clichés obtenus.

Sous hydrogène, $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ se décompose de façon irréversible lors de la première hydruration à 330°C sous 30 bar. Ensuite, le système cycle sur les couples Mg/MgH_2 et Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 avec de bonnes cinétiques, une capacité de stockage massique réversible d'environ 3% et des températures de sorption nettement inférieures à celles du magnésium pur.

Pour finir, des propriétés physiques originales ont été observées. En effet, les mesures électriques et magnétiques réalisées sur l'échantillon ont mis en évidence une transition autour de 40 K. A ce jour, aucune précision ne peut être apportée sur cette transition. Cependant, le désordre dans le composé peut être une hypothèse pour expliquer la transition [66].

Beaucoup d'observations restent encore sans réponse sur ce composé. Cependant, sa morphologie et ses propriétés physiques le rendent très intéressant. Plusieurs perspectives d'étude peuvent être proposées en complément des résultats présentés dans ce manuscrit :

1- L'utilisation de techniques permettant l'obtention de très hautes pressions d'hydrogène afin de stabiliser de nouveaux hydrures.

2- L'étude des propriétés mécaniques.

En ce qui concerne la première perspective, Kyoi *et al.* [67, 68] ont mis en évidence l'existence des hydrures Mg_7TiH_x et Mg_6VH_x stabilisés sous hautes pressions d'hydrogène (*i.e.* supérieures ou égales à 4.10^4 bar). Ces hydrures, obtenus respectivement à partir des mélanges $MgH_2 + TiH_{1,9}$ et $MgH_2 + V$, cristallisent dans une maille cubique faces centrées

dans la structure type Ca_7Ge (G. E. $Fm\bar{3}m$). Les paramètres de maille respectifs des hydrures sont de a = 9,532(2) Å et a = 9,437(3) Å.

De plus, Shelyapina *et al.* [69] ont montré que les enthalpies de formation des hydrures types Mg_7MH_{16} et Mg_6MH_{16} (où M = Ti, V, Nb) sont fortement abaissées par rapport à l'enthalpie de formation de MgH_2. Par exemple, l'enthalpie de formation de Mg_7TiH_{16} est de -44,8 kJ/mol H_2 et diminue à -28,8 kJ/mol H_2 pour Mg_6TiH_{16}. Les auteurs expliquent ces faibles enthalpies par des faibles liaisons entre le magnésium et l'hydrogène, elles-mêmes dues à la présence du métal M qui développe des liaisons plutôt fortes avec l'hydrogène. L'abaissement des enthalpies de formation (par rapport à MgH_2) permet l'obtention de capacités de stockage réversibles de 5% massique avec des températures abaissées.

Beaucoup de similitudes comme des taux de magnésium similaires et l'obtention d'une structure moyenne CFC peuvent être observées entre les hydrures ternaires $Mg_{7-6}MH_{16}$ et le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$. Ainsi, l'étude du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$, sous haute pression d'hydrogène peut être intéressante. En effet, ce composé qui ne forme pas d'hydrure quaternaire stable à des pressions d'hydrogène comprises entre 10 et 30 bar, pourrait sous très haute pression d'hydrogène former un hydrure type $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}H_x$. Dans cette optique, une collaboration a récemment été mise en place avec l'équipe du Dr. S. Miraglia (Institut Néel, Grenoble). Des premiers tests sous haute pression (5.10^4 bar) ont été réalisés sur l'échantillon afin de tester l'effet de la pression sur le composé (figure IV.50). Les premiers résultats montrent que la pression induit à elle seule des modifications structurales importantes sans pour autant modifier la composition et la morphologie du composé. Des tests complémentaires à cette étude sont prévus.

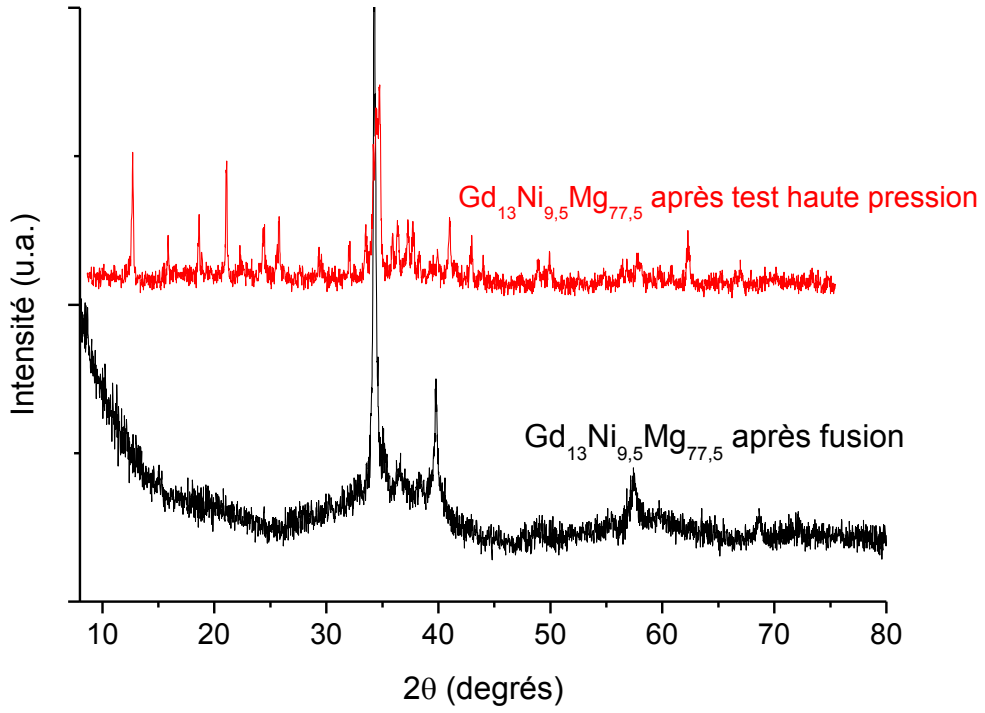


Figure IV.50 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ après fusion (en noir) et après avoir subi une pression 5.10^4 *bar (en rouge).*

En ce qui concerne la seconde perspective, l'utilisation d'alliages à base de magnésium et d'aluminium permet d'allier faible coût, bonnes propriétés mécaniques et légèreté. Dans cette optique, l'étude des propriétés mécaniques du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ semble intéressante. En effet, très riche en magnésium, il se présente comme un système léger et peu coûteux. De plus, l'existence de nanocristallites, réparties de façon homogène dans une matrice mal cristallisée, laisse supposer de bonnes propriétés mécaniques.

A titre d'exemple, Inoue montre sur les alliages à base d'aluminium type TR-Al et TR-M-Al des effets de la composition et de la morphologie sur les propriétés mécaniques des composés [70]. Ainsi, pour les systèmes TR-Al, il montre une augmentation d'un facteur deux de la dureté et de l'élongation à rupture lorsque le taux de terre rare varie de 8 à 14% atomique. Il discute également les propriétés mécaniques de l'échantillon $Al_{88}Ni_9Ce_2Fe_1$, composé d'une matrice amorphe et de nanocristallites d'aluminium cristallisant dans une maille cubique faces centrées. Il montre que le système possède de bonnes propriétés mécaniques et que l'augmentation du taux de nanocristallites et le contrôle de leur taille permet de les améliorer. Pour ce système, une résistance à rupture comprise entre 1300 et 1500 MPa, un module de Young d'environ 80 GPa et une dureté de Vickers de 400 ont été mesurés. Malgré de très bonnes propriétés mécaniques, l'obtention de ces différents systèmes est limitée à des rubans ou des très petites pièces. Les importantes vitesses de refroidissement,

nécessaires à l'obtention de composé amorphe, ne peuvent pas être obtenues sur des matériaux massifs.

Les résultats existants dans la littérature confirment l'intérêt potentiel du composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ pour ses propriétés mécaniques. Nous avons obtenu ce composé à l'état massif et nous avons montré qu'en jouant sur les vitesses de refroidissement et les températures de recuit, il est possible de modifier la taille des nanocristallites et la composition de la phase. L'optimisation de ces deux paramètres pourrait conduire à de très bonnes propriétés mécaniques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

[1] K. Hagihara, N. Yokotani, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of $Mg_{12}YZn$ with 18R long-period stacking ordered structure, *Intermetallics* **18(2)** (2010) 267-276.

[2] Z.P. Luo, S.Q. Zhang, High-resolution electron microscopy on the X-$Mg_{12}ZnY$ phase in a high strength Mg-Zn-Zr-Y magnesium alloy, *Journal of materials science letters* **19** (2000) 813-815.

[3] E.S. Park, H.J. Chang, and D.H. Kim, Mg-rich Mg–Ni–Gd ternary bulk metallic glasses with high compressive specific strength and ductility, *Journal of materials research* **22(2)** (2007) 334-338.

[4] P. Solokha, S. De Negri, V. Pavlyuk, A. Saccone, B. Marciniak, Crystallochemistry of the novel two-layer $RECuMg_4$ (RE = La, Tb) ternary compounds, *Journal of solid state chemistry* **180** (2007) 3066-3075.

[5] A. Teresiak, A. Gebert, M. Savyak, M. Uhlemann, Ch. Mickel, N. Mattern, In situ high temperature XRD studies of the thermal behaviour of the rapidly quenched $Mg_{77}Ni_{18}Y_5$ alloy under hydrogen, *Journal of alloys and compounds* **398** (2005) 156-164.

[6] S. Kalinichenka, L. Röntzsch, C. Baehtz, B. Kieback, Hydrogen desorption kinetics of melt-spun and hydrogenated $Mg_{90}Ni_{10}$ and $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ using in situ synchrotron, X-ray diffraction and thermogravimetry, *Journal of alloys and compounds* **496(1-2)** (2010) 608-613.

[7] A. Gebert, B. Khorkounov, U. Wolff, Ch. Mickel, M. Uhlemann, L. Schultz, Stability of rapidly quenched and hydrogenated Mg–Ni–Y and Mg–Cu–Y alloys in extreme alkaline medium, *Journal of alloys and compounds* **419** (2006) 319-327.

[8] I.M. Opainich, V.V Pavlyuk, O.I. Bodak, Crystal structure of a $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ compound, *Crystallography reports* **41(5)** (1996) 813-816.

[9] J-N. Chotard, Y. Filinchuk, B. Revaz, K. Yvon, Isolated $[Ni_2H_7]^{7-}$ and $[Ni_4H_{12}]^{12-}$ ions in $La_2MgNi_2H_8$, *Angewandte chemie international edition* **45** (2006) 7770-7773.

[10] P. Zolliker, K. Yvon, J. D. Jorgensen, F. J. Rotella, Structural studies of the hydrogen storage material $Mg_2NiH_{4.2}$, Monoclinic low-temperature structure, *Inorganic chemistry* **25** (1986) 3593-3597.

[11] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4, *Inorganic chemistry* **7(11)** (1968) 2254-2256.

[12] G. Renaudin, L. Guénée, K. Yvon, $LaMg_2NiH_7$, a novel quaternary metal hydride containing tetrahedral $[NiH_4]^{4-}$ complexes and hydride anions, *Journal of alloys and compounds* **350** (2003) 145-150.

[13] V.I. Evdokimenko, P.I. Kripyakevich, Ueber die loeslickeit von lanthan in aluminium, magnesium und den homogenen legierungen des magnesiums und aluminiums, *Zeitschrift für angewandte chemie* **46(6)** (1940) 357-364.

[14] E**.** Teatum, W. Gschneidner, J. Waber, In: Pearson WB, editor. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. New York, Wiley (1972) 151.

[15] S. Couillaud, E. Gaudin, J.L. Bobet, Rich magnesium ternary compound so-called $LaCuMg_8$ derived from La_2Mg_{17} Structure and hydrogenation behaviour, *Intermetallics* **19** (2011) 336-341.

[16] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. *Institute of physics*, Praha, Czech Republic.

[17] J.V. Florio, N.C. Baenziger, R.E. Rundle, Compounds of thorium with transition metals. II. Systems with iron, cobalt and nickel, *Acta crystallographica* **9** (1956) 367-372.

[18] D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, W.J. James, J.S. Shah, Evidence of disordered substitutions in the "Th_2Ni_{17}-type" structure. Exact determination of the Th-Ni, Y-Ni and Er-Co compounds, *Journal of the less-common metals* **29** (1972) 389-396.

[19] Q. Johnson, G. S. Smith, Refinement of the Th_2Ni_{17}-Type structure : $CeMg_{10.3}$, *Acta crystallographica* **23** (1967) 327-329.

[20] R. Cerny, Y. Filinchuk, S. Brühne, Local atomic order in the vicinity of Cu_2 dumbbells in $TbCu_7$-type $YCu_{6.576}$ studied by Bragg and total scattering techniques, *Intermetallics* **17** (2009) 818-825.

[21] J.B. Friauf, The structure of two intermetallic compounds, *Journal of the american chemical society* **49** (1927) 3107-3114.

[22] O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, A. Stergiou, Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the $R_2Fe_{17}H_x(D_x)$ ternary compounds (R = Ce, Nd and Ho), *Journal of the less-common metals* **162** (1990) 273-284.

[23] I. Tereshina, S. Nikitin, W. Suski, J. Stepien-Damm, W. Iwasieczko, H. Drulis, K. Skokov, Structural and magnetic properties of $Dy_2Fe_{17}H_x$ (x = 0 and 3) single crystals, *Journal of alloys and compounds* **404-406** (2005) 172-175.

[24] G. Block, W. Jeitschko, $Tb_2Mn_{17}C_{3-x}$ with filled Th_2Ni_{17}-type structure and some structural and magnetic properties of related compounds, *Journal of solid state chemistry* **70** (1987) 271-280.

[25] P. Fischer, W. Halg, L. Schlapbach, K. Yvon, Neutron and X-ray diffraction investigation of deuterium storage, *Journal of the less-common metals* **60(1)** (1978) 1-9.

[26] W.H. Zachariasen, C.E. Holley, J.F. Stamper Jnr, Neutron diffraction study of magnesium deuteride, *Acta crystallographica* **16** (1963) 352-353.

[27] R. Boidin, S. Couillaud, E. Gaudin, J. Huot, JL. Bobet, A new ternary phase, called $LaCuMg_8$, for solid hydrogen storage. Influence of ball milling and cold rolling, *in press.*

[28] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International journal of hydrogen energy* **32** (2007) 1121-1140.

[29] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *Journal of alloys and compounds* **293-295** (1999) 495-500.

[30] S. Pedneault, L. Roué, J. Huot, Synthesis of metal hydrides by cold rolling, *Materials science forum* **570** (2008) 33-38.

[31] J. Dufour, J. Huot, Study of Mg_6Pd alloy synthesized by cold rolling, *Journal of alloys and compounds* **446–447** (2007) 147-151.

[32] S. Couillaud, H. Enoki, S. Amira, J.L. Bobet, E. Akiba, J. Huot, Effect of ball milling and cold rolling on hydrogen storage properties of nanocrystalline $TiV_{1.6}Mn_{0.4}$ alloy, *Journal of alloys and compounds* **484** (2009) 154-158.

[33] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Winplot : A windows tool for powder diffraction pattern analysis, *Materials science forum* **378-381** (2001) 118-123.

[34] S. Yajima, H. Kayano, H. Toma, Hydrogen sorption in La_2Mg_{17}, *Journal of the less-common metals* **55** (1977) 139-141.

[35] B. Darriet, M. Pezat, A. Hbika, P. Hagenmueller, Application of magnesium rich rare-earth alloys to hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy* **5** (1980) 173-178.

[36] K. Dutta and 0. N. Srivastava, *Hydrogen energy progress VIII*, Honolulu, Hawaii, U.S.A. (1990) 1027.

[37] D.K Slattery, The hydriding-dehydriding characteristics of La_2Mg_{17}, *International journal of hydrogen energy* **20(12)** (1995) 971-973.

[38] M. Khrussanova, M. Pezat, B. Darriet, P. Hagenmuller, Le stockage de l'hydrogène par les alliages La_2Mg_{17} et $La_2Mg_{16}Ni$, *Journal of the less-common metals* **86** (1982) 153-160.

[39] M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, On the hydriding kinetics of the alloys La_2Mg_{17} and $La_{2-x}Ca_xMg_{17}$, *International journal of hydrogen energy* 1(5) (1986) 331-334.

[40] D. Sun, F. Gingl, Y. Nakamura, H. Enoki, M. Bououdina, E. Akiba, In situ X-Ray diffraction study of hydrogen-induced phase decomposition in $LaMg_{12}$ and La_2Mg_{17}, *Journal of alloys and compounds* **333** (2002) 103-108.

[41] K. Gross, D. Chartouni, E. Leroy, A. Zuttel, L. Schlapbach, Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics, *Journal of alloys and compounds* **269** (1998) 259-270.

[42] L. Wang, X. Wang, L. Chen, L. Gao, X. Xiao, C. Chen, Effects of surface modification on the electrode behavior of ball-milled La_2Mg_{17} + 200 wt% Ni composite in alkaline solution, *Journal of alloys and compounds* **420** (2006) 306-311.

[43] X. P. Gao, Z. W. Lu, Y. Wang, F. Wu, D. Y. Song, P. W. Shen, Electrochemical Hydrogen Storage of Nanocrystalline La_2Mg_{17} alloy ball-milled with Ni Powders, *Electrochemical and solid-state letters* **7(5)** (2004) A102-A104.

[44] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper, *Inorganic chemistry* **6(12)** (1967) 2220-2223.

[45] A. Andreasen, M.B. Sørensen, R. Burkarl, B. Møller, A.M. Molenbroek, A.S. Pedersen, T. Vegge, J.N. Jensen, Dehydrogenation kinetics of air-exposed MgH_2/Mg_2Cu and MgH_2/$MgCu_2$ studied with in situ X-ray powder diffraction, *Applied physics A* **82** (2006) 515-521.

[46] H. Shao, Y. Wang, H. Xu, X. Li, Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg_2Cu alloy, *Journal of solid state chemistry* **178** (2005) 2211-2217.

[47] M.Palumbo, F.J. Torres, J.R. Ares, C. Pisani, J.F. Fernandez, M.Baricco, Thermodynimic and ab initio investigation of the Al-H-Mg system, *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry* **31** (2007) 457-467.

[48] S. Gorsse, G.J. Shiflet, A thermodynamic assessment of the Cu-Mg-Ni ternary system, *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry* **26(1)** (2002) 63-83

[49] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 –Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems, *Journal of alloys and compounds* **292** (1999) 247-252.

[50] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Hydrogen storage in mechanically milled Mg–$LaNi_5$ and Mg_2H –$LaNi_5$ composites, *Journal of alloys and compounds* **297** (2000) 261-265.

[51] K.S. Jung, E.Y. Lee, K.S. Lee, Catalytic effects of metal oxide on hydrogen absorption of magnesium metal hydride, *Journal of alloys and compounds* **421** (2006) 179-184.

[52] A. Karty, J. Grunzweig-Genossar, P. S. Rudman, Hydriding and dehydriding kinetics of Mg in a Mg/Mg Cu eutectic alloy: Pressure sweep method, *Journal of applied physics* **50(11)** (1979) 7200-7210.

[53] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb_2O_5 content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *Journal of alloys and compounds* **364** (2004) 242-246.

[54] R. A. Varin, T. C. Zujko, Z. Wronski, Particle size, grain size and γ -MgH_2 effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling, *Nanotechnology* **17** (2006) 3856-3865.

[55] M. Au, J. Wu, Q. Wang, The hydrogen storage properties and the mechanism of the hydriding process of some multi-component magnesium- base hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy* **20(2)** (1995) 141-150.

[56] T.J.W. De Bruijn, W.A. De Jong, P.J. Van den berg, Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments, *Thermochimica acta* **45** (1981) 315-325

[57] J.L. Bobet, M. Kandavel, S. Ramaprabhu, Effects of ball milling condition and additives on the hydrogen sorption properties of Mg + 5wt% Cr_2O_3 mixtures, *Journal of materials research* **21(7)** (2006) 1747-1742.

[58] C.Z. Wu, P. Wang, X. Yao, C. Liu, D.M. Chen, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Hydrogen storage properties of MgH_2/SWNT composite prepared by ball milling, *Journal of alloys and compounds* **420** (2006) 278-282.

[59] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials science and technology*, WILEY-VCH **Volume 3a/3b** (2005) 358-361.

[60] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromm, Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys, *Journal of alloys and compounds* **238** (1996) 193-201

[61] L.T. Zhang, K. Ito, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, Effects of cold-rolling on the hydrogen absorption/desorption behaviour of Ti–22Al–27Nb alloys, *Materials science and engineering* **A329-331** (2002) 362-366.

[62] L. T. Zhang, K. Ito, V. K. Vasudevan and M. Yamaguchi, Hydrogen absorption and desorption in a B2 single-phase Ti-22Al-27Nb alloy before and after deformation, *Acta materalia* **49** (2001) 751-758.

[63] J. Dufour, J. Huot, Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5at.%, *Journal of alloys and compounds* **439** (2007) L5–L7.

[64] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni, *Journal of alloys and compounds* **289** (1999) 197-206.

[65] Z. Li, L. Liu, L. Jiang, S. Wang, Characterization of Mg-20wt% Ni-Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying, *International journal of hydrogen energy* **32** (2007) 1869-1874.

[66] T. Mori, Y. Shi, T. Tanaka, Physical properties of a novel rare-earth boron carbide compound $SC_3B_{0.75}C_3$**,** *Journal of alloys and compounds* **308** (2000) 115-120.

[67] D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai, A new ternary magnesium titanium hydride Mg_7TiH_x with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides, *Journal of alloys and compounds* **372** (2004) 213-217.

[68] D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai, A novel magnesium-vanadium hydride synthesized by a gigapascal-high-pressure technique, *Journal of alloys and compounds* **375** (2004) 253-258.

[69] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers, Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides Mg_7MH_{16} (M = Ti, V, Nb): An ab initio study, *International journal of hydrogen energy* **35** (2010) 2025-2032.

[71] A. Inoue, Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems, *Progress in materials science* **43** (1998) 365-520

CONCLUSION GENERALE

Avec sa capacité massique de stockage élevée, le magnésium apparaît comme un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène. Cependant, son utilisation est limitée par la grande stabilité de l'hydrure MgH_2.

Pour pallier à ce problème, l'utilisation d'intermétalliques à base de magnésium a été proposée par la communauté scientifique. En effet, de tels composés permettent d'allier une bonne capacité de stockage et une bonne réversibilité en jouant sur les enthalpies de formation des hydrures synthétisés.

Les intermétalliques binaires à base de magnésium ayant été déjà très étudiés pour le stockage de l'hydrogène, nous avons choisi d'élargir le champ d'investigation. Notre intérêt s'est ainsi porté sur les intermétalliques ternaires à base de magnésium.

Nous avons choisi d'étudier le diagramme ternaire TR-M-Mg (avec TR = Terres Rares et M = Ni, Cu) afin d'identifier de nouveaux composés et de déterminer leurs propriétés pour le stockage de l'hydrogène. Pour ce projet, les domaines du diagramme ternaire, riches en terre rare et riches en magnésium, ont été choisis.

Nous avons eu recours à deux méthodes de travail différentes. L'une a consisté à étudier un composé récemment identifié (*i.e.* TR_4NiMg). Pour cette famille de composés, différentes substitutions ont été étudiées pour modifier la structure cristalline et ainsi optimiser les propriétés d'hydruration. La seconde méthode a consisté à rechercher des nouveaux composés, à déterminer leur structure et à étudier leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. Pour cela, un échantillon riche en magnésium, de composition connue, a été synthétisé pour plusieurs terres rares et métaux de transition (*e.g.* Gd, Y, La, Cu, Ni). Celui-ci a fait l'objet d'une étude physico-chimique nous permettant d'identifier des nouvelles phases. Les compositions ainsi identifiées ont ensuite servi de point de départ pour de nouvelles synthèses. Dans deux cas, de nouvelles phases pures ont pu être stabilisées (*i.e.* $LaCuMg_8$ et $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$).

Pour chacun des composés, la structure, les propriétés physiques et les propriétés de sorption d'hydrogène ont été étudiées.

Les composés TR_4NiMg (avec TR = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) cristallisent dans la structure type Gd_4RhIn avec un grand paramètre de maille ($a \approx 14$ Å). Ces composés absorbent environ 11 H/u.f. à température ambiante. Cependant, l'hydrure $TR_4NiMgH_{\sim 11}$ formé est très stable ($\Delta_f H$ = -346 kJ/mol H_2) ce qui rend la désorption impossible. Dans l'optique de déstabiliser l'hydrure, deux solutions solides ont été étudiées sur les composés à base de gadolinium et d'yttrium : $TR_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $TR_{4-y}NiMg_{1+y}$. Pour ces solutions solides, une loi de Végard a été observée avec des taux de substitution limites qui varient en fonction de la terre rare (*e.g.* $x \leq 0,9$ pour $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$ et $x \leq 0,5$ pour $Y_4NiMg_{1-x}Al_x$).

Nous avons montré que pour la solution solide $Gd_4NiMg_{1-x}Al_x$, l'augmentation du taux d'aluminium conduit à un changement de comportement magnétique. Pour $x \geq 0,7$, l'ordre antiferromagnétique disparaît au profit d'un comportement de type verre de spin. En ce qui concerne l'hydruration, les substitutions n'ont pas permis d'améliorer la réversibilité. En revanche, nous avons montré un rôle important des terres rares pour stabiliser l'hydrogène dans la structure.
Malgré une bonne capacité massique (*e.g.* 2,5% massique pour Y_4NiMg), l'utilisation de ces composés pour le stockage de l'hydrogène est difficile. Toutefois, ils restent de très bons candidats pour libérer une quantité de chaleur importante par simple interaction avec l'hydrogène.

Dans le domaine riche en magnésium des diagrammes La-Cu-Mg et Gd-Ni-Mg, deux nouveaux composés ont été identifiés :

- $La_{1,744(5)}Cu_{1,53(5)}Mg_{15,73(4)}$, appelé $LaCuMg_8$, cristallise dans une maille hexagonale dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, avec les paramètres de maille a = 10,158(2) Å et c = 10,059(2) Å.
- $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ appartient à un domaine d'existence. Sa faible cristallinité, a pu être améliorée en optimisant le protocole de synthèse (i.e. température de recuit et vitesse de refroidissement). Les images en champ sombre obtenues par microscopie électronique en transmission montrent des cristallites d'environ 100 nm pour l'échantillon le mieux cristallisé. L'étude par diffraction des rayons X et par MET a permis de mettre en évidence une maille moyenne cubique $a_{moy} \approx 4,55$ Å. Des études plus fines par MET ont révélé l'existence d'une modulation structurale.

Pour les deux composés, une décomposition irréversible s'observe à 300-330°C sous pression d'hydrogène. Ce phénomène entraîne la formation d'hydrures binaires (*e.g.* MgH_2, LaH_3, Mg_2NiH_4,…). Après décomposition, le magnésium réagit réversiblement avec l'hydrogène avec de très bonnes cinétiques et des températures de désorption abaissées. Nous avons montré que ces bonnes propriétés sont induites par la décomposition du composé ternaire qui entraîne l'obtention de plusieurs phases intimement mélangées. Les propriétés de sorption de ce système rivalisent avec un mélange similaire longuement broyé (*e.g.* 40h).

En conclusion, les composés ternaires riches en magnésium ne semblent pas former d'hydrure quaternaire. En contrepartie, ils permettent l'obtention de mélanges de phases activées par simple interaction avec l'hydrogène. Cette méthode semble donc être une technique prometteuse pour obtenir facilement des mélanges ayant des bonnes cinétiques de sorption d'hydrogène et des capacités massiques de stockage intéressantes.

Les objectifs de ce projet ne consistaient pas à optimiser les systèmes déjà existants, mais à découvrir de nouveaux composés pouvant présenter un intérêt pour le stockage de l'hydrogène. Ces objectifs ont été atteints puisque deux nouveaux composés ont été identifiés.

Bien que l'intérêt de ces nouveaux composés pour le stockage de l'hydrogène, demande à être confirmé, ils sont potentiellement intéressants pour d'autres applications (source énergétique, propriétés électrochimiques, propriétés mécaniques,…). A titre d'exemple, le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$ présente des propriétés physiques (conductivité électrique, comportement magnétique,…) originales.

La méthodologie employée pour cette étude a permis d'identifier de nouveaux composés ternaires, notamment dans le domaine riche en magnésium encore très mal connu. Celle-ci pourrait être étendue à d'autres systèmes ternaires afin de découvrir de nouvelles phases.