

N° d'ordre : 4573

**UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**  
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES



# THÈSE

PRÉSENTÉE PAR

**Liv PALL**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

**Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium. Étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d'hydrogénation)**

---

Thèse dirigée par : *Jean-Louis BOBET*, professeur  
*Ecatérina ANDRONESCU*, professeur

Soutenue le : 25 septembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. TEODORESCU Mircea	Professeur, Université Polytechnique de Bucarest	<i>Président</i>
M. FRUTH Victor	Directeur de recherche, ICF	<i>Rapporteur</i>
Mme PREDOÏ Daniela	Directeur de recherche, INFIM	<i>Rapporteur</i>
M. CAMPET Guy	Directeur de recherche, ICMCB	<i>Examineur</i>
Mme ANDRONESCU Ecatérina	Professeur, Université Polytechnique de Bucarest	<i>Directeur de thèse</i>
M. BOBET Jean-Louis	Professeur, Université Bordeaux 1, ICMCB	<i>Directeur de thèse</i>

**Université Bordeaux 1**  
*Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement*



## RÉSUMÉ

---

Le stockage dans des hydrures métalliques se présente comme l'une des solutions envisageables pour résoudre la problématique du stockage d'hydrogène. Le magnésium est un candidat prometteur pour le stockage en raison de sa capacité massique élevée, combinée à son faible poids et son faible coût. Dans la première partie de cette thèse, nous avons étudié l'amélioration des cinétiques de sorption du magnésium par broyage mécanique réactif avec ajout d'oxyde de magnésium.

Les poudres de magnésium avec ajout de 10% massique d'oxyde de magnésium ont été broyées à l'aide d'un broyeur planétaire à billes, par broyage mécanique réactif sous atmosphère d'hydrogène (10 bars) pendant 10 heures, en variant deux paramètres: la vitesse de broyage et le nombre de billes utilisées (i.e., le rapport massique poudre : billes). Il semblerait que les poudres broyées à 250rpm en utilisant 17 billes (rapport de 1: 13) présentent des performances supérieures en termes de: taille des particules, contenu en  $MgH_2$  après broyage, surface spécifique et cinétiques d'absorption/désorption de l'hydrogène. Nous avons vérifié que l'oxyde de magnésium a un effet de retardement significatif de la croissance des grains. Le calcul des énergies d'activation et l'étude des cinétiques ont montré que l'oxyde de magnésium ne joue pas de rôle catalyseur pour la sorption d'hydrogène.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée aux alliages ternaires à base de bore dérivés de  $LaNi_5$ , dans les systèmes ternaires  $TR-MT-B$  (où  $TR = La, Gd, Y$  et  $MT = Ni, Co, Fe$ ). En effet, les intermétalliques de type  $AB_5$  (avec  $A$ =terre rare,  $B$ = métal de transition) sont étudiés pour leur bonnes propriétés de stockage de l'hydrogène.

Les composés synthétisés dans les systèmes ternaires  $La-MT-B$ ,  $Gd-MT-B$  et  $Y-MT-B$  ( $MT=Ni, Fe, Co$ ) ont été étudiés en termes de leur structure cristalline, composition chimique et propriétés de sorption de l'hydrogène. La majorité des composés obtenus dans ces systèmes cristallisent avec une structure type  $CeCo_4B$ , avec des paramètres de maille proches de ceux du composé  $GdNi_4B$ . Le remplacement total du  $Ni$  par des atomes de  $Fe$  et/ou  $Co$  est possible, indiquant l'existence d'une solution solide totale entre  $TRNi_4B$  et  $TRFe_4B$  ou  $TRCo_4B$ . En outre, le bore est supposé occuper partiellement deux sites cristallographiques différents, mais l'un seul d'entre eux est principalement occupé par le bore. La nouvelle phase  $GdNi_{2,5}B_{2,5}$  a également été observée dans cette étude pour la première fois. Une phase pseudo-binaire  $GdB_3$  a été également reportée. Enfin, il est montré que seul le composé  $LaNi_4B$  absorbe l'hydrogène, quoique de manière irréversible.

Le but de cette étude était la compréhension des mécanismes de stockage de l'hydrogène et l'amélioration de la capacité de stockage dans (1) le magnésium et (2) les composés intermétalliques à base de bore.



## ABSTRACT

---

Storage in metal hydrides presents itself as one of the promising solutions to the hydrogen storage issue. Magnesium is a promising candidate for storage because of its high weight capacity, combined with its low weight and low cost. In the first part of this thesis, we have studied the improvement of the sorption kinetics of magnesium by reactive mechanical grinding with an addition of magnesium oxide.

Magnesium powders with 10 wt.% magnesium oxide were milled using a planetary ball mill, by reactive mechanical grinding under hydrogen atmosphere (10 bar) for 10 hours, varying two parameters: the milling speed and the number of balls used (*i.e.* the powder-to-ball weight ratio). It appears that the powders milled at 250 rpm using 17 balls (ratio 1: 13) have superior performances in terms of: particle size, MgH<sub>2</sub> content after milling, specific surface area and hydrogen absorption/desorption kinetics. We have verified that the magnesium oxide has a significant effect on grain growth, delaying it. Calculation of the activation energies and study of the kinetics showed that magnesium oxide does not play a catalytic role for hydrogen sorption.

The second part of this thesis manuscript is dedicated to ternary boron-based alloys derived from LaNi<sub>5</sub>, in the ternary systems *RE-TM-B* (where *RE* = La, Gd, Y and *TM* = Ni, Co, Fe). Indeed, the AB<sub>5</sub> type intermetallic compounds (with A=rare earth, B=transition metal) are investigated for their good hydrogen storage properties.

The compounds synthesized in the ternary systems *La-TM-B*, *Gd-TM-B* and *Y-TM-B* (*TM*=Ni, Fe, Co) were studied in terms of their crystal structure, chemical composition and hydrogen sorption properties. Most of the compounds obtained in these systems crystallize with a CeCo<sub>4</sub>B-type structure, with lattice parameters close to those of the compound GdNi<sub>4</sub>B. A total replacement of Ni by Fe and/or Co is sometimes possible, meaning that a total solid solution exists between *RENi<sub>4</sub>B* and *REFe<sub>4</sub>B* or *RECo<sub>4</sub>B*. Also, the boron is assumed to partially occupy two different crystallographic sites, although only one of these is mainly occupied by boron. The new phase GdNi<sub>2.5</sub>B<sub>2.5</sub> was also observed in this study for the first time. In addition, a pseudo-binary phase GdB<sub>3</sub> is observed. Finally, it is reported that only the compound LaNi<sub>4</sub>B absorbs hydrogen, albeit irreversibly.

The aim of this study was the comprehension of hydrogen storage mechanisms and the improvement of storage capacity in (1) magnesium and (2) boron based intermetallic compounds.



# SOMMAIRE

<b>I. GENERALITES SUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE</b>	<b>1</b>
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. MATERIAUX POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE	4
<b>I.2.1. Matériaux à haute surface spécifique</b>	<b>4</b>
I.2.2. Hydrures chimiques	7
I.3. LE MAGNESIUM	8
<b>I.3.1. Broyage mécanique du magnésium</b>	<b>8</b>
I.3.2. Processus et cinétiques d'absorption	9
I.3.3. Absorption catalysée	9
I.4. LES COMPOSES INTERMETALLIQUES ET LEURS HYDRURES	11
I.4.1. Processus d'absorption	13
I.4.2. Cinétiques d'absorption	16
I.4.3. Composés AB <sub>2</sub> (phases de Laves)	17
I.4.4. Composés AB <sub>5</sub> (phases de Haucke)	18
I.4.5. Composés à base de bore	19
I.5. CONCLUSION	20
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	21
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>29</b>
II.1. BROYAGE MECANIQUE REACTIF	29
<b>II.1.1. Broyage planétaire</b>	<b>29</b>
<b>II.1.2. Broyage énergétique</b>	<b>31</b>
II.2. SYNTHESE D'INTERMETALLIQUES A BASE DE BORE	31
<b>II.2.1. Fusion en four à induction</b>	<b>32</b>
<b>II.2.2. Fusion en four à arc</b>	<b>33</b>
<b>II.2.3. Fusion en tubes scellés</b>	<b>33</b>
<b>II.2.4. Conditions de recuit</b>	<b>34</b>

II.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE-----	35
<b>II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld-----</b>	<b>35</b>
<b>II.3.2. Microsonde de Castaing-----</b>	<b>39</b>
<b>II.3.3. Microscopie électronique -----</b>	<b>40</b>
<b>II.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET -----</b>	<b>42</b>
<b>II.3.5. Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène-----</b>	<b>45</b>
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II-----	48

### **III. INFLUENCE DU BROYAGE RÉACTIF AVEC MgO SUR LES PROPRIÉTÉS DE SORPTION DU MAGNÉSIMUM -----53**

III.1. INTRODUCTION-----	53
III.2. MÉLANGES DE MAGNÉSIMUM AVEC 10% D'OXYDE DE MAGNÉSIMUM-----	53
<b>III.2.1. Synthèse -----</b>	<b>53</b>
<b>III.2.2. Étude de la croissance des grains par traitement thermique -----</b>	<b>54</b>
III.2.2.1. Taux d'oxydation après traitement -----	54
III.2.2.2. Traitement thermique du magnésium pur broyé-----	54
III.2.2.3. Traitement thermique des mélanges Mg+x%MgO-----	55
<b>III.2.3. Influence de la vitesse de broyage-----</b>	<b>56</b>
III.2.3.1. Diffraction de rayons X et affinement Rietveld -----	56
III.2.3.2. Micrographies MEB et analyse granulométrique-----	59
III.2.3.3. Surface spécifique (méthode BET)-----	61
III.2.3.4. Micrographies MET -----	63
<b>III.2.4. Influence du ratio poudre : billes -----</b>	<b>65</b>
III.2.4.1. Diffraction de rayons X et affinement Rietveld -----	65
III.2.4.2. Micrographies MEB et analyse granulométrique-----	68
III.2.4.3. Surface spécifique (méthode BET)-----	70
III.2.4.4. Micrographies MET -----	71
<b>III.2.5. Propriétés de sorption de l'hydrogène -----</b>	<b>72</b>
III.2.5.1. Variation de la vitesse de broyage -----	73
III.2.5.2. Variation du ratio poudre : billes-----	77



III.3. CONCLUSION -----	81
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III-----	81

#### IV. COMPOSES PSEUDOBINAIRES A BASE DE BORE DE TYPE

<b><math>TR(MT)_{5-x}B_x</math> -----</b>	<b>87</b>
IV.1. INTRODUCTION-----	87
<b>IV.1.1. Structure et propriétés de <math>LaNi_5</math> -----</b>	<b>87</b>
<b>IV.1.2. Dérivés de <math>LaNi_5</math> -----</b>	<b>88</b>
<b>IV.1.3. Diagrammes ternaires pour les systèmes étudiés avec les phases obtenues -----</b>	<b>88</b>
-----	
IV.2. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE-----	91
<b>IV.2.1. <math>TRNi_4B</math> (<math>TR=La, Gd, Y</math>). Influence de la terre rare sur la structure ----</b>	<b>92</b>
IV.2.1.a. $LaNi_4B$ -----	92
IV.2.1.b. $GdNi_4B$ -----	95
IV.2.1.c. $YNi_4B$ -----	97
<b>IV.2.2. <math>GdNi_{4-x}B_x</math> : Influence de la teneur en bore -----</b>	<b>100</b>
IV.2.2.a. $GdNi_{4,5}B_{0,5}$ -----	100
IV.2.2.b. $GdNi_{4,2}B_{0,8}$ -----	102
IV.2.2.c. $GdNi_{3,8}B_{1,2}$ -----	104
IV.2.2.d. $GdNi_{3,5}B_{1,5}$ -----	105
<b>IV.2.3. <math>LaNi_{4-x}MT_xB</math> (<math>MT=Fe, Co</math>). Substitution du Ni par d'autres métaux de transition -----</b>	<b>107</b>
IV.2.3.a. $LaFe_4B$ -----	107
IV.2.3.b. $LaCo_4B$ -----	109
IV.2.3.c. $LaNi_2Fe_2B$ -----	110
IV.2.3.d. $LaNi_2Co_2B$ -----	112
<b>IV.2.4. <math>GdNi_{4-x}MT_xB</math> (<math>MT=Fe, Co</math>) : Substitution du Ni par d'autres métaux de transition -----</b>	<b>113</b>
IV.2.4.a. $GdFe_4B$ -----	113
IV.2.4.b. $GdCo_4B$ -----	115
IV.2.4.c. $GdNi_2Fe_2B$ -----	116
IV.2.4.d. $GdNi_2Co_2B$ -----	118

<b>IV.2.5. <math>YNi_{4-x}MT_xB</math> (<math>MT=Fe, Co</math>) : Substitution du Ni par d'autres métaux de transition</b>	<b>120</b>
IV.2.5.a. $YFe_4B$	120
IV.2.5.b. $YCo_4B$	121
IV.2.5.c. $YNi_2Fe_2B$	123
IV.2.5.d. $YNi_2Co_2B$	124
<b>IV.2.6. Récapitulatif des différents composés <math>TR(MT)_{4-x}B_x</math> synthétisés</b>	<b>126</b>
<b>IV.2.7. <math>TRNi_{4-x}AlB_x</math> (<math>TR=Gd, Y</math>) . Influence de l'aluminium</b>	<b>127</b>
IV.2.7.a. $GdNi_3AlB$	128
IV.2.7.b. $GdNi_{3,5}AlB_{0,5}$	129
IV.2.7.c. $GdNi_{2,5}AlB_{1,5}$	131
IV.2.7.d. $YNi_3AlB$	132
IV.3. PROPRIÉTÉS D'HYDRURATION	134
IV.4. CONCLUSION	136
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	137
<b>V. CONCLUSION GENERALE</b>	<b>139</b>

## Remerciements

# **I. GÉNÉRALITÉS SUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE**

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

---

# I. GENERALITES SUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

## I.1. INTRODUCTION

L'hydrogène est un élément présent en abondance dans les hydrocarbures fossiles et toutes les matières organiques. Dans sa forme moléculaire pure,  $H_2$ , l'hydrogène est un gaz incolore, inodore, non toxique. Lorsqu'il est brûlé ou utilisé pour alimenter une pile à combustible, l'hydrogène produit exclusivement de la vapeur d'eau, ce qui en fait un carburant propre par excellence. L'avènement de l'hydrogène en tant que source d'énergie, ainsi que la mise en place d'une « économie hydrogène » sont toutefois conditionnés par des solutions viables pour sa production et son stockage.

Malgré l'abondance de l'élément sur Terre, l'hydrogène à l'état pur est rare. La production d'hydrogène est donc nécessaire et se fait actuellement de façon majoritaire par vaporeformage d'hydrocarbures. Cette méthode reste un facteur important de pollution, en raison des rejets massifs de  $CO_2$  engendrés. De nombreuses études en cours portent sur des méthodes de production plus propres et moins coûteuses, parmi lesquelles on peut citer le reformage des bioalcools et de la biomasse ou la production biologique (par des algues et bactéries), la production à partir de l'eau par électrolyse, par réduction chimique, ou encore par la chaleur (thermolyse).

Le stockage de l'hydrogène reste aussi une problématique importante à résoudre. A l'heure actuelle, pour des grandes quantités d'hydrogène, deux méthodes sont principalement utilisées. Le stockage à l'état gazeux, à une forte pression (700 bar) se fait dans des bouteilles encore assez lourdes et volumineuses. Le stockage à l'état liquide nécessite une température de 20K et donc des dispositifs coûteux de refroidissement. De plus, il y a alors d'importantes pertes par évaporation (phénomène de boil-off). Ces deux méthodes présentent d'importants problèmes de sécurité, liés d'une part au stockage sous pression, et d'autre part au haut potentiel explosif de l'hydrogène dans l'air (au-dessus de 4% en volume).

Une troisième solution est le stockage solide, présentant d'importants avantages en termes de sécurité et de capacité volumique. L'objet de cette étude porte notamment sur le stockage solide dans les hydrures métalliques.

L'hydrure de magnésium  $MgH_2$  présente actuellement les meilleurs résultats en termes de capacité massique de stockage (7.6% massique) parmi les hydrures métalliques. Les cinétiques de sorption lentes et la stabilité de l'hydrure (d'où une température d'utilisation relativement élevée) constituent ses principaux désavantages.

Les intermétalliques présentent, au contraire, une stabilité réduite, et donc offrent une réversibilité de l'hydruration à des températures plus basses.

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

Notre étude s'intéresse d'une part à l'amélioration des cinétiques de sorption du magnésium, et d'autre part aux propriétés d'hydruration de composés intermétalliques à base de bore. Le manuscrit est divisé en quatre parties. Le chapitre introductif présente des généralités sur les méthodes de stockage de l'hydrogène à l'état solide. Dans le chapitre II sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de l'étude (méthodes de synthèse et de caractérisation).

Le chapitre III étudie l'influence du broyage réactif et de l'ajout d'oxyde de magnésium sur les cinétiques de sorption et la capacité de stockage du magnésium.

Le chapitre IV présente les intermétalliques à base de bore, obtenus par substitution à partir des composés de type  $\text{LaNi}_5$  ou, plus généralement, les composés  $\text{TR}(\text{MT})_{5-x}\text{B}_x$  (TR=La, Gd, Y ; MT=Ni, Co, Fe). Les composés obtenus sont caractérisés du point de vue de la structure et de leurs propriétés de sorption de l'hydrogène.

### I.2. MATERIAUX POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

Le stockage réversible de l'hydrogène gazeux dans un solide peut être obtenu via trois processus distincts :

- Adsorption physique ou physisorption (adsorption du gaz à la surface d'un solide poreux)
- Absorption chimique (insertion d'atomes d'hydrogène au sein d'un réseau métallique)
- Décomposition réversible d'hydrures chimiques.

J'ai choisi de présenter quelques exemples de chaque type de processus à travers les matériaux utilisés.

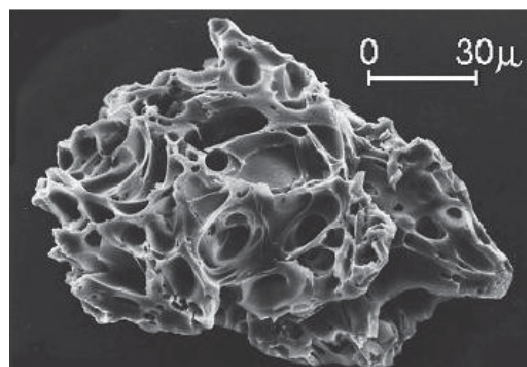
#### I.2.1. Matériaux à haute surface spécifique

Le stockage par adsorption physique (physisorption) de l'hydrogène peut être envisagé dans des matériaux poreux à haute surface spécifique. Le gaz est physisorbé en surface via des liaisons faibles de type Van der Waals, ou (plus rarement) chimisorbé par création de liaisons C-H. La quantité de gaz adsorbé étant directement dépendante du nombre de sites disponibles à l'interface, la surface spécifique jouera un rôle prépondérant dans le processus d'adsorption : elle est typiquement supérieure à  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les matériaux sont défavorisés par une très faible densité ( $0,3 < d < 0,5$ ) qui conduit à des capacités de stockage massique faibles (<1%).

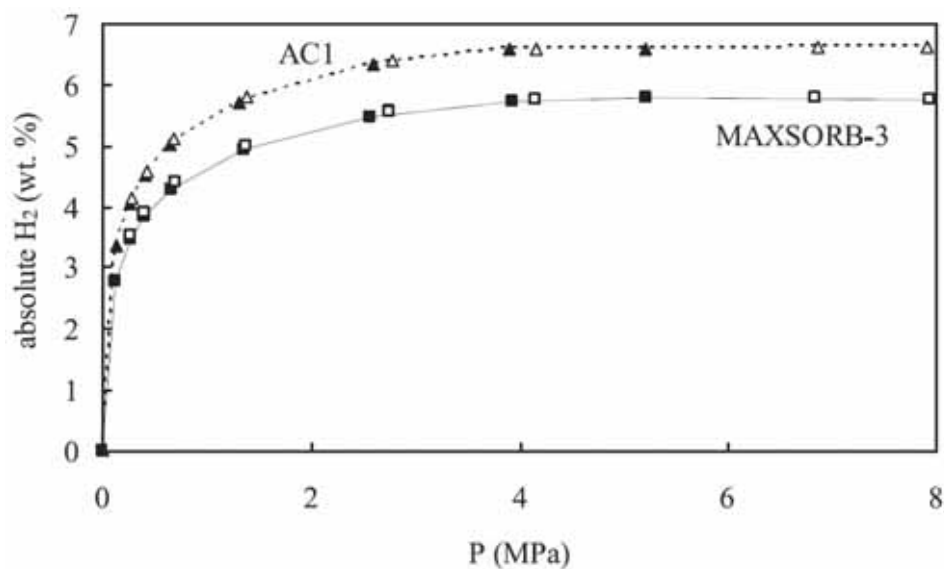
Parmi les matériaux poreux, deux types de matériaux sont étudiés en vue du stockage : (i) les systèmes poreux à base de carbone (charbons actifs et nanotubes de carbone) et (ii) les édifices métallo-organiques (MOF, Metal Organic Frameworks).

Les *charbons actifs* étudiés par Strobel et al. [1] contiennent des petites cristallites de graphite et du carbone amorphe. 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.1). Ainsi, ces matériaux sont des réservoirs potentiels pour de nombreuses molécules simples ou complexes. Cependant, la taille élevée de plus de 50% des pores limite l'adsorption des molécules d'hydrogène, notamment à température ambiante. La capacité massique de ces matériaux n'excède pas 3% à la température de l'azote liquide (-195.79°C). De plus, comme le montre la Figure I.2, les propriétés de sorption sont directement liées à la pression. Afin d'avoir de bonnes propriétés de sorption, il est nécessaire d'utiliser de fortes pressions d'hydrogène (i.e. 3 à 5 MPa minimum).



**Figure I.1** Visualisation par microscopie électronique à balayage de la microstructure poreuse des charbons actifs [1]



**Figure I.2** Sorption de l'hydrogène en fonction de la pression dans des charbons actifs: échantillon préparé en laboratoire (AC1) et commercial (MAXSORB-3). Adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles creux) [2]

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

Une attention particulière a été accordée dernièrement aux *édifices 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 [3].

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.3 [4]. Les capacités de stockage obtenues sont de l'ordre de 4 à 8 wt%, pour une température de stockage de  $-195.79^{\circ}\text{C}$ . Cependant, à température ambiante, la capacité de stockage massique de ces matériaux n'excède pas les 1%.

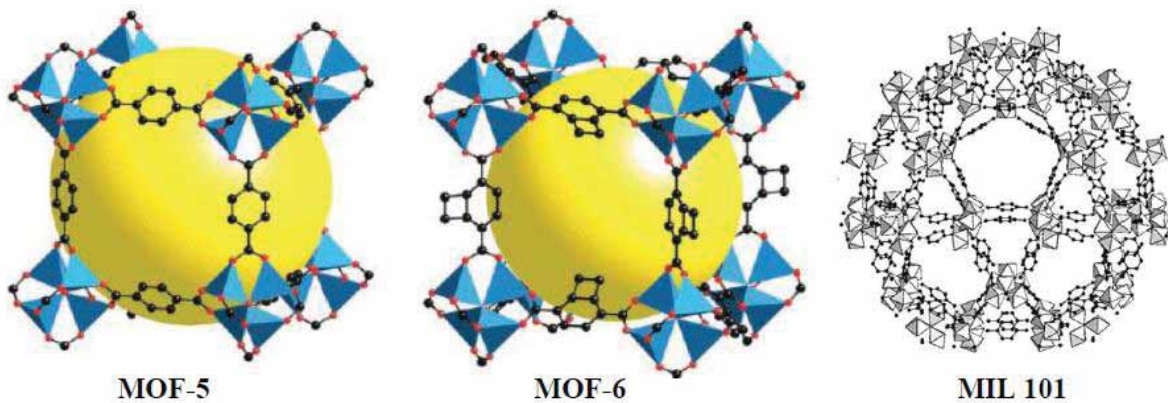
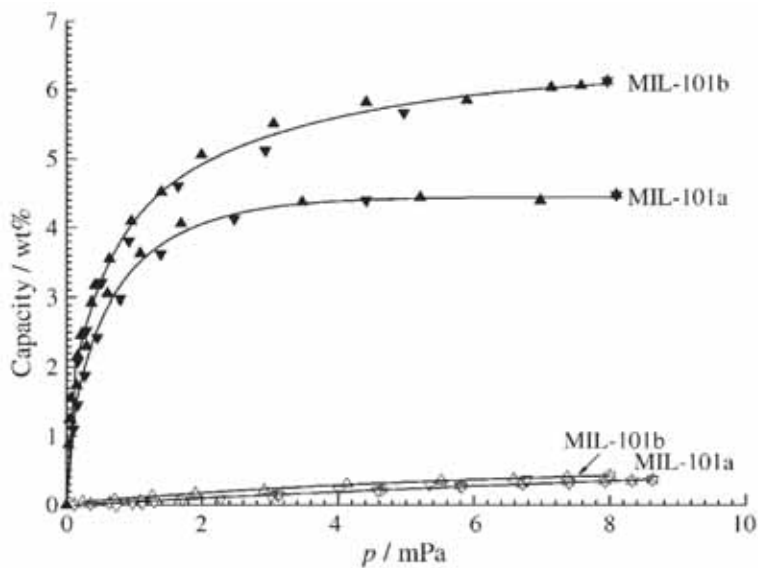


Figure I.3 Matériaux de l'Institut Lavoisier



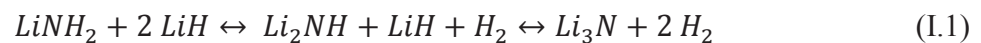


**Figure I.4** Courbes de sorption de l'hydrogène dans le matériau MIL 101 [5] : tests sur le matériau non-activé (MIL-101a) et activé (MIL-101b). Adsorption (triangles vers le haut) et desorption (triangles vers le bas)   298K (en blanc) et 77 K (en noir).

### I.2.2. Hydrures chimiques

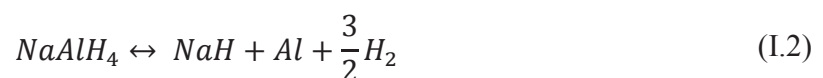
Le stockage solide peut aussi utiliser des hydrures complexes à forte teneur en hydrogène, susceptibles de se d shydrurer (décomposer) sous l'influence de la température et de se reformer ensuite, sous pression. Les sels formés pas des éléments légers (Li, Na) sont particulièrement intéressants : les amidures, alanates et borohydrures présentent une excellente capacité massique (d'environ 10% et plus) et sont actuellement étudiés pour leur potentiel de stockage.

L'*amidure de lithium*  $\text{LiNH}_2$  réagit avec l'hydrure  $\text{LiH}$  (avec l'imidure comme intermédiaire de réaction) pour former le nitrure de lithium, selon le schéma réactionnel suivant :



Il aura fallu attendre l'année 2002 et les travaux de Chen et al. [6] pour que l'amidure de lithium, connu depuis 1910, soit considéré pour le stockage solide de l'hydrogène. La capacité massique théorique de 12% reste un avantage important, cependant le système est stable (pas totalement réversible) et le composé explosif en présence de l'eau.

La décomposition thermique de l'*alanate de sodium* [7] et du *borohydrure de lithium* [8] lib re de l'hydrogène selon les équations de réaction suivantes :



## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---



Les capacités massiques de ces composés (5,6% pour  $NaAlH_4$  ; 13,6% pour  $LiBH_4$ ) et des températures de réaction moyennes (80 à 250°C) en font des candidats prometteurs pour le stockage. Cependant, la réversibilité incomplète et les risques liés à la manipulation (potentiel explosif en présence d'oxygène) constituent un inconvénient majeur dans leur développement.

### I.3. LE MAGNESIUM

Le magnésium représente un bon candidat potentiel pour le stockage de l'hydrogène, comme le démontrent les nombreuses études et publications parues sur ce sujet (plus de 2000 depuis une trentaine d'années). Il présente en effet des avantages importants. Le fait d'être un élément léger ( $Z=12$ ,  $M=24.31$ ,  $\rho=1.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) lui permet d'avoir une bonne capacité massique (7.6%). De surcroît, il est abondant dans la nature (huitième élément dans la croûte terrestre) et de ce fait peu coûteux.

L'absorption de l'hydrogène par le magnésium conduit à la formation de l'hydrure selon la réaction suivante :



La réaction est exothermique (l'enthalpie de formation de l'hydrure est de  $-75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'absorption d'hydrogène entraîne une modification structurale. Le magnésium cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (maille hexagonale), avec les paramètres de maille  $a=3.234 \text{ \AA}$  et  $c=5.252 \text{ \AA}$ . L'hydrure  $\beta\text{-MgH}_2$  cristallise avec la structure type rutile (quadratique), groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ,  $a=4.516(8) \text{ \AA}$  et  $c=3.020(5) \text{ \AA}$ . Une phase haute pression de l'hydrure,  $\gamma\text{-MgH}_2$ , a été également mise en évidence, dans le groupe d'espace  $Pbcn$  (orthorhombique), avec  $a=4.5139(5) \text{ \AA}$ ,  $b=5.4391(6) \text{ \AA}$  et  $c=4.9406(5) \text{ \AA}$  [9].

#### I.3.1. Broyage mécanique du magnésium

Les cinétiques d'absorption du magnésium dépendent de la forme sous laquelle se trouve le matériau de départ. Il a ainsi été démontré [10] que pour le magnésium solide, les blocs de magnésium sont hydrurés sur une profondeur de 50 $\mu\text{m}$  environ. Au-delà de cette épaisseur, la couche d'hydrure de magnésium formé agit comme une barrière de diffusion, empêchant l'hydruration du magnésium restant. Pour cette raison, l'hydruration totale des blocs de magnésium n'est pas réalisable en pratique.

Pour s'assurer que le magnésium soit complètement hydruré, il suffirait donc d'utiliser de la poudre de magnésium avec un rayon inférieur à l'épaisseur de la barrière de diffusion, soit des

---

particules au diamètre inférieur à 100 $\mu$ m. C'est pour cette raison, notamment, que le broyage mécanique a été utilisé.

Les poudres après broyage mécanique présentent une surface irrégulière et des défauts de surface : elles s'avèrent plus adaptées car cet aspect favorise l'hydruration [11]. De nombreuses études ont été réalisées sur le broyage mécanique des poudres de magnésium, ainsi que sur le broyage sous atmosphère réactive.

Le broyage mécanique des poudres de magnésium diminue la taille des cristallites et augmente le taux de microcontraintes, facilitant ainsi l'hydruration car l'hydrogène diffuse aux joints de grains et les défauts induits sont souvent des sites de germination de l'hydrure.

Le broyage sous atmosphère réactive (e.g. H<sub>2</sub> [12]) permet la réaction chimique entre le solide et le gaz. Les impacts sont assez énergétiques pour que les points d'impact atteignent des hautes températures (i.e. jusqu'à 500°C) : ces températures sont suffisamment hautes pour déclencher une réaction chimique [13]. Les grains sont en contact permanent avec le gaz, ce qui permet la réaction aux points d'impact. De plus, la diffusion du gaz est facilitée par les fractures induites dans les grains. La création lors du broyage de surfaces propres favorise la réaction entre le solide et le gaz, facilitant la formation de l'hydrure.

Notons enfin que l'hydrure de magnésium est un matériau fragile, alors que le magnésium est ductile. La transition fragile  $\rightarrow$  ductile lors du broyage rend le broyage sous hydrogène beaucoup plus aisé par rapport au broyage sous atmosphère inerte (e.g. argon) [14].

### **I.3.2. Processus et cinétiques d'absorption**

Les applications de l'hydrure de magnésium sont limitées par sa grande stabilité. De plus, la cinétique d'absorption du magnésium pur est relativement lente, ce qui nécessite l'ajout de catalyseurs.

### **I.3.3. Absorption catalysée**

L'ajout d'éléments de transition, e.g. Ni, Co, Ti, Fe [15, 16] ou d'intermétalliques, e.g. LaNi<sub>5</sub>, FeTi [17, 18] ou encore d'oxydes, e.g. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [19, 20] peut améliorer les cinétiques de sorption du magnésium.

Dans cette dernière optique, les oxydes seraient cependant à proscrire puisque d'un point de vue thermodynamique, ils induiraient une couche de passivation MgO : comme démontré ci-après, l'existence d'une fine couche d'oxyde de magnésium peut cependant être bénéfique.

Une surface de magnésium parfaitement propre ne favorise pas la dissociation de l'hydrogène gazeux, comme observé sur des films minces de magnésium pur [21]. La barrière à la diffusion peut être réduite par déposition d'un catalyseur métallique, par exemple le palladium ou le nickel. Ces mêmes études ont constaté, de manière surprenante, que la présence d'oxyde de

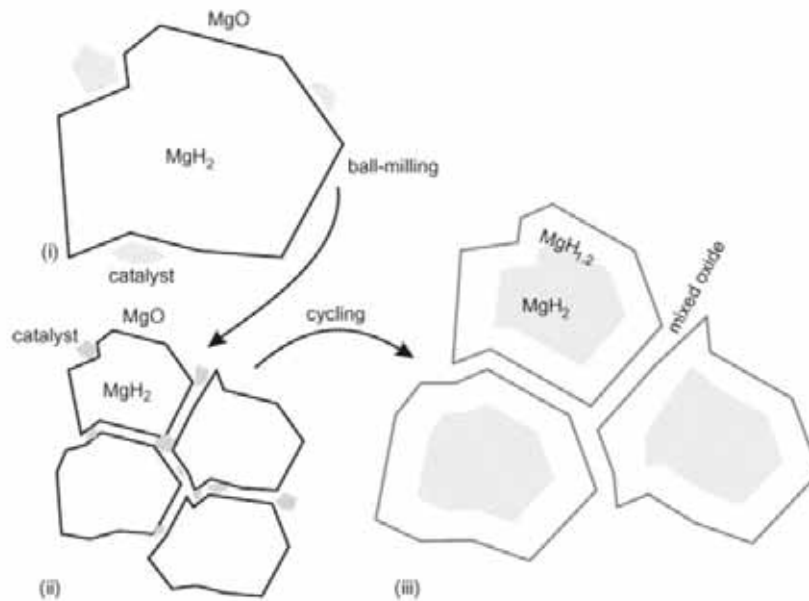
## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

magnésium à l'interface entre le magnésium et le palladium peut améliorer la cinétique d'absorption d'hydrogène, en comparaison avec une surface propre de magnésium recouverte d'une couche de palladium [22]. Toutefois, l'amélioration des cinétiques ne se produit que pour une couche très fine d'oxyde ; ceci peut être expliqué par le fait que les fines couches d'oxyde sur la surface ne sont pas continues, offrant des portes d'entrée et facilitant ainsi la diffusion de l'hydrogène dans le magnésium ; en même temps, les couches trop épaisses d'oxydes pourraient former un film compact et non-perméable, contribuant à la diminution importante de l'absorption. L'oxyde de magnésium peut donc avoir deux effets différents et opposés : d'un côté, il favorise la germination de l'hydrure de magnésium (l'oxyde à l'interface Pd-Mg agit comme centre de germination pour la formation de l'hydrure) ; de l'autre, il peut réduire, voire empêcher l'hydrogénation si la couche d'oxyde devient épaisse et compacte [22].

Aguey-Zinsou et al. [23] ont montré que, dans le cas du broyage mécanique du magnésium avec de l'oxyde de magnésium, la couche d'oxyde en surface n'était pas uniforme et qu'elle favorisait l'hydruration dans des micro-canaux créés dans les particules de Mg (Figure I.5).

Dans le troisième chapitre de cette étude, nous allons présenter les résultats en cyclage d'hydrogène obtenus pour des mélanges de poudre de magnésium avec ajout de MgO (10 wt%). L'ajout d'oxyde a deux objectifs principaux : limiter la croissance des grains de Mg et favoriser la diffusion de l'hydrogène aux joints de grains.



**Figure I.5** Représentation schématique (i) d'un grain de  $MgH_2$ , (ii) de fines particules créées par broyage mécanique (une fine couche de  $MgO$  reste en surface et les catalyseurs pénètrent les canaux), et (iii) de particules de  $MgH_2$  enrobés d'un hydrure sous-stœchiométrique (d'après [23])

#### I.4. LES COMPOSES INTERMETALLIQUES ET LEURS HYDRURES

Dans le tableau périodique, les éléments métalliques peuvent être classés selon leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. Certains éléments absorbent l'hydrogène gazeux à température ambiante, alors que d'autres nécessitent des conditions de pression et température élevées pour réagir avec l'hydrogène.

On convient de nommer « *type A* », les éléments ayant une forte réactivité avec l'hydrogène. Ces éléments vont former des hydrures stables dans des conditions de température et pression proches de l'ambiante.

Le « *type B* » désigne, au contraire, les éléments n'ayant pas ou peu de réactivité avec l'hydrogène, dont les hydrures (instables) se forment à haute pression et température.

À titre d'exemple, le lanthane (*type A*) réagit facilement avec l'hydrogène pour former  $LaH_3$  ( $\Delta H > 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $P_{eq} \approx 10^{-24} \text{ bar}$ ), alors que le nickel (*type B*) ne réagit avec l'hydrogène qu'à très haute pression ( $P_{eq} \approx 3400 \text{ bar}$  à température ambiante) et l'hydrure formé  $NiH_{0.8}$  n'est pas stable.

La Figure I.6 montre la classification des éléments *A* (en rouge) et *B* (en bleu) en fonction de l'enthalpie de formation de leurs hydrures.

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

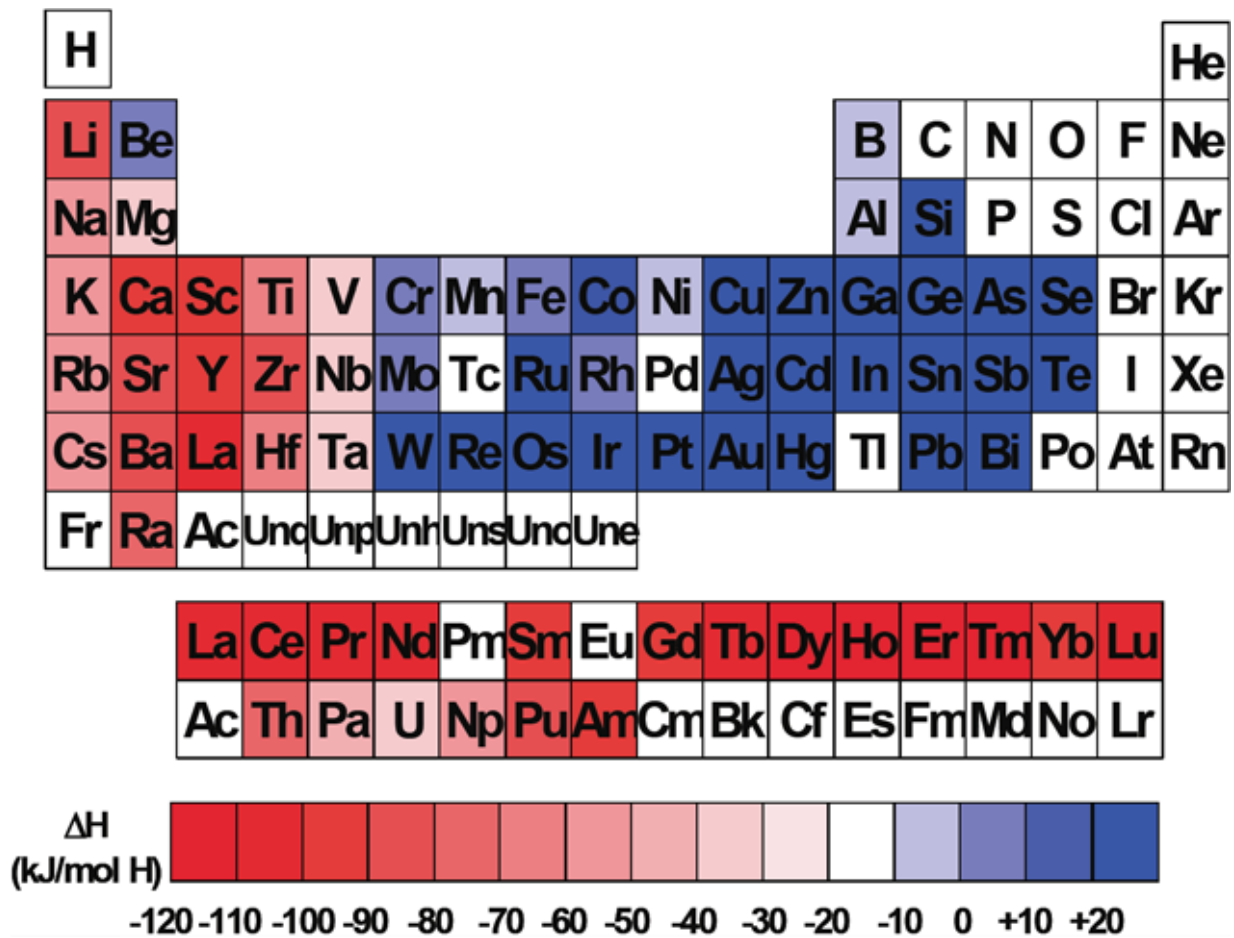


Figure I.6 Enthalpie de formation des hydrides des métaux purs à température ambiante

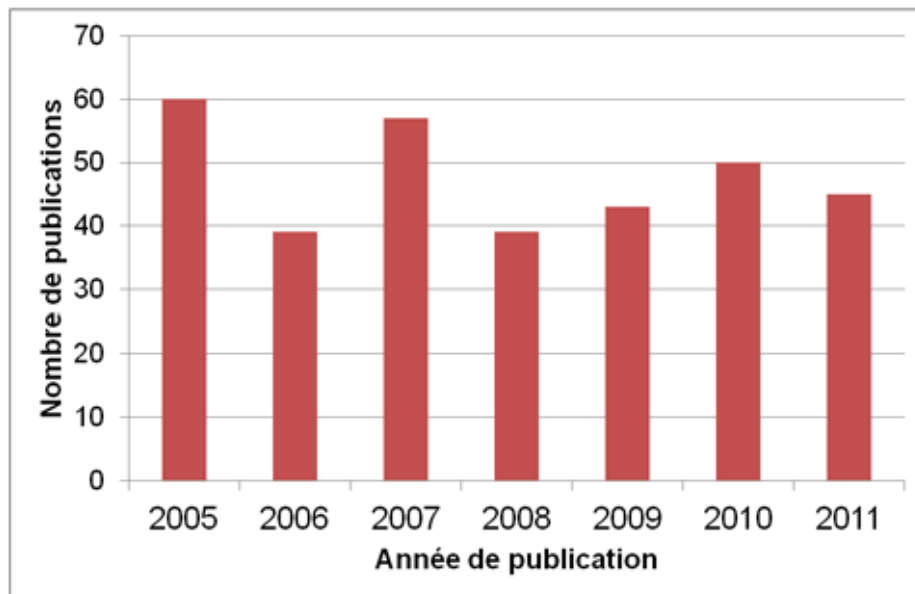
Afin de trouver des alliages ayant les meilleures capacités de stockage de l'hydrogène (en ce qui concerne la capacité massique, les conditions de fonctionnement et la cyclabilité), un principe simple peut être défini : associer un élément A à un élément B pour obtenir les propriétés recherchées. Cette association est toutefois conditionnée par l'existence des composés monophasés de type  $AB_x$ . L'étude des diagrammes de phases binaires est donc une étape nécessaire dans la recherche de tels composés. De plus, afin d'obtenir les capacités massiques les plus élevées, il est nécessaire d'utiliser des éléments légers (B, Al, Mg, ... etc.).

Afin d'optimiser les propriétés des intermétalliques binaires  $AB_x$ , des remplacements des éléments A et B par d'autres éléments A' et B' peuvent être envisagés. Ces substitutions vont modifier les propriétés des intermétalliques, car les rayons métalliques des différents éléments varient. Ainsi, la substitution entraînera une modification des paramètres de maille du composé et donc de la taille des sites interstitiels qui accueillent l'hydrogène. Ceci conduira à une variation

de la pression d'équilibre. De plus, la substitution peut entraîner des variations de la masse volumique du composé et donc une variation de la capacité massique. Enfin, la présence d'hétéroatomes peut faciliter la dissociation du dihydrogène et ainsi améliorer les cinétiques d'hydruration.

Dans le cadre de notre étude, les éléments A utilisés font partie des terres rares. Sont désignés sous le nom de terres rares, les matériaux faisant partie de la famille des lanthanides, auxquels s'ajoutent généralement l'yttrium et le scandium qui ont des propriétés similaires à celles des terres rares. Les éléments B utilisés (Ni, Co, Fe) font partie des métaux de transition.

Les propriétés d'hydrogénation des composés de type  $AB_x$  sont étudiées depuis une quarantaine d'années. Dans les années 1970, la découverte de l'absorption de l'hydrogène par  $LaNi_5$  [24] a ouvert de nouvelles possibilités pour le stockage de l'hydrogène. Les composés intermétalliques sont toujours d'actualité et au centre d'une activité de recherche soutenue (voir Figure I.7).



**Figure I.7** Le nombre de publications sur les hydrures d'intermétalliques, par année (Web of Science)

#### I.4.1. Processus d'absorption

Dans les métaux et intermétalliques hydrurables, 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 [25].

Le mécanisme d'hydruration peut se décomposer en cinq étapes :

- 1) *adsorption* du dihydrogène gazeux en surface

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

- 2) *activation* : réduction d'éventuelles couches de passivation (oxydes, nitrures, sulfures)
- 3) *dissociation* du dihydrogène en hydrogène atomique
- 4) *absorption* (chimisorption) des atomes d'hydrogène en surface de l'échantillon : formation de l'hydrure métallique monocouche en surface
- 5) *diffusion* de l'hydrogène vers le cœur du matériau. Les H<sup>+</sup> migrent de proche en proche avec une fréquence de saut dépendant de la température (en accord avec la première loi de Fick) [26]. Cette dernière étape est réversible, ce qui permet aux entités H<sup>+</sup> de se déplacer dans un sens ou dans l'autre en fonction de la température et de la pression.

Suivant ce mécanisme d'hydruration, les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau métallique. Les sites pouvant accueillir l'hydrogène doivent respecter des critères électroniques et géométriques qui limitent leur occupation.

Le *critère électronique* déterminé par Switendick impose une distance minimum de 2,1Å entre deux atomes d'hydrogène, due aux répulsions entre les atomes (H<sup>+</sup>).

Le *critère géométrique* de Westlake [27] fixe la taille minimale du site (rayon de la sphère) à 0,4 Å.

Les critères sont généralement respectés, à l'exception notable des composés TRNiInD<sub>1,2</sub> (TR = La, Ce, Nd) [28]. Dans ces derniers, deux sites tétraédriques à face commune (bipyramide à base triangulaire) sont occupés : la distance D-D est alors de seulement 1,6 Å.

La stabilité thermodynamique de l'hydrure métallique est caractérisée par des courbes Pression-Composition-Température (PCT). Ces courbes isothermes permettent de suivre l'évolution de la réaction d'hydruration (équation I.4) en traçant l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction de la concentration en hydrogène dans l'hydrure.



Une courbe PCT théorique est présentée en Figure I.8. Cette courbe s'explique grâce à la règle des phases :

$$V = n - r + f - \phi \quad (I.6)$$

Où :

V représente la variance, c'est-à-dire le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système ;

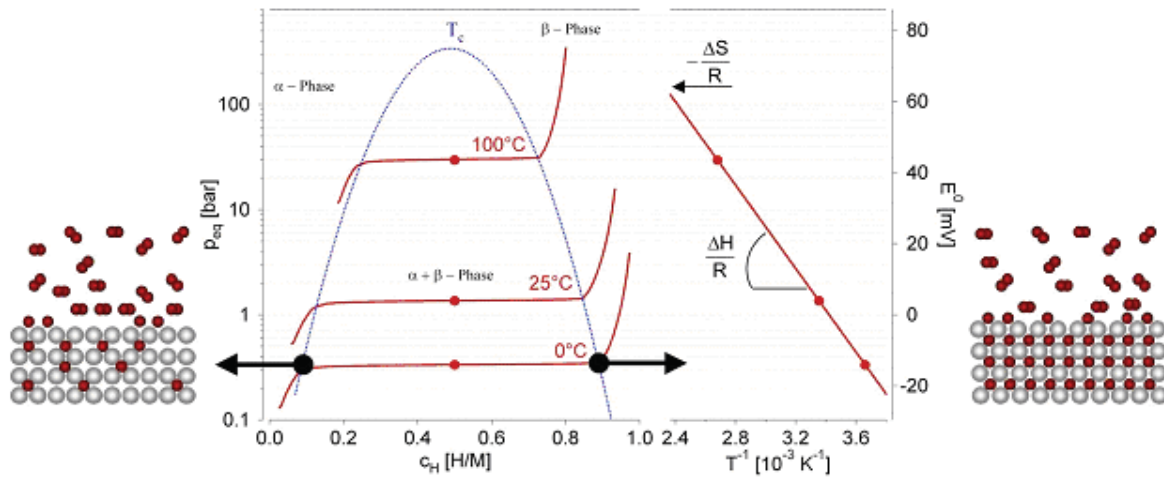
n est le nombre d'espèces chimiques en présence ;

r est le nombre de relations indépendantes entre les espèces ;

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

φ est le nombre de phases.





**Figure I.8** Isothermes pression-composition pour un système idéal et droite de Van't Hoff correspondante [29]

Sur la Figure I.8, on observe trois domaines distincts pour une isotherme :

1) Une première branche montante qui correspond au passage en solution solide de l'hydrogène, en d'autres termes une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé intermétallique. Cette phase est appelée *phase α*. Deux espèces chimiques sont présentes: l'hydrogène et l'intermétallique, ainsi que deux phases : un gaz et un solide. Aucune constante d'équilibre indépendante ne lie ces deux phases ( $V=2$ ). A température constante,  $V=1$  et donc la pression et la composition varient simultanément.

2) Un plateau (appelé *palier de pression*) pour lequel la pression ne varie pas avec la concentration et qui correspond à l'équilibre entre la *phase α* et la *phase hydrure β*, saturée en hydrogène. La pression correspondante à ce palier est appelée *pression d'équilibre* (à la température  $T$ ). Cette fois-ci, trois espèces ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $H_2$ ) ainsi que trois phases (deux solides et un gaz) sont présentes, et une relation lie les espèces chimiques ( $\alpha + H_2 \leftrightarrow \beta$ ). Par conséquent, la variance vaut 0 à une température constante : la composition varie et la pression reste constante, jusqu'à la disparition totale de la *phase α*.

3) Une seconde branche montante dans laquelle la *phase α* a disparu au profit de la *phase β* qui continue à s'enrichir en hydrogène lorsque la pression augmente, jusqu'à saturation. Il s'agit donc d'une *solution solide d'hydrogène dans l'hydrure*.

L'étude des courbes PCT montre aussi que la pression d'équilibre  $p_{eq}$  varie avec la température. À l'équilibre, on écrit l'équation :

$$\Delta G + RT \ln k = 0 \Leftrightarrow \Delta H - T\Delta S = -RT \ln k \quad (I.7)$$

où :

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

R : constante des gaz parfaits ;

T : température de la réaction ;

k : constante d'équilibre de réaction avec  $k = \frac{a(MH_x)}{a(M) \cdot a(P_{H_2})}$

À partir de l'hypothèse que l'alliage (M) et l'hydrure (MH<sub>x</sub>) sont des phases pures et donc leurs activités  $a(M) = a(MH_x) \approx 1$ , on obtient la loi de Van't Hoff :

$$\Delta H - T\Delta S = RT \ln P_{H_2} \Leftrightarrow \ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (I.8)$$

La loi de Van't Hoff permet de calculer la pression d'équilibre pour une température donnée. En traçant la droite correspondante,  $\ln P_{H_2} = f(1/T)$  ( Figure I.8) , on peut également déterminer les enthalpies et entropies de formation de l'hydrure. La valeur de l'enthalpie d'hydruration est négative pour les matériaux hydrurables, et d'autant plus négative que l'hydrure est stable. À titre d'exemple, le magnésium a une enthalpie d'hydruration de - 75 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### I.4.2. Cinétiques d'absorption

La cinétique de formation de l'hydrure est un paramètre important à considérer lors de l'étude du mécanisme d'hydruration. L'équation d'Avrami-Erofeev peut être utilisée pour analyser le mécanisme de réaction (Figure I.9) [30] :

$$F = 1 - e^{-kt^n} \Leftrightarrow \ln(-\ln(1 - F)) = \ln k + n \ln t \quad (I.9)$$

où :

F : avancement de la réaction en fonction du temps

k : constante de vitesse à température fixe

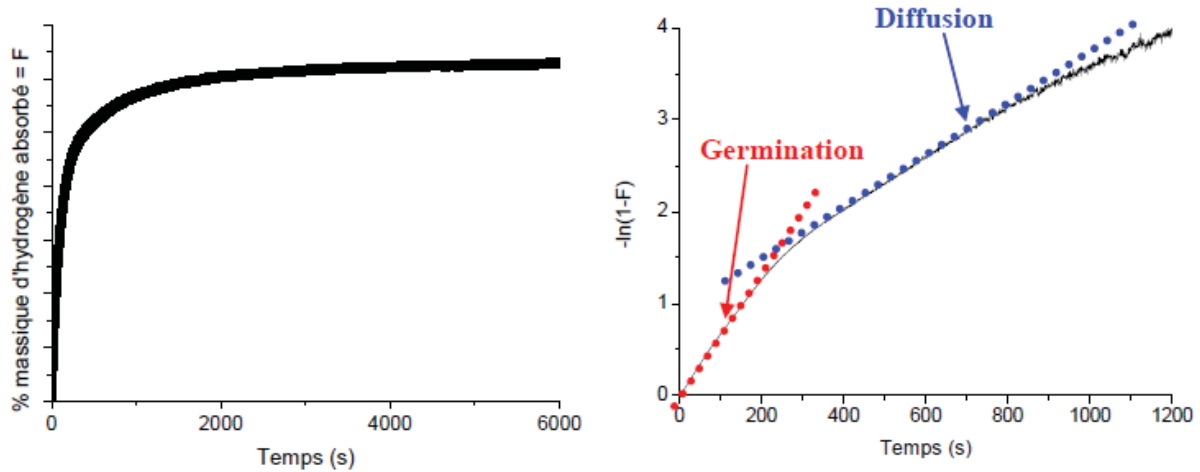
n : constante décrivant le mécanisme de réaction

La courbe correspondant à l'équation (I.9) est une droite de pente n, dont l'ordonnée à l'origine est égale à ln k. En traçant les droites pour les différentes températures d'absorption, on peut déterminer les valeurs de n et k.

Les valeurs de k ainsi obtenues permettent de calculer l'énergie d'activation E<sub>a</sub> suivant la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (I.10)$$

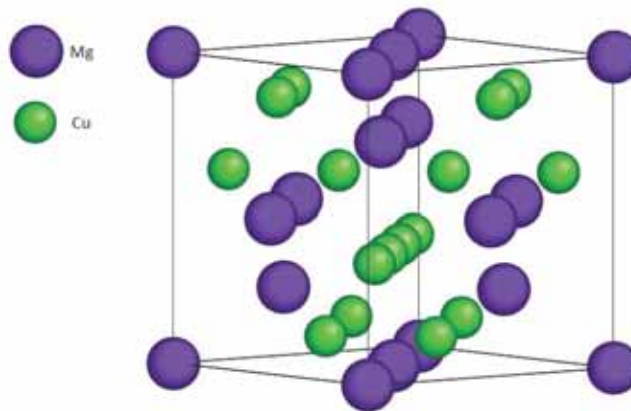
Le modèle d'Avrami-Erofeev peut permettre également de mettre en évidence les deux étapes principales de l'absorption : la germination et la diffusion (Figure I.9). La cinétique d'absorption ( $dF/dt$ ) est constante pour l'étape de germination (réaction en surface), puis décroît linéairement pendant la diffusion.



**Figure I.9** Courbe d'absorption pour  $\text{LaNi}_5$  (à droite) exploitée à l'aide du modèle Avrami-Erofeev

### I.4.3. Composés $\text{AB}_2$ (phases de Laves)

Dans les composés de type  $\text{AB}_2$ , l'élément A appartient souvent au groupe IVA et l'élément B est un métal de transition. Ces composés sont appelés phases de Laves [31]. Il existe trois structures : les structures C14 (structure type  $\text{MgZn}_2$ ) et C36 (structure type  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ) qui cristallisent dans une maille hexagonale (G.E.  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) et la structure C15 (structure type  $\text{MgCu}_2$ , Figure I.10) qui cristallise dans une maille cubique (G.E.  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ).



**Figure I.10** Structure type  $\text{MgCu}_2$

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

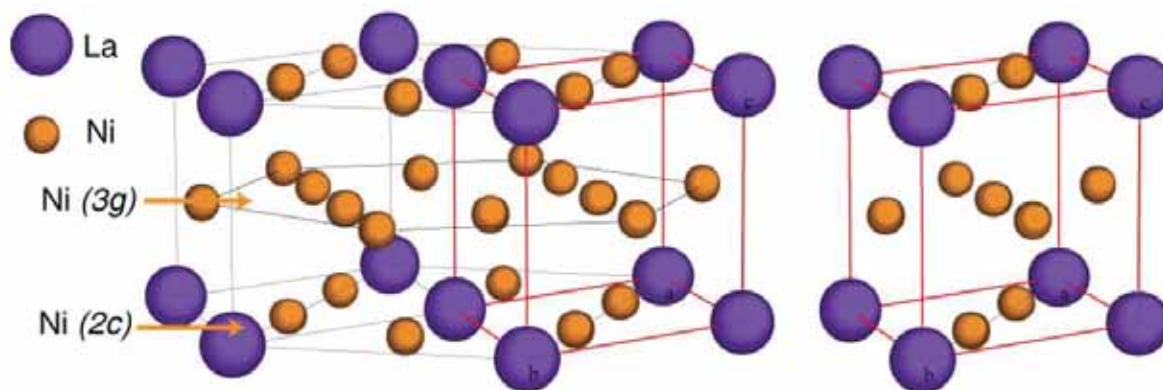
Les *pseudo-phases de Laves* sont obtenues à partir de la maille  $AB_2$  de type  $MgCu_2$  (C15), en substituant partiellement des atomes A' aux atomes A. Les éléments A et A' doivent toutefois rester similaires en termes de rayon atomique et d'électronégativité. C'est pourquoi le magnésium a été utilisé en substitution de la terre rare, par exemple dans le système (La-Mg)-Ni. Étant donné que le rayon atomique du magnésium est plus petit ( $r_{Mg}=1.60 \text{ \AA}$ ) que celui du lanthane ( $r_{La}=1.87 \text{ \AA}$ ), les paramètres de maille vont diminuer. Des modifications de structure par rapport à  $MgCu_2$  ont également été reportées. Ainsi, Oesterreicher et al. [32] déterminent pour la solution solide  $La_{1-x}Mg_xNi_2$  une structure C15 de type  $MgCu_2$ , pour  $x$  compris entre 0 et 0.67. En revanche, les travaux de Kadir et al. [33] et Guinée et al. [34] montrent que le composé de stœchiométrie  $LaMgNi_4$  cristallise non pas dans le système C15, mais dans le système cubique de type  $MgCu_4Sn$ , qui diffère du précédent par un ordre entre le Mg et le Sn (i.e. les atomes de Mg occupent les sites  $4c$  alors que les sites  $4a$  sont occupés par le Sn ou la terre rare).

L'intérêt des pseudo-phases de Laves à base de magnésium est d'alléger les composés pour obtenir une meilleure capacité massique lors de l'absorption de l'hydrogène. Il faut cependant noter que les capacités massiques obtenues jusqu'à présent ne dépassent pas les 1% environ, pour les réactions réversibles. Ainsi, il a été montré que  $GdNi_4Mg$  absorbe 0.6wt% d'hydrogène (Bobet et al. [35]) et  $YNi_4Mg$ , 1.05wt% à température ambiante (Kadir et al. [36]).

À titre de comparaison en dehors des phases de Laves, dans le même système La-Ni-Mg, le composé  $LaNi_2Mg_9$  forme aussi un hydrure réversible avec une capacité massique de 0.33% [37]. Des capacités plus élevées ont été trouvées par Chotard et al. [38] pour  $La_2Ni_2Mg$  (1.89 wt%), et Renaudin et al. [39] pour  $LaNiMg_2$  (2.8%), mais sans réversibilité de la réaction.

### I.4.4. Composés $AB_5$ (phases de Haucke)

Les composés type  $AB_5$ , ou phases de Haucke, cristallisent dans la structure hexagonale de type  $CaCu_5$  (groupe d'espace P6/mmm). Les atomes de type A occupent les positions  $1a$ , et les atomes de type B, les sites  $2c$  et  $3g$ . La structure peut être décrite comme une alternance selon la direction  $c$ , de deux types de plans, l'un contenant des atomes A et B ( $AB_2$ ) et l'autre, uniquement des atomes B ( $B_3$ ). Le composé  $LaNi_5$  est l'exemple type des intermétalliques  $AB_5$  (Figure I.11).



**Figure I.11** LaNi<sub>5</sub> : structure et maille élémentaire (à droite)

Cette structure comporte de nombreux interstices de symétrie tétraédrique [B<sub>4</sub>] et [A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>], et de symétrie octaédrique [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>]. Dans les composés pseudo-binaires AB<sub>5-x</sub>B'<sub>x</sub>, il arrive que la substitution d'atomes B' aux atomes B se fasse de manière préférentielle sur les sites (2c) ou (3g).

De nombreuses études ont été menées sur des composés substitués de type LaNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>. Le remplacement d'une partie des atomes de Ni par un élément différent a pour conséquence l'augmentation ou la diminution du paramètre de maille. Différents éléments ont été utilisés pour remplacer le nickel, avec pour objectif : d'augmenter le paramètre de maille et donc abaisser la pression de plateau (Al, Mn, Cu) ou d'augmenter la résistance au cyclage par réduction de la décrépitation (Co, Fe). Les études ont montré que dans les cas où M = Al, Fe, Co ou Mn, les atomes occupent de façon préférentielle les sites (3g), tandis que les atomes de Cu s'insèrent dans les sites (2c) [40, 41]. La substitution peut aussi engendrer un changement de structure, comme le montrent les travaux expérimentaux de Bobet et al. [42] : les composés TRNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (TR=Gd, Nd) avec  $x < 2$  cristallisent avec la structure type CaCu<sub>5</sub>, tandis que pour  $x \geq 2$ , une structure type HoNi<sub>2.6</sub>Ga<sub>2.4</sub> est observée.

#### I.4.5. Composés à base de bore

Les composés ternaires à base de bore, du type TR(MT)<sub>4</sub>B (TR=terre rare, MT- métal de transition), ont été principalement étudiés et caractérisés dans la littérature pour leur propriétés magnétiques. Dans le cadre de notre étude, nous nous proposons de caractériser ce type d'intermétalliques au regard de leur propriétés de sorption de l'hydrogène.

Parmi les intermétalliques à base de bore, peu nombreux sont ceux qui ont été caractérisés du point de vue de la sorption d'hydrogène. La plupart des études se concentrent

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

plus sur l'amélioration des propriétés magnétiques des intermétalliques que sur l'investigation des hydrures correspondants. Chronologiquement, la première série de composés au bore pour laquelle les positions des atomes d'hydrogène (deutérium) insérés ont été déterminées par diffraction de neutrons est  $TR_2Fe_{14}BD_x$  ( $x < 3.7$ , TR = Y, Ce, Er) [43, 44]. Il a été montré que l'hydrogène occupait partiellement les sites tétraédriques et n'était pas directement avoisinant aux atomes de bore. Ces composés ont été étudiés pour l'influence du processus HDDR (*hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination*) sur leurs propriétés magnétiques. L'intérêt du processus réside dans le fait que les transformations induites par l'hydrogène permettent d'obtenir, à partir du matériau massif, des poudres microstructurées avec la même composition.

Une autre famille d'intermétalliques, avec une composition stœchiométrique  $TR(MT)_4B$  (TR= terre rare, MT= métal de transition), a été hydrogénée par réaction gaz-solide [45] ou par trempage dans une solution de  $NaBH_4$  [46].

Parmi les systèmes au nickel, une phase particulière de stœchiométrie  $LaNi_3B$  a été étudiée par Filinchuk et Yvon [47]. Dans le composé  $LaNi_3BH_x$  ( $2.5 < x < 3.0$ ), l'hydrogène occupe presque totalement les sites interstitiels qui ne sont pas coordonnés par un atome de bore. Les résultats montrent que les atomes d'hydrogène peuvent s'insérer uniquement sur les sites coordonnés par des atomes de lanthane et de nickel. Les plans La-B jouent le rôle de barrières de diffusion suivant l'axe  $c$ . Le bore agit comme barrière de diffusion et favorise la localisation des atomes d'hydrogène dans le réseau métallique, loin des sites occupés par les atomes de bore [45, 47].

Vu les résultats présentés ci-dessus, on pourrait supposer que le bore a un effet néfaste sur les propriétés d'hydrogénation des composés intermétalliques. L'étude de la structure et des propriétés de sorption des composés à faible teneur en bore peut aider à répondre à cette question.

Notre intérêt pour les intermétalliques à base de bore est toutefois justifié par leur potentiel de stocker des quantités importantes d'hydrogène interstitiel. Cette propriété a été étudiée en détail pour  $LaNi_5$  par Buschow et al. [48] et pour  $TRCo_4B$  (TR=La, Pr, Sm) et  $TRNi_4B$  (TR=Ca, La, Pr) par Spada et Oesterreicher [45]. Les études mettent en évidence la similarité structurale entre les composés à base de bore et la phase hexagonale  $LaNi_5$ , utilisée actuellement comme électrode négative dans des batteries Ni-MH.

### I.5. CONCLUSION

Ce premier chapitre présente les différents types de matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène à l'état solide. Ainsi, trois grandes catégories de matériaux peuvent être considérées : les systèmes à grande surface spécifique, les hydrures chimiques et les hydrures métalliques.

---

Le stockage de l'hydrogène est un aspect clé dans la mise en place de la technologie et de l'économie hydrogène. D'après le DOE (Department of Energy aux États-Unis), la capacité de stockage ciblée pour la commercialisation est de 6.5 wt%, à une température allant de 60 à 120°C et avec une bonne cyclabilité [49].

Le but des travaux sur les hydrures métalliques est d'améliorer la capacité massique de stockage et les cinétiques d'absorption. Comme démontré précédemment (voir §1.3), le broyage mécanique et l'ajout de catalyseurs contribuent à l'amélioration des cinétiques de sorption dans le cas du magnésium.

*Le premier objectif de notre étude vise ainsi l'amélioration des cinétiques de sorption du magnésium, qui présente déjà une bonne capacité massique (7.6%), par broyage mécanique avec un ajout d'oxyde de magnésium.*

Des pressions d'équilibre et des températures proches des conditions ambiantes sont également recherchées. Pour ces raisons, les alliages dérivés de  $\text{LaNi}_5$  sont très étudiés : c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux alliages ternaires à base de bore.

*Le deuxième objectif de cette étude est de mettre en évidence de nouveaux composés dans le système ternaire TR-MT-B (où TR = La, Gd, Y et M = Ni, Co, Fe). Pour chaque phase identifiée, la structure cristallographique et les propriétés de stockage de l'hydrogène seront étudiées.*

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] 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
- [2] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, E. Aylon, M.T. Izquierdo, M. Latroche, A. Celzard, Optimization of activated carbons for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11746-11751
- [3] 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
- [4] 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
- [5] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 8227–8231



## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

- [6] *P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan*, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature* 420 (2002) 302-304
- [7] *B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, J. Tölle*, Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials, *Journal of Alloys and Compounds* 302 (2000) 36–58
- [8] *A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger*,  $\text{LiBH}_4$  - a new hydrogen storage material, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 1–7
- [9] *T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, K. Takemura*, Structural Phase Transition of Rutile-Type  $\text{MgH}_2$  at High Pressures, *Journal of the Physical Society of Japan* 75-7(2006) 0746031-6
- [10] *C.M. Stander*, Kinetics of Formation of Magnesium Hydride from Magnesium and Hydrogen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 104 (1977) 229
- [11] *B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen, A.S. Pedersen*, Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles, *Journal of the Less-Common Metals* 131 (1987) 133-141
- [12] *H. Fujii, S. Munehiro, K. Fujii, S. Orimo*, Effect of mechanical grinding under Ar and  $\text{H}_2$  atmospheres on structural and hydriding properties in  $\text{LaNi}_5$ , *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332 (2002) 747-751
- [13] *D.R. Maurice, T.H. Courtney*, The physics of mechanical alloying: a first report, *Metallurgical Transactions A* 21 (1990) 289-303
- [14] *J.-L. Bobet, C. Even, Y. Nakamura, E. Akiba, B. Darriet*, Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying. Influence of 3d-metal addition on  $\text{MgH}_2$  synthesis, *Journal of Alloys and Compounds* 298 (2000) 279–284
- [15] *J.-L. Bobet, B. Chevalier, M.Y. Song, B. Darriet*, Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling, *Journal of Alloys and Compounds* 356–357 (2003) 570–574
- [16] *S.N. Kwon, S.H. Baek, D.R. Mumm, S.-H. Hong, M.Y. Song*, Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4586 – 4592
- [17] *Y.-B. Pan, Y.-F. Wu, Q. Li*, Modeling and analyzing the hydriding kinetics of Mg- $\text{LaNi}_5$  composites by Chou model, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12892 – 12901
- [18] *R. Vijay, R. Sundaresan, M.P. Maiya, S. Srinivasa Murthy, Y. Fu, H.-P. Klein, M. Groll*, Characterisation of Mg- $x$  wt.% FeTi ( $x = 5-30$ ) and Mg-40 wt.% FeTiMn hydrogen absorbing



- 
- materials prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 384 (2004) 283–295
- [19] *J.-L. Bobet, S. Desmoulins-Krawiec, E. Grigorova, F. Cansell, B. Chevalier*, Addition of nanosized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to magnesium for improvement of the hydrogen sorption properties *Journal of Alloys and Compounds* 351 (2003) 217–221
- [20] *G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann*, Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as catalyst, *Scripta Materialia* 49 (2003) 213–217
- [21] *A. Krozer, B. Kasemo*, Equilibrium hydrogen uptake and associated kinetics for the Mg–H<sub>2</sub> system at low pressures, *Journal of Physics: Condensed Matter* 1(1989) 1533-1538
- [22] *P. Hjort, A. Krozer, B. Kasemo*, Hydrogen sorption kinetics in partly oxidized Mg films, *Journal of Alloys and Compounds* 237 (1996) 74-80
- [23] *K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann*, Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1118–1126
- [24] *J.H.N. Van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning*, Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds, *Philips research report* 25(2) (1970) 133-140
- [25] *U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt*, Hydrogen storage in metal–hydrogen systems and their derivatives, *Journal of power sources* 154 (2006) 456-460
- [26] *M. Kandavel, S. Ramaprabhu, M. Jung, H. Wipf*, Solubility and diffusion of hydrogen in AB<sub>2</sub>-type Laves phase alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 404–406 (2005) 265–268
- [27] *D.G. Westlake*, Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations, *Journal of the Less Common Metals* 90 (1983) 251-273
- [28] *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<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>In<sub>3</sub>D<sub>4</sub> (RE = La, Ce and Nd), *Journal of Alloys and Compounds* 330-332 (2002) 132-140
- [29] *A. Zuttel*, Materials for hydrogen storage, *Materials Today* 6-9(2003) 24-33
- [30] *M. Avrami*, Kinetics of phase change III. Granulation, phase change, and microstructure, *Journal of Chemical Physics*, vol 9(1941) 177-184
- [31] *M. Latroche, A. Percheron-Guégan*, Hydrogen storage properties of metallic hydrides, *Annales de chimie science des matériaux* 30(5) (2005) 471-482
- [32] *H. Oesterreicher, H. Bittner*, Hydride formation in La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>, *Journal of the Less-Common Metals* 73 (1980) 339-344

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

- [33] *K. Kadir, D. Noréus, 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
- [34] *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
- [35] *J.-L. Bobet, P. Lesportes, J.-G. Roquefère, 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
- [36] *K. Aono, S. Orimo, H. Fujii*, Structural and hydriding properties of  $MgYNi_4$  : A new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure, *Journal of Alloys and Compounds* 309 (2000) L1-L4
- [37] *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
- [38] *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
- [39] *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
- [40] *J.-Y. Xie, N.-X. Chen*, Site preference and structural transition of  $R(Ni,M)_5$  ( $R=La, Nd, Gd$ ) ( $M=Al, Fe, Co, Cu, Mn$ ), *Journal of Alloys and Compounds* 381 (2004) 1-8
- [41] *A. Szajek, M. Jurczyk, W. Rajewski*, The electronic and electrochemical properties of the  $LaNi_5$ ,  $LaNi_4Al$  and  $LaNi_3AlCo$  systems, *Journal of Alloys and Compounds* 307 (2000) 290–296
- [42] *J.-L. Bobet, S. Pechev, B. Chevalier, B. Darriet*, Structural and hydrogen sorption studies of  $NdNi_{(5-x)}Al_x$  and  $GdNi_{(5-x)}Al_x$ , *Journal of Alloys and Compounds* 267 (1998) 136–141
- [43] *P. Dalmas de Reotier, D. Fruchart, L. Pontonnier, F. Vaillant, P. Wolfers, A. Yaouanc, J.M.D. Coey, R. Fruchart, Ph. L'Heritier*, Structural and magnetic properties of  $RE_2Fe_{14}BH(D)_x$ ;  $RE=Y, Ce, Er$ , *Journal of the Less Common Metals* 129 (1987) 133-144
- [44] *A.C. Switendick*, Electronic band structures of metal hydrides, *Solid State Communications* 8-18(1970) 1463-1467
- [45] *F. Spada, and H. Oesterreicher*, Hydrogen absorption by the ternary borides  $RCo_4B$  ( $R= La, Pr, Sm$ ) and  $RNi_4B$  ( $R = Ca, La, Pr$ ) *Journal of the Less Common Metals* 107 (1985) 301-320

- 
- [46] *S. Kramp, M. Febri, and J. C. Joubert*, A Low Temperature Route for the Synthesis of Rare Earth Transition Metal Borides and Their Hydrides, *Journal of Solid State Chemistry* 133 (1997) 145-151
- [47] *Y.E. Filinchuk, K.Yvon*, Boron-Induced Hydrogen Localization in the Novel Metal Hydride  $\text{LaNi}_3\text{BH}_x$  ( $x = 2.5-3.0$ ), *Inorganic Chemistry* 44(2005) 4398-4406
- [48] *K.H. Buschow, H.H. Van Mal*, Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system, *Journal of the Less-Common Metals* 29 (1972) 203-210
- [49] *DOE: US Department of Energy*, site web: <http://www.doe.gov>, consulté le 10 février 2012

## I. Généralités sur le stockage de l'hydrogène

---

## **II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

## II. Techniques expérimentales

---

## II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans le cadre de cette étude, plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser et caractériser les composés. Dans ce chapitre, les techniques de broyage mécanique, utilisé pour le magnésium en poudre et de synthèse par fusion des intermétalliques ternaires sont présentées. Les méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées font également l'objet d'un paragraphe.

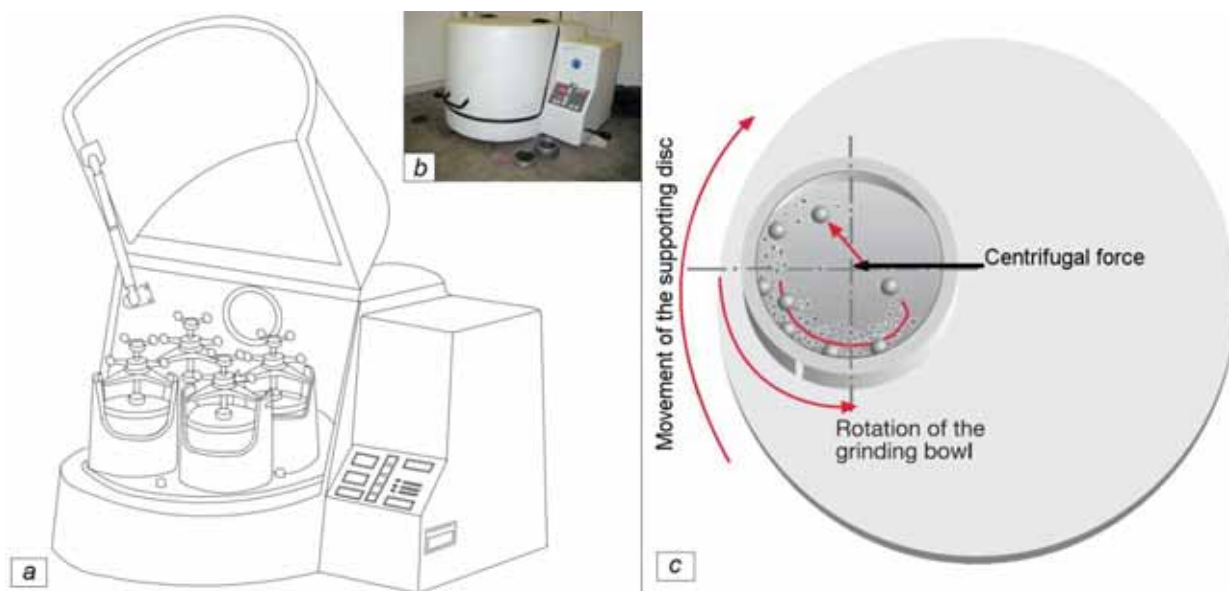
### II.1. BROYAGE MECANIQUE REACTIF

Les cinétiques d'absorption-désorption de l'hydrogène dans le cas du magnésium peuvent être améliorées par broyage mécanique [1, 2, 3] (voir aussi §1.3 du présent ouvrage). En effet, lors du broyage, la taille des grains diminue. Les surfaces irrégulières et les nanocristallites de Mg formées ont un effet bénéfique important sur les cinétiques de réaction avec l'hydrogène [1].

Le broyage sous atmosphère réactive (RMG – Reactive Mechanical Grinding) permet la réaction chimique entre un solide (une poudre) et un gaz. On a utilisé le broyage sous atmosphère d'hydrogène pour faciliter la formation d'hydruure de magnésium [4].

Les deux types de broyeurs utilisés et leur principe de fonctionnement sont présentés ci-dessous.

#### II.1.1. Broyage planétaire



**Figure II.1** Broyeur planétaire : représentation schématique (a), photographie (b) et schéma de principe (c).

## II. Techniques expérimentales

---

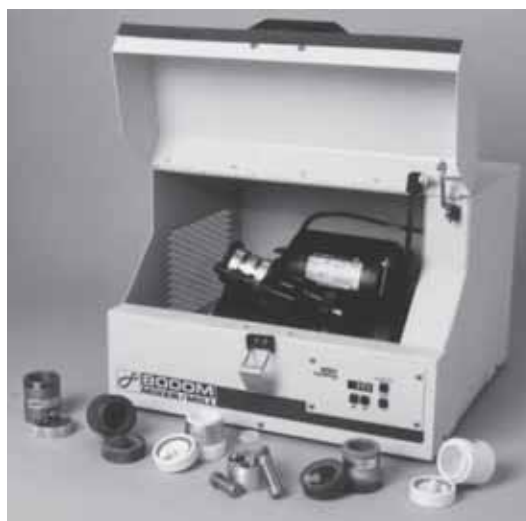
Les broyages ont été majoritairement effectués à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette® 5. Le broyeur planétaire (Figure II.1) est constitué d'un disque tournant à une vitesse  $\Omega$  et de deux satellites sur lesquels sont fixés les deux jarres. Ces satellites tournent sur eux-mêmes dans le sens opposé à la rotation du plateau avec une vitesse  $\omega$  ( $\Omega/\omega = 1,25$ ).

La double rotation des jarres et du plateau engendre deux forces qui agissent en même temps sur le contenu des jarres (billes et poudre). En fonction de la résultante de ces forces, donc du rapport entre les forces centrifuge et centripète au cours du broyage, deux phénomènes distincts ont lieu : des *chocs* (bille-bille et bille-paroi) et des *frictions* (bille-paroi) qui vont agir sur le produit à broyer. Le premier type d'interactions crée des fractures dans les grains, le second a tendance à les souder. On parle ici d'un procédé fracture/soudure, idéal pour synthétiser des matériaux nano-structurés. La création de mélanges intimes de poudres et la haute température aux points d'impact (500°C) rendent possible la réaction à l'état solide. Sous atmosphère réactive, la réaction solide/gaz est possible et la diffusion du gaz facilitée.

L'énergie de broyage varie en fonction de nombreux paramètres, notamment le rapport masse échantillon/masse billes (variant pour nous de 1 :6 à 1 :26), la vitesse de rotation du plateau, le temps de broyage, la nature des billes,...etc.

Les jarres de broyage étanches utilisées sont en acier inoxydable et permettent, par un système de vannes, de contrôler l'atmosphère de broyage (argon, hydrogène). Les billes utilisées, également en acier, ont un diamètre de 10 mm (i.e. une masse de 4.5 g). La quantité de poudre placée dans la jarre est de 6 g, avec un rapport masse échantillon/masse billes variable et déterminé par le nombre de billes.

### II.1.2. Broyage énergétique



**Figure II.2** Broyeur énergétique SPEX 8000M® (photographie)



---

Le broyage énergétique 3D se différencie du broyage planétaire par le mouvement de la jarre, et donc par les énergies mises en jeu. La jarre (remplie de billes et de poudre et fermée hermétiquement) est en mouvement dans les trois directions de l'espace. Les paramètres de synthèse sont le nombre de billes et le temps de broyage, la fréquence du broyage étant constante sur l'appareillage utilisé (Spex 8000M®).

Le broyage 3D convient pour le broyage non-réactif (amorphisation, mélange). Cependant, les chocs entre les billes et la poudre peuvent être très énergétiques, générant des températures locales élevées (~400°C) et pouvant initier une réaction chimique. On parle alors de broyage réactif : cette méthode peut être utilisée pour synthétiser des intermétalliques.

Les jarres et les billes sont en acier inoxydable; le volume de la jarre est de 50 cm<sup>3</sup>. La quantité de poudre placée dans la jarre est de 2g, avec 6 billes de diamètre 10 mm, soit un rapport massique de 1:14.

## II.2. SYNTHÈSE D'INTERMÉTALLIQUES A BASE DE BORE

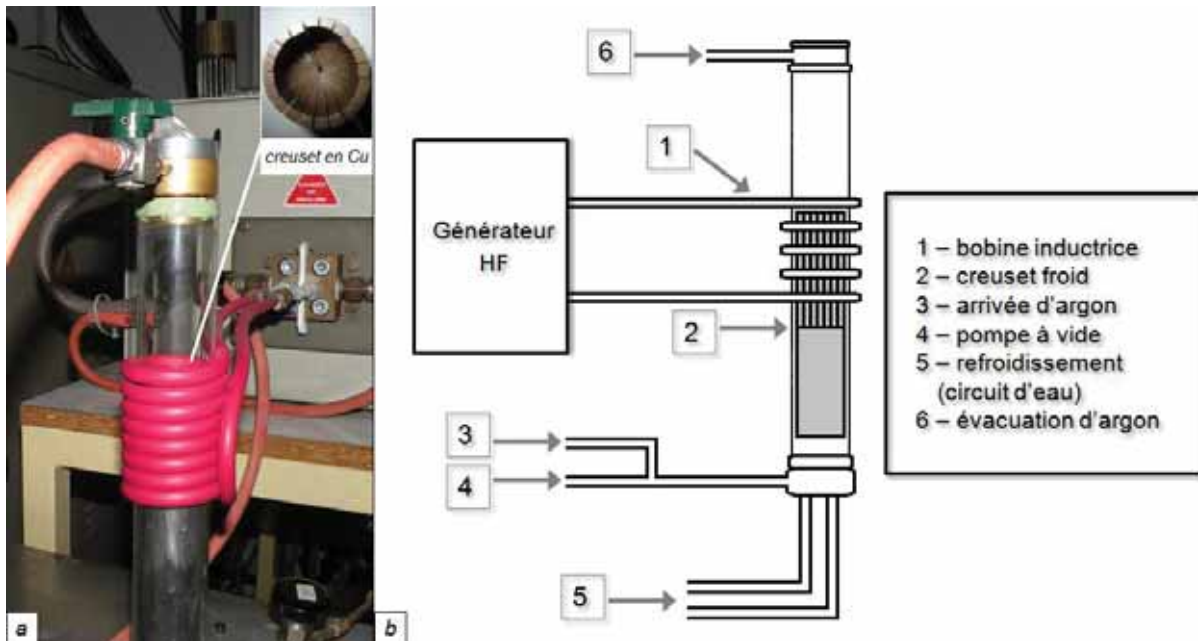
Tous les intermétalliques à base de bore ont été synthétisés par mélange des éléments constituants en phase liquide. La fusion a été réalisée en deux étapes consécutives: fusion des métaux fondant à plus basse température (moins de 1500°C) autour du noyau de bore et fusion et mélange de tous les éléments à l'aide du four à arc. Cette méthode de synthèse a été choisie pour pallier aux difficultés rencontrées pour la fusion du bore. Les deux étapes sont nécessaires et indispensables à la synthèse; d'une part, le four à induction ne permet pas la fusion du bore en raison des faibles conductivités électrique et thermique de celui-ci et d'autre part, dans le four à arc utilisé, les blocs de bore sont dispersés dans l'enceinte du four par l'arc électrique.

### II.2.1. Fusion en four à induction

Le four à induction à haute fréquence utilise l'effet Joule pour chauffer les échantillons jusqu'au point de fusion. Un générateur à haute fréquence alimente une bobine en cuivre, enroulée autour d'un creuset en cuivre qui contient l'échantillon. L'ensemble bobine – creuset est soumis à un champ électrique et magnétique créé par le courant alternatif qui traverse la bobine. Sous l'effet du champ, en accord avec la loi de Lenz, un champ électrique de sens opposé au courant imposé apparaît dans le creuset et dans l'échantillon, entraînant par effet Joule l'échauffement de l'échantillon jusqu'à la fusion. Le creuset en cuivre est refroidi par circulation d'eau.

Le creuset est divisé en plusieurs secteurs pour limiter le développement des courants de Foucault. Les forces électromagnétiques générées par le champ magnétique dans chaque secteur du creuset s'exercent sur l'échantillon en fusion et permettent la lévitation de celui-ci.

## II. Techniques expérimentales



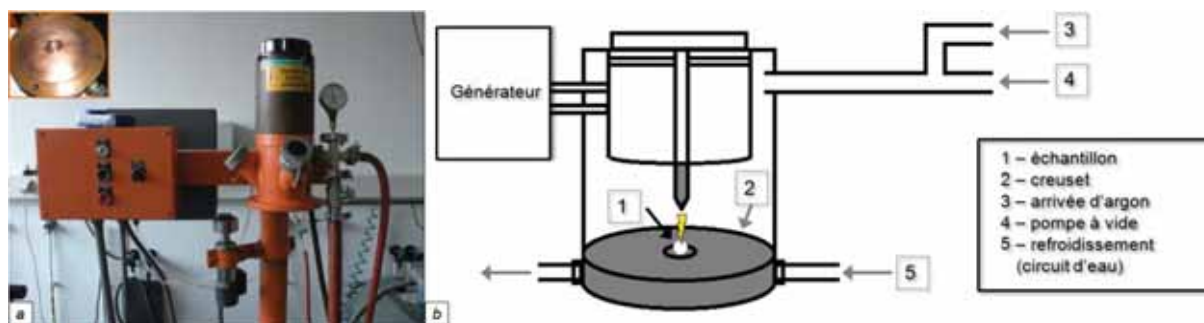
**Figure II.3** Four à induction : photographie du four et du creuset (a) et représentation schématique (b)

La fréquence du générateur (160 kHz) et la puissance réglable ( $P_{\max} = 15 \text{ kW}$ ) permettent d'atteindre des températures de  $2500^{\circ}\text{C}$  environ, en contrôlant la montée en température. La fusion s'effectue sous atmosphère d'argon. Il est évident que la fusion par induction en creuset froid ne peut s'appliquer qu'à des échantillons conducteurs.

### II.2.2. Fusion en four à arc

La technique de fusion à arc permet de choisir avec précision la zone chauffée. Elle est donc bien adaptée à notre problématique, permettant de chauffer les blocs de bore au-delà de sa température de fusion ( $2076^{\circ}\text{C}$ ).

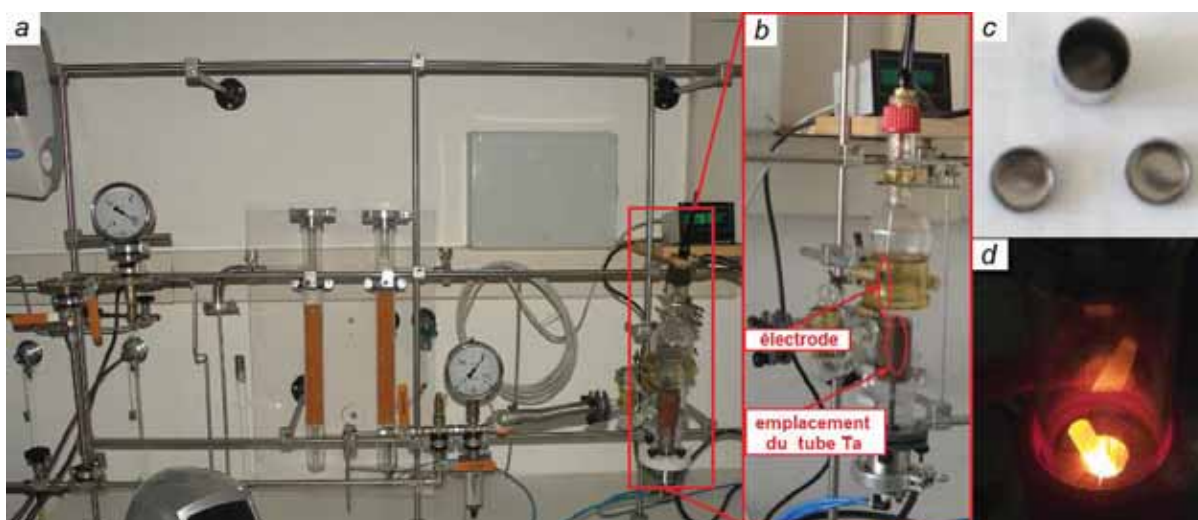
Le principe est de créer un arc électrique entre une pointe en tungstène d'un poste à souder ( $I_{\max} = 200 \text{ A}$ ) et la surface de l'échantillon. Cela implique la présence d'au moins un élément conducteur. Par effet Joule, on obtient une élévation de température et les différents constituants fondent. Le creuset est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau froide, ce qui permet une trempe lors de l'arrêt de l'arc électrique. Un aimant en rotation situé sous le creuset en cuivre fait tourner l'échantillon afin d'assurer une bonne homogénéisation.



**Figure II.4** Four à arc : photographie du four et du creuset (a) et représentation schématique (b)

### II.2.3. Fusion en tubes scellés

Le four à induction convient aussi pour l'élaboration d'intermétalliques à l'intérieur d'un tube de tantale hermétiquement scellé sous argon. Le système permettant de sceller les tubes de tantale a été réalisé dans le Groupe 1 de l'ICMCB par Samuel Couillaud [5] (voir Figure II.5).



**Figure II.5** Fusion en tubes de tantale : montage (a), détail du réacteur (b), tube de tantale à sceller (c) et en fusion (d)

Les tubes de tantale, d'une longueur de 3 à 5 cm et d'un diamètre de 8 mm, sont fermés à chaque extrémité par des bouchons en tantale, soudés à l'aide d'un poste de soudage TIG dans un réacteur sous argon ( $P=0,8$  bar). Les éléments introduits dans le tube peuvent être massifs ou sous forme de poudre. Une fois cette opération réalisée, le tube est chauffé dans le four à induction, sous balayage d'argon. La température de fusion très élevée du tantale (3017°C) le rend inerte aussi bien lors de la fusion, que du recuit en tube de silice. Une bonne qualité de vide

## II. Techniques expérimentales

---

dans les tubes de silice (*i.e.*  $10^{-2}$  mbar) reste cependant obligatoire, en raison de la facilité du tantale à former de l'oxyde (e.g.  $Ta_2O_5$ ) à haute température, entraînant la destruction du tube.

La fusion en tube de tantale est indiquée lorsque les éléments présentent des températures de fusion très différentes ou lorsque les tensions de vapeur sont élevées: c'est le cas des alliages contenant du magnésium. L'utilisation de cette méthode permet d'éviter les pertes de magnésium par évaporation et de conserver ainsi la stœchiométrie de l'échantillon. Les inconvénients de l'élaboration en tube de tantale sont principalement liés au coût élevé de la synthèse (dû à l'augmentation du prix du tantale) et aux faibles quantités de produit obtenues (~1g).

### II.2.4. Conditions de recuit

Les recuits des composés ont été réalisés dans des ampoules de silice scellées sous vide. Les recuits à une température où la phase voulue est stable permettent d'éliminer les impuretés et d'améliorer l'homogénéité de l'échantillon après fusion, en facilitant la diffusion atomique. Le recuit pourrait aussi conduire à une moindre quantité de défauts et à la diminution des contraintes induites par le refroidissement rapide lors de la fusion.

Les températures et les temps de recuit ont été estimés, à partir des données existantes dans la littérature, de façon à faciliter l'obtention des phases désirées.

De nombreuses études sur les composés  $TRCo_4B$  confirment l'obtention de structures type  $CeCo_4B$  après fusion et recuit à  $900^\circ C$  pendant au moins 90h [6, 7]. Ces conditions de recuit ont été utilisées pour les composés synthétisés au cours de cette étude, à l'exception des composés contenant du lanthane, en raison de leur forte tendance d'oxydation.

Chen et al. ont rapporté avoir obtenu des échantillons constitués d'un mélange de phases  $TRCo_4B$  et  $RE_3Co_{13}B_2$  (TR=Nd, Pr) suite à des recuits de un à trois mois, à des températures de  $600$  à  $700^\circ C$  [8, 9, 10].

Filinchuk et Yvon [11] ont obtenu par recuit à  $800^\circ C$  une nouvelle phase unique  $LaNi_3B$ , qui n'a toutefois pas pu être mise en évidence dans notre étude. Par la suite, nous étudierons l'influence de la température et du temps de recuit sur les propriétés structurales des systèmes TR-MT-B (MT=Ni, Co, Fe).

## II.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

### II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld

Tous les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X après synthèse. La méthode la plus simple reste la diffraction des rayons X sur poudre. Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence les phases en présence dans un échantillon, et de déterminer les paramètres structuraux.

---

### *Appareillage et méthode*

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert de type PW1820 (ICMCB) ou PW1050 (UPB). Le diffractomètre utilise un montage  $\theta$ - $\theta$  en géométrie Bragg-Brentano. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha_1}=1,5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha_2}=1,5443 \text{ \AA}$ ). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre  $8^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 30s/pas.

Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium ou en PVC. Dans le cas des intermétalliques, une partie a été prélevée et broyée manuellement dans un mortier en agate pour obtenir de la poudre. Seuls les porte-échantillons en PVC ont été utilisés pour les compositions contenant de l'aluminium, afin de s'affranchir des raies de diffraction provenant du porte-échantillon et pouvant induire une mauvaise interprétation des résultats.

### *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 :  $\vec{t} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$  où  $u, v$  et  $w$  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 associé 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  $(hkl)$ .

Le principe de la mesure repose sur le phénomène d'interférence constructive, qui apparaît lorsque deux plans réticulaires consécutifs d'une même famille réfléchissent les rayons et que la différence de marche est égale à un nombre de fois entier leur longueur d'onde (loi de Bragg) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où :  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire (entre deux plans de la même famille  $(hkl)$ ),  $\theta_{hkl}$  l'angle d'incidence entre le faisceau de rayons X incident et le plan atomique,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  (un entier naturel) l'ordre de la réflexion.

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF -

## II. Techniques expérimentales

---

*Powder Diffraction File* (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position  $2\theta$  par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

Le diffractogramme de rayons X permet aussi d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la phase identifiée. La largeur des pics renseigne sur la cristallinité de la phase et le taux de microcontraintes (en utilisant la loi de Scherrer-Laüé ou la loi de Warren-Averbach).

La modélisation du diffractogramme en utilisant l'affinement Rietveld [12] permet de calculer, entre autres, les paramètres de maille, les positions des atomes dans la structure, les taux d'occupations de différents atomes et le facteur d'agitation thermique (i.e. facteur de Debye-Waller). Cette méthode permet en somme d'affiner la structure cristalline d'échantillon et elle est basée sur une minimisation, par la méthode des moindres carrés, de la fonction suivante :

$$M = \sum_{i=1}^N w_i [y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}]^2 \quad (\text{II.2})$$

où :  $w_i$  est le poids statistique de chaque réflexion,  $y_{i_{obs}}$  est l'intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$ ,  $y_{i_{calc}}$  est l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$ .

Divers logiciels ont été développés pour affiner les structures à partir du formalisme de Rietveld, dont on peut citer FullProf, Rietan, GSAS. Dans le cadre de cette étude, on a utilisé le logiciel *FullProf* [13,14], qui utilise la méthode décrite ci-dessus.

Un diagramme théorique est calculé à partir des données théoriques cristallographiques (i.e. positions atomiques, taux d'occupation, paramètres de maille, groupe d'espace, ...), puis comparé, grâce à la méthode des moindres carrés décrite ci-dessus, au diffractogramme expérimental. Les paramètres entrant dans le calcul sont optimisés de manière à faire correspondre au plus près le diagramme calculé au diagramme mesuré. Les paramètres pouvant être optimisés (affinés) sont nombreux : les paramètres de maille ( $a, b, c$  et  $\alpha, \beta, \gamma$ ), les positions atomiques ( $x, y, z$ ), les facteurs d'agitation thermique ( $B$ ), le taux d'occupation des sites cristallographiques, les paramètres de profil des raies ( $u, v, w$ ), la forme des raies (composantes gaussienne et lorentzienne).

Pour chaque point  $i$  mesuré ( $i$  variant entre 1 et le nombre total de points mesurés), et à partir de paramètres initiaux donnés par l'utilisateur, le programme calcule l'intensité  $y_{i_{calc}}$  grâce à la formule suivante :

$$y_{i_{calc}} = y_{i_b} + \sum_{\phi} S_{\phi} \cdot \sum_k J_{k\phi} \cdot L_{k\rho\phi} \cdot |F_{k\phi}|^2 \cdot \Omega_{k_i\phi} \quad (\text{II.3})$$



où :

$y_{i_b}$  : intensité du bruit de fond au point  $i$ . Modélisé par un polynôme de degré 5 ou par une liste de points choisis dans le diagramme expérimental.

$S_\Phi$  : facteur d'échelle de la phase  $\Phi$ . Il permet notamment le calcul des proportions massiques des différentes phases.

$J_{k_\Phi}$  : multiplicité de la réflexion  $k$ .

$L_{k_\Phi}$  : facteur de Lorentz – corrige la polarisation due au monochromateur

$F_{k_\Phi}$  : facteur de structure correspondant à la réflexion  $k$ . Il prend en compte notamment la position des sites, leur taux d'occupation, et le facteur d'agitation thermique.

$\Omega_{i_\Phi}$  : fonction de profil des réflexions, décrivant la forme des pics, et modélisant des effets dus à l'instrument, ainsi que provenant de l'échantillon.

La qualité de l'affinement est appréciée à travers la différence entre le diagramme de diffraction calculé par cette méthode et le diagramme expérimental. Pour cela, des facteurs de qualité (facteurs d'accord) sont calculés pour estimer la qualité (la précision) de l'affinement. Pour les affinements réalisés avec FullProf, on considère les facteurs  $R_{Bragg}$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  : on cherche la minimisation des facteurs d'accord pour décrire un affinement de qualité.

Bien que l'affinement Rietveld concerne le profil d'un diagramme de diffraction sur poudre, on définit des facteurs d'accord cristallographiques pour faire le lien avec les facteurs d'accord utilisés lors des résolutions structurales par diffraction sur monocristal :

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}}|}{\sum_k |I_{k_{obs}}|} \quad (II.4)$$

Plusieurs facteurs de profil  $R$  (facteurs d'accord entre les profils observé et calculé) sont définis, de manière à estimer la validité du modèle structural. Les facteurs de profil prennent compte à la fois la forme des raies, le bruit de fond, et les intensités des pics de diffraction :

$$R_{profil} \quad R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}|}{\sum_i |y_{i_{obs}}|} \quad (II.5)$$

$$R_{profil \text{ pondéré}} \quad R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{\sum_i w_i \cdot y_{i_{obs}}^2}} \quad (II.6)$$

## II. Techniques expérimentales

---

$$R_{\text{profil pondéré attendu}} \quad R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i \cdot y_{i_{obs}}^2}} \quad (\text{II.7})$$

où :

$N$  : nombre de points dans le diagramme ;

$P$  : nombre de paramètres affinés ;

$C$  : nombre de contraintes entre les paramètres affinés.

Le facteur  $R_{exp}$  est le *minimum attendu* pour le diffractogramme considéré. Le rapport des facteurs de profil pondérés ( $R_{wp}$  et  $R_{exp}$ ) représente une quantité statistique,  $\chi^2$  (« *goodness of fit* »), qui doit tendre vers l'unité :

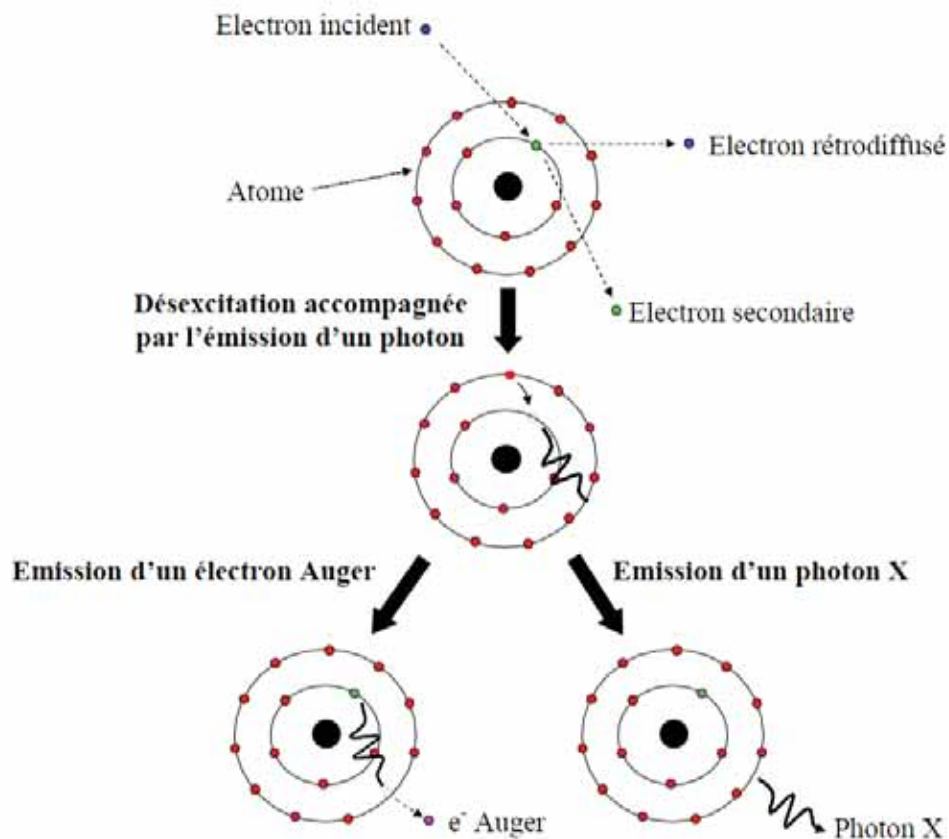
$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{II.8})$$

Pour l'évaluation de la qualité de l'affinement, en plus de la minimisation des facteurs d'accord sur le profil, il faut s'assurer de l'absence de désaccords importants des diagrammes observé et calculé, ainsi que de la validité du modèle structural considéré.

### II.3.2. Microsonde de Castaing

Cette méthode d'analyse élémentaire consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Comme le montre la Figure II.6, 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, *i.e.* MEB).





**Figure II.6** Processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons [15]

La désexcitation de l'électron se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure. Ceci induit l'émission d'un photon X (comme dans le tube de rayons X, précédemment mentionné). Ce photon X peut soit avoir l'énergie suffisante pour 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 des couches entre lesquelles se produit la désexcitation. Cette dernière est fonction de la nature de l'atome. Chaque élément chimique est ainsi caractérisé par la longueur d'onde des photons émis : la détection de ces photons X permet de doser précisément 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. De ce fait, l'hydrogène ne peut être détecté par cette méthode (ainsi que tous les éléments chimiques plus légers que le bore,  $Z=5$ ).

L'analyse microsonde permet de cartographier la surface d'un échantillon et de déterminer la composition chimique des phases en présence en dosant chaque élément chimique.

## II. Techniques expérimentales

Les analyses ont été effectuées à l'ICMCB (plateforme CeCaMa) sur une microsonde CAMECA SX100. Cet appareillage dispose de deux types de détecteur: à dispersion de longueur d'onde (trois spectromètres) et à dispersion d'énergie (un spectromètre).

*Le détecteur à dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersion Spectrometry) 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 cobalt). Les pourcentages massiques des éléments qui composent chaque phase sont ainsi déterminés. Pour une meilleure précision, seuls les points de mesure avec des pourcentages massiques compris entre 96% et 103% ont été considérés dans nos différentes expériences et normalisés pour obtenir des pourcentages atomiques, dont la somme est égale à 100%.*

*Le spectromètre à dispersion de longueur d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometry) permet une analyse qualitative rapide. Toutefois, 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.3.3. Microscopie électronique

#### II.3.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

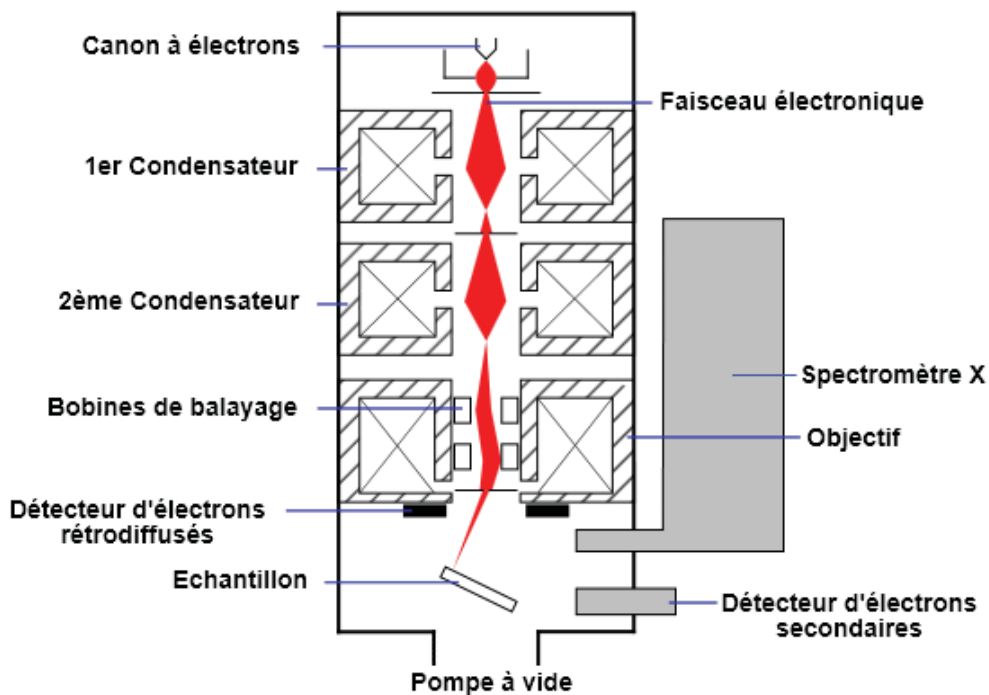
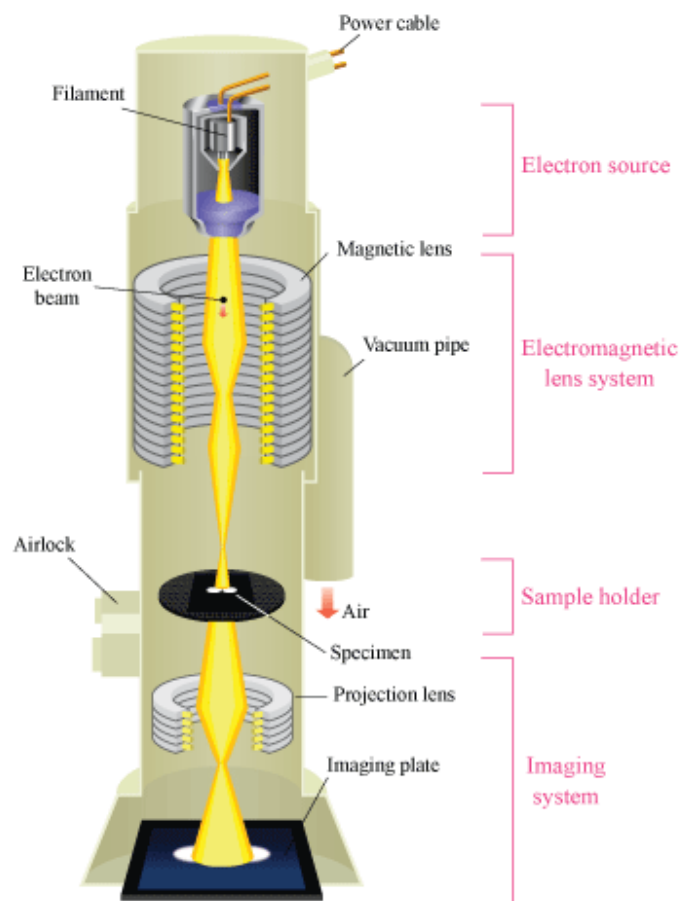


Figure II.7 Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS (à dispersion d'énergie)

La Figure II.7 illustre le schéma de principe d'un MEB: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

Le microscope utilisé à l'UPB (plateforme « 3MN ») est un Quanta™ 250 (FEI Company) à canon d'électrons à émission de champ - FEG (Field Emission Gun), avec une résolution de 1,2 nm et spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur le support à l'aide de collant carbone.

### II.3.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)



**Figure II.8** Schéma d'un microscope électronique en transmission

## II. Techniques expérimentales

---

Pour cette technique, l'échantillon doit être suffisamment fin pour pouvoir se laisser traverser par le faisceau incident (quelques plans réticulaires). Un canon à émission de champ est utilisé comme source d'électrons primaires. Ceux-ci sont alors accélérés à l'aide d'une différence de potentiel de 200 kV afin d'obtenir un rayonnement susceptible de diffracter (onde de Broglie). Deux informations peuvent être obtenues avec une telle manipulation : le faisceau recueilli peut en effet être transformé en nuance noir/blanc (e.g. imagerie), ou les électrons transmis diffractent et offrent la possibilité de déduire des informations cristallographiques (e.g. diffraction électronique).

Les analyses ont été effectuées à l'UPB (plateforme « 3MN »), avec un appareil Tecnai<sup>TM</sup> G<sup>2</sup> F30 S-TWIN (FEI Company), équipé d'un détecteur STEM/HAADF, EDX (Energy dispersive X-ray Spectrometer) et EFTEM - EELS (Electron energy loss spectroscopy).

Pour la préparation des échantillons, une petite quantité de poudre a été diluée dans de l'éthanol et passée dans un bac à ultrasons pendant 15 minutes. Une goutte de la solution diluée a été ensuite déposée sur une grille en Cu/carbone (400 mesh $\approx$ 37 $\mu$ m), et laissée sécher avant l'analyse.

### II.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Les mesures BET ont été effectuées avec un appareil Quantachrome Autosorb-1, à l'ICMCB et un appareil Micromeritics Gemini V, à l'UPB. La température de dégazage sous vide des échantillons a été fixée à 200°C dans les deux cas, avec une durée minimum de dégazage de 6h.

La mesure de surface est basée sur la théorie BET, développée par Brunauer, Emmett et Teller et basée sur la théorie de Langmuir (décrivant l'adsorption monomoléculaire).

L'*adsorption* est un phénomène de surface, qui se produit lorsqu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le solide est alors appelé *adsorbant* et le fluide est l'*adsorbable*. La *désorption* est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

On peut définir deux types d'adsorption en fonction des interactions. Nous ne nous intéresserons pas à l'*adsorption chimique* (chimisorption) qui modifie les propriétés du solide. Nous parlerons uniquement de l'*adsorption physique* (physisorption) qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et de la condensation des vapeurs et qui ne change donc pas les propriétés du matériau étudié.

En pratique, les matériaux sont caractérisés après l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction (77,4K). Les isothermes d'adsorption physique obtenues

expérimentalement sont représentées sous forme graphique par la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre  $P/P_0$  (le rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression de vapeur saturante). Les 6 types d'isothermes, en fonction de l'allure de la courbe, sont présentés en Figure II.9 [16] :

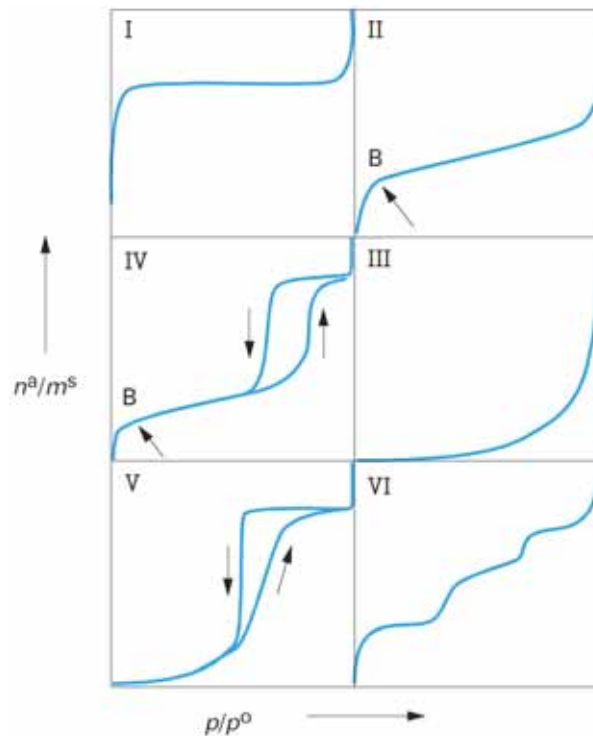
*Type I*: physisorption monomoléculaire, matériaux mésoporeux ;

*Type II*: physisorption monomoléculaire, matériaux non poreux ou macroporeux ;

*Type III, type V*: rares, différent des types II et IV aux faibles pressions, à cause des faibles interactions adsorbant/adsorbable (e.g. cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe).

*Type IV*: physisorption multimoléculaire, matériaux mésoporeux dans lesquels a lieu une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis entre la désorption par et l'adsorption.

*Type VI*: cas de l'adsorption par des surfaces sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.



**Figure II.9** Classification des isothermes d'adsorption physique [16]

Les principales hypothèses considérées dans la théorie BET :

i) la surface de l'adsorbant peut être recouverte de 1, 2, ..., i, ... couches d'adsorbable (adsorption multimoléculaire)

## II. Techniques expérimentales

---

ii) à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption  $E_2$  est égale à l'énergie de liquéfaction  $E_L$ .  
iii) il n'y a qu'un seul type de site d'adsorption indépendant et il y a absence d'interactions entre les molécules adsorbées (hypothèses de base de Langmuir).

Pour des rapports  $P/P_0 < 0,35$ , on peut décrire l'adsorption multimoléculaire par l'équation transformée de BET:

$$\frac{P/P_0}{n^a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[ \frac{C - 1}{n_m^a C} \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II.9})$$

avec :  $n^a$  la quantité adsorbée ;

$n_m^a$  la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ;

$C$  une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$ , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable  $E_L$ , à la température  $T$  de l'adsorption et à la constante molaire des gaz  $R$  selon la relation :

$$C = \exp \left[ \frac{E_1 - E_L}{R \cdot T} \right] \quad (\text{II.10})$$

La surface spécifique peut alors être déterminée par la *méthode BET*. Lorsque la surface  $A$  du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de celle-ci se calcule facilement si l'on connaît :

$n_m^a$  la quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ;

$\sigma_m$ , l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire (pour le diazote,  $\sigma_m = 0,16257 \text{ nm}^2$ ).

On peut alors écrire :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left( \frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \cdot \sigma_m \quad (\text{II.11})$$

avec :  $m^s$  masse de l'adsorbant,

$N_A$  constante d'Avogadro.

### II.3.5. Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène

Les cinétiques d'absorption-désorption d'hydrogène ont été mesurées à l'aide de deux types de bancs d'hydruration, présentés plus bas.

Les mesures ont été effectuées sur de petites quantités de poudre (100-300mg). Toutes les poudres sont stockées et manipulées en boîte à gants sous pression d'argon. Dans les cas des matériaux massifs, un broyage manuel en mortier d'agate a été également réalisé en boîte à gants.

Le broyage permet d'augmenter la surface spécifique et de créer de nouvelles surfaces propres, pour faciliter l'interaction avec l'hydrogène.

Tous les échantillons ont été au préalable activés à des températures variant de 200 à 250°C, sous vide dynamique durant au moins 2h. Cette étape d'activation permet d'éliminer les impuretés de surface et d'augmenter la réactivité des matériaux avec l'hydrogène.

### II.3.5.1. Banc d'hydruration (pression – température)

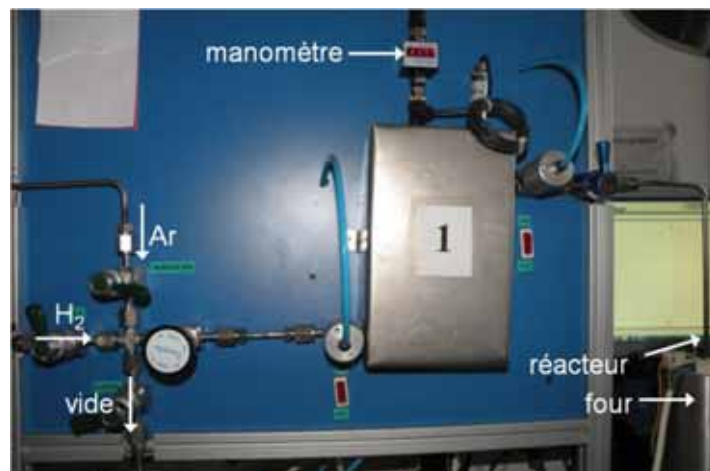
Un banc d'hydruration précédemment conçu et réalisé à l'ICMCB (travaux de thèse de J.G. Roquefère) a été utilisé (Figure II.10). Il est basé sur la méthode volumétrique (méthode de Sieverts), où la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée à partir de la variation dans le temps de la pression  $\Delta P$  dans un volume étalon  $V$ . Le système non-automatisé permet de mesurer avec précision la variation de pression dans un réacteur de volume connu, à température constante. Le nombre  $n$  de moles d'hydrogène monoatomique absorbé est calculé par la formule :

$$n_H = 2 \cdot \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} \quad (\text{II.1})$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température à l'intérieur de l'enceinte (et non pas la température de l'échantillon).

De par sa construction, ce système de mesure ne peut pas tenir compte des éventuelles baisses de pression ayant une cause autre que l'absorption d'hydrogène (fuites de gaz, ...).

Un programme LabView (interface graphique également réalisée à l'ICMCB) permet de tracer les courbes pression-température et de déterminer les cinétiques de réaction.



**Figure II.10** Banc d'hydruration manuel



## II. Techniques expérimentales

### II.3.5.2. Cycleur automatique HERA® Hydrogen Systems

Le cycleur automatique C2-3000 (HERA® Hydrogen Systems) est conçu spécialement pour la mesure des propriétés de sorption de l'hydrogène. De façon similaire aux mesures utilisant le principe de Sieverts (où la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée à partir de la variation dans le temps de la pression dans un volume calibré), le système base son calcul sur la variation de la pression entre un réacteur (contenant l'échantillon à analyser) et une référence de volume identique.



**Figure II.11** Cycleur automatique HERA : photographie, schéma de fonctionnement (interface graphique, à droite) et exemple de courbe d'absorption (en bas à droite)

Le réacteur et la référence sont placés dans un four à température contrôlée. L'hydrogène est stocké dans deux réservoirs de volume identique (RE1000 et RR1000, voir Figure II.11) et relâché au début de la mesure dans le réacteur et la référence, respectivement. Cette méthode présente plusieurs avantages : (i) le réacteur et le réservoir de référence ont le même volume, la



---

baisse de pression due à l'effet géométrique sera donc identique des deux cotés de la jauge de pression différentielle et (ii) les variations de la température du gaz seront les mêmes dans le réacteur et dans la référence. En conséquence, l'absorption ou la désorption de l'hydrogène par l'échantillon ne sera pas « cachée » par ces effets, rendant l'appareillage plus précis, surtout dans le cas des matériaux avec des cinétiques de sorption rapides.

## II. Techniques expérimentales

---

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] *A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen*, Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni, *Journal of Alloys and Compounds* 289 (1999) 197–206
- [2] *A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen*, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 217–225
- [3] *B. Vigeholm, J. Kjøller, B. Larsen, A.S. Pedersen*, Formation and decomposition of magnesium hydride, *Journal of the Less Common Metals* 89-1(1983),135-144
- [4] *J.-L. Bobet, Bernard Chevalier, B. Darriet*, Effect of reactive mechanical grinding on chemical and hydrogen sorption properties of the Mg+10 wt.% Co mixture, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332 (2002) 738–742
- [5] *S. Couillaud*, Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium, Thèse, Université Bordeaux I (2011)
- [6] *H. Mayot*, Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R–Co–B et R–Fe–B (R = élément de terres rares), Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble (2008)
- [7] *E. Burzo, N. Plugaru, I. Creanga, M. Ursu*, Magnetic behaviour of RCo<sub>4</sub>B compounds where R=Ce, Tb, Dy et Ho, *Journal of the Less-Common Metals* 155(1989), 281-289
- [8] *Y. Chen, J.K. Liang, Q.L. Liu, X.L. Chen, F. Huang*, The ternary system neodymium–cobalt–boron, *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 170–172
- [9] *Y. Chen, J.K. Liang, X.L. Chen, Q.L. Liu, B.G. Shen, Y.P. Shen*, Syntheses and magnetic properties of R<sub>(m+n)</sub>Co<sub>(5m+3n)</sub>B<sub>2n</sub> compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 8251–8261
- [10] *Y. Chen, J.K. Liang, X.L. Chen, Q.L. Liu*, Phase equilibria in the ternary system Pr–Co–B, *Journal of Alloys and Compounds* 289 (1999) 96–98
- [11] *Y.E. Filinchuk, K.Yvon*, Boron-Induced Hydrogen Localization in the Novel Metal Hydride LaNi<sub>3</sub>BH<sub>x</sub> (x = 2.5-3.0), *Inorganic Chemistry* 44(2005) 4398-4406
- [12] *H.M. Rietveld*, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), 65-71
- [13] *J. Rodriguez-Carvajal*, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Ed. J. Galy, Toulouse, France (1990), 127
- [14] *T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal*, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, in proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelone, Espagne, édité par R. Delhez et E. J. Mittenmeijer (2000), 118-23
- [15] *J-L. Martin, A. George*, Traité des matériaux 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1998)

- 
- [16] *F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol*, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P1050 pp.1-24

## II. Techniques expérimentales

---

**III. INFLUENCE DU BROYAGE RÉACTIF  
AVEC MgO SUR LES PROPRIÉTÉS DE  
SORPTION DU MAGNÉSIUM**

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

---

---

### III. INFLUENCE DU BROYAGE RÉACTIF AVEC MgO SUR LES PROPRIÉTÉS DE SORPTION DU MAGNÉSIUM

#### III.1. INTRODUCTION

Dans le premier chapitre (§I.3), nous avons présenté les avantages et les inconvénients de l'utilisation du magnésium pour le stockage de l'hydrogène. La bonne capacité massique de stockage de l'hydrogène (7,6wt %) est défavorisée par une cinétique de sorption très lente.

Il a été démontré que l'ajout de catalyseurs et le broyage mécanique favorisent la sorption d'hydrogène et conduisent à des cinétiques de réaction plus rapides.

Aguey-Zinsou et al. [1] ont montré que, dans le cas du broyage mécanique du magnésium avec de l'oxyde de magnésium, la couche d'oxyde en surface n'était pas uniforme et qu'elle favorisait l'hydruration dans des micro-canaux créés dans les particules de Mg, permettant d'obtenir des cinétiques de sorption rapides.

De plus, il existe de nombreux travaux montrant que la sorption d'hydrogène est plus rapide si l'on utilise du magnésium nanocristallin [2, 3]. Dans ce cas, il y a diffusion de l'hydrogène aux joints de grains et plus la taille des cristallites de magnésium décroît, plus la densité de joints de grains augmente et facilite ainsi la sorption d'hydrogène. Toutefois, il est également évident que le cyclage du magnésium à haute température (i.e. 300°C) entraînera une croissance des cristallites et ainsi une dégradation des cinétiques [4].

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les résultats en cyclage d'hydrogène obtenus pour des mélanges de poudre de magnésium avec ajout de MgO (10 wt%). L'ajout d'oxyde a deux objectifs principaux : limiter la croissance des grains de Mg et favoriser la diffusion de l'hydrogène aux joints de grains. L'oxyde de magnésium se présente également comme une potentielle alternative peu coûteuse aux catalyseurs les plus performants (métaux et oxydes de métaux de transition) [5].

#### III.2. MÉLANGES DE MAGNÉSIUM AVEC 10% D'OXYDE DE MAGNÉSIUM

##### III.2.1. Synthèse

L'oxyde de magnésium a été ajouté à hauteur de 10% massique dans le mélange initial. Les poudres de magnésium et d'oxyde de magnésium commerciales (pureté 99%) ont été broyées sous atmosphère d'hydrogène (10 bar) pendant une durée totale de 10 heures, dans un broyeur planétaire Fritsch P5. Les jarres et billes utilisées sont en acier inoxydable.

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

Le broyage réactif du magnésium (*RMG, Reactive Mechanical Grinding*) a été extensivement étudié dans la littérature, en utilisant des paramètres variés [6–9]. Pour déterminer les conditions optimales de broyage lors de notre étude, nous avons fait varier deux paramètres, la vitesse de broyage et le rapport masse échantillon : masse billes.

Les vitesses de broyage utilisées sont de 200, 250 et 300 rpm, pour un rapport masse échantillon/ masse billes de 1 : 13 (17 billes de diamètre 10mm).

Nous avons aussi fait varier le rapport masse échantillon/ masse billes, à une vitesse de broyage fixe de 250 rpm. Pour 6g de poudre, nous avons utilisé 8 billes (rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 6), 17 billes (1 : 13) et 34 billes (1 : 26).

#### III.2.2. Étude de la croissance des grains par traitement thermique

##### Taux d'oxydation après traitement

Avant de faire l'étude de la croissance des grains de magnésium, il nous a paru utile d'étudier l'incidence du traitement thermique sur du magnésium pur cristallisé.

Lors du traitement thermique du magnésium à 300°C sous argon, on peut constater la formation d'oxyde de magnésium, due à la réaction du magnésium avec l'oxygène résiduel. Le taux de MgO formé augmente avec la durée du traitement (Tableau III.1 suivant), pour atteindre un peu plus de 10% après 125h de traitement.

**Tableau III.1** Composition du mélange et tailles des cristallites correspondantes (calculées par la méthode FPM -Full Pattern Matching) pour le Mg pur après traitement thermique à 300°C sous Ar

<i>Durée du traitement (heures)</i>	<i>Taille des cristallites [nm]</i>		<i>Pourcentages massiques</i>	
	<i>Mg</i>	<i>MgO</i>	<i>Mg</i>	<i>MgO</i>
0	64,2	8,2	98,6	1,4
5	70	8,4	93,4	6,6
125	70	8,2	89,4	10,6

Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'oxydation du magnésium lors des traitements thermiques ne peut pas être évitée dans nos conditions expérimentales, expliquant ainsi le fort taux d'oxyde retrouvé après traitement thermique dans le cas des mélanges de poudres de Mg broyées avec ajout de MgO (voir ci-après).



---

### Traitement thermique du magnésium pur broyé

Afin d'étudier l'influence de l'oxyde de magnésium sur la croissance des grains, nous avons d'abord effectué des traitements thermiques sur du magnésium pur (sans ajout de MgO), broyé sous hydrogène. Les résultats obtenus (Tableau III.2) montrent une augmentation importante de la taille des cristallites, qui se traduit par une forte croissance cristalline. Notons que la quantité de MgO formée pendant ce traitement thermique n'a pas été quantifiée.

**Tableau III.2** Temps de traitement sous Ar à 300°C et tailles des cristallites correspondantes (calculées par la méthode FPM -Full Pattern Matching) pour le Mg pur broyé 10h/ 250 rpm/ 17billes

<i>Durée du traitement (heures)</i>	<i>Taille des cristallites [nm]</i>	
	<i>Mg</i>	<i>MgH<sub>2</sub></i>
0	8	8
1	17	15
5	45	20
25	65	27

### Traitement thermique des mélanges Mg+x%MgO

L'ajout d'oxyde de magnésium ayant pour but la limitation de la croissance des grains de magnésium, nous avons choisi d'effectuer des traitements thermiques sur les mélanges de poudres de magnésium et d'oxyde après broyage, afin de déterminer l'influence de l'oxyde de magnésium sur la croissance de grains.

Les traitements thermiques ont été effectués à 300°C, sous pression d'argon ou d'hydrogène (10 bar), sur des mélanges contenant 10% et 50% d'oxyde de magnésium (pourcentages massiques). Les mélanges contenant 50% de MgO avaient pour objectif d'exalter les phénomènes liés à la présence de MgO. Dans un premier temps, les poudres ont été placées dans des tubes en quartz pendant le traitement. Nous avons constaté une oxydation supplémentaire pouvant être, en partie, attribuée à la réaction du magnésium avec le SiO<sub>2</sub> des tubes, ce qui nous a conduits à utiliser des tubes en tantale par la suite, pour éviter toute réaction entre les mélanges de poudre et le contenant. Toutefois, le taux de MgO après traitement augmente fortement, et d'autant plus que le temps de recuit est élevé.

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

Les durées de traitement varient de 30 minutes à 75 heures pour les traitements sous argon et de 30 minutes à 5 heures pour le traitement sous hydrogène.

Pour estimer la croissance cristalline, nous avons calculé la taille des cristallites après traitement thermique pour les mélanges contenant 10% MgO, broyés. Les résultats présentés en Tableau III.3 montrent une croissance de la taille des cristallites pour le Mg, ainsi qu'une croissance (beaucoup moins importante) de la taille des cristallites pour le MgH<sub>2</sub>. Les tailles des cristallites sont cependant moins importantes après le traitement que dans le cas du Mg pur broyé (voir Tableau III.2), e.g. 36 nm (Mg) et 17 nm (MgH<sub>2</sub>) après 5h, contre 45 nm et 20 nm pour le Mg pur. On peut donc en déduire que la présence d'oxyde de magnésium constitue bien un frein à la croissance des grains.

**Tableau III.3** Conditions de traitement et tailles des cristallites correspondantes (calculées par la méthode FPM -Full Pattern Matching) pour le mélange Mg+10%MgO RMG broyé 10h à 250 rpm avec 17 billes

<i>Tube utilisé/ Atmosphère</i>	<i>Durée du recuit à 300°C (en heures)</i>	<i>Taille des cristallites [nm]</i>	
		<i>Mg</i>	<i>MgH<sub>2</sub></i>
-	0	8	8
quartz/ Ar	0,5	12*	14
quartz/ Ar	5	36	17
quartz/ Ar	75	—**	20
Ta / Ar	0,5	8*	14
Ta / Ar	5	28*	17
Ta / H <sub>2</sub>	0,5	10	11
Ta / H <sub>2</sub>	5	25*	12

Pour vérifier si un taux plus fort d'oxyde de magnésium aurait une influence plus prononcée sur la croissance des grains, nous avons aussi calculé la taille des cristallites après traitement thermique pour les mélanges contenant 50% MgO (Tableau III.4).

Dans ce cas, on constate une faible évolution de la taille des cristallites, autant pour le Mg que pour le MgH<sub>2</sub>, ce qui montre qu'une forte teneur en MgO, i.e. une épaisseur importante d'oxyde aux joints de grains, est nécessaire pour limiter fortement la croissance.

\* faible précision due au fort élargissement des pics

\*\* pas assez de données pour le calcul (trop faible teneur en Mg)

Cependant, les mélanges à 50% d'oxyde de magnésium ne présentent pas d'intérêt pour d'application visée dans notre étude, à savoir le stockage de l'hydrogène, car la capacité de stockage se trouverait fortement réduite.

**Tableau III.4** Conditions de traitement et tailles des cristallites correspondantes (calculées par la méthode FPM -Full Pattern Matching) pour le mélange Mg+50%MgO RMG broyé 10h à 250 rpm avec 17 billes

<i>Tube utilisé/ Atmosphère</i>	<i>Durée du recuit à 300°C (en heures)</i>	<i>Taille des cristallites [nm]</i>	
		<i>Mg</i>	<i>MgH<sub>2</sub></i>
-	0	10	8
quartz/ Ar	0,5	10*	13
quartz/ Ar	5	14	16
quartz/ Ar	75	15*	25
Ta / Ar	0,5	9*	12
Ta / Ar	5	13*	13
Ta / H <sub>2</sub>	0,5	8*	11
Ta / H <sub>2</sub>	5	8*	9

### III.2.3. Influence de la vitesse de broyage

Le mélange broyé a été caractérisé par diffraction de rayons X, analyse granulométrique, mesures de surface spécifique par la méthode BET, microscopie électronique (MEB et MET) pour en déterminer la composition et la morphologie.

#### Diffraction de rayons X et affinement Rietveld

Les poudres broyées à 250 rpm présentent le plus fort taux de conversion du Mg en MgH<sub>2</sub>, ainsi qu'une taille des cristallites minimum pour le MgH<sub>2</sub>. Sur les diffractogrammes de rayons X (Figure III.1), on note l'apparition des pics de  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, en accord avec la littérature et aussi en accord avec les images MET (Figure III.4).

L'apparition de  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> s'explique par le fait que le broyage permet de stabiliser la phase haute pression de l'hydrure de magnésium. Ceci a été déjà observé par de nombreux auteurs [10, 11].

\* faible précision due au fort élargissement des pics

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

Notons toutefois que la présence de  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> ne modifiera pas les propriétés de sorption d'hydrogène, dans la mesure où cette phase disparaît après la première désorption (passage d'un état métastable à l'issue du broyage à un état thermodynamiquement stable après la sorption).

Les affinements Rietveld réalisés sur l'ensemble des diffractogrammes de rayons X nous permettent d'avoir une estimation des pourcentages massiques de chaque phase. De plus, il est également possible de calculer les tailles de cristallites des différentes phases présentes dans les mélanges [12].

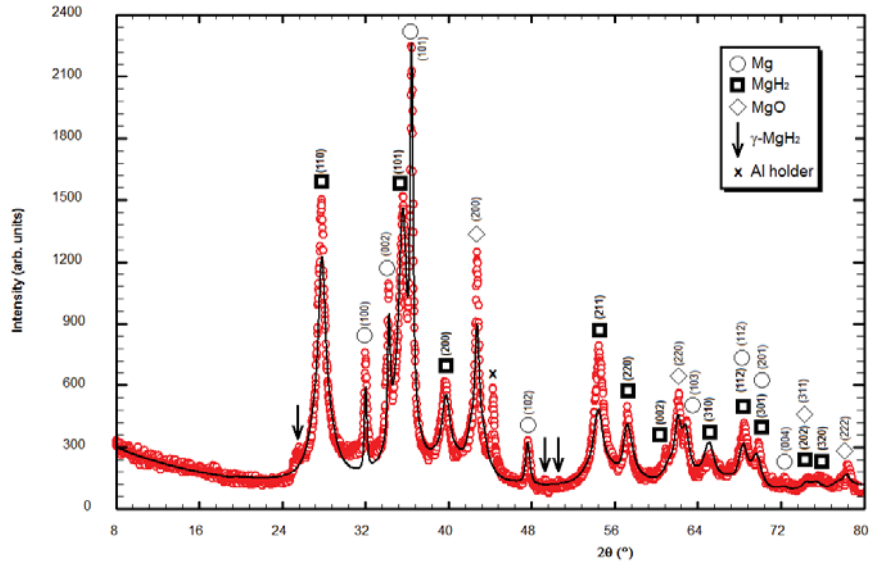
Le taux de conversion de Mg en MgH<sub>2</sub> est maximal à 250 rpm puis diminue : cette vitesse de broyage correspondrait donc à un ratio choc/friction optimal. Ce fait a déjà été montré dans le cas du broyage de poudre de titane [13], où une augmentation de la vitesse de 250 à 300 rpm correspondait à une augmentation nette des frictions aux dépens des chocs. Dans ce cas, le broyage devient moins efficace et la transformation du métal en hydrure diminue.

Ceci est en accord avec l'évolution de la taille des cristallites (Tableau III.3), celle du Mg étant minimale à 250 rpm. Il est à noter que la taille des cristallites de MgH<sub>2</sub> est pratiquement constante et reste toujours inférieure à la taille des cristallites de Mg à partir duquel elles se forment. Notons également que la taille des cristallites de MgO ne varie quasiment pas malgré l'augmentation du taux de MgO dans le mélange broyé.

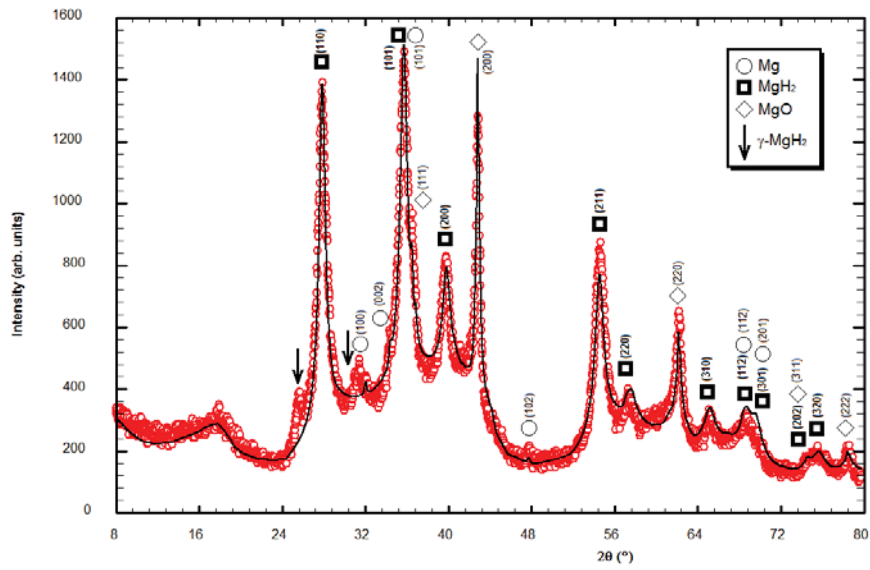
**Tableau III.5** Composition du mélange Mg+10%MgO, RMG 10 heures (avec 17 billes) et tailles des cristallites correspondantes (calculées par la méthode FPM -Full Pattern Matching)

Vitesse de broyage	Pourcentages massiques calculés et taille des cristallites [nm]			Ratio MgH <sub>2</sub> : Mg
	Mg	MgH <sub>2</sub>	MgO	
200 rpm	26%	50%	24%	1 : 0,5
	24 nm	9 nm	10 nm	
250 rpm	16%	55%	29%	1 : 0,3
	8,5 nm	8 nm	9 nm	
300 rpm	49%	19%	32%	1 : 2,6
	20 nm	8 nm	10 nm	

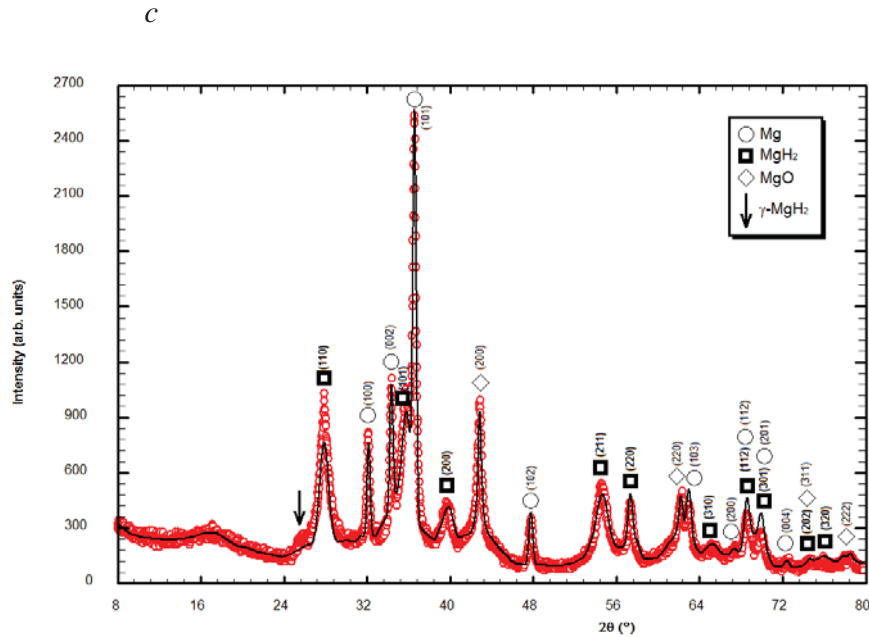
*a*



*b*



### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium



**Figure III.1** Diffractogrammes de rayons X et affinement Rietveld des poudres de Mg broyées avec 10 wt% MgO pendant 10h à 200 rpm (a), 250 rpm(b) et 300 rpm(c)

Notons enfin que le taux de MgO déterminé par diffraction de rayons X est dans tous les cas très supérieur au taux nominal introduit (i.e. 10%).

L'oxyde supplémentaire pourrait provenir de l'oxyde présent en surface de la poudre de magnésium, mais il est à noter que la faible cristallinité de l'oxyde de magnésium, combinée à un coefficient d'absorption des rayons X plus faible (i.e.  $27,76 \text{ cm}^2/\text{g}$  contre  $39,09 \text{ cm}^2/\text{g}$  pour le Mg), ne permet pas d'avoir une estimation très précise. La correction de Brindley n'a pas été utilisée, dans la mesure où elle n'apportait pas d'amélioration notable. Il est donc probable que le taux de MgO soit surestimé dans notre cas : c'est pourquoi nous indiquons dans le Tableau III.3 le ratio  $\text{MgH}_2/\text{Mg}$ .

#### Micrographies MEB et analyse granulométrique

Les micrographies MEB et l'analyse par granulométrie laser confirment le plus fort taux de particules de petites dimensions obtenu après broyage réactif à 250 rpm, par rapport aux broyages à 200 et 300 rpm. A 200 rpm, les chocs sont moins forts et/ou moins importants, le matériau est plus difficile à casser.

---

Pour une vitesse supérieure (300 rpm), les frictions contre les parois sont plus intenses, ce qui a pour effet de souder les particules. Ceci est visible sur les micrographies (agrégats de diamètre moyen 50  $\mu\text{m}$  et plus, Figure III.2).

La granulométrie laser a été effectuée en voie humide (e.g. dans du n-hexane). Les courbes obtenues présentent une distribution multimodale.

Lors de l'analyse, après la mise en solution de la poudre, nous avons appliqué des ultrasons pendant 1 minute, afin de casser les agglomérats qui se formeraient lors de la mise en solution. Cette sonication a aussi pour effet de casser quelques agrégats formés lors du broyage.

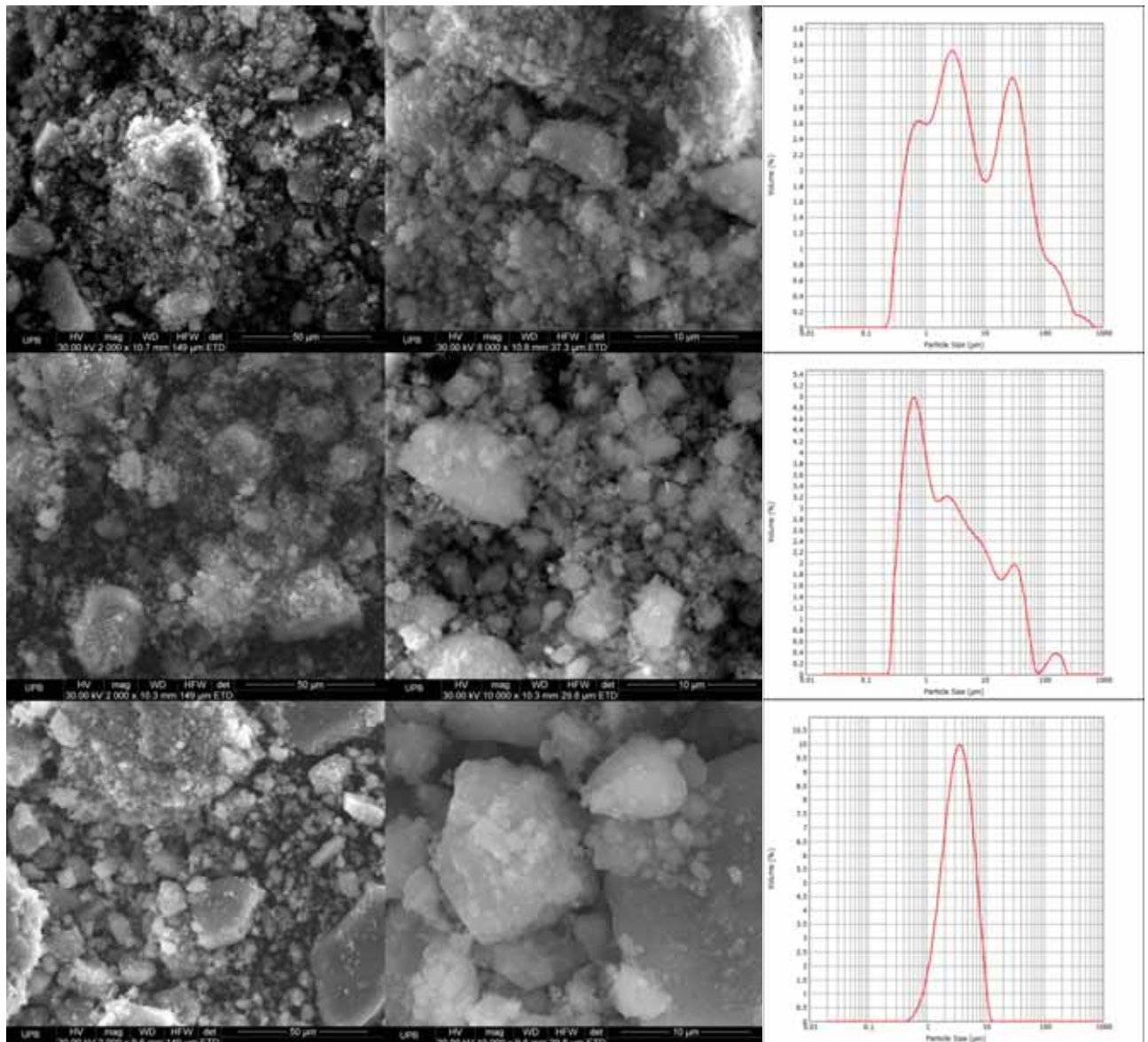
Toutefois, les agrégats observés par micrographie MEB ne sont pas complètement détruits par sonication : on peut identifier, à 200 rpm, plusieurs populations correspondant notamment à des tailles moyennes des particules de 0,8 , 3 et 30  $\mu\text{m}$ . Avec l'augmentation de la vitesse de broyage à 250 rpm, le pourcentage de petites particules (e.g. de diamètre 0,6-0,7  $\mu\text{m}$ ) est doublé, au détriment des populations à 2-3 et 20  $\mu\text{m}$ . Cette vitesse de broyage supérieure s'avère donc nettement plus efficace pour réduire la taille des particules.

A 300 rpm, les micrographies MEB montrent une quantité importante de gros agrégats. Le traitement par ultrasons appliqué lors de l'analyse granulométrique ne permet pas de les casser : une distribution monomodale entre 1 et 10 $\mu\text{m}$  est ainsi obtenue. Contrairement aux cas précédents, on n'observe pas de grosses particules qui étaient dues soit à l'agglomération lors de la mise en solution, soit à des résidus non broyés. Ces observations confirment la conclusion précédente, c'est-à-dire que le broyage à 250 rpm est le plus efficace.

Les cartographies de composition effectuées en microscopie électronique à balayage ne permettent pas de localiser l'oxyde de magnésium. Ainsi, l'hypothèse faite par Aguey-Zinsou et al. [1] sur la localisation de MgO aux joints de grains n'a pas pu être vérifiée dans notre cas.



### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium



**Figure III.2** Micrographies MEB et distribution de la taille des particules (par analyse granulométrique) pour les poudres de Mg broyées avec 10 wt% MgO pendant 10h à 200 rpm (en haut), 250 rpm (au centre) et 300 rpm (en bas)

#### *Surface spécifique (méthode BET)*

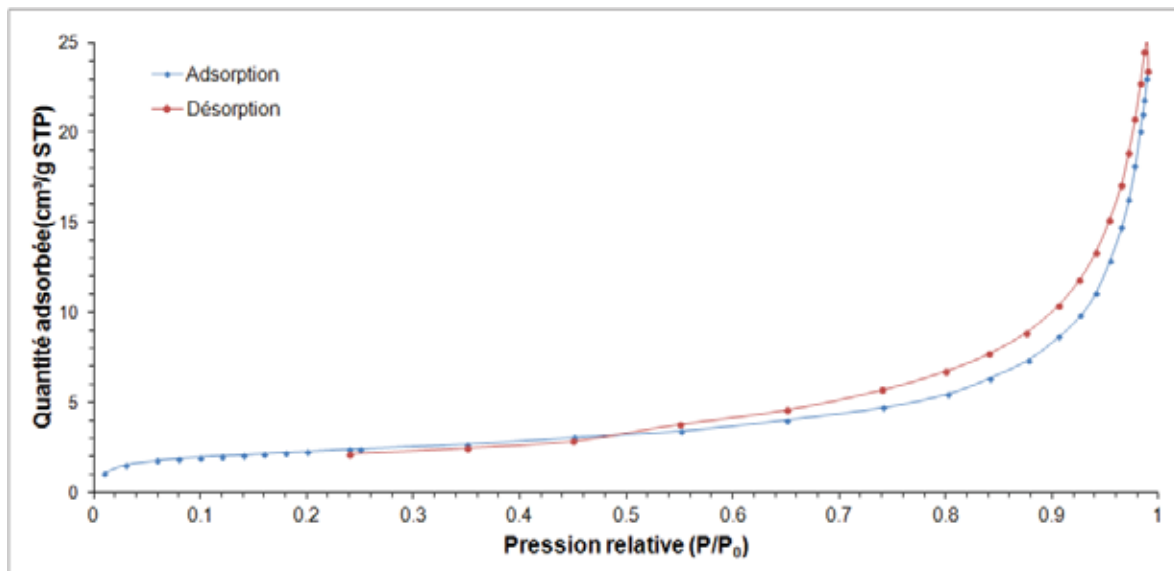
Pour toutes les poudres étudiées, l'isotherme de sorption est de type III (Figure III.3), ce qui correspond à un matériau peu poreux [14]. En effet, les poudres de Mg utilisées sont peu poreuses et de plus, le magnésium est ductile. Ainsi, le matériau ne se broie pas aisément.



La formation *in situ* de  $MgH_2$  (fragile) facilite le broyage sans beaucoup augmenter la porosité, dans la mesure où il s'agit alors d'une rupture fragile. Toutefois, ces ruptures fragiles du matériau devraient s'accompagner d'une augmentation des valeurs des surfaces spécifiques, en fonction de l'efficacité du broyage (voir le Tableau III.6) [15].

Si une très faible augmentation est observée entre les poudres broyées à 200 et 250 rpm (cette augmentation est toutefois incluse dans la marge d'erreur), on note une diminution sensible lorsque les poudres sont broyées à 300 rpm. Ceci confirme que les frictions deviennent prépondérantes, dans la mesure où celles-ci provoquent l'agglomération (soudure) des poudres. De plus, l'analyse granulométrique précédente a mis en évidence la disparition des très fines particules qui sont responsables de plus fortes valeurs de surface spécifique.

La présence d'une hystérèse sur l'isotherme d'adsorption permet toutefois d'affirmer qu'il s'agit d'un matériau mésoporeux. Le diamètre moyen des pores (de 11 à 20 nm environ) se situe dans l'intervalle qui correspond à ce type de matériaux (2 à 50 nm). La théorie BJH permet de montrer que les tailles de pores restent quasi constantes en fonction de la vitesse de broyage (Tableau III.6 ci-dessous).



**Figure III.3** Isothermes d'adsorption/désorption pour le mélange Mg+10wt%MgO, broyé pendant 10h à 200 rpm

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

**Tableau III.6** Surface spécifique, diamètre moyen et surface totale des pores, calculés pour les différentes vitesses de broyage, pour le

Vitesse de broyage	Surface spécifique (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Diamètre moyen des pores (BJH) [nm]	Surface cumulative des pores (BJH) [m <sup>2</sup> /g]
200 rpm	8,2	19,8	7,3
250 rpm	8,4	11,2	6,8
300 rpm	6,5	13,9	5,3

La faible évolution de la surface spécifique entre 200 et 250 rpm peut paraître surprenante, dans la mesure où l'analyse granulométrique ainsi que la diffraction des rayons X indiquaient une diminution de la taille. Ce fait peut cependant s'expliquer par la diminution de la taille des pores avec celle des grains, avec toutefois la conservation de la surface totale des pores.

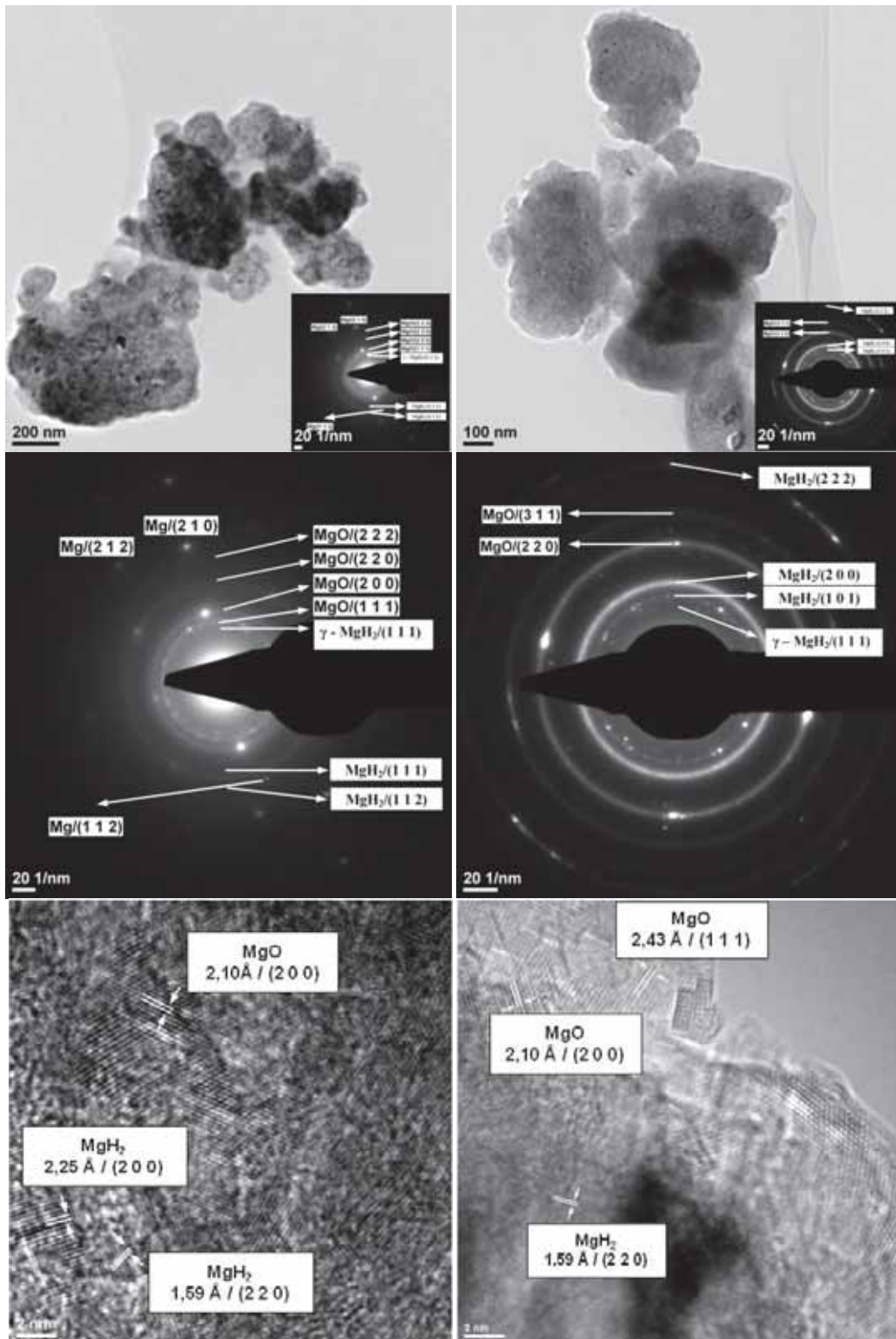
La surface spécifique diminue sensiblement avec le passage de 250 à 300 rpm, en raison de la taille de particules qui a augmenté (cf. analyse granulométrique et imagerie MEB précédente). De plus, le diamètre moyen des pores est légèrement plus grand, mais avec une surface totale nettement réduite.

Dans tous les cas, les diamètres des pores sont largement supérieurs au diamètre d'un atome d'hydrogène (0,4 Å) et permettront donc la diffusion de l'hydrogène dans les poudres. Notons enfin que plus la surface des pores est élevée, plus la diffusion devrait être aisée et donc plus la cinétique de sorption devrait être rapide. Ainsi, les échantillons broyés à 200 et 250 rpm pourraient présenter des cinétiques supérieures à ceux broyés à 300 rpm.

#### Micrographies MET

Les images MET en champ clair permettent d'évaluer la taille et la morphologie des grains. On observe des agglomérations de particules approximativement sphériques, de dimensions variant de 100 nm à 900 nm (200 rpm) et de 100 nm à 400 nm (250 rpm) (Figure III.4, en haut).

Dans les deux cas étudiés, la diffraction des électrons sur aire sélectionnée (SAED, *Selected Area Electron Diffraction* [16]) permet d'identifier trois phases : Mg (hexagonal), MgH<sub>2</sub> (quadratique) et MgO (cubique), ainsi que des traces de  $\gamma$  - MgH<sub>2</sub> (visibles aussi en diffraction de rayons X) (Figure III.4, centre).



**Figure III.4** Images de microscopie en champ clair, SAED et HR-TEM pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO pendant 10h, à 200 (à gauche) et 250 rpm (à droite)

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

---

Les cercles concentriques observés sur les clichés de diffraction sont formés de spots de diffraction correspondant aux différents grains d'orientation différente et aléatoire, observables sur les images MET Haute Résolution (Figure III.4, en bas). Les grains de MgO sont observables en surface, mais aussi à l'intérieur des particules après broyage réactif. Cela met en évidence le fait que chaque grain peut et doit être considéré comme un mélange de phases. Il n'y a pas, comme nous pouvions nous y attendre, un mélange de grains de Mg/MgH<sub>2</sub> et de MgO, mais bien un mélange intime des différentes phases au sein même de chaque grain. Les images en haute résolution n'ont pas permis de localiser l'oxyde de magnésium aux joints de grains, mais seulement en surface et de manière aléatoire au sein du matériau.

*A l'issue de cette première étude, il apparaît clairement qu'une vitesse de broyage de 250 rpm est optimale pour obtenir (i) la granulométrie la plus fine, (ii) la meilleure distribution de MgO au sein de chaque grain, (iii) une surface des pores optimale et (iv) le taux de conversion Mg/MgH<sub>2</sub> maximal. Ainsi, c'est cette vitesse de broyage qui sera conservée pour la suite de notre étude.*

#### III.2.3. Influence du ratio poudre : billes

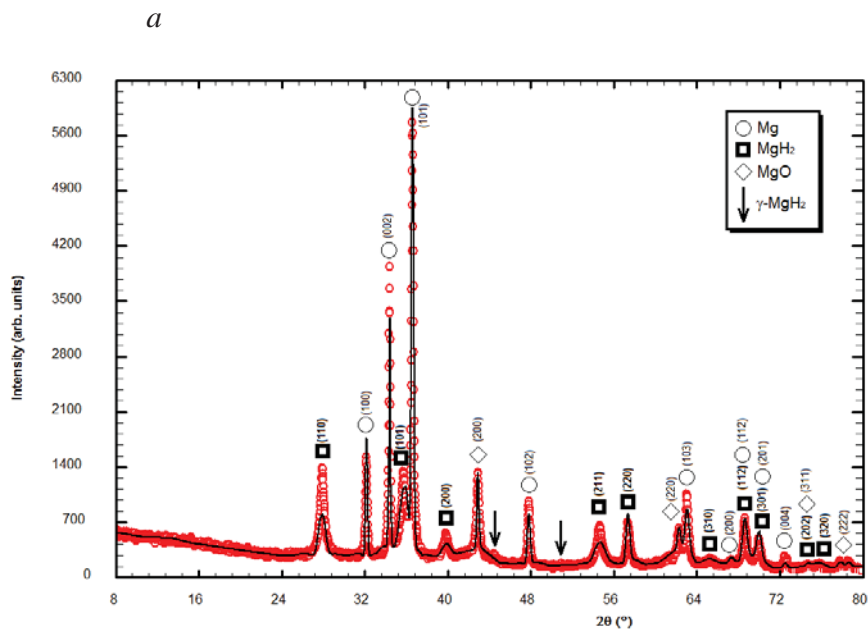
Afin de se placer dans les conditions idéales de broyage, nous avons choisi d'étudier également l'influence du rapport masse de poudre : masse des billes. En effet, lorsque le nombre de billes augmente, la fréquence des chocs billes-billes ou billes-paroi augmente mais, dans le même temps, le libre parcours des billes diminue [17]. Il existe donc probablement un ratio optimal. Nous avons fixé la masse de poudre et nous avons fait varier la quantité de billes. Ainsi, les rapports  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  étudiés sont de 1 : 6 , 1 : 13 et 1 : 26.

#### Diffraction de rayons X et affinement Rietveld

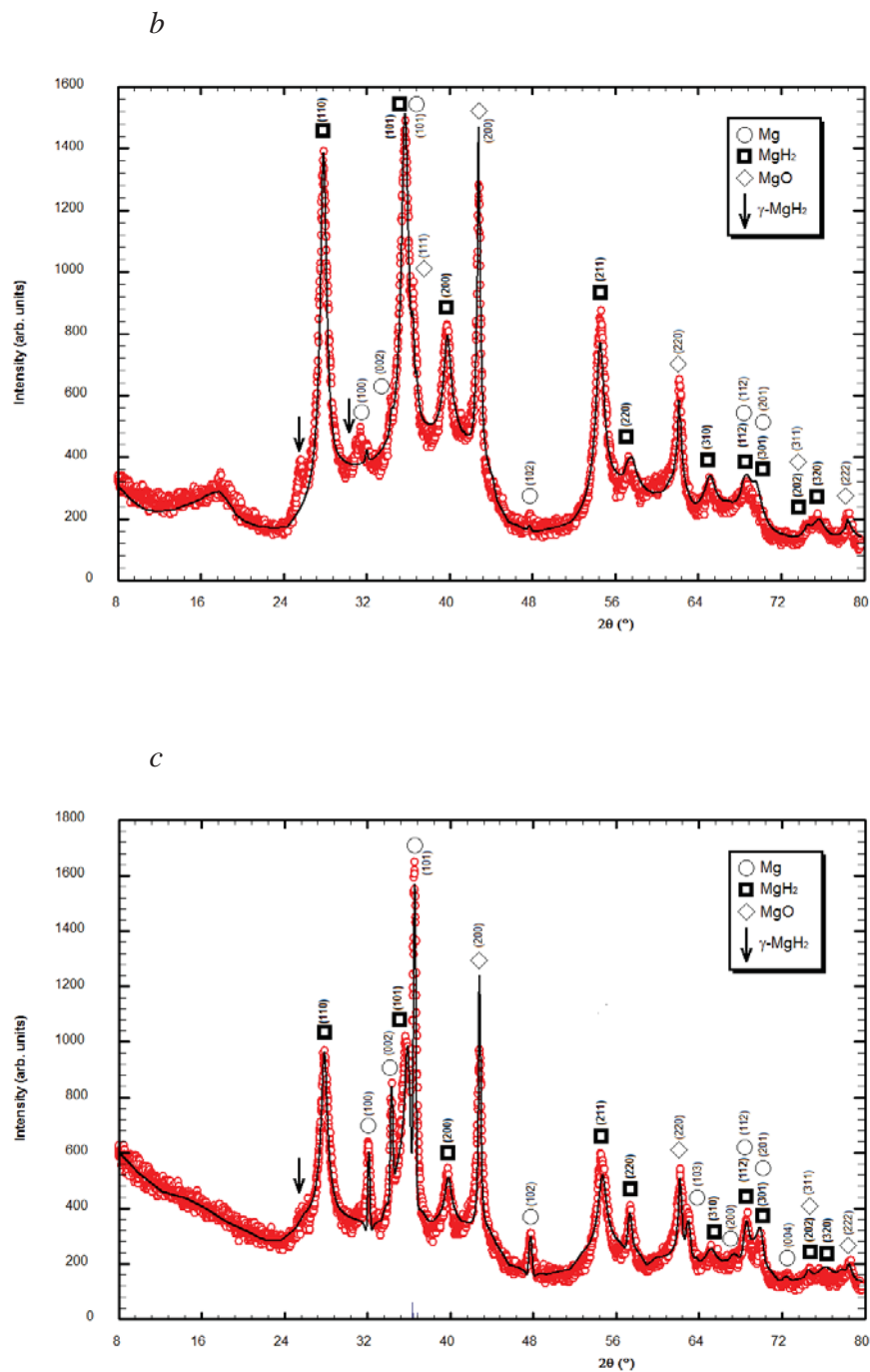
Comme précédemment, après 10 heures de broyage, une petite quantité de poudre est prélevée et analysée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure III.5. Il est clair, à partir de ces figures, que le plus faible ratio (i.e. 1 : 6 ) ne permet pas une conversion importante du Mg en MgH<sub>2</sub>. De plus, les pics relatifs à  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> sont peu visibles, ce qui est une indication supplémentaire de la faible efficacité du broyage dans ces conditions.

Les résultats issus des affinements Rietveld sont répertoriés dans le Tableau III.7. Les poudres broyées avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1:13 (17 billes) présentent le plus fort taux de conversion du Mg en  $\text{MgH}_2$ , aussi qu'un minimum de la taille des cristallites pour le  $\text{MgH}_2$  obtenu

Le taux de conversion est maximal (efficacité de broyage optimale) pour un ratio  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 13. En-deçà (1 : 6) ou au-delà (1 : 26), le taux de conversion diminue (notons cependant qu'il diminue plus quand le ratio est de 1 : 6). Ceci va de paire avec l'évolution de la taille des cristallites (celle du Mg est minimale pour 17 billes soit un rapport de 1:13).



### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium



**Figure III.5** Diffractogrammes de rayons X et affinement Rietveld des poudres de Mg broyées avec 10 wt% MgO pendant 10h avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 6 (a), 1 : 13(b) et 1 : 26(c)

Il est à noter que la taille des cristallites de  $MgH_2$  est quasi constante et reste toujours inférieure à la taille des cristallites de Mg à partir duquel elles se forment. Notons également que la taille des cristallites de MgO ne varie pratiquement pas. Sur les diffractogrammes de rayons X, on note l'apparition des pics de  $\gamma$ - $MgH_2$ , en accord avec la littérature [10, 11] et en accord avec les images MET (Figure III.8) présentées ci-après. Notons toutefois que pour le ratio 1 : 6 (Figure III.5.a) les pics de  $\gamma$ - $MgH_2$  sont peu visibles car (i) la quantité totale de  $MgH_2$  formée est faible et (ii) le broyage est peu efficace, donc la phase métastable haute pression ne se forme pas ou peu.

Nous avons déjà observé précédemment que les tailles des cristallites de  $MgH_2$  et MgO ne varient que peu avec les conditions de broyage, alors que la taille des cristallites de Mg semble plus affectée. L'hydrure et l'oxyde de magnésium entrent dans la catégorie des matériaux fragiles, alors que le magnésium est ductile. Ainsi, lors du broyage,  $MgH_2$  et MgO sont facilement affectés et la taille des cristallites diminue rapidement pour atteindre une valeur limite de l'ordre de ou inférieure à une dizaine de nm. Si le broyage n'est pas suffisamment efficace, les tailles sont largement supérieures (e.g. 41 nm dans le cas du Mg pour un ratio de 1 : 6).

**Tableau III.7** Composition du mélange Mg+10%MgO, RMG 10 heures (à 250 rpm) et tailles des cristallites correspondantes (calculées par la méthode FPM -Full Pattern Matching)

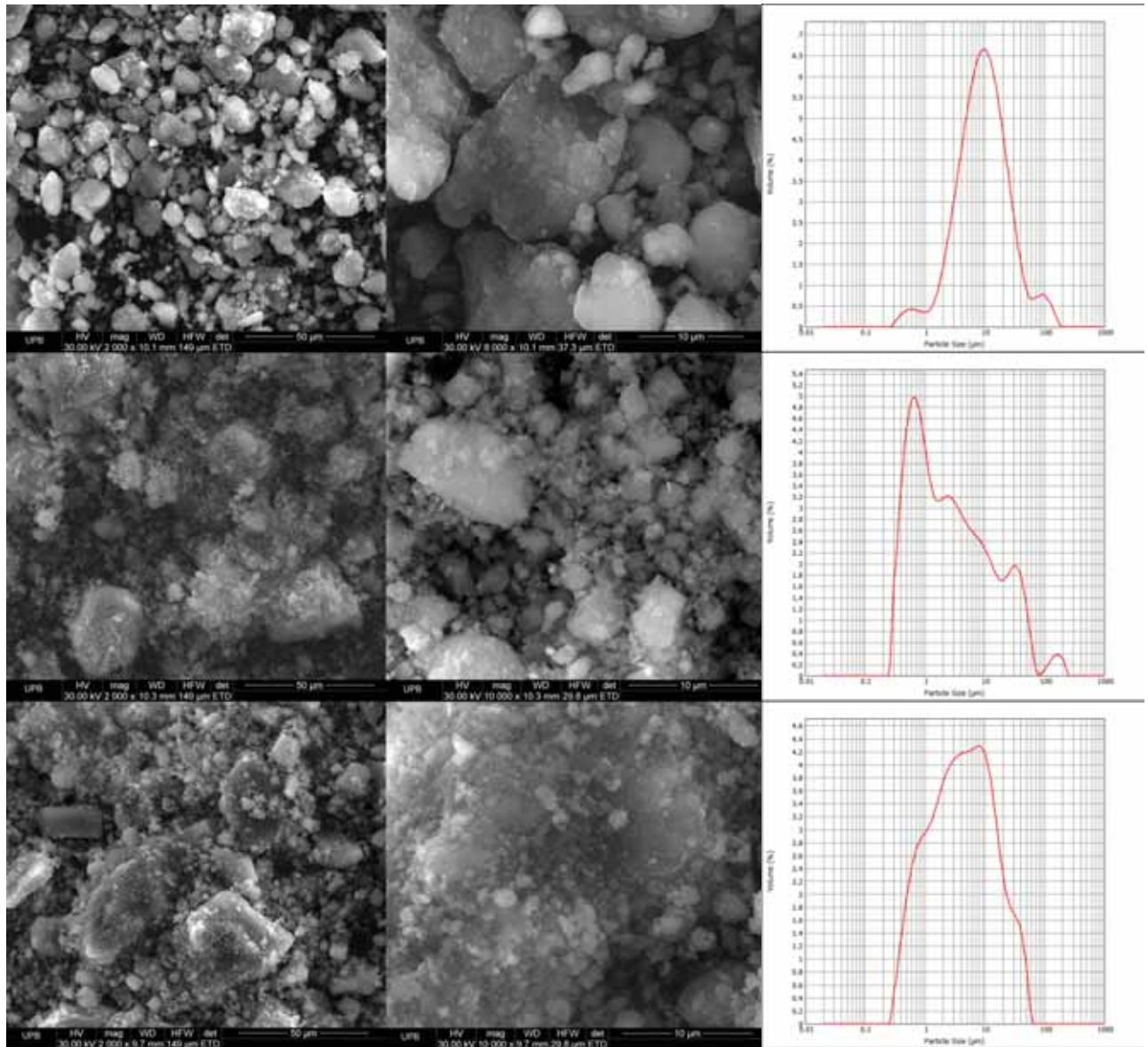
<i>Ratio <math>m_{poudre} : m_{billes}</math></i>	<i>Pourcentages massiques calculés et taille des cristallites [nm]</i>			<i>Ratio <math>MgH_2 : Mg</math></i>
	<i>Mg</i>	<i><math>MgH_2</math></i>	<i>MgO</i>	
<i>1 : 6 (8 billes)</i>	76% 41 nm	23% 15 nm	2% 19 nm	1 : 3,3
<i>1 : 13 (17 billes)</i>	16% 8,5 nm	55% 8 nm	29% 9 nm	1 : 0,3
<i>1 : 26(34 billes)</i>	30% 16 nm	42% 8 nm	27% 10 nm	1 : 0,7

#### Micrographies MEB et analyse granulométrique

Comme dans le cas précédent, les courbes obtenues présentent une distribution multimodale et les agrégats observés en micrographie MEB (Figure III.6) ne sont pas complètement détruits par sonication. Pour le broyage avec un ratio de 1 : 6, la population majoritaire a des dimensions autour de 10  $\mu m$  ; on note cependant les deux autres populations correspondant à des agrégats autour de 100  $\mu m$  et à des particules fines de taille inférieure à 1  $\mu m$ .



### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium



**Figure III.6** Micrographies MEB et distribution de la tailles des particules (par analyse granulométrique) pour les poudres de Mg broyées avec 10 wt% MgO pendant 10h, avec un ratio poudre : billes de 1 : 6 (en haut), 1 : 13 (au centre) et 1 : 26 (en bas)

Avec la diminution du rapport poudre : billes à 1 : 13, les particules de diamètre inférieur à 1 µm deviennent majoritaires. La distribution devient fortement inhomogène, en accord avec les micrographies MEB qui montrent des particules de taille différente et dont les plus grandes n'ont pas été désagrégées par sonication.

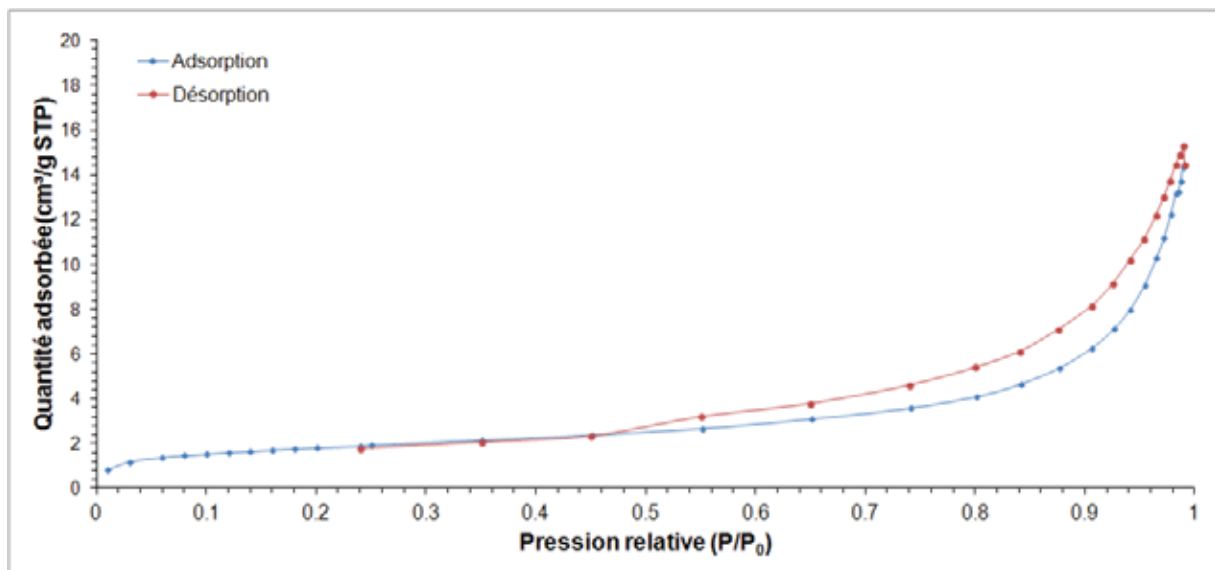


L'analyse après broyage avec un rapport poudre : billes de 1 : 26 laisse aussi apparaître une distribution inhomogène avec une large bande, où prédominent des tailles de particules de 1 à 10 $\mu$ m. La diminution du rapport poudre : billes de 1 : 13 à 1 : 26 ne permet pas de réduire davantage le diamètre des particules.

### Surface spécifique (méthode BET)

L'isotherme de sorption est de type III (Figure III.7) pour toutes les poudres analysées, ce qui correspond à un matériau peu poreux. On note (Tableau III.8

) une nette augmentation de la surface spécifique entre les poudres broyées avec un ratio poudre : billes de 1 : 6 et avec un ratio de 1 : 13; de la même façon, la surface spécifique diminue avec la diminution du ratio à 1 : 26.



**Figure III.7** Isothermes d'adsorption/desorption pour le mélange Mg+10wt%MgO, broyé pendant 10h à 250 rpm avec un rapport massique poudre : billes de 1 : 6 (8 billes)

Le diamètre moyen des pores (de 11 à 20 nm environ) se situe toujours dans l'intervalle qui correspond aux matériaux mésoporeux (2 à 50nm). La théorie BJH nous permet de montrer que les tailles de pores varient peu avec la modification du rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  (Tableau III.8 suivant). On peut toutefois constater que, du point de vue du diamètre et de la surface totale des

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

pores, c'est toujours le mélange broyé avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 13 (17 billes) qui présente les meilleures caractéristiques.

**Tableau III.8** Surface spécifique, diamètre moyen et surface totale des pores, calculés pour les différents rapports massiques poudre : billes, pour le mélange Mg+10wt% MgO broyé 10 heures, sous 10 bar H<sub>2</sub> à 250 rpm

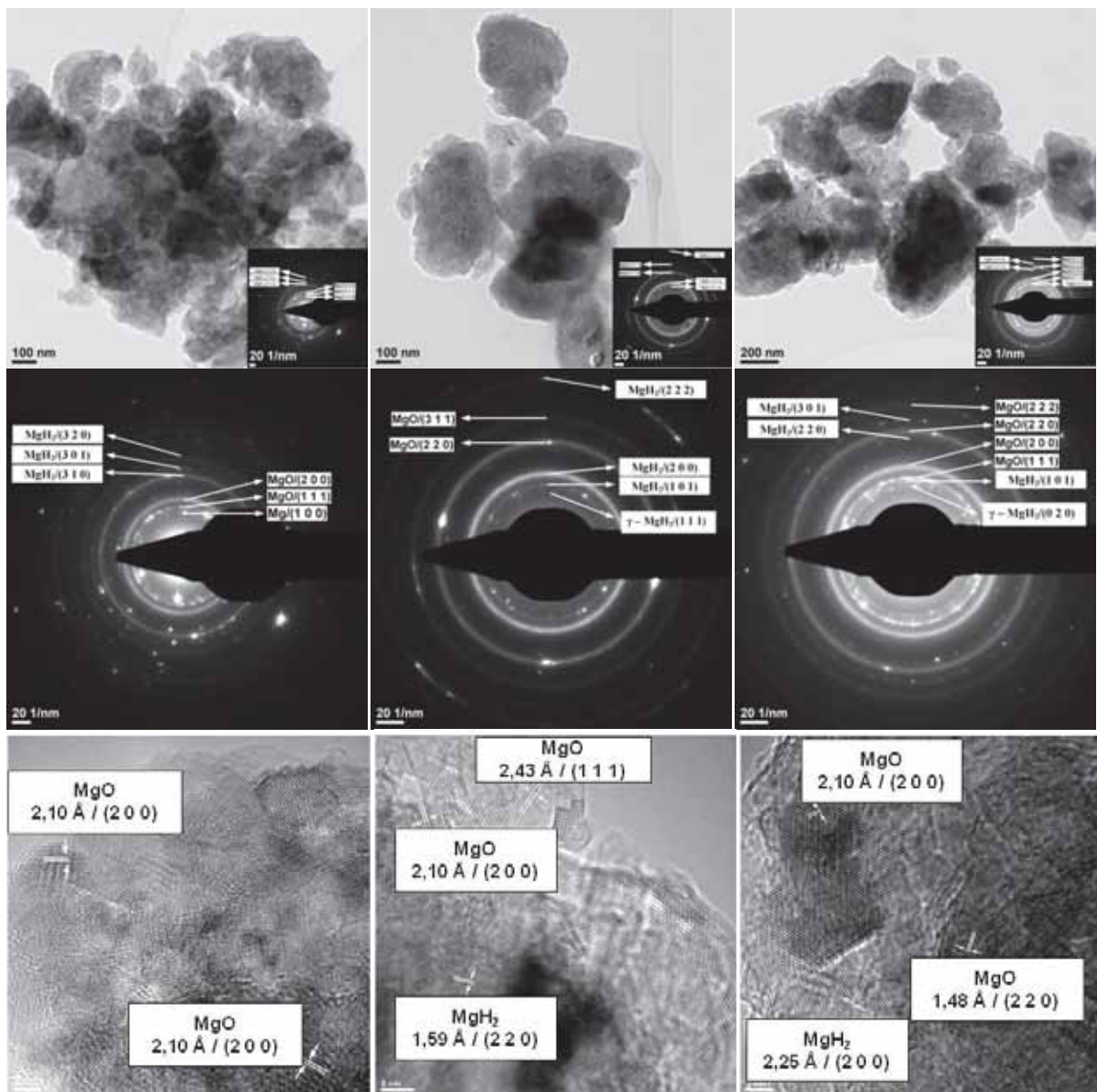
<i>Ratio <math>m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}</math></i>	<i>Surface spécifique (BET) [m<sup>2</sup>/g]</i>	<i>Diamètre moyen des pores (BJH) [nm]</i>	<i>Surface cumulative des pores (BJH) [m<sup>2</sup>/g]</i>
<i>1 : 6 (8 billes)</i>	6,6	16,1	5,5
<i>1 : 13 (17 billes)</i>	8,4	11,2	6,8
<i>1 : 26 (34 billes)</i>	6,2	18,2	4,6

#### Micrographies MET

Les images MET en champ clair montrent des agglomérations de particules approximativement sphériques, de dimensions variant de 100 nm à 500 nm (pour un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 6), 100 nm à 400 nm (1 : 13) et 100 nm à 600 nm (1 : 26).

Dans les trois cas, la diffraction des électrons sur aire sélectionnée (SAED, *Selected Area Electron Diffraction* – voir Figure III.8, deuxième ligne) permet de constater la présence de MgH<sub>2</sub> (quadratique) et MgO (cubique), ainsi que des traces de  $\gamma$  – MgH<sub>2</sub> (visibles aussi en diffraction de rayons X).

Les cercles concentriques observés sur les clichés de diffraction sont formés de spots de diffraction correspondant aux différents grains d'orientation différente et aléatoire, observables sur les images MET Haute Résolution (Figure III.8, troisième ligne). Les grains de MgO sont observables en surface, mais aussi, de manière aléatoire, à l'intérieur des particules après broyage réactif, alternant avec MgH<sub>2</sub>. Comme dans le paragraphe précédent (§III.2.2), l'analyse en microscopie électronique en transmission montre que l'oxyde de magnésium ne se situe pas aux joints de grains, mais en surface et à l'intérieur des grains.



**Figure III.8** Images de microscopie en champ clair, SAED et HR-TEM pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO pendant 10h, avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 6 (à gauche), 1 : 13 (au centre) et 1 : 26 (à droite).

*À l'issue de cette étude, il apparaît que pour avoir (i) la granulométrie la plus fine, (ii) une surface des pores optimale et (iii) un taux de conversion Mg : MgH<sub>2</sub> maximal, il faut utiliser un rapport masse de poudre : masse des billes de 1 : 13.*

#### III.2.4. Propriétés de sorption de l'hydrogène

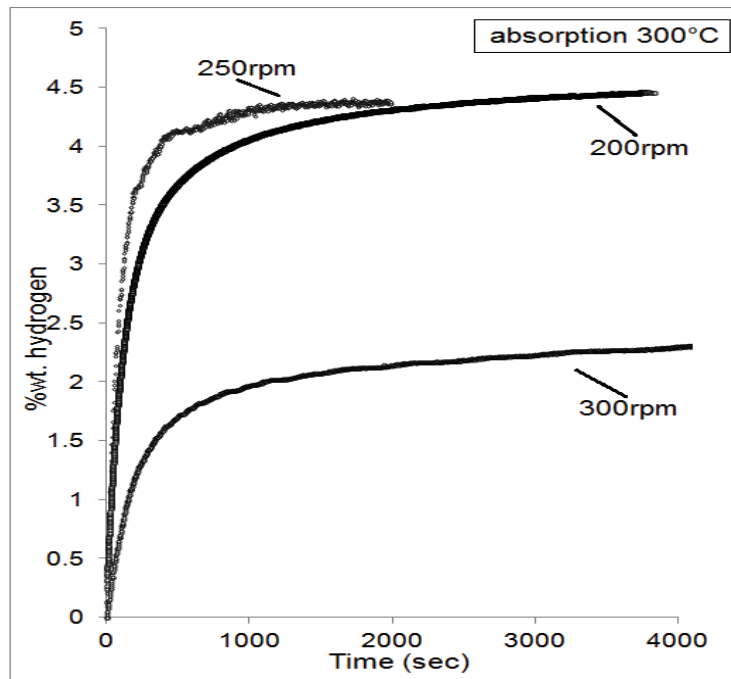
Les propriétés de sorption d'hydrogène de l'ensemble des échantillons ont été étudiées. Avant chaque nouvelle expérience, l'échantillon est placé sous vide dynamique à 200°C pendant au minimum 2 heures. La première absorption est effectuée sous 10 bar à 300°C pendant 1 jour, afin d'atteindre la saturation. La désorption est ensuite effectuée à 330°C sous vide dynamique. Les cycles suivants sont faits à 300°C sous 10 bar d'hydrogène pour l'absorption et à 330°C sous vide pour la désorption. Les résultats présentés en Figure III.9 sont ceux obtenus après le 4<sup>ème</sup> cycle pour le mélange broyé à 200 rpm, le 3<sup>ème</sup> cycle pour le mélange broyé à 250 rpm et le 4<sup>ème</sup> cycle pour le mélange broyé à 300 rpm. Ces résultats correspondent à l'obtention de la répétabilité de la mesure (e.g, les résultats après les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> cycles à 200 rpm sont identiques).

##### Variation de la vitesse de broyage

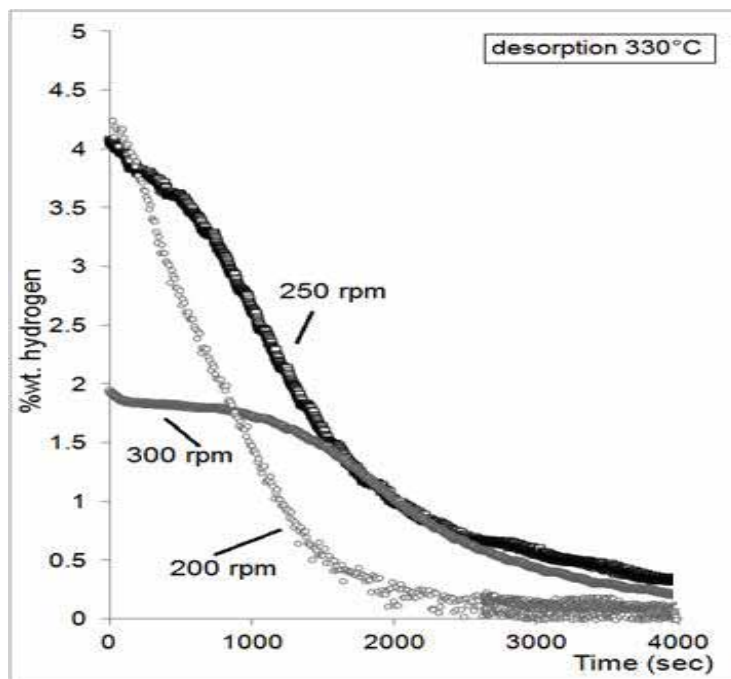
L'échantillon broyé à 250 rpm absorbe le plus rapidement l'hydrogène, arrivant à saturation après 15 minutes environ. La capacité d'absorption est comparable à celle obtenue après broyage à 200 rpm, mais avec une cinétique plus rapide (Figure III.9). Ceci est en accord avec les mesures de surface spécifique, qui relèvent des valeurs proches pour les deux matériaux.

Le matériau broyé à 300 rpm présente une capacité massique environ 2 fois inférieure (2.5wt%), qui pourrait s'expliquer par une forte agglomération et un soudage des particules, engendrés par les frictions contre les parois de la jarre en inox (ceci est probablement la raison pour laquelle, lors du broyage réactif, environ 50% du Mg n'est pas transformé). La couche de MgO en surface des particules agglomérées agit comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène [18], empêchant l'hydruration du cœur de Mg et diminuant encore plus la capacité d'absorption et la vitesse de réaction.

Notons que les cinétiques de désorption à 330°C (Figure III.10) ne sont pas influencées de la même façon par la vitesse de broyage. Les meilleures cinétiques sont celles obtenues pour le mélange broyé à 200 rpm. La désorption totale est obtenue après environ 30 minutes. Pour les mélanges broyés à 250 et 300 rpm, il faut compter environ 1 heure pour obtenir une désorption totale. Les vitesses de désorption (pente des courbes) sont assez semblables pour les mélanges broyés à 200 et 250 rpm, avec toutefois un temps de latence pour le mélange broyé à 250 rpm, qui n'existe pas pour celui broyé à 200 rpm. Pour le mélange broyé à 300 rpm, la vitesse de désorption est beaucoup plus faible (visuellement, il y a un facteur 2 au minimum) et de plus, le temps de latence est très grand (environ 20 minutes).



**Figure III.9** Cinétiques d'absorption à 300°C et 10 bar H<sub>2</sub> pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO pendant 10h à 200, 250 et 300 rpm.



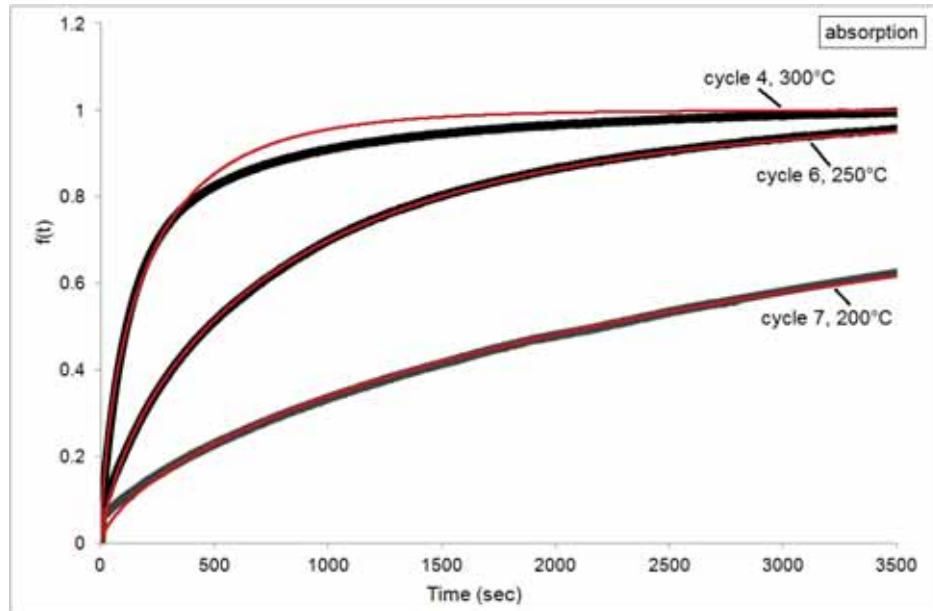
**Figure III.10** Cinétiques de désorption à 330°C et sous vide pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO pendant 10h à 200, 250 et 300 rpm.

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

Une fois la répétabilité obtenue, les cycles d'absorption et de désorption ont été faits à diverses températures. La Figure III.11 présente les résultats obtenus lors du 6<sup>ème</sup> cycle à 250°C et du 76<sup>ème</sup> cycle à 300°C. A

Le modèle d'Avrami-Erofeev est couramment utilisé dans l'exploitation des courbes cinétiques, pour calculer l'énergie d'activation [19, 20, 21]. Afin de pouvoir utiliser ce modèle (présenté dans le premier chapitre, voir §I.4.2), les courbes sont tracées en fonction du taux d'hydrure formé (et non pas en pourcentages massiques d'hydrogène absorbé). L'équation d'Avrami-Erofeev s'écrit:

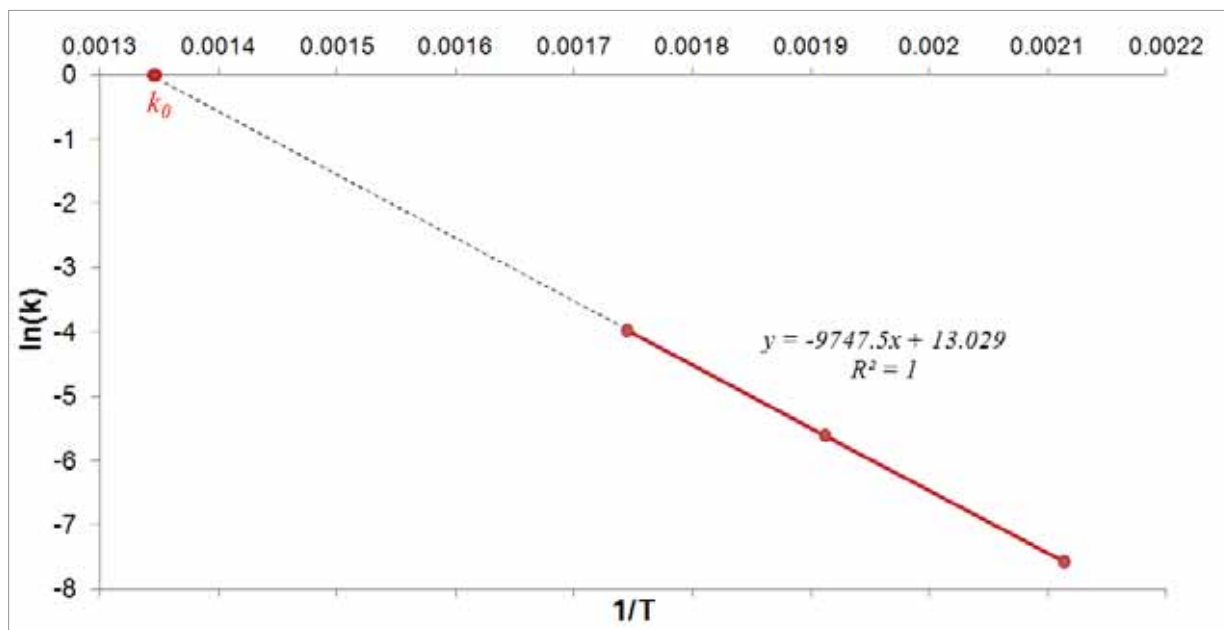
$$F(t) = 1 - e^{-kt^n} \leftrightarrow \ln(-\ln(1 - F)) = \ln k + n \ln t \quad (\text{III.1})$$



**Figure III.11** Cinétiques d'absorption à 300°C et 10 bar H<sub>2</sub> pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO pendant 10h à 200 rpm: données expérimentales (en noir) et modèle calculé avec l'équation d'Avrami-Erofeev (en rouge).

Ce modèle permet aussi de calculer l'énergie d'activation, selon la loi d'Arrhenius (voir Figure III.12 ci-dessous):

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ soit } \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III.2})$$



**Figure III.12** Calcul de l'énergie d'activation (Mg broyé avec 10wt% MgO pendant 10h à 250 rpm avec 17 billes) :  $E_a = -m \cdot R$ , où  $m = -9747,5$  (voir ci-dessus) et  $R = 8,3144$  J/mol·K, donc  $E_a = 81$  kJ/mol

On observe sur la Figure III.11 que la température d'absorption influence de manière significative la vitesse d'absorption. Ainsi, à 250°C, la vitesse de réaction est plus faible dans un premier temps, mais la fraction d'hydrure formé est presque égale à celle obtenue à 300°C au bout d'une heure environ.

Dans le cas de l'absorption à 200°C, l'avancement de la réaction est beaucoup plus lent, avec environ 0,6 d'hydrure formé au bout d'une heure (i.e., environ 2,7% massique). Pour arriver à une fraction égale à 1 (tout le magnésium transforme en  $MgH_2$ ), il faudrait attendre beaucoup plus longtemps.

Ainsi, en traçant  $\ln k = f(1/T)$ , l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur de  $k_0$  et la pente nous donne l'énergie d'activation. Les résultats pour le mélange de Mg broyé avec 10wt% MgO pendant 10h à 250 rpm sont présentés en Figure III.12. Le même traitement des données est appliqué pour les mélanges broyés à 200 et 300 rpm.

L'énergie d'activation  $E_a$ , calculée en absorption (Tableau III.9), est comparable avec celle du Mg pur (75-80 kJ/mol), pour les poudres broyées à 200 et 250 rpm. A 300 rpm,  $E_a$  augmente fortement (presque doublée), ce qui est cohérent avec la cinétique d'absorption plus lente et la capacité réduite signalées avant [22].



### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

**Tableau III.9** Energie d'activation calculée aux différentes vitesses de broyage, pour le mélange Mg+10wt% MgO, broyé 10h avec 17 billes (ratio 1 : 13)

<i>Vitesse de broyage</i>	<i>Energie d'activation (absorption)</i> $E_a$ [kJ/mol]
200 rpm	87
250 rpm	81
300 rpm	140

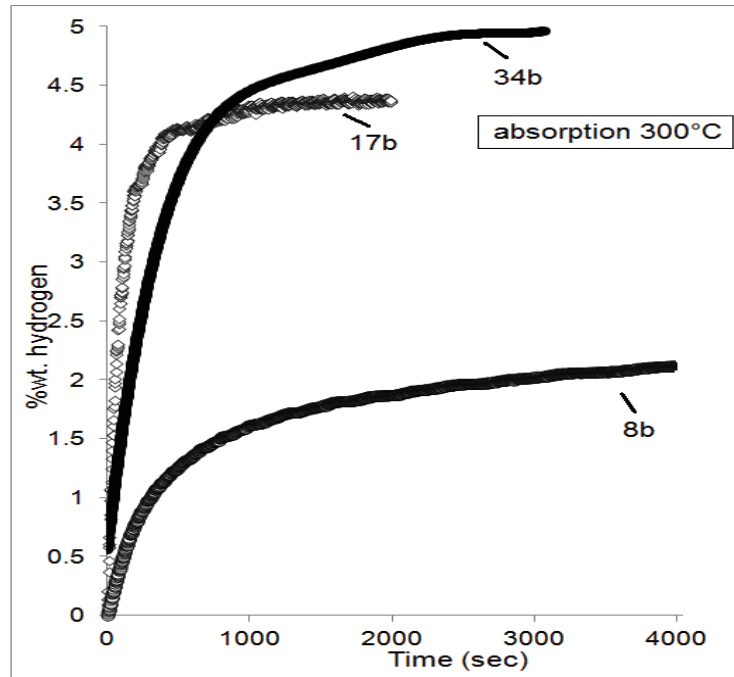
Ces résultats sont cohérents avec ceux précédemment obtenus, puisque c'est le mélange à 250 rpm qui présente la plus faible énergie d'activation. Notons toutefois qu'aucune diminution significative de l'énergie d'activation n'est observée, ce qui laisse supposer que MgO ne joue pas un rôle catalytique.

#### Variation du ratio poudre : billes

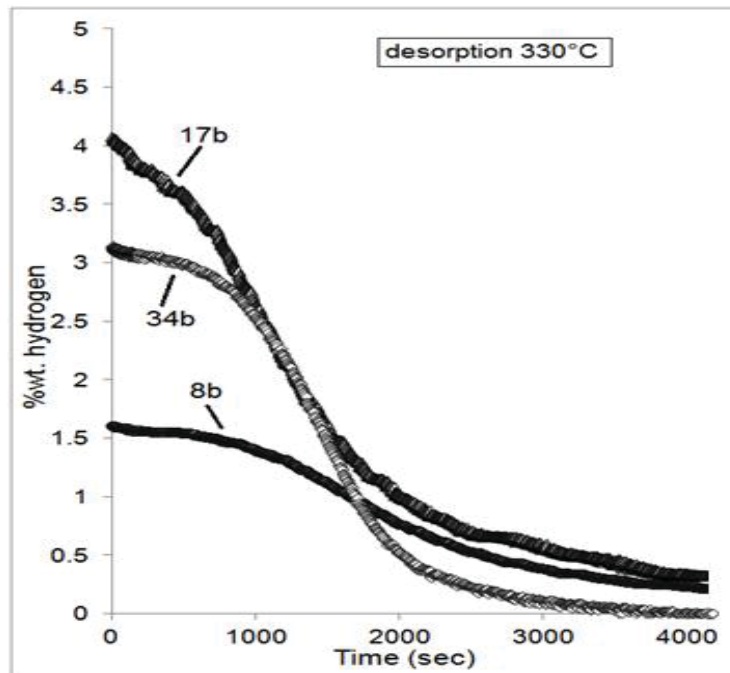
Les échantillons broyés avec les différents ratios poudre : billes ont également été caractérisés du point de vue de l'absorption de l'hydrogène. Les échantillons ont été activés sous vide dynamique à 200°C pendant 2 heures au minimum. Les cycles retenus pour l'absorption à 300°C (Figure III.13) sont ceux à partir desquels l'expérience devient répétable, c'est-à-dire le 5<sup>ème</sup> pour l'échantillon broyé avec un ratio de 1 : 6, le 3<sup>ème</sup> cycle pour l'échantillon broyé avec un ratio de 1 : 13 et le 4<sup>ème</sup> pour l'échantillon broyé avec un ratio de 1 : 26.

L'échantillon broyé avec 17 billes (ratio 1 : 13) absorbe le plus rapidement l'hydrogène, arrivant à saturation après 15 minutes environ (Figure III.13). La capacité d'absorption est légèrement inférieure à celle obtenue après broyage avec 34 billes (ratio 1 : 26), mais avec une cinétique de réaction plus rapide. Pour le mélange avec un ratio de 1 : 26, le maximum de capacité (i.e. 5% massiques) est atteint après un peu moins d'une heure. Pour le mélange avec un ratio de 1 : 6, une capacité de seulement 2% est atteinte après plus de 2 heures.





**Figure III.13** Cinétiques d'absorption à 300°C et 10 bar H<sub>2</sub> pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO, à 250 rpm avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 6 (8billes), 1 : 13 (17billes) et 1 : 26 (34billes).



**Figure III.14** Cinétiques de désorption à 330°C sous vide pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO, à 250 rpm avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 6 (8billes), 1 : 13 (17billes) et 1 : 26 (34billes).

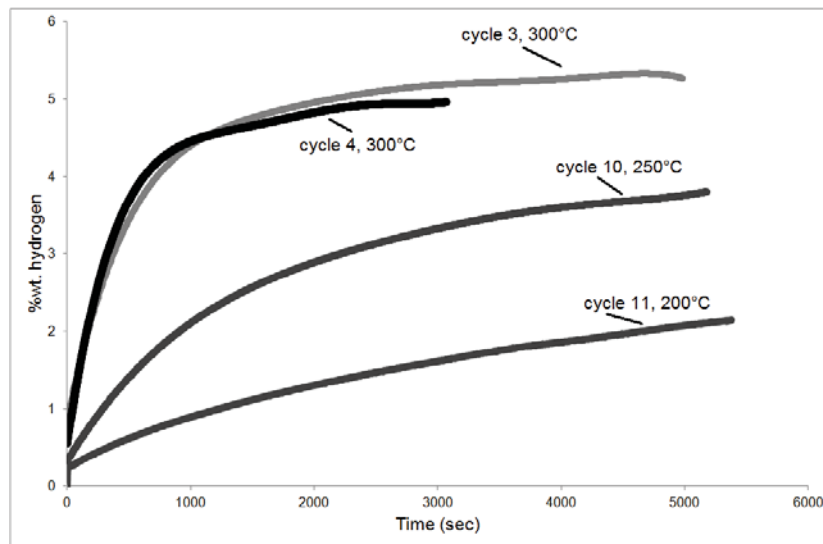
### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

Les mesures effectuées montrent que les cinétiques de désorption à 330°C (Figure III.14) sont les plus rapides pour l'échantillon broyé avec 34 billes (ratio de 1 : 26) ; cependant, il n'y a qu'environ 3% d'hydrogène désorbés, pour 5% absorbés : ceci reste inexplicable pour le moment.

Les mauvaises performances du matériau broyé avec 8 billes (ratio de 1 : 6), qui présente une capacité massique environ 2 fois inférieure (2wt%), pourraient s'expliquer par la faible efficacité du broyage. En effet, lors du broyage réactif, le taux de MgH<sub>2</sub> obtenu est de seulement 20% environ. La taille de cristallites du Mg reste autour de 40nm (2 à 4 fois supérieure aux tailles estimées pour les deux autres cas), et la taille des particules observées en granulométrie a tendance à être supérieure au micromètre.

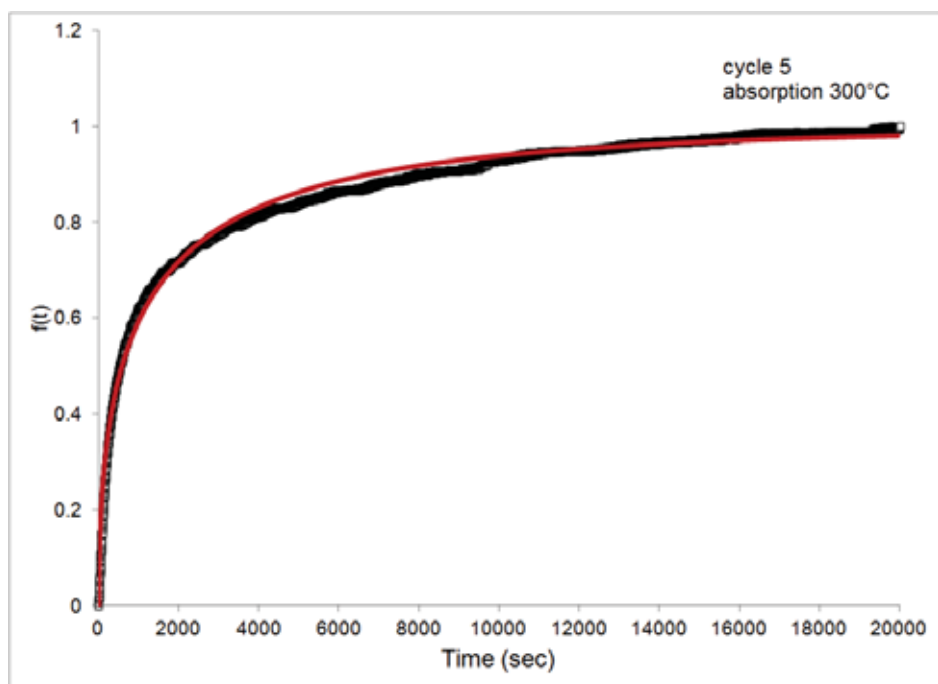
La comparaison entre les cinétiques obtenues pour des différentes températures de cyclage en absorption montre, comme précédemment, la dégradation progressive des vitesses et des capacités d'absorption avec la diminution de la température (Figure III.15). Ce phénomène se produit pour tous les mélanges caractérisés dans notre étude.

A 250°C, une capacité de 3,5% est atteinte après 1 heure, alors que l'on atteint juste un peu plus de 1,5% à 200°C, après le même temps. Toutefois, la capacité maximale ne semble pas être affectée par la température.



**Figure III.15** Cinétiques d'absorption à 10 bar H<sub>2</sub> pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO, à 250 rpm, avec un rapport  $m_{\text{poudre}} : m_{\text{billes}}$  de 1 : 26 (34billes).

Les cinétiques de réaction peuvent être également modélisées et étudiées en utilisant la loi d'Avrami-Erofeev (voir le modèle en Figure III.16), permettant le calcul des énergies d'activation (cf. précédemment).



**Figure III.16** Cinétiques d'absorption à 300°C et 10 bar H<sub>2</sub> pour les poudres de Mg broyées avec 10wt% MgO pendant 10h avec un ratio poudre : billes de 1 : 6(8 billes): données expérimentales (en noir) et modèle calculé avec l'équation d'Avrami-Erofeev (en rouge).

**Tableau III.10** Energie d'activation calculée aux différents ratios poudre : billes, pour le mélange Mg+10wt% MgO, broyé 10 heures à 250 rpm

<i>Ratio <math>m_{poudre} : m_{billes}</math></i>	<i>Énergie d'activation (absorption)</i>	
	<i><math>E_a</math> [kJ/mol]</i>	
1 : 6 (8 billes)	116	
1 : 13 (17 billes)	81	
1 : 26 (34 billes)	78	

L'énergie d'activation calculée en absorption d'hydrogène (Tableau III.10) est comparable à celle du Mg (75-80 kJ/mol), pour les poudres broyées avec 17 et 34 billes (rapport massique poudre : billes de 1 : 13 et 1 : 26 respectivement).

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

---

Les poudres broyées avec seulement 8 billes (ratio 1 : 6) présentent une plus grande énergie d'activation, en accord avec les cinétiques plus lentes et une capacité d'absorption moindre, ce qui correspond à une efficacité réduite du broyage, en raison du ratio poudre : billes trop important.

#### III.3. CONCLUSION

*Les poudres de magnésium avec ajout de 10wt% d'oxyde de magnésium ont été broyées par broyage mécanique réactif sous atmosphère d'hydrogène (10bar), pendant 10 heures, en variant deux paramètres : la vitesse de broyage et le nombre de billes utilisées (i.e. le rapport massique poudre : billes). Les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus ont été étudiées et comparées en fonction des paramètres de synthèse.*

*Il apparaît que le mélange broyé à 250 rpm et avec 17 billes (ratio 1 : 13) a, dans les conditions de broyage utilisées, de meilleures performances en terme de : taille des particules, teneur en  $MgH_2$  après broyage, surface spécifique et cinétiques d'absorption/désorption d'hydrogène.*

*Cependant, notre étude ne nous a pas permis de répliquer les résultats obtenus par Aguey-Zinsou et al. [1], à savoir la diminution de la température de cyclage à 250°C, avec une capacité d'absorption de 6.5wt% environ et une absorption complète après 4 minutes seulement.*

*Nous avons toutefois vérifié que l'oxyde de magnésium avait un effet significatif sur la croissance des grains, en retardant celle-ci. Toutefois, les calculs des énergies d'activation (ainsi que l'étude cinétique) ont démontré que l'oxyde de magnésium ne joue pas de rôle catalytique pour la sorption d'hydrogène. Les derniers résultats confirment ceux de Barkhordarian et al. [23, 24], qui avaient montré que les oxydes des métaux de transition qui avaient un fort effet catalytique étaient ceux qui présentaient des degrés d'oxydation multiples. Or, le magnésium ne présente que le degré d'oxydation +2 dans MgO.*

---

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] *K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann*, Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1118–1126
- [2] *A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen*, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 217–225
- [3] *G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann*, Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as catalyst, *Scripta Materialia* 49 (2003) 213–217
- [4] *M. Polanski, J. Bystrzycki, R.A. Varin, T. Plocinski, M. Pisarek*, The effect of chromium (III) oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanopowder on the microstructure and cyclic hydrogen storage behavior of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>), *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2005) 2386–2391
- [5] *I.-H. Kwon, J.-L. Bobet, J.-S. Bae, M.-Y. Song*, Improvement of hydrogen-storage properties of Mg by mechanical grinding with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds* 396 (2005) 264–268
- [6] *M.Y. Song, S.N. Kwon, J.-L. Bobet, H.R. Park*, Enhancement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with oxide, metallic element(s) and hydride-forming element, *Ceramics International* 37 (2011) 897–902
- [7] *J.-L. Bobet, E. Akiba, Y. Nakamura, B. Darriet*, Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying - hydrogen sorption properties, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 987-996
- [8] *M.Y. Song, S.N. Kwon, S.-H. Hong, D. R. Mumm, J.-S. Bae*, Improvement of hydrogen-sorption characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by spray conversion, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2284 – 2291
- [9] *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
- [10] *F.J. Castro, J.-L. Bobet*, Hydrogen sorption properties of an Mg + WO<sub>3</sub> mixture made by reactive mechanical alloying *Journal of Alloys and Compounds* 366 (2004) 303–308
- [11] *J.-G. Roquefère*, Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, Thèse, Université Bordeaux I (2009)
- [12] *J. Rodriguez-Carvajal*, Study of microstructural effects by powder diffraction using the program Fullprof, SMCr-IV Congreso Nacional, Morelia (Mexico) November 2003
- [13] *J.-L. Bobet, C. Even, Jean-M. Quenisset*, On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 348 (2003) 247–251

### III. Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés de sorption du magnésium

---

- [14] *F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol*, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P1050 pp.1-24
- [15] *L. Pall, J-L. Bobet, E. Andronescu*, Influence du broyage réactif avec MgO sur les propriétés du magnésium, UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol. 74, Iss. 4 (2012), 171–176
- [16] *S. Turner, V. L. Karen, D. S. Bright*, Phase Identification by Selected Area Electron Diffraction, Microscopy and Microanalysis, 9 - Suppl. 02 (2003) 862-863
- [17] *M. Abdellaoui, E. Gaffet*, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment, Acta Metallurgica et Materialia 43 (1995) 1087–1098
- [18] *P. Hjort, A. Krozer, B. Kasemo*, Hydrogen sorption kinetics in partly oxidized Mg films, Journal of Alloys and Compounds 237 (1996) 74-80
- [19] *M.H. Mintz, Y. Zeiri*, Hydriding kinetics of powders, Journal of Alloys and Compounds 216 (1994) 159-175
- [20] *G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann*, Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents Journal of Alloys and Compounds 407 (2006) 249–255
- [21] *W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann*, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, Journal of Alloys and Compounds 315 (2001) 237–242
- [22] *L. Pall, E. Andronescu, J-L. Bobet*, Influence of the reactive mechanical grinding with MgO on the hydrogen sorption properties of magnesium powders, Powder Technology (2012), submitted paper
- [23] *G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann*, Catalytic Mechanism of Transition-Metal Compounds on Mg Hydrogen Sorption Reaction, Journal of Physical Chemistry B (2006) 110, 11020-11024
- [24] *G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann*, Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg Journal of Alloys and Compounds 364 (2004) 242–246

**IV. COMPOSÉS PSEUDOBINAIRES À  
BASE DE BORE DE TYPE  $TR(MT)_{5-x}B_x$**

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $\text{TR}(\text{MT})_{5-x}\text{B}_x$

---



## IV. COMPOSES PSEUDOBINAIRES A BASE DE BORE DE TYPE



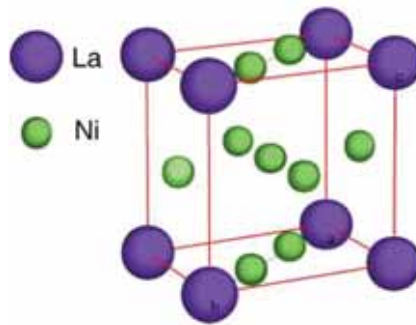
### IV.1. INTRODUCTION

Parmi les intermétalliques binaires de type phases de Haucke, de stœchiométrie  $AB_5$ , le composé  $LaNi_5$  présente un fort intérêt pour le stockage de l'hydrogène. En effet, ce composé absorbe réversiblement 1,5% massiques d'hydrogène à température ambiante.

Nous présenterons dans ce chapitre l'étude de composés ternaires substitués dérivés de  $LaNi_5$  par la substitution du B au Ni et plus généralement, nous allons étudier les intermétalliques à base de bore de type  $TR(MT)_{5-x}B_x$  ( $TR$ =terre rare,  $MT$ = métal de transition). Les terres rares utilisées sont le lanthane, le gadolinium et l'yttrium.

#### IV.1.1. Structure et propriétés de $LaNi_5$

$LaNi_5$  cristallise dans une structure type  $CaCu_5$ , groupe d'espace  $P6/mmm$  (Figure IV.1). Les atomes de La occupent les sites  $1a$  (i.e.  $(0, 0, 0)$ ), tandis que les atomes de nickel se situent en sites  $2c$   $(1/3, 2/3, 0)$  et  $2g$   $(1/2, 0, 1/2)$ .

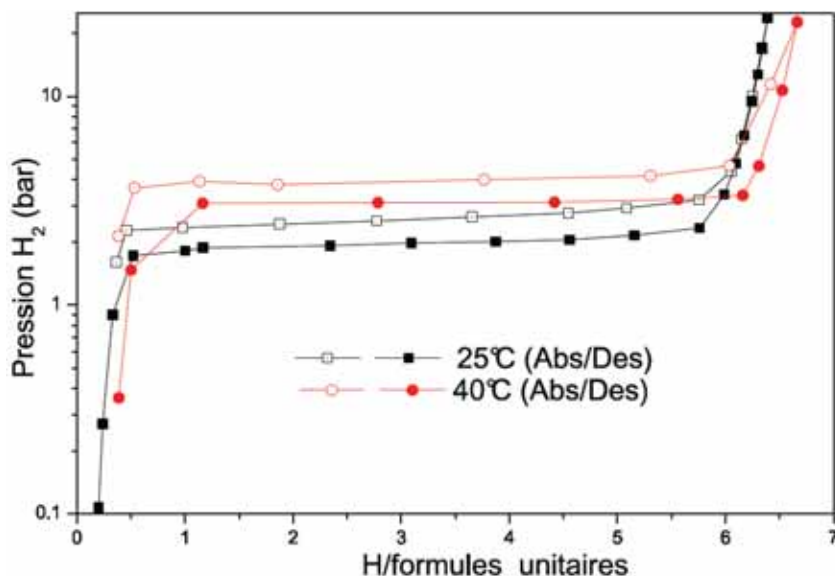


**Figure IV.1** Maille élémentaire de  $LaNi_5$

##### IV.1.1.1. Sorption de l'hydrogène

Le composé absorbe l'hydrogène de façon réversible, avec une capacité volumique remarquable, supérieure à 6 atomes de H par mole de  $LaNi_5$  (voir Figure IV.2 [1]). La capacité massique est en revanche limitée par sa masse molaire ( $M_{(LaNi_5)} = 432,36$  g/mol), ne dépassant pas les 1,5 wt.%.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $TR(MT)_{5-x}B_x$



**Figure IV.2** Courbes pression-composition du composé  $LaNi_5$ , à 25° et 40°C

##### IV.1.1.2. Influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques

Les intermétalliques composés de lanthanides et de métaux de transition  $3d$  (cas du  $LaNi_5$ ) ont été largement étudiés dans la littérature pour leurs propriétés magnétiques souvent remarquables. L'hydruration des composés peut induire un changement de leurs propriétés magnétiques. Ce changement peut être l'effet de plusieurs phénomènes se produisant lors de l'hydruration, *e.g.* un changement de structure, un agrandissement du volume de la maille, une modification de la densité électronique.

##### IV.1.2. Dérivés de $LaNi_5$

De nombreux composés ternaires peuvent être dérivés à partir de  $LaNi_5$ . Ces composés de type  $TRNi_{5-x}M_x$  sont obtenus par substitution d'atomes métalliques au nickel, sur les sites  $3g$  ( $M = Al, Fe, Co, Mn...$ ) ou  $2c$  ( $M = Cu$ ) et au lanthane sur les sites  $3a$  ( $TR = Y, Gd, Pr,...$ ).

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi comme objet les systèmes au bore présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit (§I.4.5). Les diagrammes ternaires des systèmes  $TR(MT)_{5-x}B_x$  ( $TR = La, Gd, Y, MT = Ni, Fe, Co$ ) sont présentés ci-après.

##### IV.1.3. Diagrammes ternaires pour les systèmes étudiés avec les phases obtenues

Nous allons présenter d'abord, de manière générale, les diagrammes binaires La-Ni et La-B, de façon à identifier les composés binaires les plus stables qui sont susceptibles de se former lors de nos synthèses et recuits.

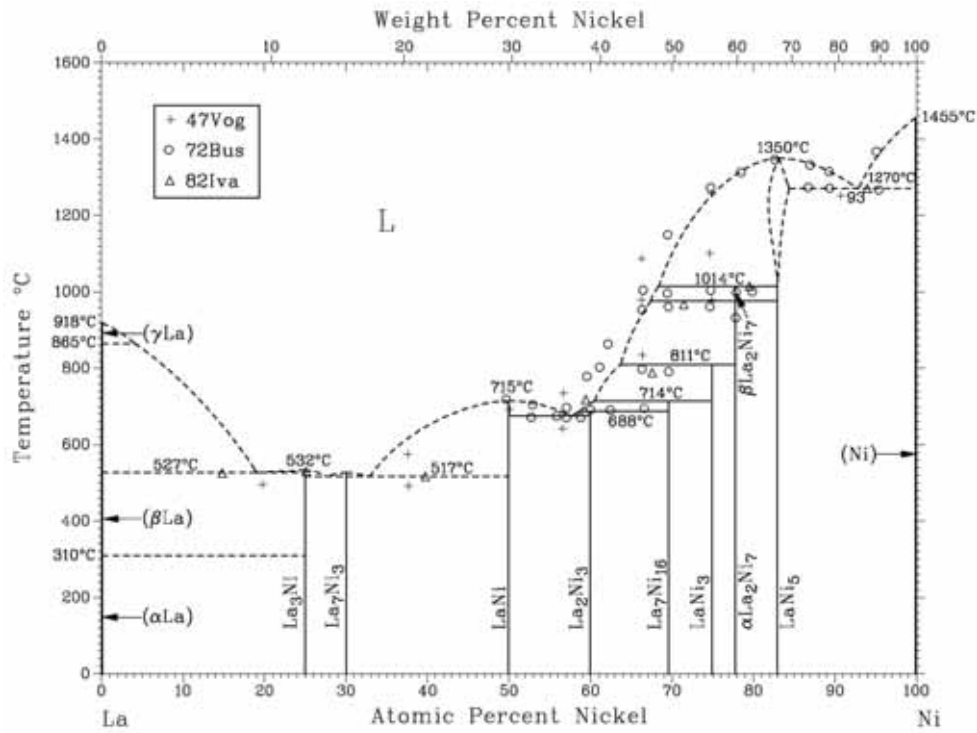


Figure IV.3 Diagramme de phases binaire lanthane-nickel [2]

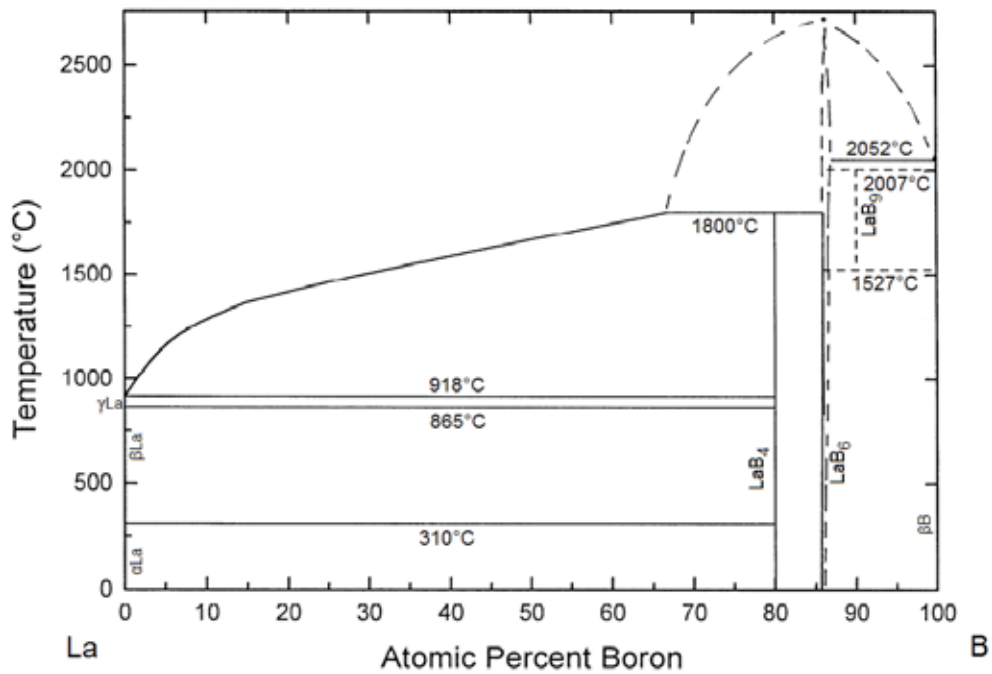


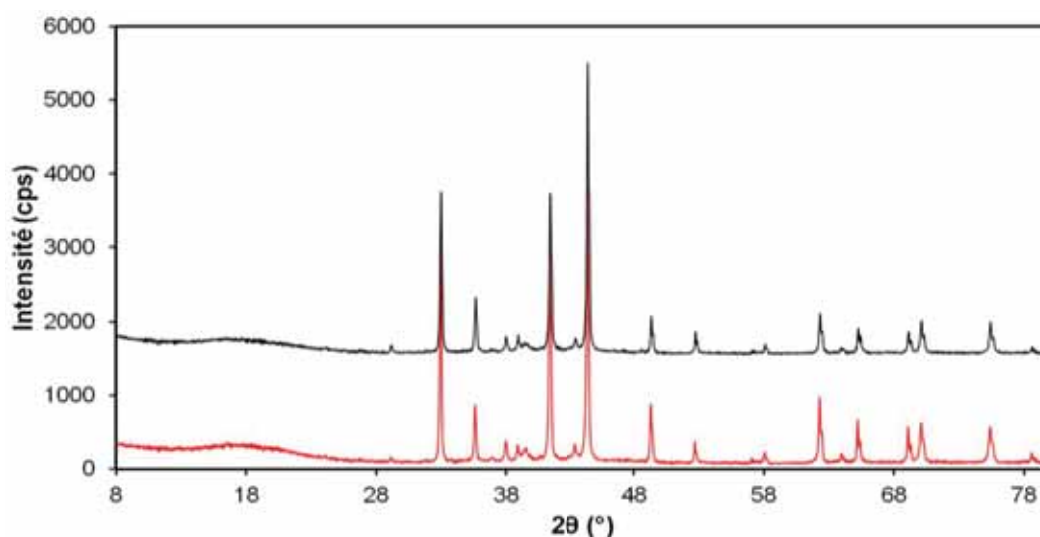
Figure IV.4 IV.5 Diagramme de phases binaire lanthane-bore [3]



## IV.2. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

Tous les intermétalliques à base de bore ont été synthétisés à partir de blocs d'éléments purs, par fusion en deux étapes : première fusion dans le four à induction, suivi d'une deuxième dans le four à arc. Comme précisé dans le Chapitre II, la fusion en four à induction ne permet pas de faire fondre le bore, du fait de sa faible conduction électrique ainsi que de son faible coefficient de diffusion thermique. L'utilisation du four à arc est nécessaire pour assurer la fusion du bore et sa diffusion dans l'alliage.

La fusion a été suivie par des traitements thermiques de durées et températures variables (voir §II.2.4). Le recuit permet dans certains cas d'améliorer la cristallinité des échantillons. Nous avons pu constater que les conditions de recuit utilisées n'influent pas sur la composition et la proportion des phases en présence (un exemple est présenté en Figure IV.7).



**Figure IV.7** Superposition des diffractogrammes de rayons X du composé  $\text{YNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 mois (en rouge) et à  $900^\circ\text{C}$  pendant 10 jours (en noir)

De petits blocs des matériaux ainsi obtenus ont été réduits en poudre en utilisant un mortier et pilon en agate, puis caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre et affinement Rietveld. Le bruit de fond à bas  $\theta$  visible sur la plupart des diffractogrammes est dû au porte-échantillon en PMMA et à l'adhésif utilisé pour fixer les poudres sur le porte-échantillon.

## IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

Tous les échantillons synthétisés au cours de cette étude ont été analysés par diffraction de rayons X et par microsonde de Castaing, nous permettant ainsi leur caractérisation du point de vue structural et du point de vue de la composition chimique.

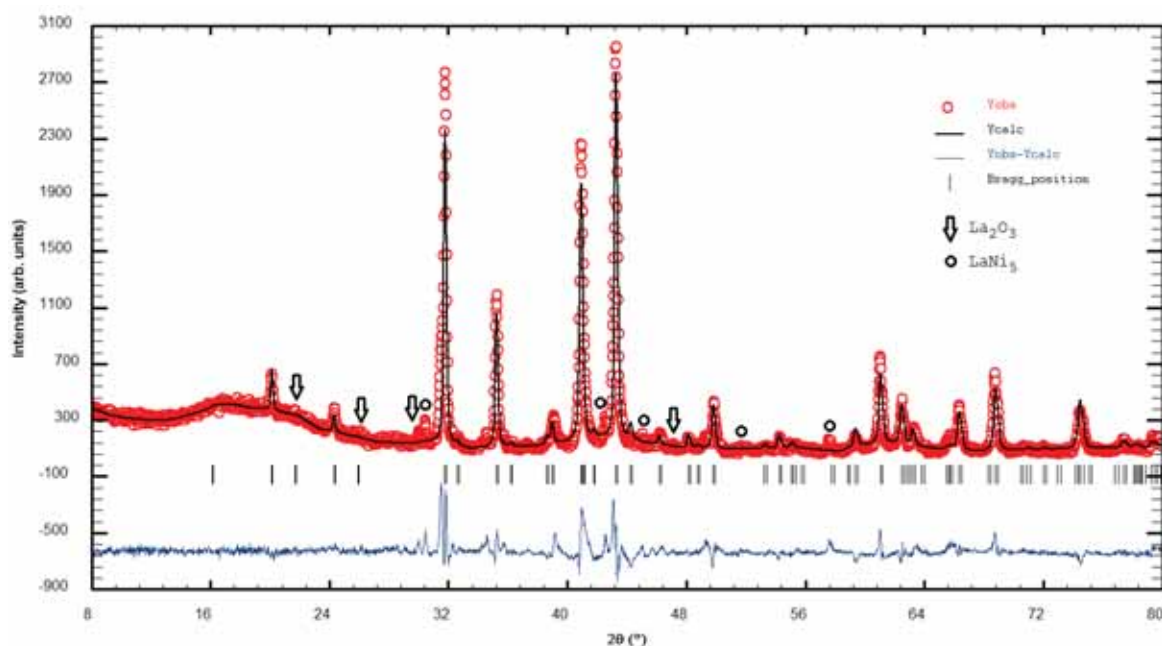
### IV.2.1. TRNi<sub>4</sub>B (TR=La, Gd, Y). Influence de la terre rare sur la structure

Nous avons d'abord étudié l'influence de la terre rare sur la structure de trois composés de stœchiométrie 1 :4 :1.

#### IV.2.1.a. LaNi<sub>4</sub>B

Le premier composé auquel nous nous sommes intéressés est obtenu à partir de LaNi<sub>5</sub> par substitution d'un atome de B à un atome de Ni.

Après les deux étapes de fusion et un recuit à 800°C sous vide pendant 1 semaine, l'alliage obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. L'affinement Rietveld (Figure IV.8) du diffractogramme permet d'identifier une phase unique de composition proche de La<sub>3</sub>Ni<sub>13</sub>B<sub>2</sub> (avec peu d'impuretés).



**Figure IV.8** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'alliage LaNi<sub>4</sub>B

Les résultats obtenus par affinement Rietveld sont résumés dans le Tableau IV.1. Les paramètres de maille et les positions atomiques estimées sont en bon accord avec la littérature [4, 5, 6].

Dans un premier temps, l'affinement est réalisé avec les atomes de B placés dans tous les sites du Ni. Cet affinement initial nous indique que le taux d'atomes de bore présents en sites  $6i$  et  $3g$  est nul. Ainsi, la substitution du bore au nickel a préférentiellement lieu en sites  $4h$  et  $2c$ . Le site  $2c$  est occupé à 82% par des atomes de B (et 18% par des atomes de Ni), alors qu'inversement, le site  $4h$  est occupé à 17% par des atomes de B et 83% par des atomes de Ni. Une meilleure qualité de l'affinement est obtenue en considérant que les atomes de bore se substituent partiellement au nickel sur les sites cristallographiques  $6i$ , en plus du bore situé en sites  $2c$ .

Nous avons laissé libre le taux de substitution du bore au nickel. Ainsi, la formulation chimique obtenue est  $\text{La}_3\text{Ni}_{12,66}\text{B}_{2,34}$  ou encore  $\text{LaNi}_{4,22}\text{B}_{0,78}$ . Cette composition reste proche de la composition nominale.

**Tableau IV.1** Résultat de l'affinement Rietveld sur  $\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$  (G.E.  $P6/mmm$ )

Paramètres de maille	Atomes	Position de Wyckoff	$x$	$y$	$z$	Occupation
$a=5,089 \text{ \AA}$	La1	$1a$	0	0	0	0,01466 (100%)
$c=10,970 \text{ \AA}$	La2	$2e$	0	0	0,32289	0,08333 (100%)
<b>Facteurs d'accord</b>	Ni1	$4h$	1/3	2/3	0,32314	0,13796 (83%)
	B1	$4h$	1/3	2/3	0,32314	0,0287 (17%)
$R_f=14,5\%$	Ni2	$6i$	1/2	0	0,85715	0,25 (100%)
$R_{wp}=27,3\%$	Ni3	$3g$	1/2	0	1/2	0,125 (100%)
$R_{\text{Bragg}}=11,6\%$	Ni4	$2c$	1/3	2/3	0	0,01436 (18%)
$\chi^2=4,3$	B4	$2c$	1/3	2/3	0	0,06897 (82%)

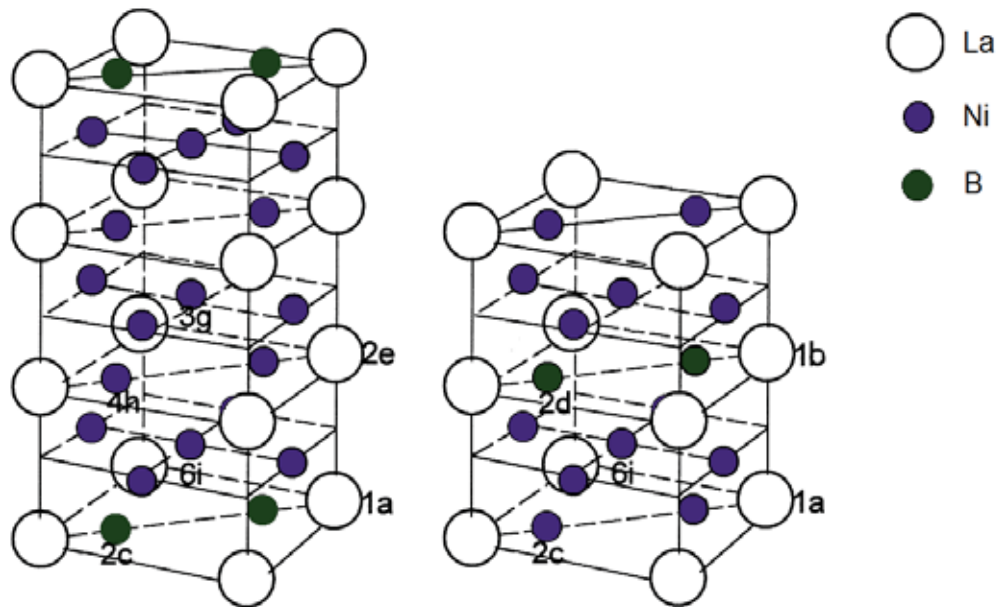
L'affinement révèle une orientation préférentielle selon l'axe  $c$  pour ce composé, ce qui paraît judicieux, étant donné sa cristallisation dans le système hexagonal. Le diagramme de diffraction relève aussi des impuretés ( $\text{LaNi}_5$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Ces impuretés sont toutefois présentes en trop faible quantité et ne peuvent être quantifiées.

La phase identifiée cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace  $P6/mmm$ , de même que  $\text{LaNi}_5$ . Toutefois, on constate une différence importante au niveau des paramètres de maille: si les valeurs du paramètre  $a$  diffèrent peu ( $a=5,089$  contre  $5,016 \text{ \AA}$  pour  $\text{LaNi}_5$ ), le paramètre  $c$  passe de  $3,980(8) \text{ \AA}$  (pour  $\text{LaNi}_5$ ) à  $10,970(3) \text{ \AA}$  dans le cas de  $\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$ .

Cette différence est donnée par l'existence d'une surstructure selon l'axe  $c$ . La nouvelle surstructure est représentée ci-dessous (Figure IV.9). La comparaison est faite avec la structure attendue «  $\text{LaNi}_4\text{B}$  », de type  $\text{CeCo}_4\text{B}$  (avec les atomes de B situés en site  $2d$ ).



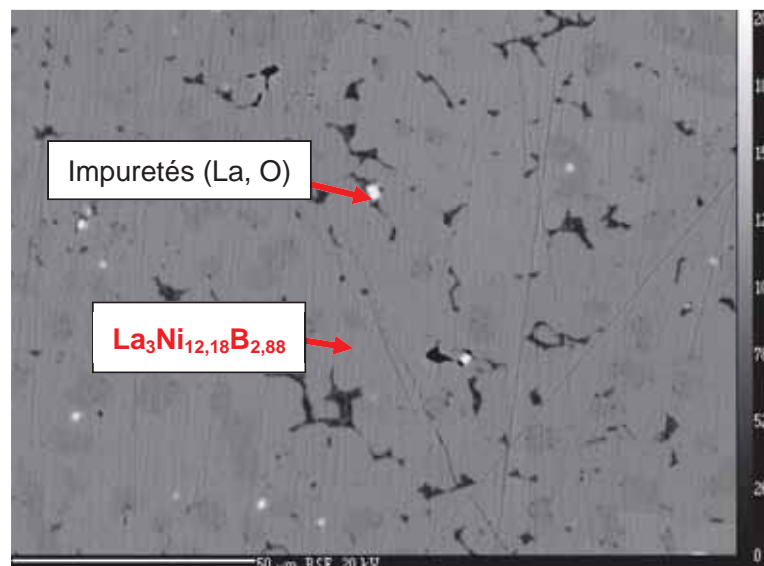
#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>



**Figure IV.9** Comparaison des mailles élémentaires des composés

$\text{La}_3\text{Ni}_{12}\text{B}_2$  (d'après [7]) (à gauche) et  $\text{LaNi}_4\text{B}$  (à droite)

L'existence la phase unique observée en diffraction des rayons X est confirmée par l'analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.10). La composition  $\text{La}_3\text{Ni}_{12,18}\text{B}_{2,88}$  est en assez bon accord avec la phase  $\text{La}_3\text{Ni}_{12,66}\text{B}_{2,34}$  identifiée précédemment. Notons toutefois que le dosage du bore ( $Z=5$ ) par cette méthode d'analyse quantitative reste très approximatif.



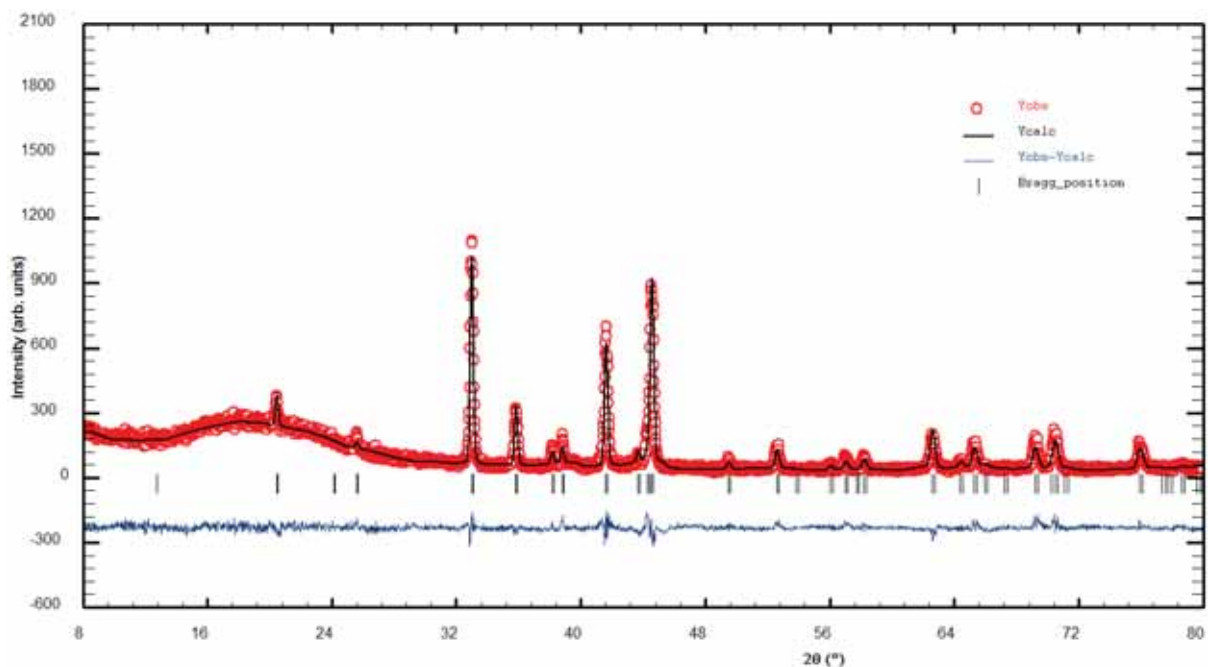
**Figure IV.10** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$



Nous avons pu déterminer que les impuretés observables sur la figure sont dues à l'oxydation de surface du lanthane présent dans l'alliage. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer la composition exacte des impuretés à raison de leur présence en trop faible quantité.

#### IV.2.1.b. $GdNi_4B$

Le diffractogramme de rayons X de  $GdNi_4B$  (Figure IV.11) présente une seule phase ; il n'y a pas d'impuretés observables. Notons que la « bosse » à bas  $\theta$  est donnée par l'adhésif utilisé lors de la préparation de l'échantillon pour la diffraction. Les principaux paramètres affinés sont donnés dans le Tableau IV.2.



**Figure IV.11** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'alliage  $GdNi_4B$

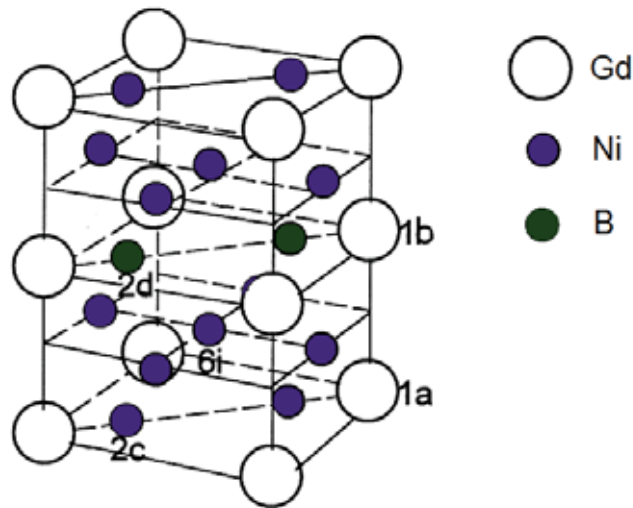
Il est important de noter que le composé  $GdNi_4B$  cristallise avec une maille hexagonale de type  $CeCo_4B$ . La représentation schématique de cette structure est donnée en Figure IV.12.

Dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  (i.e. le plan  $\vec{a}, \vec{b}$ ) il y a une alternance de plans  $TRNi_2 - Ni_3 - TRB_2 - Ni_3 - TRNi_2 \dots$ . Ainsi, le paramètre  $a$  est conservé, alors que le paramètre  $c$  est presque doublé par rapport à la structure de référence  $LaNi_5$ .

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

**Tableau IV.2** Résultat de l'affinement Rietveld sur GdNi<sub>4</sub>B (G.E. P6/mmm)

Paramètres de maille	Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z	Occupation	
$a=5,009 \text{ \AA}$	Gd1	1a	0	0	0	0,04166 (100%)	
$c=6,956 \text{ \AA}$	Gd2	1b	0	0	1/2	0,04166 (100%)	
Facteurs d'accord	Ni1	2c	1/3	2/3	0	0,07049 (85%)	
	B1	2c	1/3	2/3	0	0,01284 (15%)	
	$R_f=13,2\%$	Ni2	6i	1/2	0	0,25 (100%)	
	$R_{wp}=31,4\%$	Ni3	2d	1/3	2/3	1/2	0,00802 (10%)
	$R_{Bragg}=14\%$	B3	2d	1/3	2/3	1/2	0,07531 (90%)
	$\chi^2=1,4$						

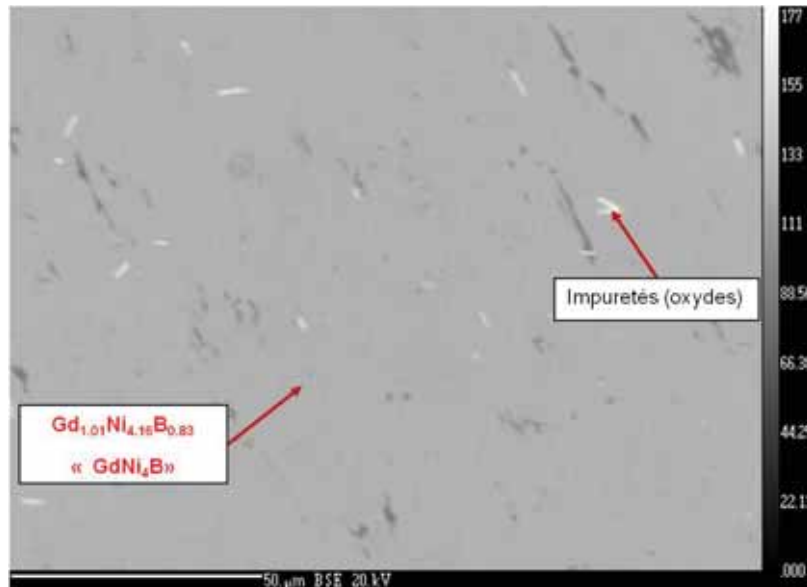


**Figure IV.12** Maille élémentaire du composé GdNi<sub>4</sub>B (structure type CeCo<sub>4</sub>B)

Après avoir tenté de substituer les atomes de bore au nickel en sites *2c*, *2d* et *6i*, il apparaît que la substitution n'a lieu que sur les sites *2c* et *2d*. Toutefois, la plus grande partie des atomes de bore se trouvent sur les sites *2d* (90% de bore). En site *2d*, on retrouve une plus faible quantité de bore (15%). Cela conduit à la formulation Gd<sub>2</sub>Ni<sub>7,9</sub>B<sub>2,1</sub>, soit GdNi<sub>3,95</sub>B<sub>1,05</sub>, très proche de la formulation nominale.

L'analyse par microsonde de Castaing confirme la présence d'une phase unique, de stœchiométrie GdNi<sub>4</sub>B. Nous avons retenu la composition Gd<sub>1,01</sub>Ni<sub>4,16</sub>B<sub>0,83</sub> pour arriver à 6 atomes au total (équivalent à GdNi<sub>4</sub>B), en bon accord avec la composition nominale.

L'image présentée en Figure IV.13 correspond à la zone la plus oxydée. Cependant, la quantité d'oxyde reste très faible dans l'ensemble, ce qui explique pourquoi on ne détecte pas cette phase par diffraction de rayons X. La meilleure homogénéité observée est due à un meilleur polissage et à une plus grande compacité du matériau.



**Figure IV.13** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{GdNi}_4\text{B}$

#### IV.2.1.c. $\text{YNi}_4\text{B}$

Le diffractogramme obtenu pour le composé monphasé  $\text{YNi}_4\text{B}$  (Figure IV.14) est en bon accord avec le diagramme théorique. Cependant, les régions autour de  $2\theta=33, 39$  et  $52^\circ$  ont été exclues car elles correspondent à des pics du  $\text{YNi}_4\text{B}$ , bien pris en compte mais dont l'intensité observée est beaucoup plus grande que l'intensité calculée (la prise en compte de l'orientation préférentielle ne permet pas non plus de bien affiner ces paramètres). L'exclusion des deux pics a été réalisée dans le seul but d'améliorer les facteurs de qualité de l'affinement. Nous noterons que ces facteurs de qualité restent médiocres, sans toutefois remettre en cause les hypothèses structurales faites pour cet affinement.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

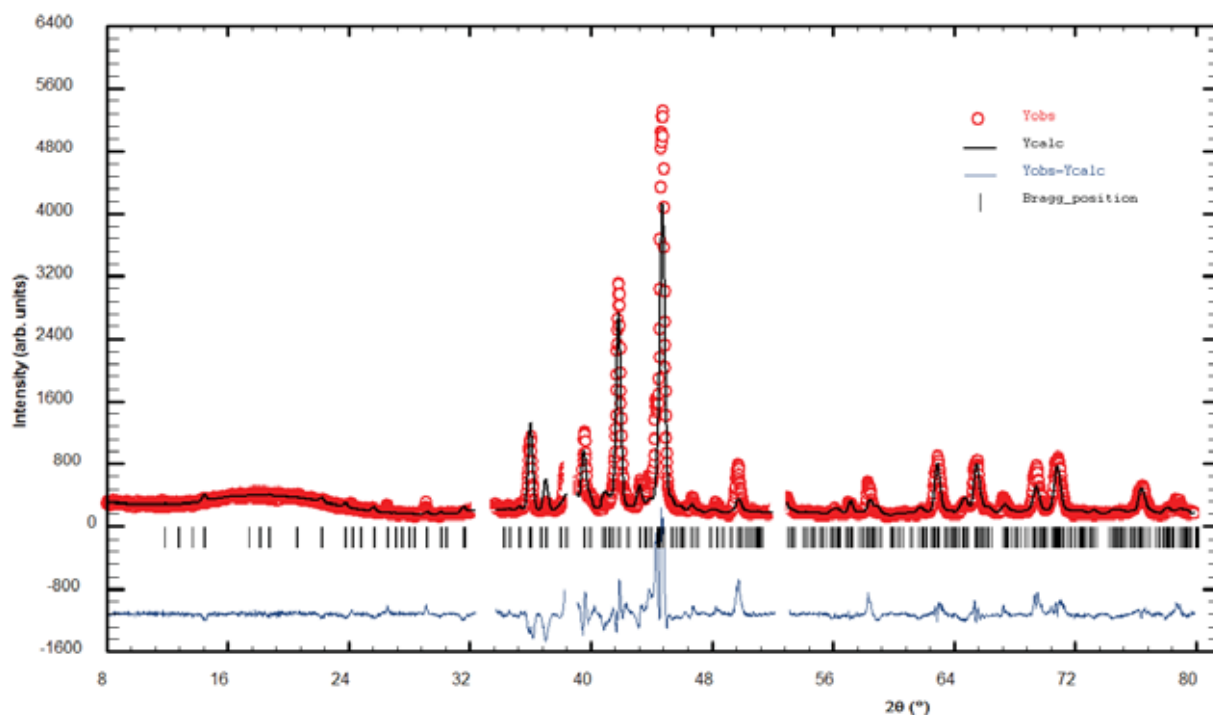
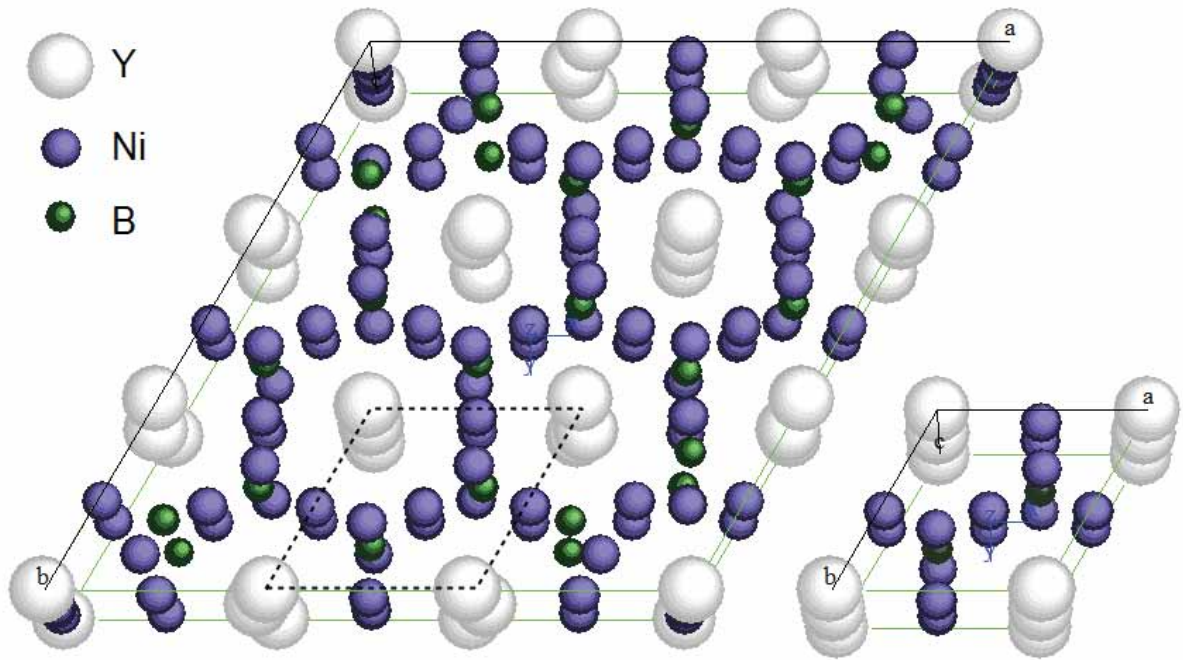


Figure IV.14 Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'alliage YNi<sub>4</sub>B

Tableau IV.3 Résultat de l'affinement Rietveld sur YNi<sub>4</sub>B (G.E. P6/mmm)

Paramètres de maille	Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
$a = 14,958 \text{ \AA}$	Y1	6k	0,32074	0	1/2
$c = 6,946 \text{ \AA}$	Y2	6j	0,34448	0	0
	Y3	2d	0,33333	0,66667	1/2
	Y4	2c	0,33333	0,66667	0
	Y5	1a	0	0	0
	Ni1	24r	0,16544	0,49779	0,29744
	Ni2	12o	0,16506	0,33011	0,26732
	Ni3	12n	0,17083	0	0,18662
	Ni4	6m	0,09151	0,18301	1/2
	Ni5	6l	0,22324	0,44652	0
	Ni6	6l	0,55977	0,11955	0
	Ni7	6i	1/2	0	0,29043
	Ni8	2e	0	0	0,09622
	Ni9	2e	0	0	0,32633
	Ni10	2e	0	0	0,40066
<b>Facteurs d'accord</b>	B1	6m	0,21529	0,43048	1/2
$R_f = 39\%$	B2	6m	0,55409	0,10811	1/2
$R_{wp} = 43\%$	B3	6l	0,12388	0,24752	0
$R_{Bragg} = 28\%$					
$\chi^2 = 13$					

La structure identifiée par diffraction de rayons X est en fait une surstructure,  $Y_{0,915}Ni_{4,123}B$  présentée en Figure IV.15 ci-dessous. Une structure similaire est répertoriée dans la littérature pour ce composé [8]. Les paramètres de maille de la surstructure sont  $a=14,958 \text{ \AA}$  et  $c=6,946 \text{ \AA}$  (contre  $a=4,4977(4) \text{ \AA}$  et  $c=6,942(5) \text{ \AA}$  pour  $YNi_4B$ ), en bon accord avec la littérature. Les résultats ont été confirmés par diffraction sur monocristal ( $a=14,9052 \text{ \AA}$  et  $c=6,9230 \text{ \AA}$ ).



**Figure IV.15** Comparaison des mailles élémentaires de  $Y_{0,915}Ni_{4,123}B$  (à gauche) et  $YNi_4B$  (à droite)

Le paramètre  $a$  obtenu est environ le triple de celui de la maille simple  $YNi_4B$ . Le fait d'obtenir un paramètre supérieur à  $3a$  est dû à la position non homogène et non régulière des atomes de terre rare, qui engendre une gêne stérique et donc une augmentation du paramètre  $a$ .

L'analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.16) nous a permis de confirmer l'existence de cette phase observée en diffraction de rayons X, ainsi que l'absence d'impuretés (oxydes) en quantité importante.

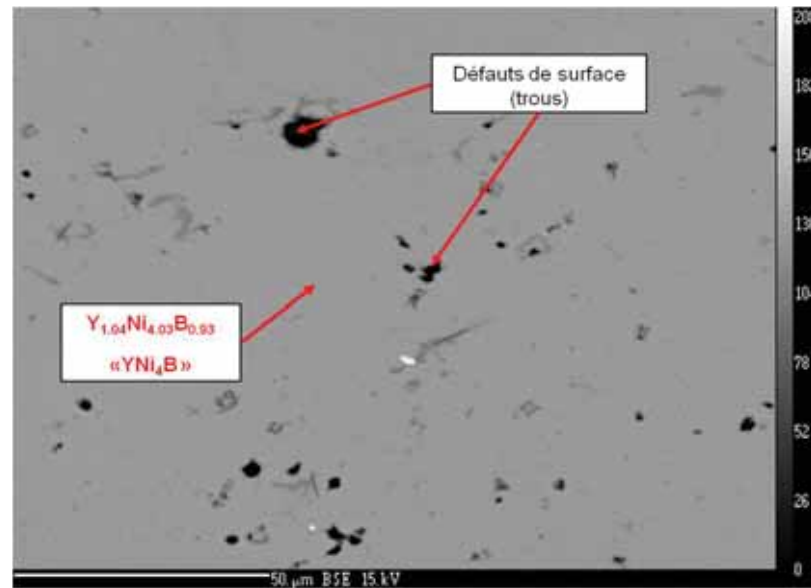


Figure IV.16 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage YNi<sub>4</sub>B

#### IV.2.2. GdNi<sub>4-x</sub>B<sub>x</sub> : Influence de la teneur en bore

Nous avons fait varier la teneur en bore des composés GdNi<sub>4-x</sub>B<sub>x</sub> ( $x = 0,5 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,5$ ) pour constater si la sous-stœchiométrie ou, au contraire, la surstœchiométrie en bore peuvent générer la formation de phases ternaires avec une stœchiométrie différente de 1 : 4 : 1. Les données obtenues montrent des mélanges multiphasés, contenant au moins une phase pour laquelle la structure GdNi<sub>4</sub>B est conservée et d'autres phases présentant un excédent ou un déficit de bore, selon le cas.

##### IV.2.2.a. GdNi<sub>4,5</sub>B<sub>0,5</sub>

L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X obtenu a été réalisé avec un mélange de deux phases, un ternaire de composition proche de GdNi<sub>4</sub>B et un binaire GdNi<sub>5</sub>. Les deux phases sont visibles sur le diffractogramme et les pourcentages relatifs obtenus sont de 63% pour GdNi<sub>4</sub>B et 37% pour GdNi<sub>5</sub>.

En considérant que GdNi<sub>4,5</sub>B<sub>0,5</sub> est un mélange équiatomique de GdNi<sub>4</sub>B et de GdNi<sub>5</sub>, on obtient un pourcentage massique de 53% GdNi<sub>5</sub>. Le résultat est en assez bon accord avec celui donné par l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X.

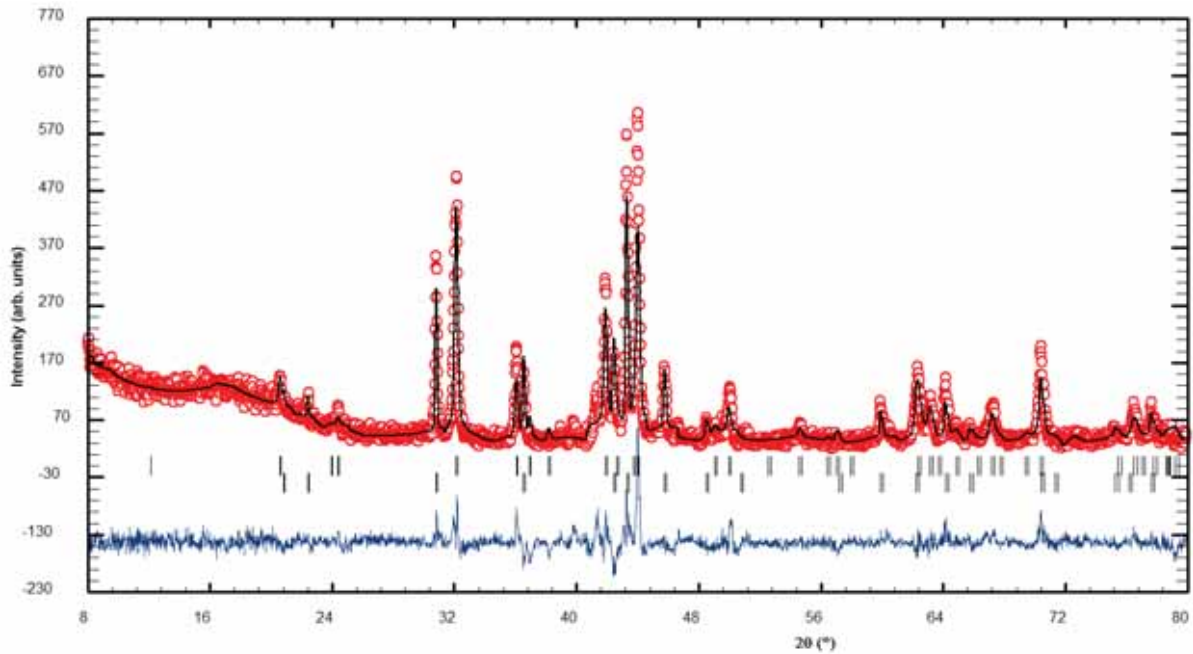


Figure IV.17 Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'alliage  $GdNi_{4.5}B_{0.5}$

Tableau IV.4 Résultat de l'affinement Rietveld sur  $GdNi_4B$  (G.E.  $P6/mmm$ )

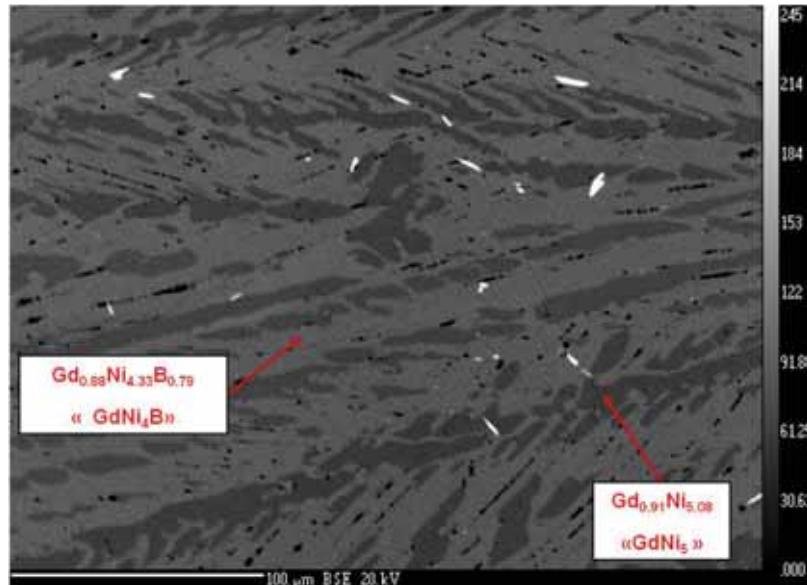
Paramètres de maille		GdNi <sub>4</sub> B				
<b>GdNi<sub>4</sub>B</b>		<b>Atomes</b>	<b>Position de Wyckoff</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
$a=4,978 \text{ \AA}$		Gd1	$1a$	0	0	0
$c=6,927 \text{ \AA}$		Gd2	$1b$	0	0	1/2
<b>GdNi<sub>5</sub></b>		Ni1	$2c$	1/3	2/3	0
$a=4,915 \text{ \AA}$		B1	$2c$	1/3	2/3	0
$c=3,962 \text{ \AA}$		Ni2	$6i$	1/2	0	0,288602
		Ni3	$2d$	1/3	2/3	1/2
Facteurs d'accord		GdNi <sub>5</sub>				
$R_f=25\%$		<b>Atomes</b>	<b>Position de Wyckoff</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
$R_{wp}=44,8\%$		Gd1	$1a$	0	0	0
$R_{Bragg}=22\%$		Ni1	$2c$	1/3	2/3	0
$\chi^2=2$		Ni2	$3g$	1/2	0	1/2

Notons également que les paramètres de maille de  $GdNi_4B$  sont proches de ceux calculés précédemment, indiquant que la stœchiométrie Ni/B doit être identique. La diminution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  conduit en fait à une diminution du volume de seulement 1,64%.



#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

Enfin, nous n'avons pas considéré la présence de bore en site 2d (évaluée à 15% précédemment) afin de réduire la complexité de l'affinement (le nombre de paramètres affinés).



**Figure IV.18** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage GdNi<sub>4.5</sub>B<sub>0.5</sub>

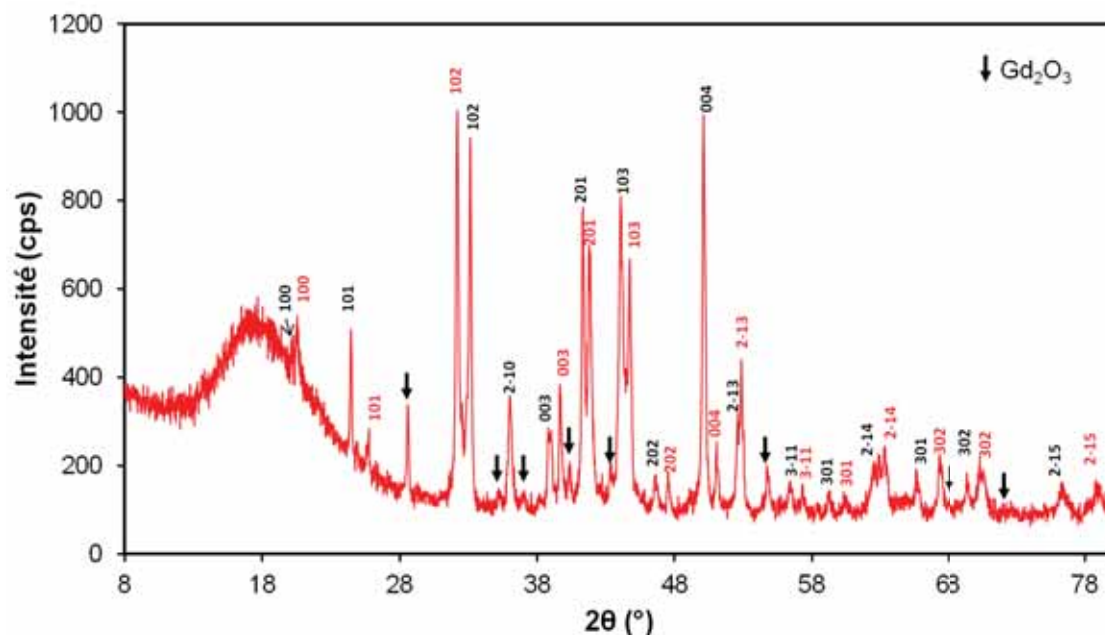
L'analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.18) confirme ces résultats et montre ces deux mêmes phases. Les impuretés observées (oxydes) sont présentes en faible quantité.

##### IV.2.2.b. GdNi<sub>4.2</sub>B<sub>0.8</sub>

Sur le diffractogramme de rayons X (Figure IV.19) on observe un dédoublement des pics, correspondant à deux composés de structure type GdNi<sub>4</sub>B, avec des paramètres de maille légèrement différents. Pour des raisons qui restent à ce jour inconnues, la composition GdNi<sub>4.2</sub>B<sub>0.8</sub> est la seule pour laquelle on observe ce phénomène parmi les compositions synthétisées dans le cadre de notre étude.

L'existence de deux phases de composition proche et de structure identique peut être due à un état thermodynamique instable. Nous avons effectué deux types de recuit : 600°C pendant 2 mois et 900°C pendant 10 jours, avec le même résultat : cela lève donc l'ambiguïté sur la stabilité de ces deux phases. Il faut donc les considérer comme correspondant à des limites du domaine d'existence de la phase GdNi<sub>4</sub>B.





**Figure IV.19** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{GdNi}_{4.2}\text{B}_{0.8}$ , avec indexation des pics correspondant aux deux structures type  $\text{GdNi}_4\text{B}$  :  $\text{GdNi}_{4.2}\text{B}_{0.97}$  et  $\text{GdNi}_{4.03}\text{B}_{0.59}$

Les paramètres de maille des deux solutions limites ont été déterminés par affinement Le Bail. Pour la première phase, les paramètres de maille sont :  $a = 4,956 \text{ \AA}$  et  $c = 6,914 \text{ \AA}$ , tandis que pour la seconde phase  $a = 5,019 \text{ \AA}$  et  $c = 6,997 \text{ \AA}$ .

Les facteurs de qualité ne sont pas excellents : en raison de la qualité médiocre de l'affinement, nous avons retenu les paramètres de maille arrondis :  $\underline{a_1} = 4,96 \text{ \AA}$  et  $\underline{c_1} = 6,91 \text{ \AA}$  (i.e.  $V_1 = 147,07 \text{ \AA}^3$ ) pour la première phase et  $\underline{a_2} = 5,02 \text{ \AA}$  et  $\underline{c_2} = 7,00 \text{ \AA}$  (i.e.  $V_1 = 152,64 \text{ \AA}^3$ ) pour la seconde.

L'analyse par microsonde de ce composé (Figure IV.20) montre l'existence de deux phases distinctes avec des compositions proches de  $\text{GdNi}_4\text{B}$  :  $\text{GdNi}_{4.2}\text{B}_{0.97}$  et  $\text{GdNi}_{4.03}\text{B}_{0.59}$ .

En raison des rayons atomiques du B et du Ni, on peut légitimement supposer que la phase la plus riche en Ni est également celle avec les paramètres de maille plus grands.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

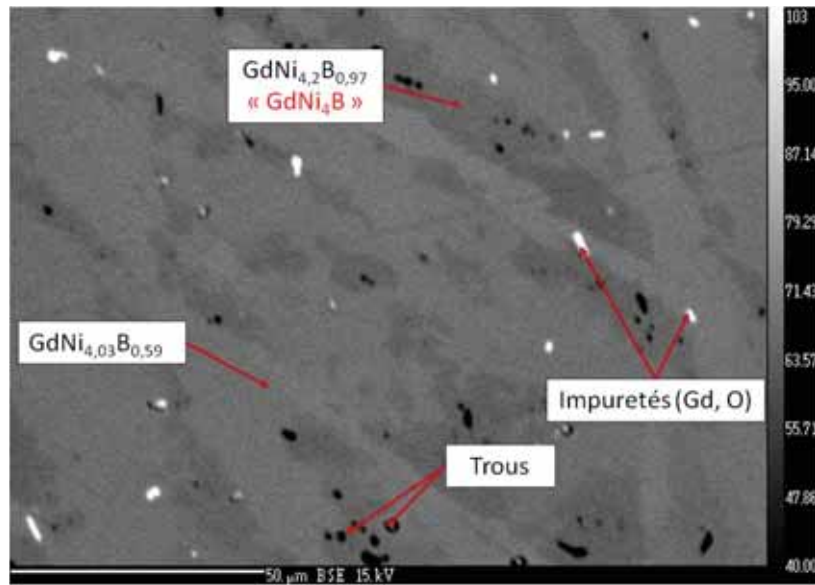


Figure IV.20 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage GdNi<sub>4,2</sub>B<sub>0,8</sub>

##### IV.2.2.c. GdNi<sub>3,8</sub>B<sub>1,2</sub>

Le diffractogramme de rayons X (Figure IV.21) et l'analyse microsonde présentées ci-dessous montrent que la légère surstœchiométrie en bore conduit à la formation de la phase GdNi<sub>4</sub>B.

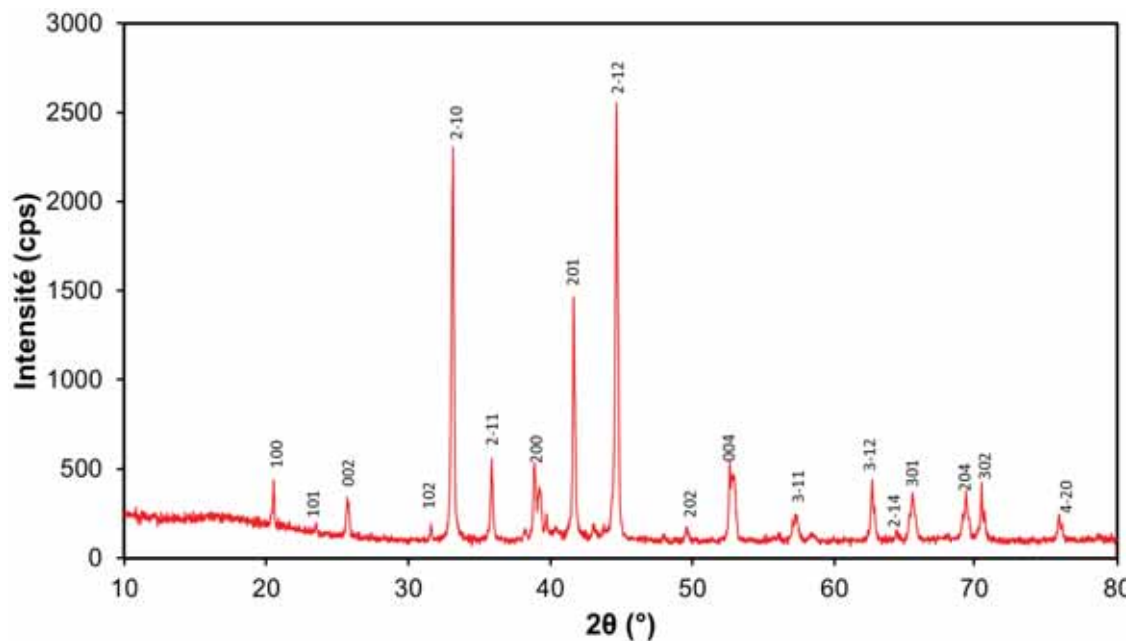
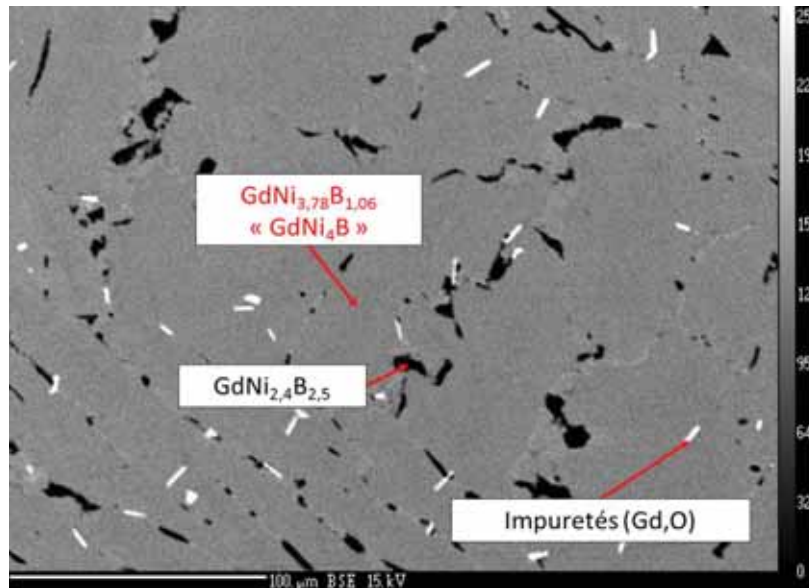


Figure IV.21 Diffractogramme de rayons X de l'alliage GdNi<sub>3,8</sub>B<sub>1,2</sub>, avec indexation des pics correspondant à GdNi<sub>4</sub>B

Les paramètres de maille déterminés à partir de ce diffractogramme de rayons X sont :  $a = 4,973 \text{ \AA}$  et  $c = 6,960 \text{ \AA}$  (i.e.  $V = 149,06 \text{ \AA}^3$ ). Ces paramètres sont tout à fait comparables à ceux obtenus précédemment, il n'est donc pas possible de conclure à une éventuelle sur ou sous-stœchiométrie en bore dans ce composé.

Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'analyse microsonde présentée en Figure IV.22.



**Figure IV.22** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{GdNi}_{3,8}\text{B}_{1,2}$

En effet, le bore en excès est concentré dans une phase ultra minoritaire  $\text{GdNi}_{2,5}\text{B}_{2,5}$ , que nous n'avons pas détecté en diffraction de rayons X. Ainsi, il est possible de conclure que l'alliage  $\text{GdNi}_{3,8}\text{B}_{1,2}$  est en fait constitué d'un mélange de 2 phases :  $\text{GdNi}_4\text{B}$  et  $\text{GdNi}_{2,5}\text{B}_{2,5}$ . Par manque de temps, nous n'avons pas pu synthétiser cette phase riche en bore mais ce travail sera effectué par la suite.

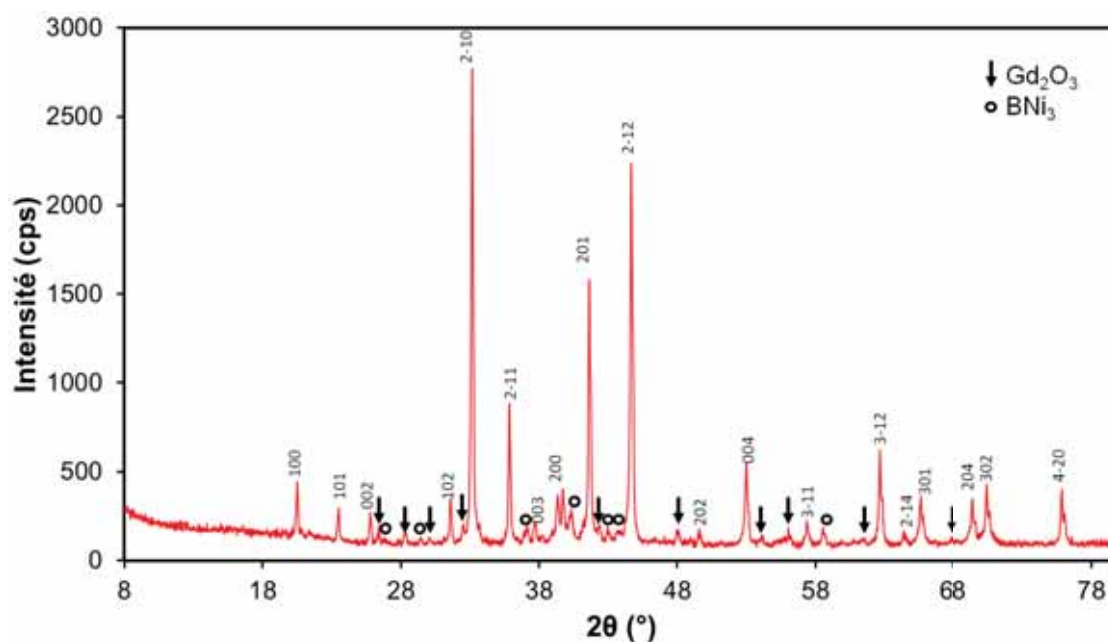
#### IV.2.2.d. $\text{GdNi}_{3,5}\text{B}_{1,5}$

Comme observé précédemment, un excès supplémentaire de bore ( $\text{GdNi}_{3,5}\text{B}_{1,5}$  au lieu de  $\text{GdNi}_{3,8}\text{B}_{1,2}$ ) entraîne la formation d'une phase à plus forte teneur en bore, à savoir  $\text{GdNi}_{2,5}\text{B}_{2,5}$  (Figure IV.24) [9]. Ce composé est potentiellement de structure type  $\text{HoNi}_{2,6}\text{Ga}_{2,4}$  (toujours dans le système hexagonal, GE P6/mmm). Toutefois, le diffractogramme de rayons X ne nous a pas permis d'identifier avec précision les pics correspondants.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $\text{TR}(\text{MT})_{5-x}\text{B}_x$

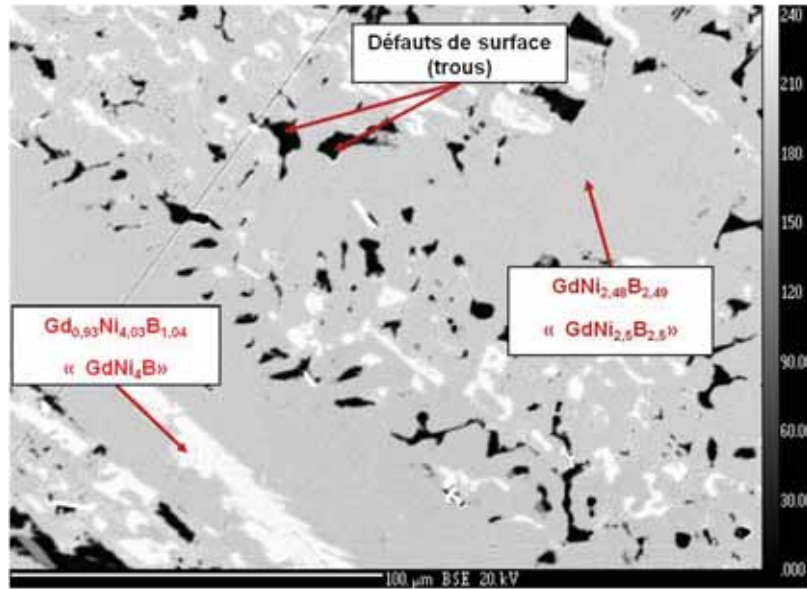
L'autre phase conserve la structure  $\text{GdNi}_4\text{B}$  avec les mêmes paramètres de maille ( $a = 4,992 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,906 \text{ \AA}$ ) que ceux observés pour l'alliage  $\text{GdNi}_4\text{B}$  : c'est cette phase-ci qu'on peut observer de façon évidente en diffraction de rayons X, Figure IV.13.

Des essais de synthèse de  $\text{GdNi}_{2,5}\text{B}_{2,5}$  seraient opportuns pour déterminer la structure et le domaine éventuel d'existence de ce composé.



**Figure IV.23** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{GdNi}_{3,5}\text{B}_{1,5}$ , avec indexation des pics correspondant à  $\text{GdNi}_4\text{B}$

Le diffractogramme de rayons X nous a également permis de constater la présence d'impuretés en faible quantité :  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et une phase binaire  $\text{Ni}_3\text{B}$ , non observables par analyse microsonde (Figure IV.24).



**Figure IV.24** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{GdNi}_{3,5}\text{B}_{1,5}$

### IV.2.3. $\text{LaNi}_{4-x}\text{MT}_x\text{B}$ ( $\text{MT}=\text{Fe}, \text{Co}$ ). Substitution du Ni par d'autres métaux de transition

Nous avons montré que le choix de la terre rare a un effet important sur la structure et les paramètres de maille des composés étudiés. La substitution d'autres métaux de transition au nickel peut aussi influencer la composition et la structure des phases formées.

Nous avons choisi le fer et le cobalt, les éléments les plus proches du nickel dans la classification périodique, pour étudier l'influence de ces substitutions. De plus, le fer et le cobalt sont souvent utilisés dans les matériaux pour le stockage de l'hydrogène (e.g. Co dans  $\text{LaNi}_5$  pour améliorer la cyclabilité électrochimique et Fe dans  $\text{TiNi}$  pour diminuer le coût et améliorer la performance [10, 11]).

#### IV.2.3.a. $\text{LaFe}_4\text{B}$

Selon le diffractogramme de rayons X (présenté en figure IV. 25), le composé  $\text{LaFe}_4\text{B}$  cristallise avec la structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ , de même que le composé  $\text{GdNi}_4\text{B}$  : la plupart des pics correspond à ce composé. Les paramètres de maille calculés sont  $a = 4,896 \text{ \AA}$  et  $c = 6,864 \text{ \AA}$ . Deux phases binaires,  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe}_3\text{B}$ , sont également observées.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $TR(MT)_{5-x}B_x$

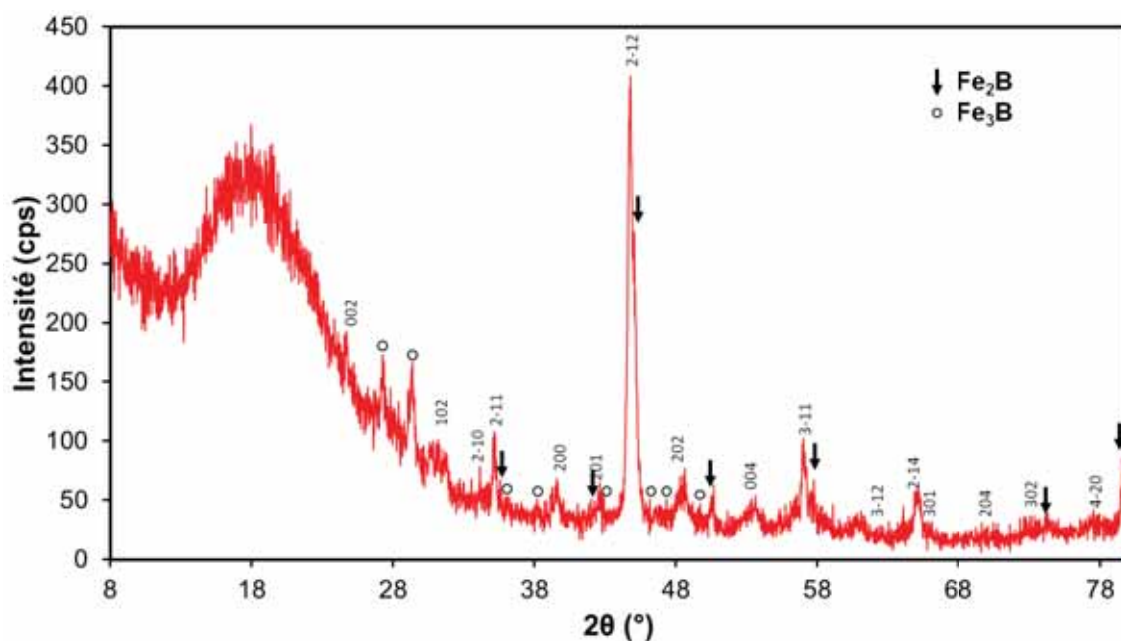


Figure IV.25 Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $LaFe_4B$ , avec indexation des pics correspondant à la structure type  $CeCo_4B$

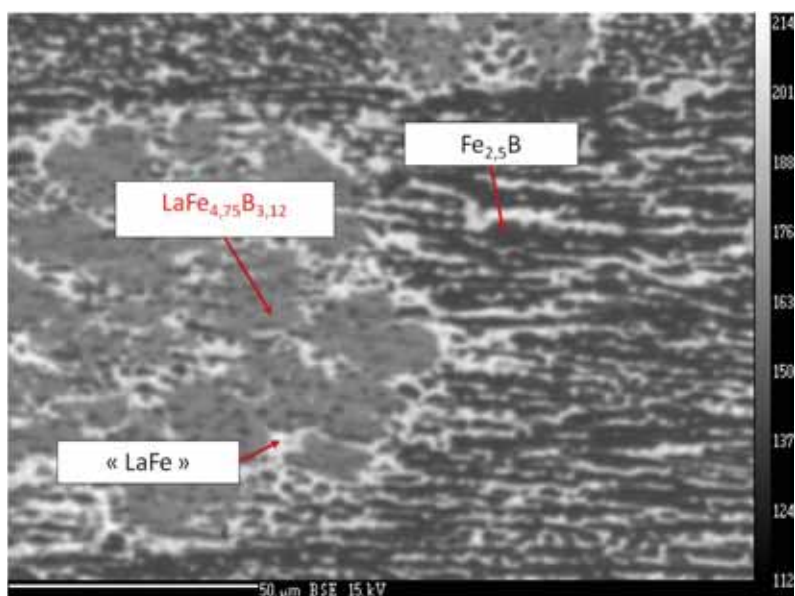
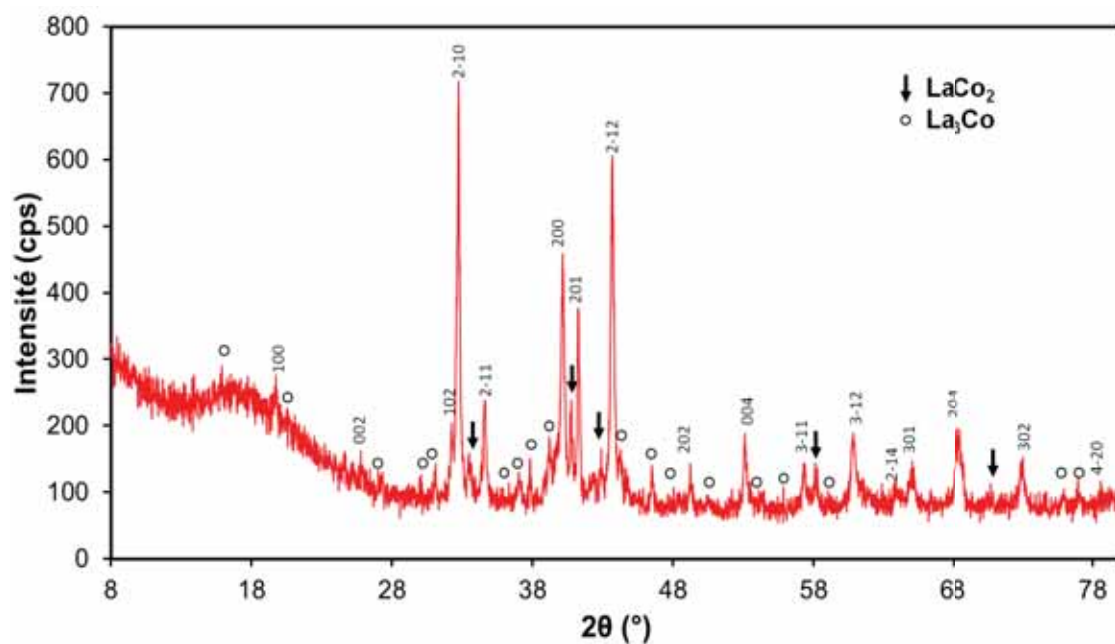


Figure IV.26 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $LaFe_4B$

L'analyse par microsonde nous permet, en plus de la phase type  $\text{LaFe}_4\text{B}$ , d'identifier une phase correspondant à  $\text{Fe}_2\text{B}$  ou  $\text{Fe}_3\text{B}$ , ainsi qu'un binaire La-Fe (dont la stœchiométrie éventuelle resterait à déterminer, en tenant compte du fait qu'il n'y a pas de binaire La-Fe répertorié dans la littérature [2]). Ceci nous a permis d'indexer un nombre importants de pics de diffraction (avec toutefois des intensités relativement faibles). A ce stade, il semble donc difficile voir impossible de synthétiser la phase  $\text{LaFe}_4\text{B}$  pure.

#### IV.2.3.b. $\text{LaCo}_4\text{B}$

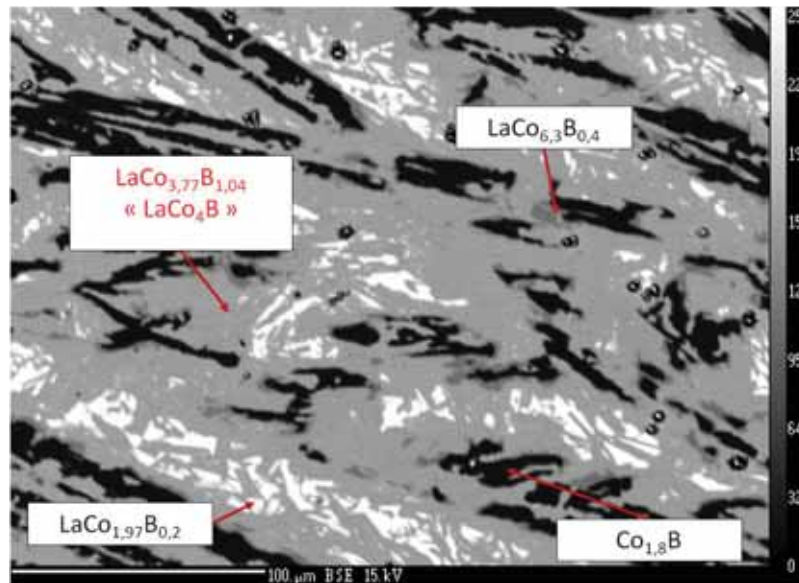


**Figure IV.27** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{LaCo}_4\text{B}$ , avec indexation des pics correspondant à  $\text{LaCo}_4\text{B}$  (structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ )

Selon le diffractogramme de rayons X (présenté en Figure IV.27), le composé  $\text{LaCo}_4\text{B}$  cristallise avec la structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$  ( $a = 4,981 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,890 \text{ \AA}$ ), de même que le composé  $\text{GdNi}_4\text{B}$  : la plupart des pics correspondent à ce composé. Les pics qui ne peuvent pas être indexés avec la structure  $\text{LaCo}_4\text{B}$  sont attribuables aux composés  $\text{La}_3\text{Co}$  et  $\text{LaCo}_2$ . Aucun binaire Co-B (de type  $\text{Co}_2\text{B}$ ) n'a pu être mis en évidence par diffraction des rayons X.



#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $TR(MT)_{5-x}B_x$



**Figure IV.28** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $LaCo_4B$

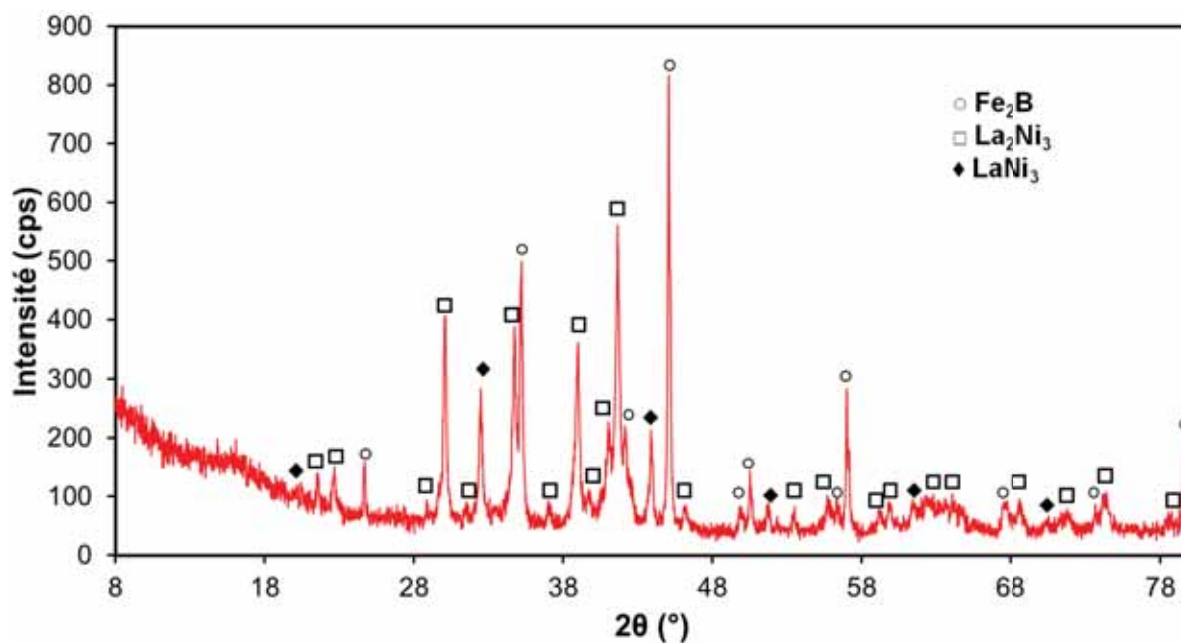
L'analyse microsonde peut ainsi sembler en léger désaccord avec le résultat précédent de diffraction des rayons X. En effet, cette analyse révèle la présence d'une phase binaire Co-B (de type  $Co_2B$ ).

De même, si le binaire  $LaCo_2$  est observé (avec une faible quantité de bore), le binaire  $La_3Co$  ne l'est pas. Cette différence est probablement attribuable à la difficulté en microsonde d'analyser avec précision des compositions de phase pour des zones aussi petites. Ainsi, en prenant en compte la taille en surface du domaine analysé, ainsi que la taille de la poire d'analyse, il est peu probable que l'on puisse focaliser l'analyse sur une seule phase.

#### IV.2.3.c. $LaNi_2Fe_2B$

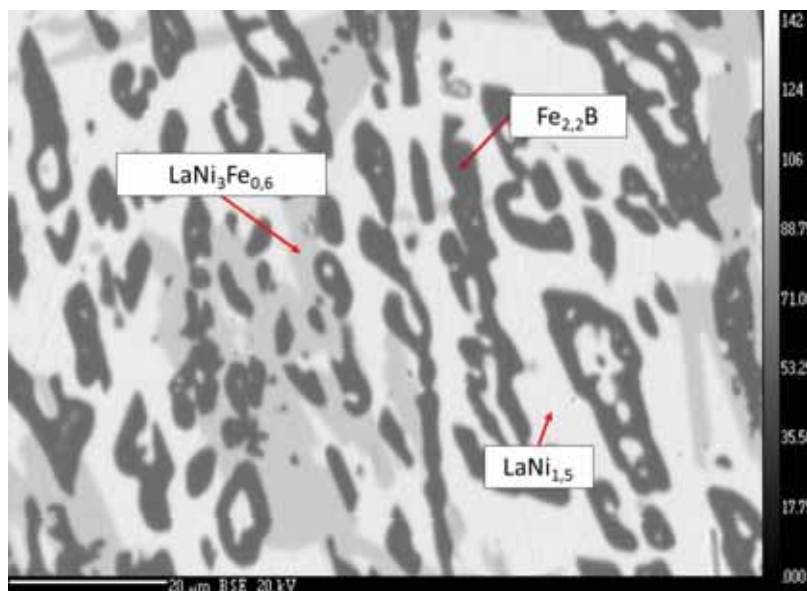
La diffraction de rayons X ne met pas en évidence de phase ternaire de type  $TRMT_4B$  dans l'alliage obtenu à partir de ces éléments. Tout le bore (ainsi que le fer) est concentré dans la phase binaire  $Fe_2B$  qui est particulièrement stable. Les deux autres phases binaires identifiées sont  $LaNi_3$  et  $La_2Ni_3$ .





**Figure IV.29** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{LaNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$

L'analyse par microsonde de Castaing confirme l'existence d'un mélange non homogène des trois phases observées en diffraction de rayons X.

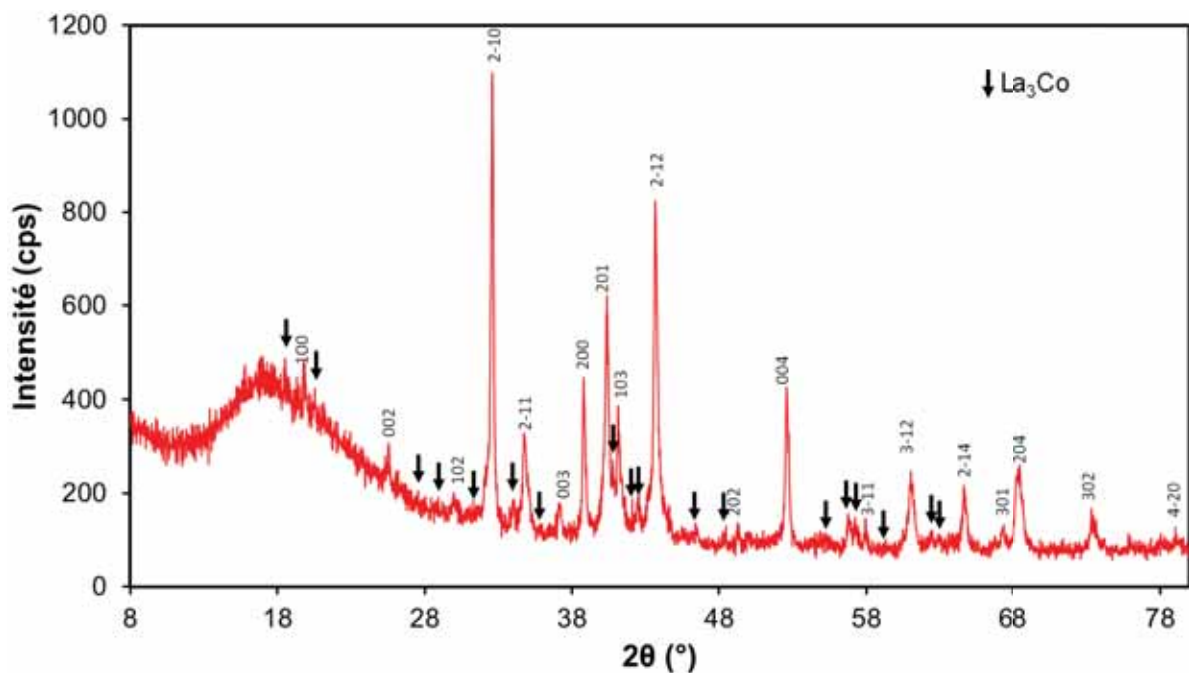


**Figure IV.30** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{LaNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $TR(MT)_{5-x}B_x$

##### IV.2.3.d. $LaNi_2Co_2B$

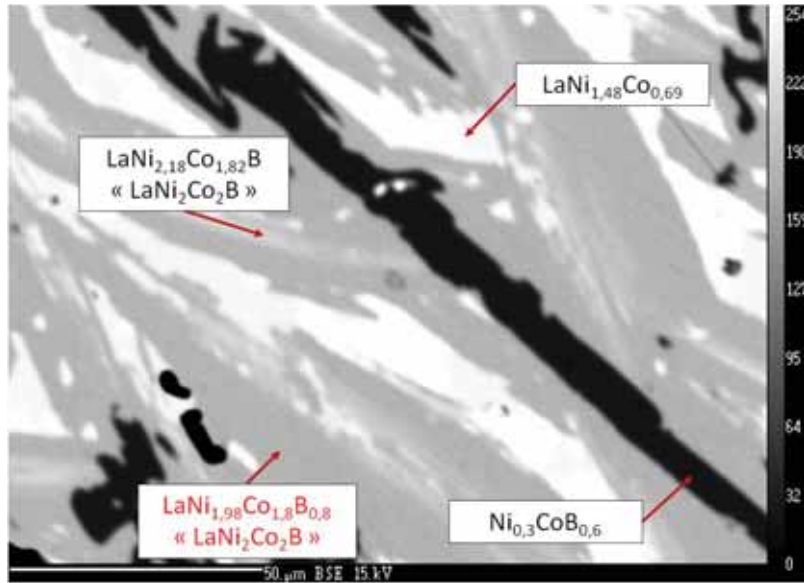
Le diffractogramme de rayons X montre l'existence d'une phase de structure  $CeCo_4B$  ( $a = 5,003 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,955 \text{ \AA}$ ). En tenant compte également de l'analyse microsonde (Figure IV.32), nous pouvons affirmer que cette phase est  $LaNi_2Co_2B$ . Il est intéressant de noter que, lorsqu'on remplace la moitié du nickel par du cobalt, le composé pseudo-ternaire obtenu cristallise dans la structure  $CeCo_4B$  et non pas  $La_3Ni_{13}B_2$ . Les conditions de synthèse ne varient pas d'un composé à l'autre.



**Figure IV.31** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $LaNi_2Co_2B$ , avec indexation des pics correspondant à  $LaNi_2Co_2B$  (structure type  $CeCo_4B$ )

L'analyse microsonde montre aussi l'existence de plusieurs compositions binaires et pseudobinaires : un alliage de type  $LaNi_2$  (avec une substitution partielle du cobalt au nickel) et un binaire  $Co_2B$ .

Notons également que, de façon similaire aux observations effectuées sur  $LaCo_4B$ , le binaire  $Co_2B$  observé en analyse microsonde n'apparaît pas sur le diffractogramme de rayons X. Inversement, le composé  $La_3Co$  observé en diffraction des rayons X n'a pas été identifié en microsonde (Figure IV.32).



**Figure IV.32** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{LaNi}_2\text{Co}_2\text{B}$

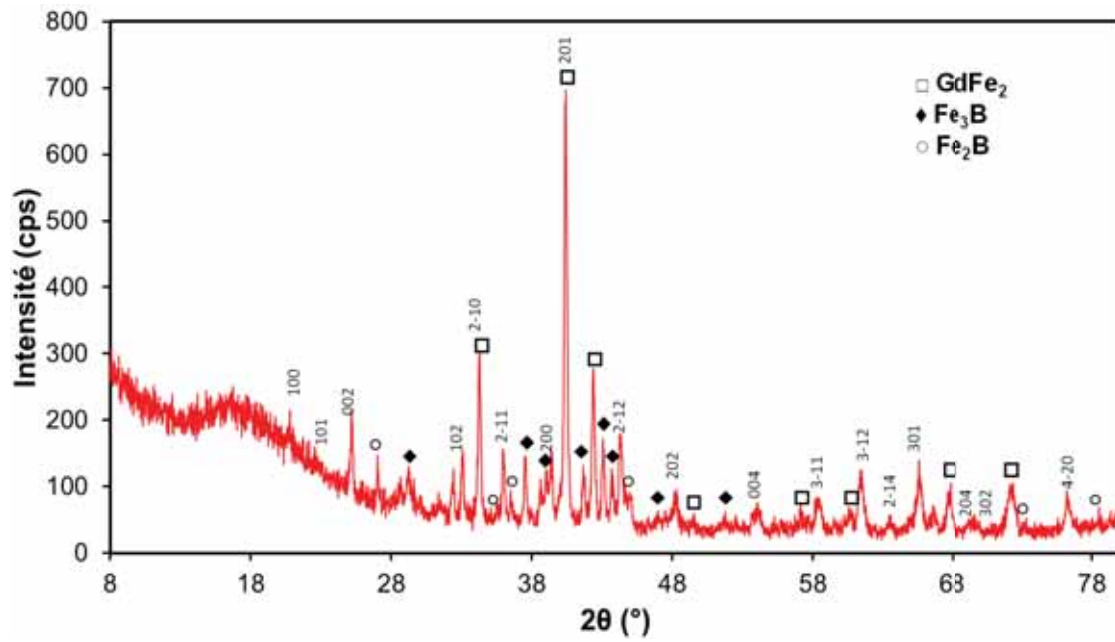
#### IV.2.4. $\text{GdNi}_{4-x}\text{MT}_x\text{B}$ ( $\text{MT}=\text{Fe}, \text{Co}$ ) : Substitution du Ni par d'autres métaux de transition

##### IV.2.4.a. $\text{GdFe}_4\text{B}$

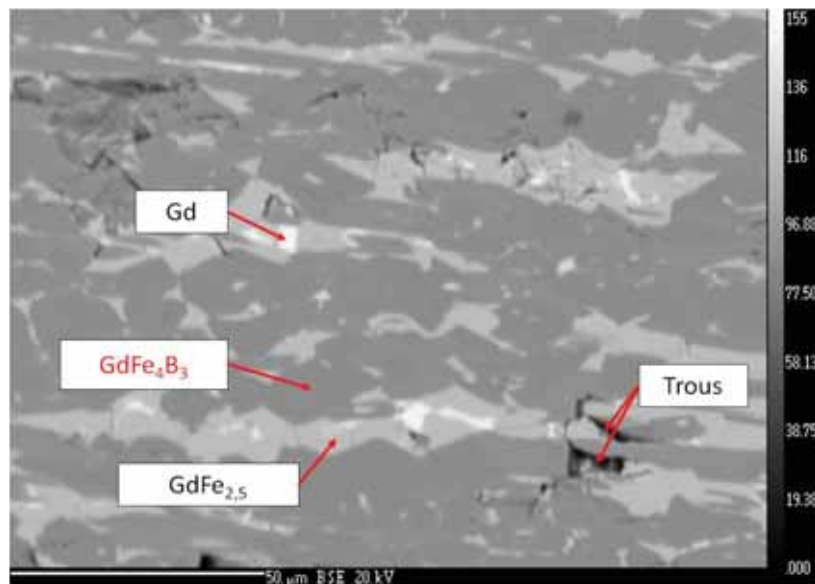
Le diffractogramme de rayons X (Figure IV.33) montre que la structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$  est également conservée dans le cas du composé  $\text{GdFe}_4\text{B}$  ( $a = 5,089 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,822 \text{ \AA}$ ). La phase obtenue n'est pas pure, les alliages binaires  $\text{GdFe}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$  pouvant être observés.

Nous avons essayé les traitements thermiques suivants : long à basse température (2 mois à  $600^\circ\text{C}$ ) et court à haute température (10 jours à  $900^\circ\text{C}$ ). Faire des traitements thermiques à basse température ( $600^\circ\text{C}$ ) pendant des durées longues ne nous a pas permis de supprimer ou au moins, de réduire les phases binaires.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>



**Figure IV.33** Diffractogramme de rayons X de l'alliage GdFe<sub>4</sub>B, avec indexation des pics correspondant à GdFe<sub>4</sub>B (structure type CeCo<sub>4</sub>B)

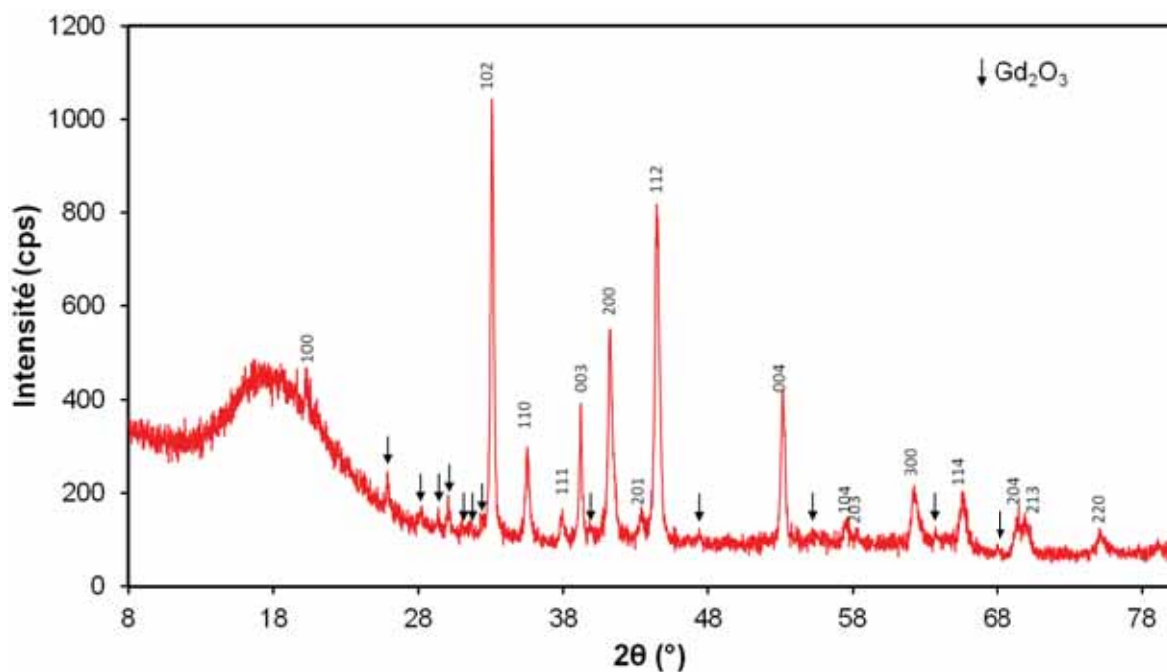


**Figure IV.34** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage GdFe<sub>4</sub>B

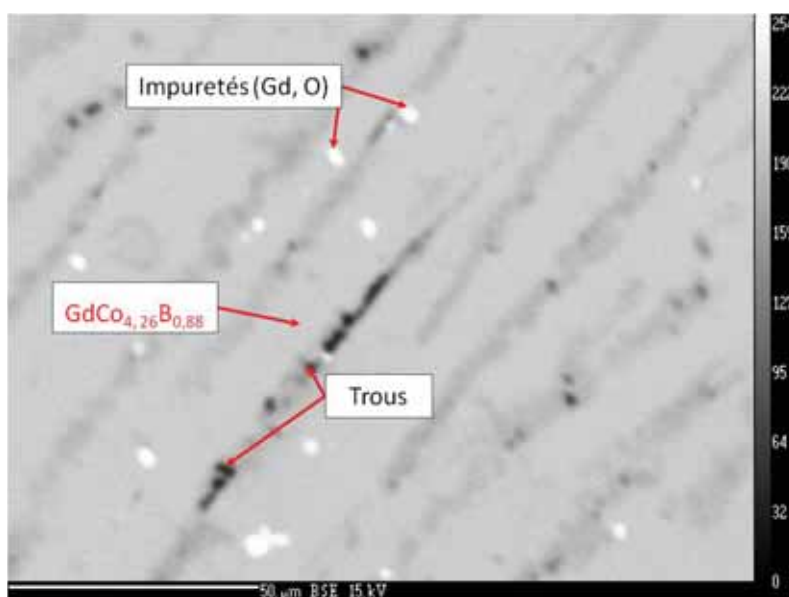
En analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.34), on peut voir le binaire  $GdFe_2$ , ainsi qu'un composé ternaire riche en bore,  $GdFe_4B_3$ . Étant donné que le dosage du bore n'est pas très précis dans ce type d'analyse et que la quantité de bore est souvent surestimée, on peut supposer qu'il s'agit en fait de la phase  $GdFe_4B$  observée en diffraction de rayons X. Toutefois, la phase  $Fe_2B$  n'est pas détectée en microsonde de Castaing alors qu'elle était parfaitement visible en diffraction des rayons X.

#### IV.2.4.b. $GdCo_4B$

Le composé  $GdCo_4B$ , de structure  $CeCo_4B$  ( $a = 4,981 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,885 \text{ \AA}$ ) est obtenu avec peu d'impuretés ( $Gd_2O_3$ ). Les paramètres de maille sont en bon accord avec ceux de la littérature [12]. La composition est confirmée par l'analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.36).



**Figure IV.35** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $GdCo_4B$ , avec indexation des pics correspondant à  $GdCo_4B$  (structure type  $CeCo_4B$ )



**Figure IV.36** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $GdCo_4B$

#### IV.2.4.c. $GdNi_2Fe_2B$

La diffraction de rayons X (Figure IV.37) montre encore une fois que le composé conserve la structure type  $CeCo_4B$  ( $a = 5,042 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,898 \text{ \AA}$ ). Par rapport au composé  $GdNi_4B$ , le paramètre  $a$  augmente de 0,66% alors que le paramètre  $c$  diminue de 0,83%. Cette évolution anisotrope des paramètres se traduit par une variation inférieure à 0,5% du volume de maille. Cette faible variation du volume s'explique par le fait que le fer et le nickel ont des rayons métalliques très proches (1,274 Å pour le fer et 1,246 Å pour le nickel). L'observation d'une phase binaire  $Fe_2B$  semble indiquer qu'une partie du fer se combine directement avec le bore, sans former de ternaire  $Gd-(Ni,Fe)-B$ .

L'analyse par microsonde de Castaing (figure IV.38) confirme que le composé majoritaire a une composition chimique très proche de la composition nominale ( $GdNi_2Fe_2B$ ). Cette analyse nous confirme également que très peu d'impuretés sont observées.

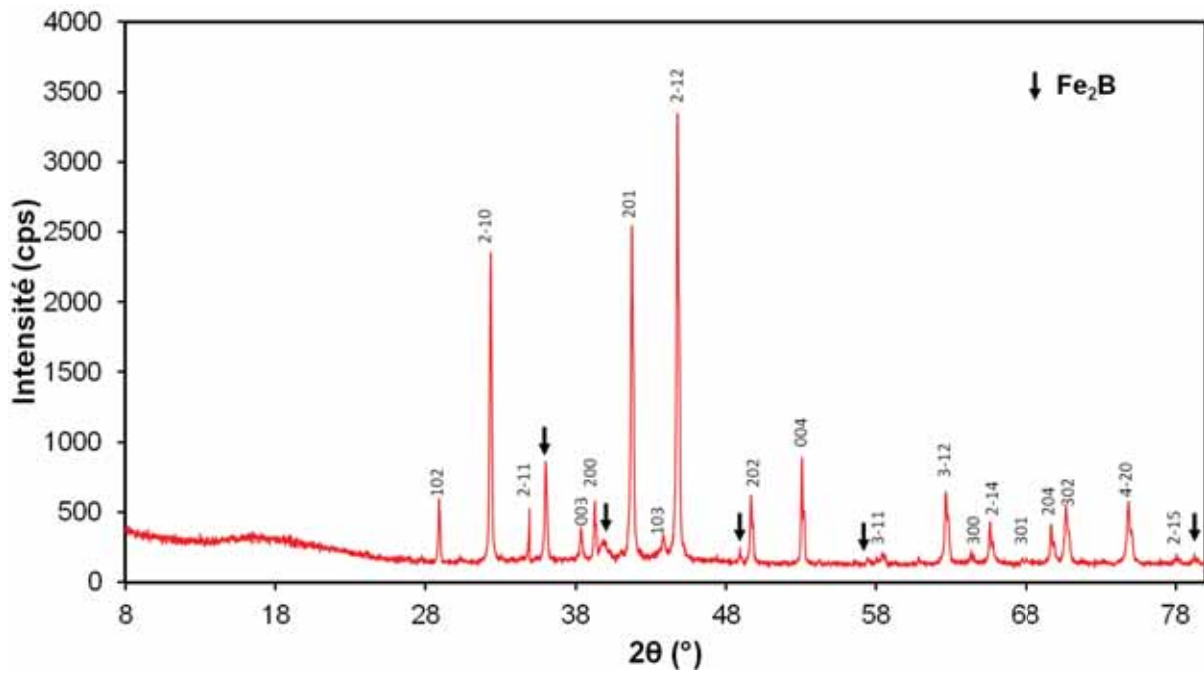


Figure IV.37 Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $GdNi_2Fe_2B$ , avec indexation des pics correspondant à  $GdNi_2Fe_2B$  (structure type  $CeCo_4B$ )

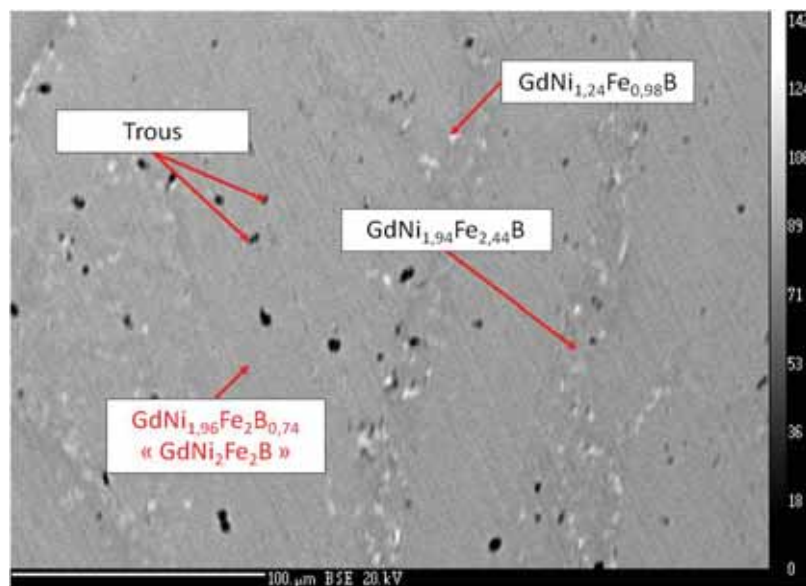


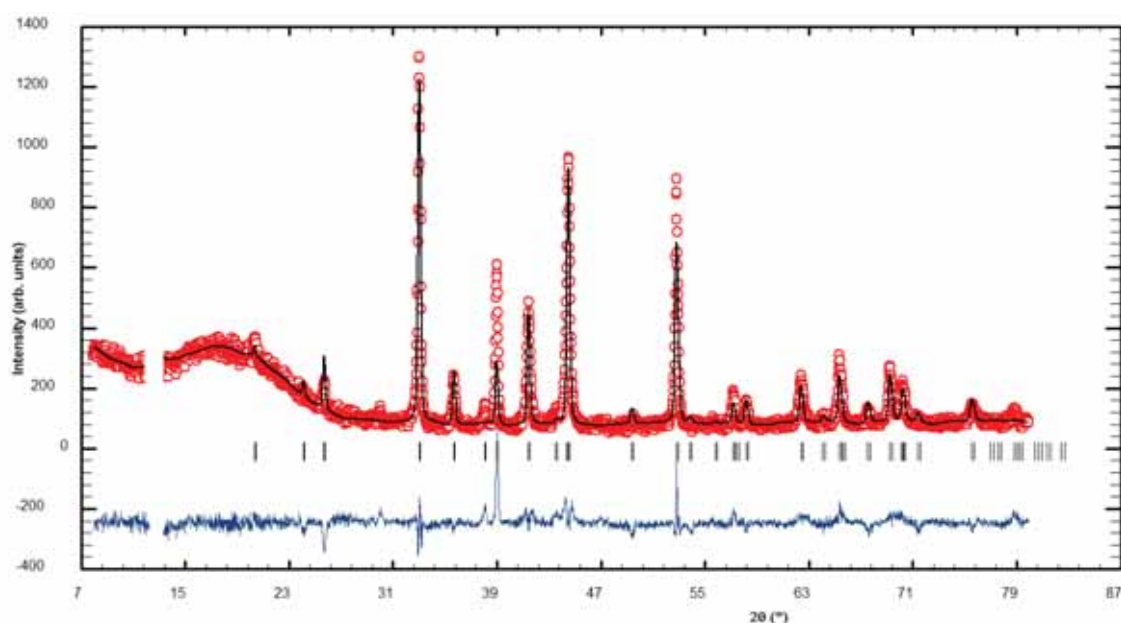
Figure IV.38 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $GdNi_2Fe_2B$



#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

##### IV.2.4.d. GdNi<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>B

Comme précédemment, la diffraction des rayons X nous permet d'identifier une phase dont la structure est de type CeCo<sub>4</sub>B ( $a = 5,031 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,929 \text{ \AA}$ ). Pour ce composé il a été possible de réaliser un affinement Rietveld (figure IV.39). Celui-ci a été réalisé avec une région exclue autour de  $2\theta=11^\circ$ : toujours par un souci de qualité des facteurs d'accord, le pic n'est pas pris en compte, car il est de trop faible intensité (caché par le bruit de fond). L'affinement prend en compte l'orientation préférentielle selon l'axe  $c$ . Les résultats sont présentés dans le tableau IV.5.



**Figure IV.39** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'alliage GdNi<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>B

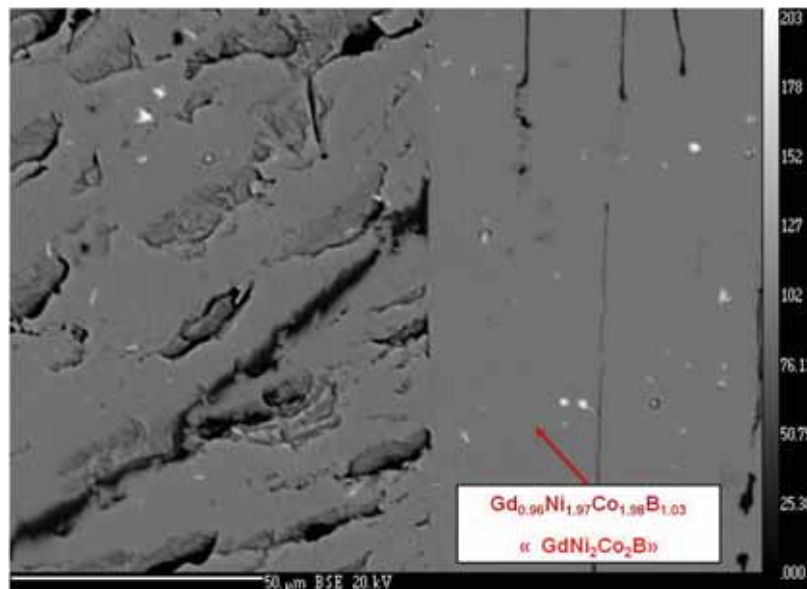
**Tableau IV.5** Résultat de l'affinement Rietveld sur GdNi<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>B (G.E. P6/mmm)

Paramètres de maille	Atomes	Position de Wyckoff	$x$	$y$	$z$
$a=5,031 \text{ \AA}$					
$c=6,929 \text{ \AA}$					
Facteurs d'accord	Gd1	$1a$	0	0	0
$R_f=24\%$	Gd2	$1b$	0	0	1/2
$R_{wp}=36\%$	Co1/ Ni1	$2c$	1/3	2/3	0
$R_{Bragg}=22\%$	Ni2/ Co2	$6i$	1/2	0	0, 28752
$\chi^2=2,7$	B1	$2d$	1/3	2/3	1/2



La structure identifiée est de type  $\text{GdNi}_4\text{B}$ , avec la moitié des atomes de Ni remplacés par des atomes de Co. La diffraction de rayons X ne permet pas de faire la différence entre les atomes de nickel et de cobalt, car leurs nombres d'électrons sont trop proches ( $\Delta = 1$ ), et donc l'affinement n'offre pas d'information sur la localisation préférentielle des deux types d'atomes. Nous avons donc considéré, pour l'affinement Rietveld, que les atomes de Co se substituent aux atomes de Ni en proportion égale (50%) sur les sites  $2c$  et  $6i$ . De plus, nous n'avons considéré aucun remplacement du bore par l'un des métaux de transition en site  $2d$ .

Dans la littérature, il existe des études affirmant que les atomes de Ni occupent les sites  $6i$  et ceux de Co se situent en site  $2c$  [13]. La diffraction des rayons X n'est pas adaptée pour vérifier cette hypothèse, c'est pourquoi il serait nécessaire d'effectuer l'analyse en diffraction neutronique.



**Figure IV.40** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{GdNi}_2\text{Co}_2\text{B}$

La composition  $\text{GdNi}_2\text{Co}_2\text{B}$  observée en diffraction est confirmée par microsonde de Castaing. La partie gauche de l'image présente des défauts dans la surface polie. Les impuretés (oxydes) sont peu présentes. La composition chimique est très proche de la composition nominale ( $\text{GdNi}_2\text{Co}_2\text{B}$ ).

IV.2.5. YNi<sub>4-x</sub>MT<sub>x</sub>B (MT=Fe, Co) : Substitution du Ni par d'autres métaux de transition

IV.2.5.a. YFe<sub>4</sub>B

Dans le cas du composé YFe<sub>4</sub>B, après deux étapes de recuit à 600°C (2 mois) et 900°C (10 jours), on peut observer en diffraction des rayons X que la phase obtenue n'est pas pure. Un binaire YFe<sub>2</sub> et un composé ternaire riche en fer sont également identifiés et indexés. Les paramètres de maille de la phase YFe<sub>4</sub>B calculés à partir du diffractogramme sont  $a = 4,896 \text{ \AA}$  et  $c = 6,859 \text{ \AA}$ , en bon accord avec ceux du composé de référence (structure type CeCo<sub>4</sub>B). Par rapport au composé GdNi<sub>4</sub>B, on constate une diminution importante du paramètre  $a$  (2,3%) et une diminution plus faible du paramètre  $c$  (1,4%). Cela représente une diminution globale du volume de la maille de 6,1%. Ce résultat peut sembler surprenant, dans la mesure où le gadolinium et l'yttrium ont des rayons métalliques très proches (1,800 et 1,801 Å respectivement). La diminution des paramètres de maille est ici attribuée à la différence de configuration électronique entre les deux terres rares (absence d'électrons 4f pour l'yttrium). Une observation similaire avait été faite dans le cas des pseudo phases de Laves [14].

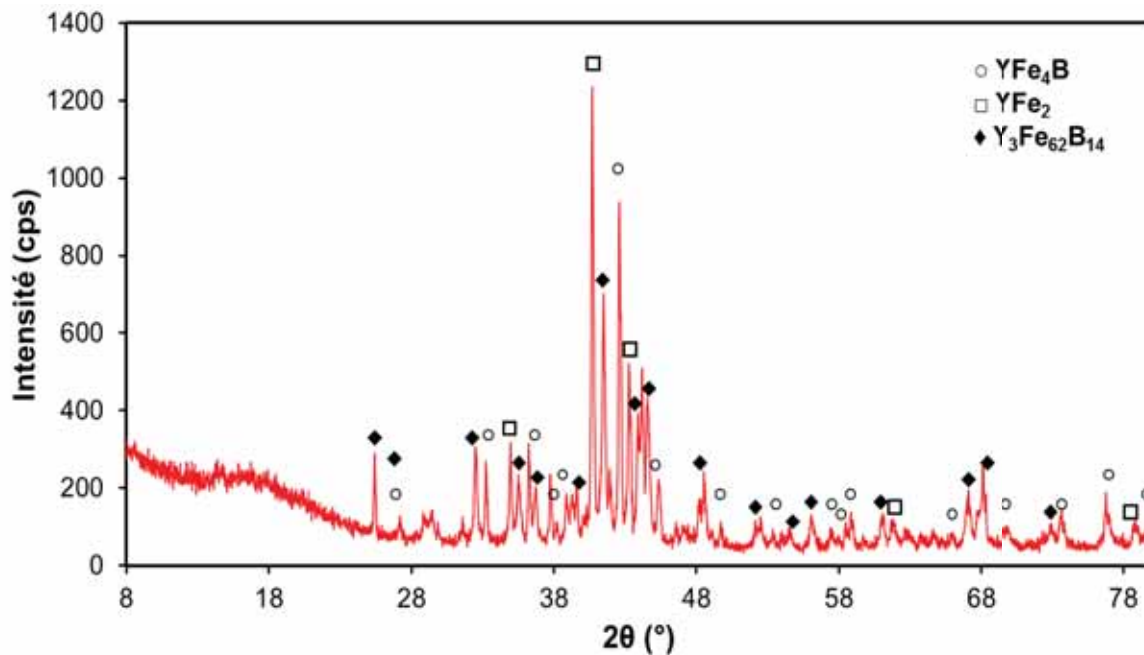
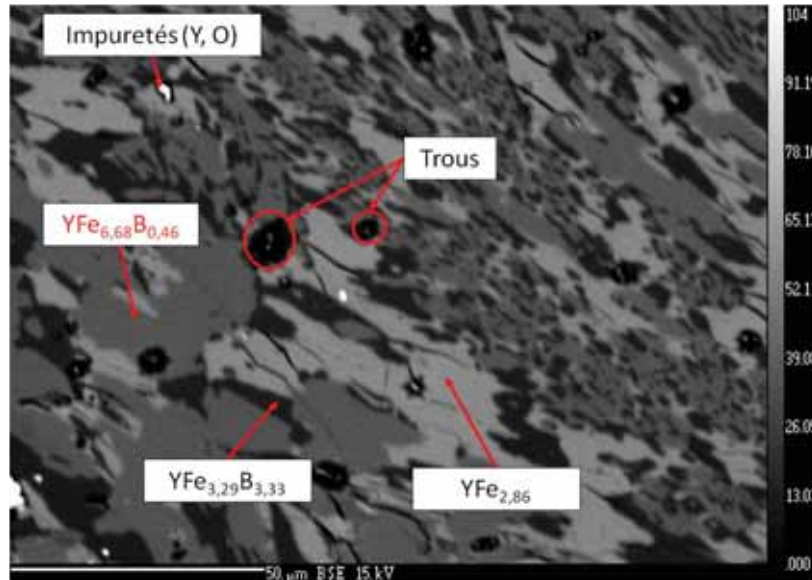


Figure IV.41 Diffractogramme de rayons X de l'alliage YFe<sub>4</sub>B

L'analyse par microsonde de Castaing montre que le mélange obtenu est fortement inhomogène, ce qui nuit à la précision de la mesure. On peut cependant identifier le binaire YFe<sub>2</sub>, ainsi que deux phases ternaires correspondant vraisemblablement à YFe<sub>4</sub>B et Y<sub>3</sub>Fe<sub>62</sub>B<sub>14</sub>.

La variation des durées et de températures de recuit n'a pas permis d'améliorer significativement l'homogénéité du mélange.



**Figure IV.42** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $YFe_4B$

#### IV.2.5.b. $YCo_4B$

Contrairement au cas de l'alliage  $YFe_4B$ , le diffractogramme de rayons X de  $YCo_4B$  (Figure IV.43) présente une seule phase, avec peu d'impuretés observables. Le composé cristallise avec une maille hexagonale de type  $CeCo_4B$  et les paramètres de maille  $a = 5,008 \text{ \AA}$  et  $c = 6,873 \text{ \AA}$ . Le paramètre  $a$  est très proche de celui du composé  $GdCo_4B$ , alors que le paramètre  $c$  est réduit de 2%. La réduction du volume de maille est attribuable à la configuration électronique particulière de l'yttrium. Par rapport à l'alliage  $YFe_4B$ , la variation de volume est plus faible, ce qui peut être corrélé à la plus grande pureté du produit.

L'analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.44) permet d'identifier une seule phase de composition  $YCo_4B$ .

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $\text{TR}(\text{MT})_{5-x}\text{B}_x$

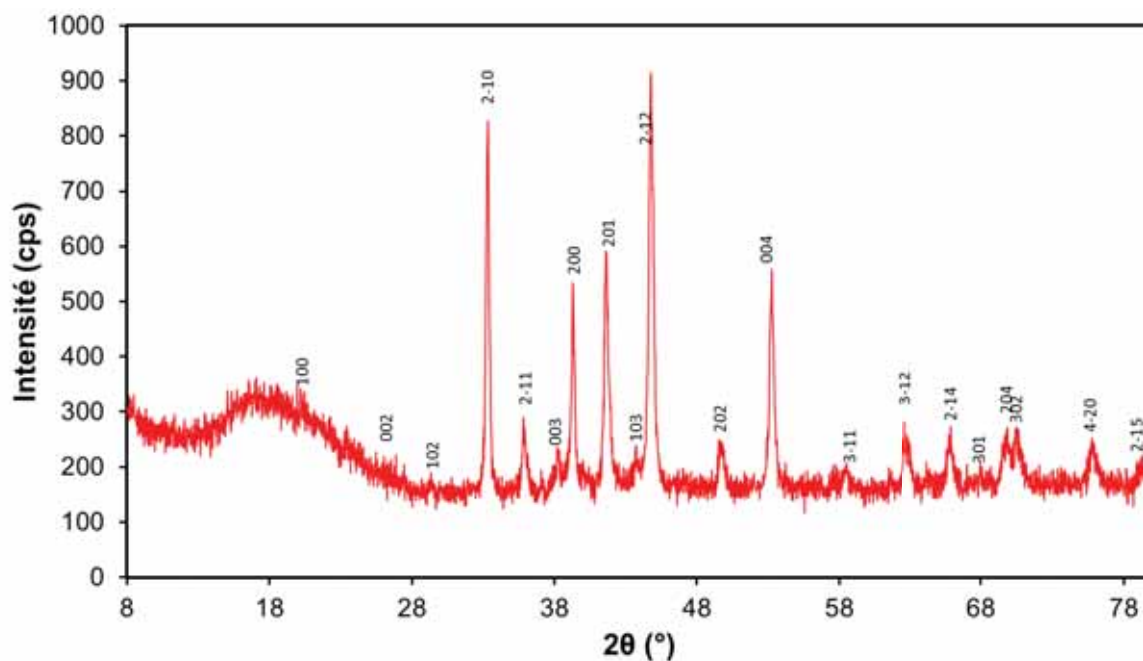


Figure IV.43 Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{YCo}_4\text{B}$ , avec indexation des pics correspondant à  $\text{YCo}_4\text{B}$  (structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ )

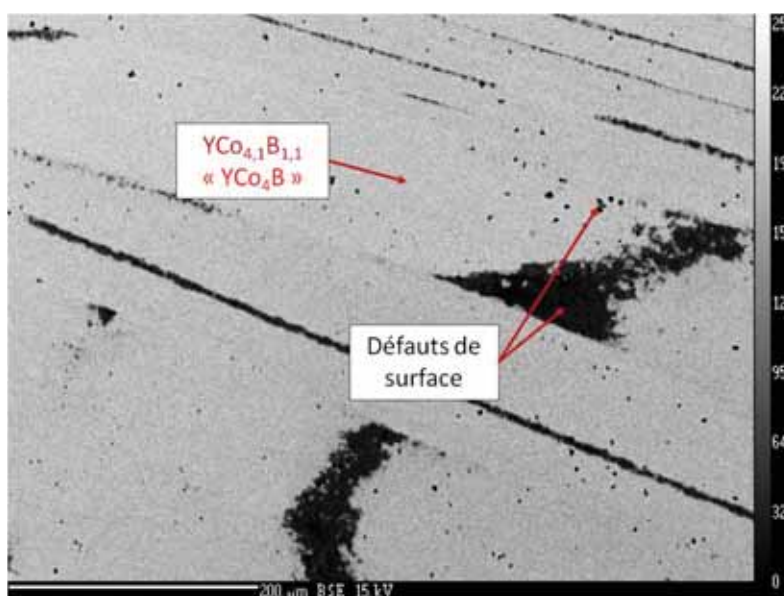
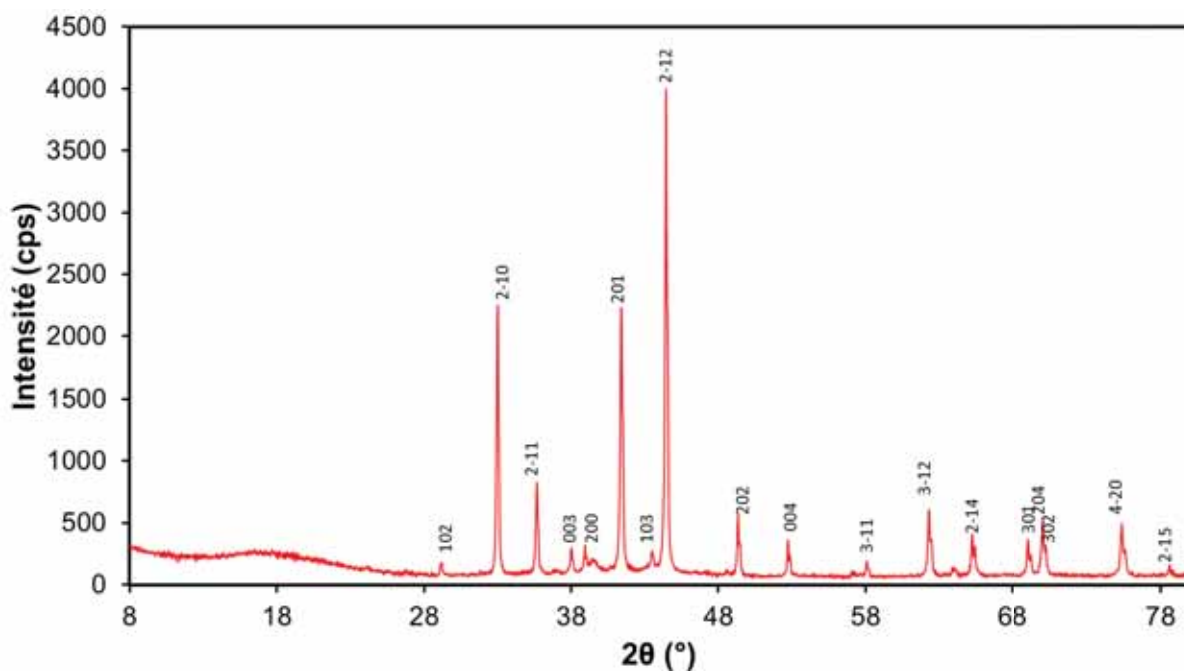


Figure IV.44 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{YCo}_4\text{B}$

#### IV.2.5.c. $YNi_2Fe_2B$

De manière similaire au composé substitué  $GdNi_2Co_2B$ , la structure identifiée est de type  $CeCo_4B$ , avec les paramètres de maille  $a = 5,026 \text{ \AA}$  et  $c = 6,933 \text{ \AA}$ . Par rapport au composé  $GdNi_4B$ , le paramètre  $a$  augmente de 0,34%, alors que le paramètre  $c$  diminue de 0,33%. Ceci conduit à une légère augmentation du volume de maille de 0,35%. La moitié des atomes de Ni seraient donc remplacés dans la maille par des atomes de Fe. L'analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.46) confirme ces observations, en montrant une phase  $YNi_2Fe_2B$ , avec peu d'impuretés (non quantifiables en raison de leur faible proportion).



**Figure IV.45** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $YNi_2Fe_2B$ , avec indexation des pics correspondant à  $YNi_2Fe_2B$  (structure type  $CeCo_4B$ )

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $\text{TR}(\text{MT})_{5-x}\text{B}_x$

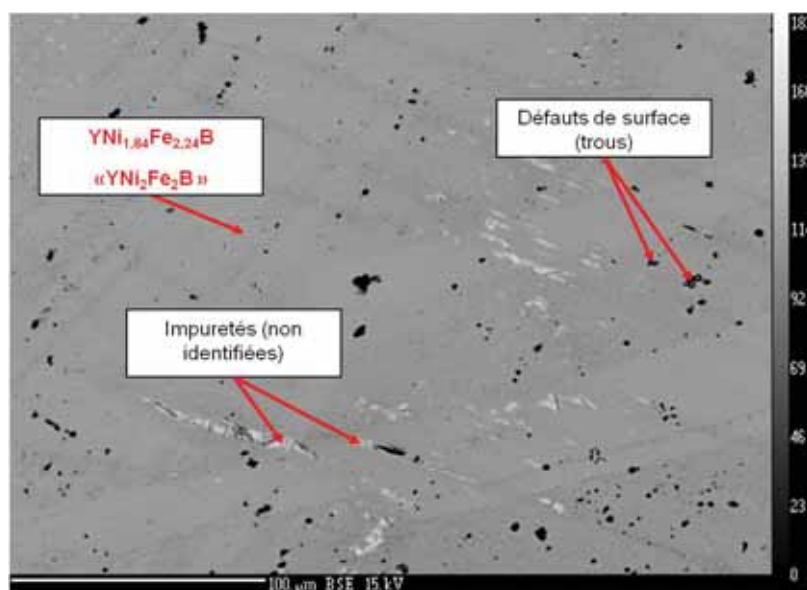


Figure IV.46 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{YNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$

##### IV.2.5.d. $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$

Le composé  $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$  cristallise également dans une structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ , similairement à  $\text{GdNi}_2\text{Co}_2\text{B}$  et  $\text{YNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$ , avec dans ce cas les paramètres de maille  $a = 4,995 \text{ \AA}$  et  $c = 6,917 \text{ \AA}$ . L'existence de la phase  $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$  est également confirmée en analyse par microsonde de Castaing (Figure IV.48).

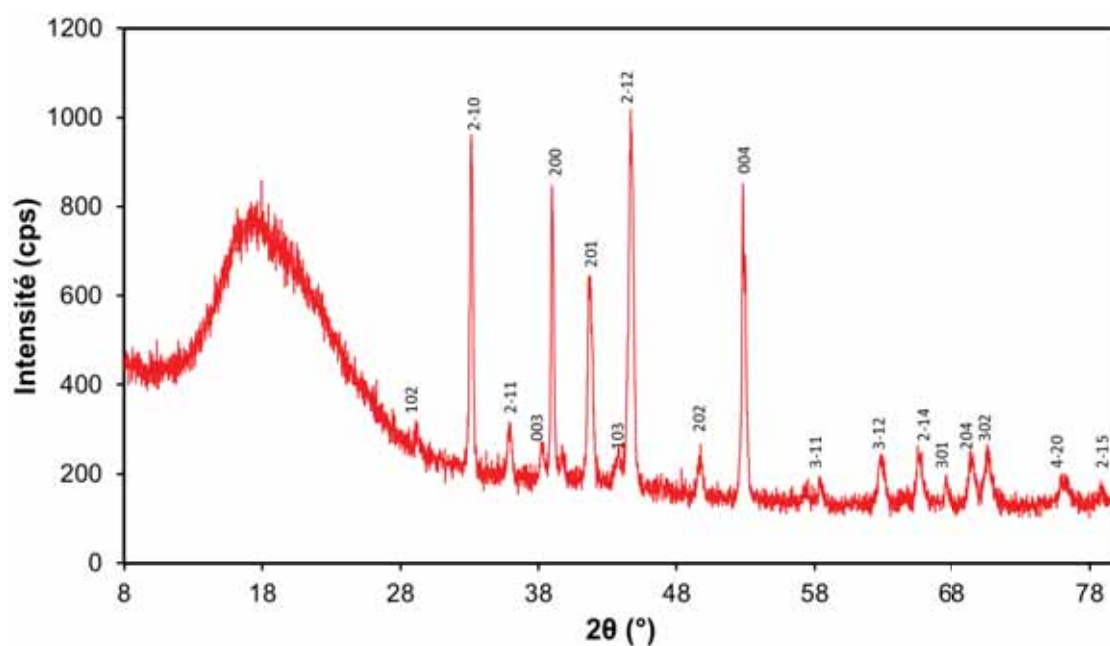


Figure IV.47 Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$ , avec indexation des pics correspondant à  $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$  (structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ )

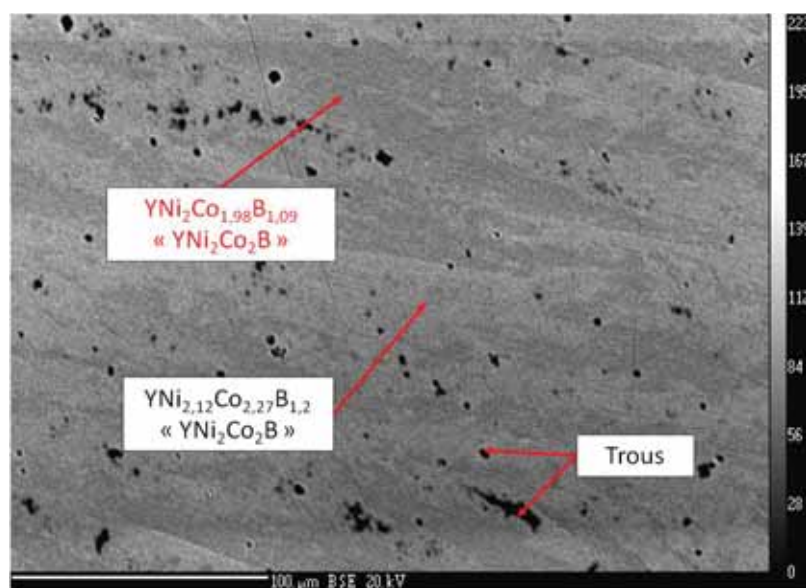


Figure IV.48 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$



#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $TR(MT)_{5-x}B_x$

Il est important de noter que la microsonde révèle la présence de deux phases quaternaires, de composition toutes les deux proches de  $YNi_2Co_2B$ , l'une étant plus riche en terre rare que l'autre. Toutefois, dans les deux cas, le rapport élément de transition/bore reste constant et égal à 3,66. Ces variations de composition restent très faibles et il n'est pas possible de les rattacher à des compositions limites de solutions solides.

#### IV.2.6. Récapitulatif des différents composés $TR(MT)_{4-x}B_x$ synthétisés

Un récapitulatif des principales phases obtenues après fusion dans le cas de chaque composition étudiée précédemment est donné en Tableau IV.6.

**Tableau IV.6** Caractérisation des composés  $TR(MT)_{4-x}B_x$  synthétisés

Composition nominale	Composition déterminée	Structure type	Paramètres de maille	Composé monophasé
$LaNi_4B$	$La_3Ni_{12,66}B_{2,34}$	$La_3Ni_{13}B_2$	$a=5,089 \text{ \AA}$ $c=10,970 \text{ \AA}$	oui
$GdNi_4B$	$GdNi_{3,95}B_{1,05}$	$CeCo_4B$	$a=5,009 \text{ \AA}$ $c=6,956 \text{ \AA}$	oui
$YNi_4B$	$Y_{1,1}Ni_{4,33}B$	$Y_{0,915}Ni_{4,123}B$	$a= 14,958 \text{ \AA}$ $c= 6,946 \text{ \AA}$	oui
$GdNi_{4,5}B_{0,5}$	$GdNi_4B$	$CeCo_4B$	$a=4,978 \text{ \AA}$ $c=6,927 \text{ \AA}$	non
	$GdNi_5$	$CaCu_5$	$a=4,915 \text{ \AA}$ $c=3,962 \text{ \AA}$	
$GdNi_{4,2}B_{0,8}$	$GdNi_{4,2}B_{0,97}$	$CeCo_4B$	$a = 5,019 \text{ \AA}$ $c = 6,997 \text{ \AA}$	non
	$GdNi_{4,03}B_{0,59}$	$CeCo_4B$	$a = 4,956 \text{ \AA}$ $c = 6,914 \text{ \AA}$	
$GdNi_{3,8}B_{1,2}$	$GdNi_{3,78}B_{1,06}$	$CeCo_4B$	$a = 4,973 \text{ \AA}$ $c = 6,960 \text{ \AA}$	Non (impuretés = $GdNi_{2,5}B_{2,5}$ )
$GdNi_{3,5}B_{1,5}$	$GdNi_{4,33}B_{1,12}$	$CeCo_4B$	$a = 4,992 \text{ \AA}$ $c = 6,906 \text{ \AA}$	Non
	$GdNi_{2,5}B_{2,5}$	?	-	
$LaFe_4B$	$LaFe_{4,75}B_{3,12}$	$CeCo_4B$	$a = 4,896 \text{ \AA}$ $c = 6,864 \text{ \AA}$	Non (Impuretés = $Fe_2B, Fe_3B$ )



Composition nominale	Composition déterminée	Structure type	Paramètres de maille	Composé monphasé
$LaCo_4B$	$LaCo_{3,77}B_{1,04}$	$CeCo_4B$	$a = 4,981 \text{ \AA}$ $c = 6,890 \text{ \AA}$	Non (Impuretés = $La_3Co$ , $LaCo_2$ )
$LaNi_2Fe_2B$	$Fe_2B$ $LaNi_3$ $La_2Ni_3$	$Al_2Cu$ $Be_3Nb$ $La_2Ni_3$	-	Non
$LaNi_2Co_2B$	$LaNi_{1,98}Co_{1,8}B_{0,8}$	$CeCo_4B$	$a = 5,003 \text{ \AA}$ $c = 6,955 \text{ \AA}$	non (Impuretés = $Co_2B$ , $LaCo_2$ , $LaNi_2$ )
$GdFe_4B$	$GdFe_4B_3$	$CeCo_4B$	$a = 5,089 \text{ \AA}$ $c = 6,822 \text{ \AA}$	non (Impuretés = $GdFe_2$ , $Fe_3B$ , $Fe_2B$ )
$GdCo_4B$	$GdCo_{4,26}B_{0,88}$	$CeCo_4B$	$a = 4,981 \text{ \AA}$ $c = 6,885 \text{ \AA}$	Oui
$GdNi_2Fe_2B$	$GdNi_{1,96}Fe_2B_{0,74}$	$CeCo_4B$	$a = 5,042 \text{ \AA}$ $c = 6,898 \text{ \AA}$	Oui
$GdNi_2Co_2B$	$GdNi_{2,05}Co_{2,06}B_{1,07}$	$CeCo_4B$	$a = 5,031 \text{ \AA}$ $c = 6,929 \text{ \AA}$	Oui
$YFe_4B$	$YFe_4B$	$CeCo_4B$	$a = 4,896 \text{ \AA}$ $c = 6,859 \text{ \AA}$	non (Impuretés = $YFe_2$ , $Y_3Fe_{62}B_{14}$ )
$YCo_4B$	$YCo_{4,1}B_{1,1}$	$CeCo_4B$	$a = 5,008 \text{ \AA}$ $c = 6,873 \text{ \AA}$	oui
$YNi_2Fe_2B$	$YNi_{1,84}Fe_{2,24}B$	$CeCo_4B$	$a = 5,026 \text{ \AA}$ $c = 6,933 \text{ \AA}$	oui
$YNi_2Co_2B$	$YNi_2Co_{1,98}B_{1,09}$ $YNi_{2,12}Co_{2,27}B_{1,2}$	$CeCo_4B$	$a = 4,995 \text{ \AA}$ $c = 6,917 \text{ \AA}$	oui

#### IV.2.7. $TRNi_{4-x}AlB_x$ ( $TR=Gd, Y$ ) . Influence de l'aluminium

Nous avons également étudié l'influence de la substitution de l'aluminium au nickel, en même temps que la substitution du bore. L'aluminium est très souvent utilisé en substitution au nickel pour faire varier le paramètre de maille et ajuster ainsi la pression d'équilibre d'hydruration [14].

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

##### IV.2.7.a. GdNi<sub>3</sub>AlB

Les phases observées en microsonde (Figure IV.50) sont visibles en diffraction de rayons X; les paramètres de maille approximatifs pour GdNi<sub>3</sub>AlB sont :  $a=5,056 \text{ \AA}$ ;  $c=6,816 \text{ \AA}$ . Le paramètre  $a$  augmente de 0,94%, tandis que le paramètre  $c$  diminue de 2%. Ceci correspond à une augmentation du volume de maille de 0,36%. Cette faible augmentation de volume est inférieure à celle généralement observée dans le cas des composés substitués à l'aluminium. A titre d'exemple, dans le cas des pseudo phases de Laves GdNi<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>Mg, le remplacement d'un atome de nickel par un atome d'aluminium conduisait à une augmentation de volume de maille de 2,75%. L'affinement Rietveld n'a pas permis de résoudre ce problème structural de manière satisfaisante. Les facteurs de mérite obtenus étaient très élevés et la présence de deux phases parasites compliquait encore l'affinement. Toutefois, l'évolution des paramètres de maille semble indiquer que la substitution de l'aluminium au nickel se fait de manière préférentielle sur certains sites et non pas de manière parfaitement aléatoire.

GdNi<sub>3</sub>AlB cristallise avec la même structure que GdNi<sub>4</sub>B [15]. Les deux autres phases observées sont GdNi<sub>4</sub>Al (qui dérive de GdNi<sub>5</sub>) et Gd<sub>3</sub>Ni. Notons cependant que plusieurs pics, dont le premier pic à bas thêta ( $2\theta=13^\circ$ ) n'ont pas pu être indexés.

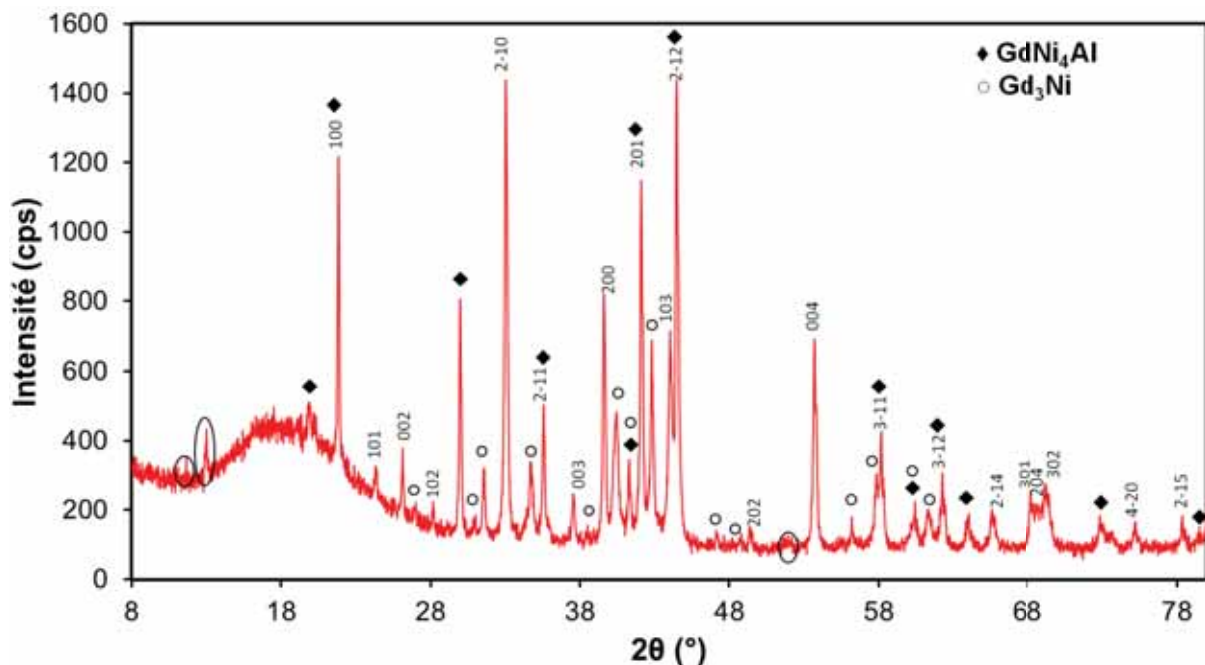
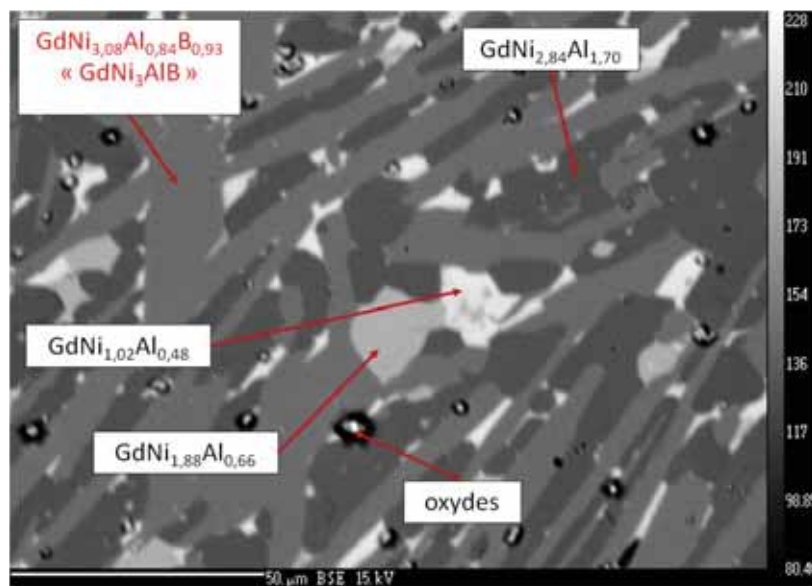


Figure IV.49 Diffractogramme de rayons X de l'alliage GdNi<sub>3</sub>AlB, avec indexation des pics correspondant à GdNi<sub>3</sub>AlB (structure type CeCo<sub>4</sub>B)

L'alliage obtenu est multiphasé et hautement inhomogène. Les deux traitements thermiques, long à moyenne température (2 mois à 600°C) et court à haute température (10 jours à 900°C) n'ont pas permis d'obtenir une meilleure homogénéité.

Certaines phases en présence ( $\text{GdNi}_4\text{Al}$  et  $\text{Gd}_3\text{Ni}$ ) ne contiennent pas de bore. Il est donc judicieux d'affirmer que tout le B est concentré dans une seule phase, de composition proche de la composition nominale ( $\text{GdNi}_3\text{AlB}$ ). Ce composé serait donc un dérivé de  $\text{GdNi}_4\text{B}$  par la substitution d'un atome d'aluminium au nickel.

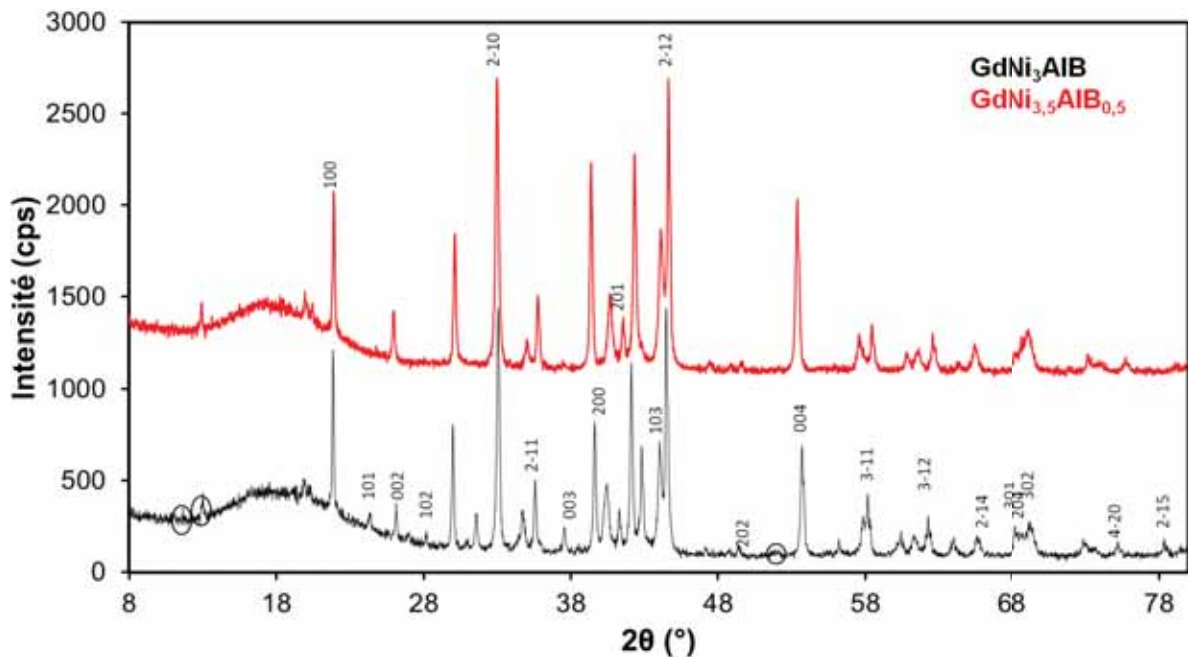


**Figure IV.50** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{GdNi}_3\text{AlB}$

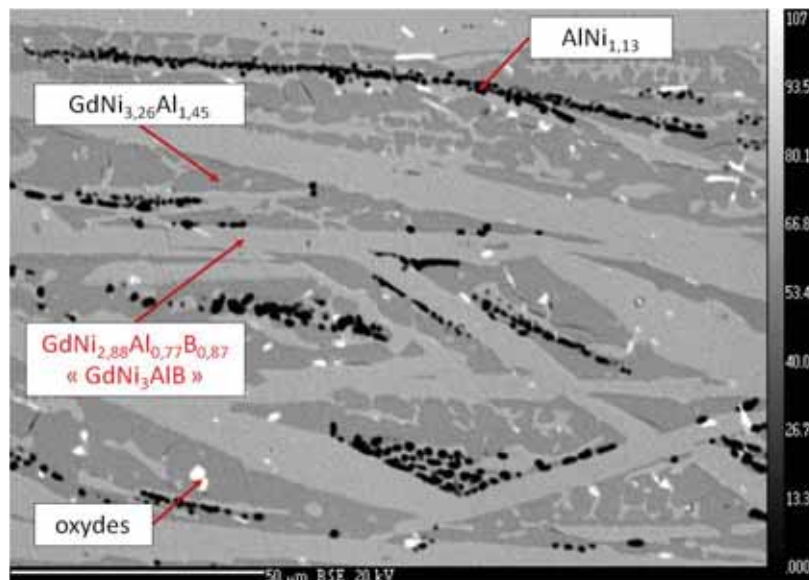
#### IV.2.7.b. $\text{GdNi}_{3,5}\text{AlB}_{0,5}$

D'après le diffractogramme de rayons X, les paramètres de maille approximatifs pour le composé quaternaire Gd-Ni-Al-B sont  $a=4,811 \text{ \AA}$  et  $c=6,859 \text{ \AA}$ . Par rapport au composé  $\text{GdNi}_4\text{B}$ , le paramètre  $a$  diminue de 3,9% et le paramètre  $c$  diminue de 1,3%. Ceci correspond à une diminution du volume de maille de 9%. Cette forte diminution de volume est surprenante, car contraire aux résultats observés dans le cas des composés substitués à l'aluminium. La substitution de l'aluminium au nickel entraîne une augmentation du volume de maille par effet stérique, en raison du rayon atomique supérieur de l'aluminium.

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>



**Figure IV.51** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{GdNi}_{3,5}\text{AlB}_{0,5}$  et comparaison avec  $\text{GdNi}_3\text{AlB}$  (structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ )



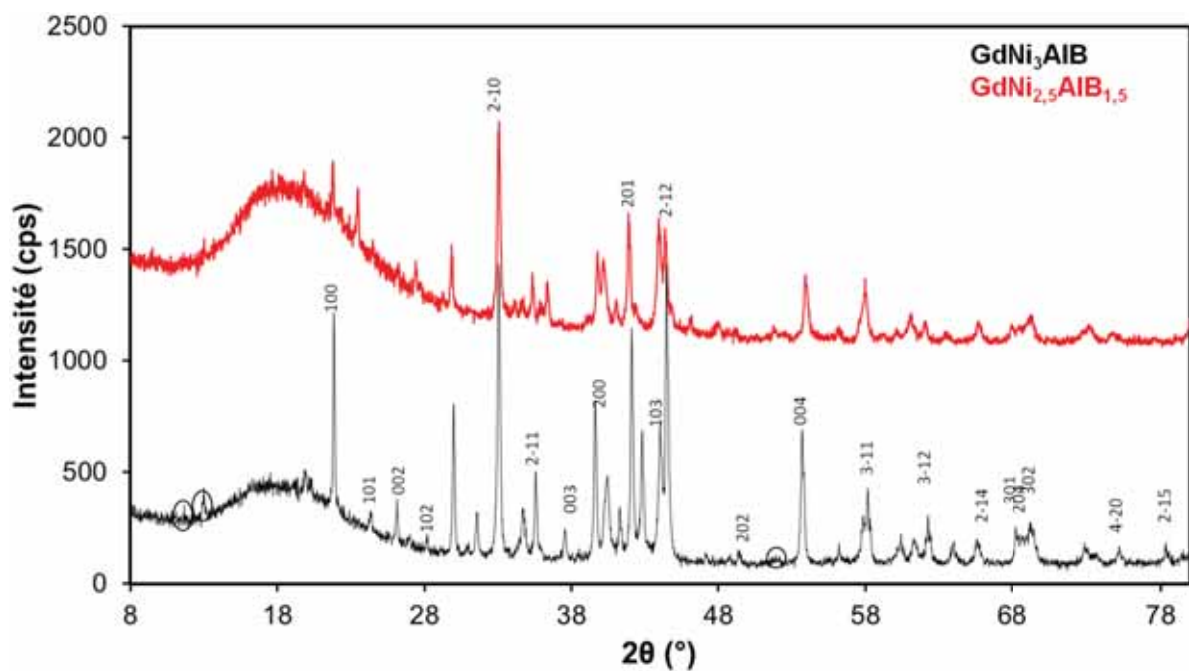
**Figure IV.52** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{GdNi}_{3,5}\text{AlB}_{0,5}$

Comme dans le cas précédent, une seule phase observée en microsonde contient du bore, avec une composition et des paramètres de maille proches de ceux de  $\text{GdNi}_3\text{AlB}$ . Toutefois, la diminution des paramètres de maille observés et reportés plus haut reste inexpiquée à ce jour.

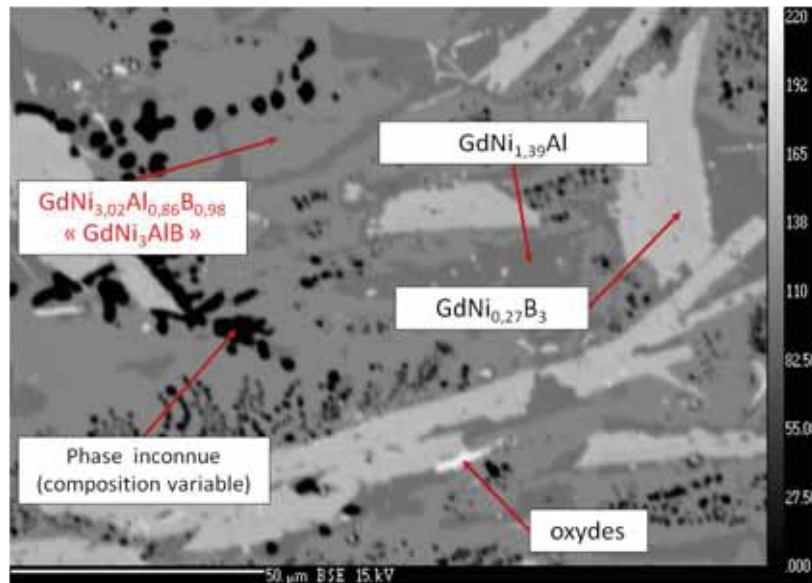
On peut noter la présence d'une phase binaire AlNi et d'un ternaire «  $\text{GdNi}_{3,26}\text{Al}_{1,45}$  » qu'on peut supposer dérivé de  $\text{GdNi}_5$  et avec la même structure.

#### IV.2.7.c. $\text{GdNi}_{2,5}\text{AlB}_{1,5}$

En diffraction des rayons X, on peut indexer les pics correspondant à une phase de type  $\text{GdNi}_3\text{AlB}$ , avec les paramètres de maille  $a=4,752 \text{ \AA}$  et  $c=6,829 \text{ \AA}$ . Comme précédemment, on note une diminution des paramètres de maille ( $a$  diminue de 5,1% et  $c$  diminue de 1,8%), ce qui correspond à une diminution du volume de maille de 11,6%.



**Figure IV.53** Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{GdNi}_{2,5}\text{AlB}_{1,5}$  et comparaison à  $\text{GdNi}_3\text{AlB}$  (structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ )



**Figure IV.54** Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $GdNi_{2,5}AlB_{1,5}$

Comme dans les deux cas précédents, l'analyse microsonde confirme l'existence de la phase  $GdNi_3AlB$ , observée en diffraction de rayons X.

Il faudrait vérifier l'existence du binaire «  $GdB_3$  » identifié par microsonde (il existe la phase  $GdB_2$  hexagonal). Ces essais de synthèse de  $GdB_3$  seraient intéressants, dans la mesure où nous n'avons pas encore trouvé de références à ce composé dans la littérature.

#### IV.2.7.d. $YNi_3AlB$

Le diffractogramme de rayons X du composé  $YNi_3AlB$  peut être indexé avec la même structure que  $GdNi_3AlB$  et avec les paramètres de maille  $a=4,729 \text{ \AA}$  et  $c=6,801 \text{ \AA}$ . La diminution des paramètres de maille est de 5,6% pour le paramètre  $a$  et de 2,2% pour le paramètre  $c$ . La phase «  $YNi_3AlB$  » est également identifiée en analyse microsonde (Figure IV.56). On peut donc supposer l'existence d'une famille de composés  $TRNi_3AlB$  ( $TR$ =terre rare).



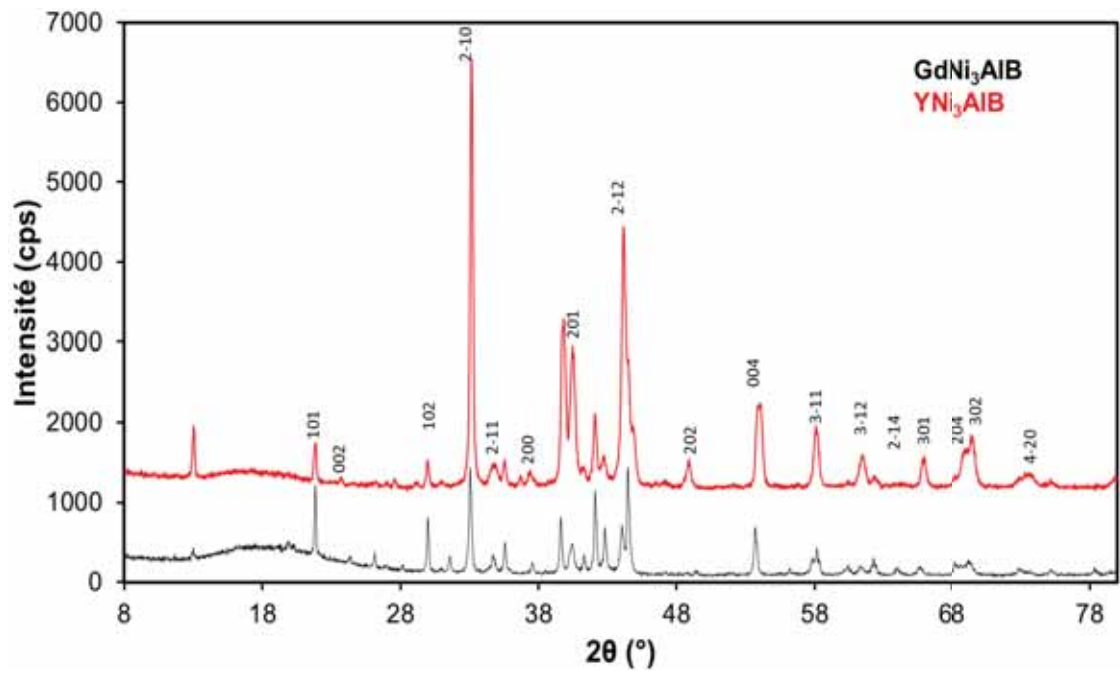


Figure IV.55 Diffractogramme de rayons X de l'alliage  $\text{YNi}_3\text{AlB}$  (structure type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ ) : indexation des pics et comparaison avec  $\text{GdNi}_3\text{AlB}$

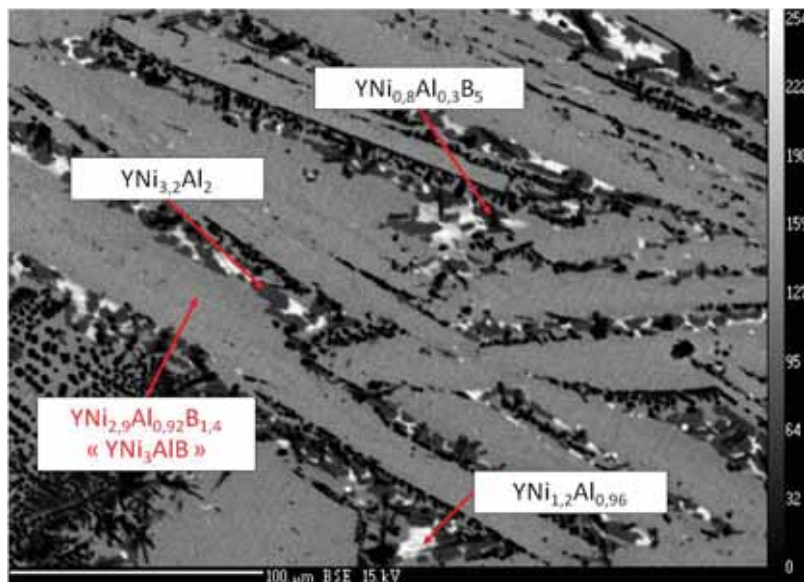


Figure IV.56 Analyse par microsonde de Castaing de l'alliage  $\text{YNi}_3\text{AlB}$

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type TR(MT)<sub>5-x</sub>B<sub>x</sub>

Dans l'ensemble de ces composés substitués à l'aluminium, il est surprenant de constater une diminution des paramètres de maille, alors que des simples considérations stériques nous incitent à attendre une augmentation du volume de maille. Ce sont donc probablement des considérations énergétiques et/ou électroniques qui permettraient d'expliquer cette diminution des paramètres. La forte affinité chimique de l'aluminium avec le bore, ainsi que la plus forte électronégativité de l'aluminium, conduisent à des liaisons plus fortes et donc plus courtes. Afin de confirmer cette hypothèse, des calculs *ab initio* pourraient être effectués.

##### IV.3. PROPRIÉTÉS D'HYDRURATION

Les propriétés de sorption d'hydrogène du composé La<sub>3</sub>Ni<sub>13</sub>B<sub>2</sub> ont été étudiées en utilisant un banc d'hydruration PCT-03 (HERA Hydrogen Systems) en cyclage automatique.

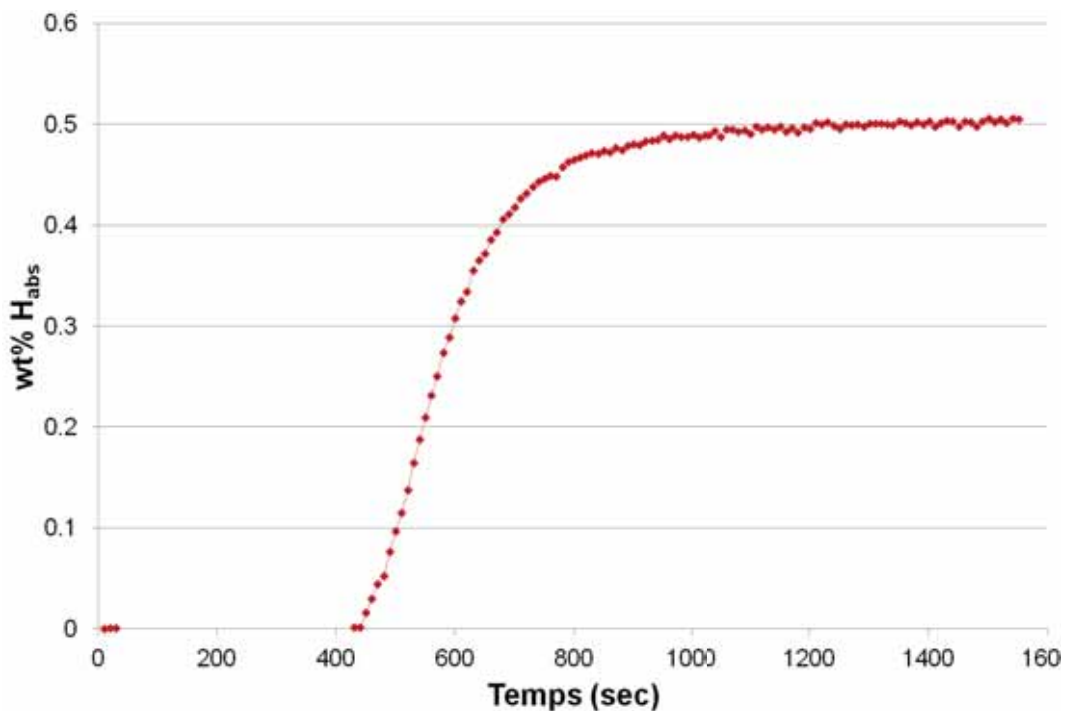


Figure IV.57 Cinétique d'absorption pour La<sub>3</sub>Ni<sub>13</sub>B<sub>2</sub> à T=25°C

A température ambiante et  $P=10$  bar H<sub>2</sub>, l'absorption commence après environ 7 minutes et arrive à saturation après 17 minutes. L'absorption maximale est de 0,5% massique, ce qui correspond à 1,92 H/f.u.. Le diffractogramme de rayons X après absorption (Figure IV.58) montre un décalage des pics vers la gauche ( $2\theta$  diminue) ; la structure initiale serait donc conservée, avec une augmentation des paramètres de maille (voir Tableau IV.7). Il n'y a pas de désorption observée sous vide dynamique à 50°, 100° et 300°C. Le composé hydruré est donc particulièrement stable.

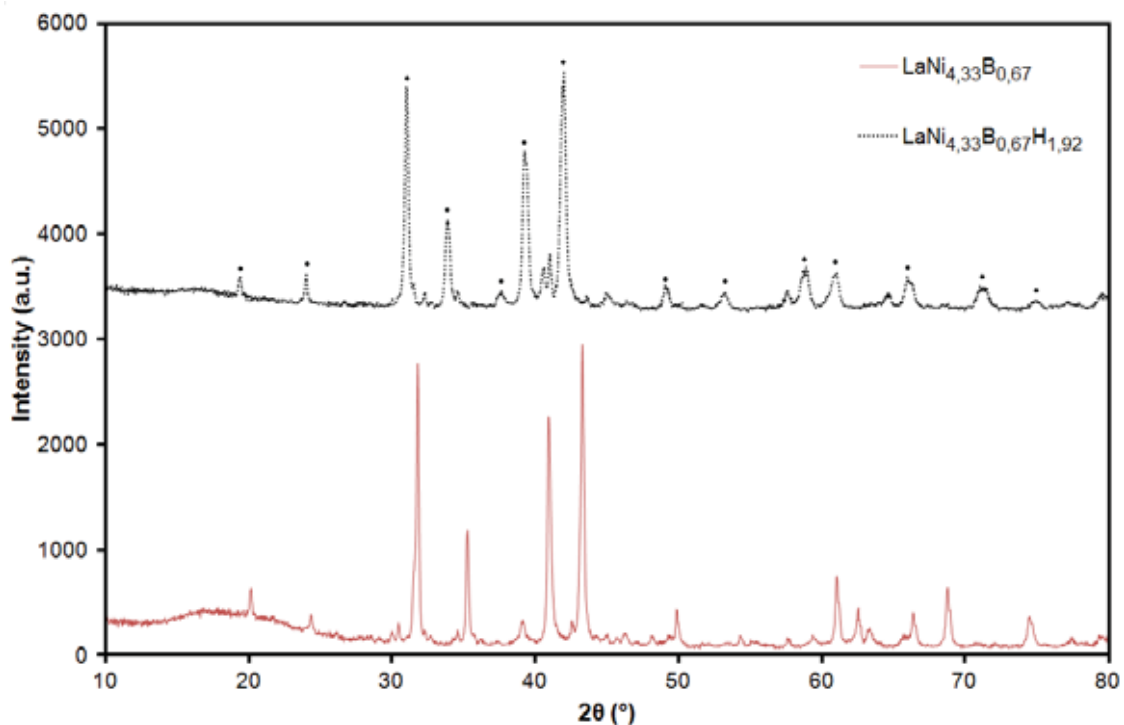


L'hydruration n'a pas le même effet sur le composé substitué au bore que sur le composé  $\text{LaNi}_5$  [16,17]. En effet, dans le cas de  $\text{LaNi}_5$ , le pourcentage massique d'hydrogène absorbé est de 1,5% et l'absorption est réversible dans des conditions modérées (20°C ; 3,4 bar).

On note une variation des paramètres de maille fortement anisotrope. En effet, le paramètre  $a$  augmente de près de 4% alors que le paramètre  $c$  n'augmente que de 1% après hydruration. Cela conduit à une variation de volume de 9,07%, en assez bon accord avec le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par le composé (2 à 4% d'augmentation de volume par atome d'hydrogène).

**Tableau IV.7** Paramètres de maille du composé  $\text{LaNi}_{4,33}\text{B}_{0,67}$  avant et après hydruration

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)	$\Delta V$ (%)
$\text{LaNi}_{4,33}\text{B}_{0,67}$	5,092	10,980	-	-	-
$\text{LaNi}_{4,33}\text{B}_{0,67}\text{H}_{1,92}$	5,289	11,100	3,87	1,09	9,07



**Figure IV.58** Diffractogrammes de rayons X du composé  $\text{LaNi}_4\text{B}$  après recuit (1 semaine à 800°C) et hydruration : on observe un décalage des pics vers la gauche, indiquant l'expansion de la maille avec conservation de la structure. Presque tous les pics sont indexés avec une structure type  $\text{LaNi}_{4,33}\text{B}_{0,67}$ .

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $\text{TR}(\text{MT})_{5-x}\text{B}_x$

---

Nous tenons à préciser que le composé  $\text{LaNi}_4\text{B}$  a déjà été étudié dans la littérature [4,18]. Nous avons synthétisé ce composé en vue de son utilisation comme étalon pour les différents composés substitués à base de bore analysés dans notre étude. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à reproduire les résultats obtenus précédemment pour ce composé, à savoir l'absorption réversible à température ambiante [4]. Nos résultats sont donc en contradiction avec les résultats de la littérature.

Pour tous les autres composés précédemment étudiés, aucune absorption d'hydrogène n'a pu être mesurée. On peut cependant noter que certaines compositions similaires déjà étudiées dans la littérature démontrent des propriétés de sorption. Là encore, nos résultats sont en contradiction avec les résultats de la littérature. Notons que nous avons fait varier les conditions d'activation (jusqu'à 300°C sous vide primaire dynamique) ainsi que les conditions d'absorption (jusqu'à 50 bar de pression d'hydrogène et jusqu'à 300°C) sans succès.

#### IV.4. CONCLUSION

Les composés synthétisés dans les systèmes ternaires  $\text{La-MT-B}$ ,  $\text{Gd-MT-B}$  et  $\text{Y-MT-B}$  ( $\text{MT}=\text{Ni, Fe, Co}$ ) ont été étudiés du point de vue de leur structure cristallographique, composition chimique et propriétés de sorption de l'hydrogène.

Nous avons constaté que la plupart des composés obtenus dans ces systèmes cristallisent avec une structure de type  $\text{CeCo}_4\text{B}$ , avec des paramètres de maille proches de ceux du composé  $\text{GdNi}_4\text{B}$ . La plupart des résultats sont résumés dans le Tableau IV.6. Les exceptions notables sont les compositions  $\text{LaNi}_4\text{B}$  (de structure type  $\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$ ) et  $\text{YNi}_4\text{B}$  (surstructure de type  $\text{Y}_{0,915}\text{Ni}_{4,123}\text{B}$ ). Notons également que pour la composition  $\text{LaNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$ , la formation d'une phase ternaire ne se produit pas.

L'ajout d'un atome d'aluminium en remplacement du nickel (en plus du taux variable de bore) n'a pas permis d'observer l'augmentation du volume de maille attendue.

Les phases  $\text{GNi}_{2,5}\text{B}_{2,5}$  et  $\text{GdB}_3$  observées dans le cadre de cette étude pourraient également être synthétisées en vue de déterminer leur structure cristallographique et leur domaine d'existence.

---

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] *J. Prigent*, Étude des composés substitués  $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$  ( $\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}$ ) et de leurs propriétés d'hydrogénation, Thèse, Université de Paris-Sud - Orsay (2008)
- [2] *T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzac*, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., ASM International, Materials Park OH (1990)
- [3] *M.E. Schlesinger, P.K. Liao, K.E. Spear*, The B-La (Boron-Lanthanum) System, Journal of Phase Equilibria 20 (1999) 73-78
- [4] *F.E. Spada, H. Oesterreicher, R.C. Bowman Jr., M.P. Guse*, Hydrogen site occupancy and hydrogen diffusion in  $\text{LaNi}_4\text{BH}_{1.5}$  Physical Review B 30 (1984) number 9, 4909-4924
- [5] *N. Plugaru, J. Rubin, J. Bartolome, C. Piquer*, Structural and magnetic investigation of the  $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$  compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 1563–1566
- [6] *Y. Chen, Q.L. Liu, J.K. Liang, X.L. Chen, B.-G. Shen, F. Huang*, Crystallographic and magnetic properties of intermetallic compound  $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ , Applied Physics Letters 74 (1999) 856–858
- [7] *Y. Chen, J.K. Liang, Q.L. Liu, X.L. Chen, F. Huang*, The ternary system neodymium–cobalt–boron, Journal of Alloys and Compounds 288 (1999) 170–172
- [8] *A. Belger, G. Zahn, B. Wehner, P. Paufler, G. Graw, G. Behr*, The defect structure of  $\text{Y}_{0.915}\text{Ni}_{4.12}\text{B}$  related to the superstructure of  $\text{YNi}_4\text{B}$ , Journal of Alloys and Compounds 283 (1999) 26–33
- [9] *L. Pall, E. Andronescu, J-L. Bobet*, A study of ternary intermetallic borides in the *RE-TM-B* ternary systems (*RE* = La, Gd, Y; *TM* = Ni, Co, Fe), Romanian Journal of Materials 42 [4] (2012) 425–432
- [10] *M.V. Simičić, M. Zdujić, D.M. Jelovaca, P.M. Rakin*, Hydrogen storage material based on  $\text{LaNi}_5$  alloy produced by mechanical alloying, Journal of Power Sources 92 (2001) 250–254
- [11] *E. Jankowska, M. Makowiecka, M. Jurczyk*, Electrochemical performance of sealed Ni–MH batteries using nanocrystalline TiNi-type hydride electrodes, Renewable Energy 33 (2008) 211–215
- [12] *G. Cordier, R. Klemens, B. Albert*, Das System Gd/Co/B: Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von  $\text{GdCo}_4\text{B}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ ,  $\text{GdCoB}_4$  und  $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ , Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 633[10] (2007) 1603-1607
- [13] *E. Burzo, L. Chioncel*, Rare-earth transition metal compounds: exchange interactions and transition metal moments, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 6 [3] (2004) 917 – 924
- [14] *J.-G. Roquefère*, Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, Thèse, Université Bordeaux I (2009)
- [15] *L. Pall, J-L. Bobet, E. Andronescu*, Influence of Al content on the pseudo-ternary compounds  $\text{RENi}_{4-x}\text{AlB}_x$  (*RE*=Gd, Y), Romanian Journal of Materials 43 [1] (2013), 19 – 23
- [16] *A.F. Al Alam, S.F. Matar, M. Nakhl, N. Ouaini*, Investigation of changes in crystal and electronic structures by hydrogen within  $\text{LaNi}_5$  from first-principles, Solid State Sciences 11 (2009) 1098–1106

#### IV. Composés pseudobinaires à base de bore de type $TR(MT)_{5-x}B_x$

---

- [17] *S. Tanaka, J.D. Clewley, T.B. Flanagan*, Kinetics of Hydrogen Absorption by  $LaNi_5$ , *Journal of Physical Chemistry* 81 [17] (1977) 1684-1688
- [18] *F. Spada, H. Oesterreicher*, Hydrogen absorption by the ternary borides  $RCo_4B$  (R= La, Pr, Sm) and  $RNi_4B$  (R = Ca, La, Pr), *Journal of the Less Common Metals* 107-2(1985) 301-320

## **V. CONCLUSION GÉNÉRALE**

**V. Conclusion générale**

---

---

## V. CONCLUSION GÉNÉRALE

Lors de cette étude, nous avons cherché à améliorer les propriétés de stockage de l'hydrogène dans différents types d'hydrures métalliques.

Dans une première partie, nous avons étudié l'effet du broyage mécanique avec un ajout d'oxyde de magnésium, sur les cinétiques de sorption du magnésium. En tant que candidat au stockage de l'hydrogène, le magnésium présente déjà une bonne capacité massique (7,6%), mais est pénalisé par la trop grande stabilité de son hydrure  $MgH_2$ .

De nombreuses études ont démontré que le broyage mécanique et l'ajout de catalyseurs contribuent à l'amélioration des cinétiques de sorption dans le cas du magnésium. Les résultats obtenus par Aguey-Zinsou et al., après broyage sous argon pendant 100h avec ajout d'oxyde de magnésium, ont montré la diminution de la température de cyclage à  $250^\circ C$ , avec une capacité d'absorption de 6,5wt% environ et une absorption complète après 4 minutes.

Au cours de notre étude, nous avons réalisé le broyage mécanique réactif sous atmosphère d'hydrogène (10bar) des poudres de magnésium, avec ajout de 10wt% d'oxyde de magnésium. Le temps de broyage était de 10 heures, en variant deux paramètres : la vitesse de broyage et le nombre de billes utilisées (i.e. le rapport massique poudre : billes). Nous avons par la suite étudié et comparé les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus, en fonction des paramètres de synthèse.

Dans les conditions de broyage utilisées, le mélange broyé à 250 rpm et avec 17 billes (ratio 1 : 13) présente de meilleures performances en terme de : taille des particules, teneur en  $MgH_2$  après broyage, surface spécifique et cinétiques d'absorption/désorption d'hydrogène. Cependant, la capacité d'absorption massique de nos mélanges ne dépasse pas 5%. Ceci s'explique par le fait que la teneur réelle en oxyde de magnésium est nettement supérieure à 10%, dans la mesure où nos poudres de magnésium de départ sont polluées au moins en surface par de l'oxygène.

Les meilleures propriétés d'absorption d'hydrogène ont été : une absorption à  $300^\circ C$  en 30 minutes; une absorption à  $250^\circ C$  en 130 minutes et une absorption à  $200^\circ C$  en 250 minutes. Pour ce qui est de la désorption, les meilleurs résultats sont : une désorption à  $330^\circ C$  en 60 minutes; une désorption à  $300^\circ C$  en 250 minutes et une désorption à  $280^\circ C$  en 500 minutes (avec seulement 0,5wt% désorbés). Notons que la température minimale de désorption a été de  $280^\circ C$  sous 20 kPa. Pour l'absorption, nous avons observé une réaction à des températures aussi basses que  $100^\circ C$ , mais avec une très faible cinétique (seulement 2wt% absorbés en 1300 minutes soit

## V. Conclusion générale

---

environ 22 heures). Ces résultats restent toutefois plus faibles que ceux reportés dans la littérature. L'origine de ces cinétiques plus lentes vient probablement des conditions de broyage, qui restent dans notre cas, très modérées (10 heures de broyage lors de cette étude, alors que de nombreuses équipes utilisent des temps de broyage proches de 100 heures).

Notre but en ajoutant de la magnésie au magnésium était de limiter la croissance des grains, susceptible de se produire lors des réactions d'hydruration et de déshydruration. En effet, les mélanges à base de magnésium sont généralement cyclés à des températures proches de, voir supérieures à 300°C. A ces températures (environ 2/3 de la température de fusion du magnésium), la croissance des grains de magnésium se produit, ce qui se traduit par une diminution de la surface spécifique. Ce dernier paramètre est un de ceux qui conditionnent les cinétiques de réaction (dissociation du dihydrogène). Ainsi, en contrôlant la croissance des grains de magnésium, nous souhaitons optimiser les propriétés en cyclage des mélanges à base de magnésium. Nous avons pu vérifier dans cette étude que l'oxyde de magnésium avait un effet significatif sur la croissance des grains, en retardant celle-ci.

Toutefois, nous avons aussi montré dans cette étude que l'oxyde de magnésium ne joue pas de rôle catalytique pour la sorption d'hydrogène. En effet, les énergies d'activation calculées pour les mélanges Mg/MgO sont très proches de celles reportées dans la littérature pour le magnésium pur broyé. Ainsi, même si les propriétés d'hydruration étaient conservées après cyclage, elles resteraient probablement inférieures à celles des mélanges mécano-chimiques contenant un véritable catalyseur (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ni, ...).

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée aux alliages ternaires à base de bore dérivés de LaNi<sub>5</sub>. Nous avons ainsi étudié différents systèmes ternaires *TR-MT-B*. Nous avons choisi de nous limiter à trois terres rares : le lanthane, qui nous a servi de référence, le gadolinium qui, en raison de ses 7 électrons *4f* (Gd<sup>3+</sup>) pourrait avoir une réponse magnétique intéressante, et l'yttrium qui a un rayon métallique similaire à celui du gadolinium, mais qui ne possède pas d'électrons *4f*. Pour les métaux de transition, nous nous sommes, là aussi, limités à trois éléments : le nickel, qui nous a servi de référence, et le fer et le cobalt qui sont souvent utilisés en remplacement du nickel (le premier, en vue de réduire le coût et le second, pour améliorer certaines propriétés comme la résistance à la corrosion ou encore les propriétés électrochimiques de certains hydrures).

L'objectif était de mettre en évidence de nouveaux composés à base de bore dans ces systèmes et d'étudier, pour chaque phase identifiée, la structure cristallographique et les propriétés de stockage de l'hydrogène.



Nous avons synthétisé différents composés ternaires, par fusion en four à induction haute fréquence, suivie de la fusion en four à arc et de recuits sous vide allant de 600 à 900°C. La caractérisation cristallographique de chaque composé a été réalisée par diffraction de rayons X. La composition chimique des phases obtenues a été analysée par des mesures de microsonde de Castaing.

Le composé obtenu à partir de la composition La+4Ni+B cristallise avec une structure type  $\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$  (composition  $\text{LaNi}_{4,33}\text{B}_{0,67}$ ) et nous a servi d'étalon et de point de départ, dans la mesure où ce composé avait déjà été étudié dans la littérature.

Les différentes phases obtenues après fusion et recuit sont répertoriées dans le Tableau V.1. La structure de la majorité des composés obtenus est de type  $\text{CeCo}_4\text{B}$  ; on note cependant que malgré l'ajustement des conditions de recuit, peu d'entre eux ont pu être synthétisés sous forme pure (monophasée). Parmi les compositions pour lesquelles nous avons obtenus une phase pure, il y a :  $\text{LaNi}_4\text{B}$ ,  $\text{GdNi}_4\text{B}$ ,  $\text{YNi}_4\text{B}$ ,  $\text{GdCo}_4\text{B}$ ,  $\text{GdNi}_2\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{GdNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{YCo}_4\text{B}$ ,  $\text{YNi}_2\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{YNi}_2\text{Fe}_2\text{B}$ .

**Tableau V.1** Tableau récapitulatif des différents composés ternaires et quaternaires étudiés.

Composition nominale	Composition déterminée	Structure type	Paramètres de maille	Composé monophasé
$\text{LaNi}_4\text{B}$	$\text{La}_3\text{Ni}_{12,66}\text{B}_{2,34}$	$\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$	$a=5,089 \text{ \AA}$ $c=10,970 \text{ \AA}$	oui
$\text{GdNi}_4\text{B}$	$\text{GdNi}_{3,95}\text{B}_{1,05}$	$\text{CeCo}_4\text{B}$	$a=5,009 \text{ \AA}$ $c=6,956 \text{ \AA}$	oui
$\text{YNi}_4\text{B}$	$\text{Y}_{1,1}\text{Ni}_{4,33}\text{B}$	$\text{Y}_{0,915}\text{Ni}_{4,123}\text{B}$	$a= 14,958 \text{ \AA}$ $c= 6,946 \text{ \AA}$	oui
$\text{GdNi}_{4,5}\text{B}_{0,5}$	$\text{GdNi}_4\text{B}$	$\text{CeCo}_4\text{B}$	$a=4,978 \text{ \AA}$ $c=6,927 \text{ \AA}$	non
	$\text{GdNi}_5$	$\text{CaCu}_5$	$a=4,915 \text{ \AA}$ $c=3,962 \text{ \AA}$	
$\text{GdNi}_{4,2}\text{B}_{0,8}$	$\text{GdNi}_{4,2}\text{B}_{0,97}$	$\text{CeCo}_4\text{B}$	$a = 5,019 \text{ \AA}$ $c = 6,997 \text{ \AA}$	non
	$\text{GdNi}_{4,03}\text{B}_{0,59}$	$\text{CeCo}_4\text{B}$	$a = 4,956 \text{ \AA}$ $c = 6,914 \text{ \AA}$	
$\text{GdNi}_{3,8}\text{B}_{1,2}$	$\text{GdNi}_{3,78}\text{B}_{1,06}$	$\text{CeCo}_4\text{B}$	$a = 4,973 \text{ \AA}$ $c = 6,960 \text{ \AA}$	non (impuretés = $\text{GdNi}_{2,5}\text{B}_{2,5}$ )

## V. Conclusion générale

Composition nominale	Composition déterminée	Structure type	Paramètres de maille	Composé monophasé
$GdNi_{3,5}B_{1,5}$	$GdNi_{4,33}B_{1,12}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,992 \text{ \AA}$ $c = 6,906 \text{ \AA}$	non
	$GdNi_{2,5}B_{2,5}$	?	-	non
$LaFe_4B$	$LaFe_{4,75}B_{3,12}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,896 \text{ \AA}$ $c = 6,864 \text{ \AA}$	(Impuretés = Fe <sub>2</sub> B, Fe <sub>3</sub> B)
$LaCo_4B$	$LaCo_{3,77}B_{1,04}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,981 \text{ \AA}$ $c = 6,890 \text{ \AA}$	non (Impuretés = La <sub>3</sub> Co, LaCo <sub>2</sub> )
$LaNi_2Fe_2B$	Fe <sub>2</sub> B	Al <sub>2</sub> Cu	-	non
	LaNi <sub>3</sub>	Be <sub>3</sub> Nb		
	La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>		
$LaNi_2Co_2B$	$LaNi_{1,98}Co_{1,8}B_{0,8}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,003 \text{ \AA}$ $c = 6,955 \text{ \AA}$	non (Impuretés = Co <sub>2</sub> B, LaNi <sub>2</sub> , LaCo <sub>2</sub> )
$GdFe_4B$	$GdFe_4B_3$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,089 \text{ \AA}$ $c = 6,822 \text{ \AA}$	non (Impuretés = GdFe <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> B, Fe <sub>2</sub> B)
$GdCo_4B$	$GdCo_{4,26}B_{0,88}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,981 \text{ \AA}$ $c = 6,885 \text{ \AA}$	oui
$GdNi_2Fe_2B$	$GdNi_{1,96}Fe_2B_{0,74}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,042 \text{ \AA}$ $c = 6,898 \text{ \AA}$	oui
$GdNi_2Co_2B$	$GdNi_{2,05}Co_{2,06}B_{1,07}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,031 \text{ \AA}$ $c = 6,929 \text{ \AA}$	oui
$YFe_4B$	YFe <sub>4</sub> B	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,896 \text{ \AA}$ $c = 6,859 \text{ \AA}$	non (Impuretés = YFe <sub>2</sub> , Y <sub>3</sub> Fe <sub>62</sub> B <sub>14</sub> )
$YCo_4B$	$YCo_{4,1}B_{1,1}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,008 \text{ \AA}$ $c = 6,873 \text{ \AA}$	oui
$YNi_2Fe_2B$	$YNi_{1,84}Fe_{2,24}B$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,026 \text{ \AA}$ $c = 6,933 \text{ \AA}$	oui
$YNi_2Co_2B$	$YNi_2Co_{1,98}B_{1,09}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,995 \text{ \AA}$ $c = 6,917 \text{ \AA}$	oui
	$YNi_{2,12}Co_{2,27}B_{1,2}$			
$GdNi_3AlB$	$GdNi_{3,08}Al_{0,84}B_{0,93}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 5,056 \text{ \AA}$ $c = 6,816 \text{ \AA}$	
	GdNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	-	
	Gd <sub>3</sub> Ni	?	-	
$GdNi_{3,5}AlB_{0,5}$	$GdNi_{2,88}Al_{0,77}B_{0,87}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a = 4,811 \text{ \AA}$ $c = 6,859 \text{ \AA}$	non (Impuretés = GdNi <sub>4</sub> Al, AlNi)

Composition nominale	Composition déterminée	Structure type	Paramètres de maille	Composé monophasé
$GdNi_{2,5}AlB_{1,5}$	$GdNi_{3,02}Al_{0,86}B_{0,98}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a=4,752 \text{ \AA}$ $c=6,829 \text{ \AA}$	non
	$GdB_3$	?	-	non
$YNi_3AlB$	$YNi_{2,9}Al_{0,92}B_{1,4}$	CeCo <sub>4</sub> B	$a=4,729 \text{ \AA}$ $c=6,801 \text{ \AA}$	(Impuretés= $YNiAl_{1,5}$ , $YNi_3Al_2$ )

Pour les compositions  $GdNi_{3-x}B_{1+x}$ , les résultats dépendent de la valeur de  $x$ . En effet lorsque  $x$  est égal à  $-0,5$ , on obtient un mélange de deux phases de compositions respectives :  $GdNi_4B$  et  $GdNi_5$ . Lorsque  $x$  augmente ( $x = -0,2$ ), la phase binaire  $GdNi_5$  disparaît au profit d'une phase de type  $GdNi_4B$ . On note ainsi la présence de deux phases ternaires de composition assez proche (i.e.  $GdNi_{4,2}B_{0,97}$ ,  $GdNi_{4,03}B_{0,59}$ ). Enfin, lorsque  $x$  devient supérieur à 0 (e.g. 0,2 et 0,5) on obtient un mélange de deux phases : l'une de composition proche de  $GdNi_4B$  et l'autre de composition proche de  $GdNi_{2,5}B_{2,5}$ . Cette dernière composition n'est pas référencée dans la littérature et constitue probablement une nouvelle phase. Toutefois, par manque de temps, nous n'avons pas pu en faire l'étude complète et sa structure reste encore inconnue à ce jour.

Dans le cas des compositions  $Gd(Ni,MT)_{4-x}B_x$  les impuretés, sous forme de phases binaires ( $Fe_2B$ ,  $Fe_3B$ ,  $GdFe_2$ ), sont présentes uniquement dans le cas de l'alliage  $GdFe_4B$ . La présence de nickel ou de cobalt dans ces échantillons (e.g.  $GdNi_2Fe_2B$ , ...) permet l'obtention d'une phase pure. De façon similaire, les compositions contenant de l'yttrium donnent des phases pures, à l'exception de l'alliage  $YFe_4B$  (qui contient comme impuretés  $YFe_2$  et  $Y_3Fe_{62}B_{14}$ ). Il apparaît donc que les composés  $TRFe_4B$  ne peuvent pas être obtenus monophasés dans le cas de l'yttrium et du gadolinium.

Pour les compositions  $La(Ni,MT)_{4-x}B_x$  les résultats varient en fonction des métaux de transition. Ainsi, dans les compositions contenant du fer, les binaires  $Fe - B$  ( $Fe_2B$ ,  $Fe_3B$ ), connus pour leur stabilité, ont tendance à se former en forte proportion. Dans le cas particulier de la composition  $LaNi_2Fe_2B$ , la grande stabilité des binaires  $Fe-B$  et  $La-Ni$  implique la formation des phases  $Fe_2B$ ,  $LaNi_3$  et  $La_2Ni_3$ . Pour les compositions contenant du cobalt, les impuretés sont des binaires  $La - Co$  ( $La_3Co$ ,  $LaCo_2$ ).

Les affinements Rietveld réalisés à partir des diffractogrammes de rayons X des composés avec une structure type  $CeCo_4B$  ont montré que l'insertion du bore dans ces mailles a lieu principalement sur les sites  $2d$  (occupés à 90% par du bore) et peu sur les sites  $2c$  (occupés à moins de 15% par du bore). Ces mêmes affinements nous ont permis de montrer que la

## V. Conclusion générale

---

substitution du bore aux métaux de transition n'a pas lieu sur les sites  $\delta_i$ . Notons toutefois que la diffraction des rayons X pour déterminer le taux d'occupation d'un site par du bore n'est pas la méthode la plus précise, dans la mesure où la densité électronique du bore est très faible.

Nous avons également synthétisé des composés avec ajout d'aluminium, en complément du bore, en substitution du nickel (un atome d'aluminium par unité formulaire). En théorie, l'aluminium doit entraîner une augmentation du volume de la maille et donc une baisse de la pression de plateau lors de l'hydruration. Toutefois, l'ajout d'aluminium dans nos composés n'a pas l'effet attendu, dans la mesure où nous avons observé une légère diminution des paramètres de maille (voir le tableau V.1) par rapport aux composés sans aluminium. Ceci indique que la présence d'aluminium induit des liaisons chimiques plus fortes (donc plus courtes) entre les différents éléments constituant le composé.

Enfin, ces nouveaux composés substitués au bore ne semblent pas être utilisables en tant que matériaux pour le stockage de l'hydrogène. Nos essais de cyclage en hydrogène pour les différents composés synthétisés au cours de cette étude n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque absorption d'hydrogène. Le seul composé montrant une absorption d'hydrogène est celui utilisé en tant qu'étalon,  $\text{La}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$ . Ce dernier absorbe irréversiblement 0,5% massique d'hydrogène, soit trois fois moins que le composé sans bore (i.e.  $\text{LaNi}_5$ ). L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que le bore est probablement l'un des pires éléments d'addition et/ou de substitution pour les matériaux utilisables pour le stockage de l'hydrogène. Toutefois, de nombreuses études ont montré que les propriétés magnétiques de ces composés contenant du bore sont originales. Une des perspectives de ce travail de thèse serait donc, après l'obtention de phases pures, de conduire une étude systématique des propriétés magnétiques en particulier et physiques en général.





## **Remerciements**

---

*Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS UPR 9048). Je remercie sincèrement Mr Claude Henri DELMAS, directeur de l'ICMCB à l'époque, ainsi que Mr Mario MAGLIONE, l'actuel directeur, de m'avoir permis de réaliser cette étude en m'accueillant au sein de leur institut.*

*Je souhaite également remercier le Président de l'Université Bordeaux 1, Mr Dean LEWIS ainsi que Mr Alain BOUDOU l'ancien Président. J'adresse un grand merci au personnel de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques et de la Cellule des études doctorales pour leur accueil et leur disponibilité.*

*Ce travail a été effectué en collaboration avec l'Université Polytechnique de Bucarest. Je remercie Mme Ecaterina ANDRONESCU, ancienne Rectrice de l'Université Polytechnique de Bucarest, ainsi que Mr Mihnea COSTOIU le Recteur actuel, d'avoir eu l'initiative de cette collaboration et de m'avoir accueillie dans leur Université.*

*Je souhaite remercier Mme Daniela PREDOÏ, Directrice de Recherche à l'Institut National de la Physique des Matériaux (INFIM) à Bucarest et Mr Victor FRUTH, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie Physique de l'Académie Roumaine (ICF), d'avoir accepté de juger mon travail de thèse en qualité de rapporteurs.*

*Je remercie Mr Mircea TEODORESCU, Professeur de l'Université Polytechnique de Bucarest, d'avoir accepté d'examiner cette étude et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.*

*Je remercie sincèrement Mr Guy CAMPET, Directeur de Recherche à l'ICMCB d'avoir accepté d'examiner cette étude et de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse : Jean-Louis BOBET, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, et Ecaterina ANDRONESCU, Professeur à l'Université Polytechnique de Bucarest, de m'avoir sélectionnée et de m'avoir encadrée durant ces trois années. Ils m'ont soutenue et aidée, ont fait preuve de disponibilité et d'écoute à mon égard, m'ont encouragée à surmonter les moments difficiles. Pour tout cela et surtout pour la confiance qu'ils m'ont témoigné, qu'ils trouvent ici ma plus profonde gratitude.*

*Cette thèse doit beaucoup aux nombreuses personnes travaillant dans les différents groupes et services de l'ICMCB. Je souhaite remercier ici, notamment, Messieurs : Eric LEBRAUD et Stanislav PECHEV (service RX), Michel LAHAYE (CECAMA), Stéphane TOULIN (bibliothèque). Je remercie également l'ensemble du personnel administratif et des services communs (accueil, atelier, cryogénie, informatique et infrastructure) de l'ICMCB pour leur disponibilité et leur efficacité.*

*Pour leur aide et leur disponibilité, un grand merci à l'ensemble du Groupe 1 de l'ICMCB, coordonné pendant la durée de ma thèse par Mr Jean-Claude GRENIER, Directeur de Recherche au laboratoire. Je souhaite particulièrement remercier Messieurs Joël VILLOT (Technicien) et Sébastien FOURCADE (Ingénieur d'Etude) ainsi que Mme Laëtitia ETIENNE pour leur aide technique indispensable (manips et matériel) et Mr Bernard CHEVALIER (Directeur de Recherche) pour les conseils scientifiques. Je remercie Messieurs Etienne GAUDIN et Olivier TOULEMONDE, Maîtres de Conférence à l'Université Bordeaux 1 dont les cours que j'ai suivi pendant mes premières années de thèse m'ont permis d'acquérir des connaissances précieuses et utiles dans mon travail.*

*Je remercie également tous les membres du Centre de Ressources 2, et en particulier Sonia GOMEZ-BUFFIERE et Lionel TEULE-GAY pour leur amitié et leur soutien.*

*A l'occasion des stages à Bucarest, j'ai pu effectuer des mesures au laboratoire de la Plateforme « 3MN » de l'Université Polytechnique de Bucarest. Je souhaite remercier ici Mr Eugen VASILE (Directeur de Recherche), Mme Georgeta VOICU (Maître de Conférences), Mme Vasilica DIMA (Maître de Conférences) et Dr. Bogdan VASILE pour leur accueil, leur disponibilité et leurs conseils scientifiques.*

*Merci également à tous les "non-permanents", doctorants, post-docs, stagiaires et CDD que j'ai côtoyé pendant ma thèse, en particulier merci Tiphaine, Annelise, Abdel et Greg.*

*Merci surtout à mes collègues de bureau: Blanche, Charlotte, Liu Qiang, Solange, Samuel, Philippe, Madhu, Emmanuel et à tous ceux qui ont partagé ce même bureau pendant plus ou moins longtemps.*



*Merci à tous mes amis, de près ou de loin, qui ont été à côté de moi et qui sont (je m'estime chanceuse) bien trop nombreux pour que je les liste ici, mais qui se reconnaîtront sans doute. Merci à mes anges gardiens, mes copines de toujours Andra et Miru - you guys rock. Merci à Ingebjørg qui a partagé avec moi la passion pour la guitare et les macarons, les mails interminables et les joies et peines de l'étudiante norvégienne en France, tusen takk Inga. Merci à Charlotte (la chanteuse de métal), auprès de qui j'ai vu pour la première fois à quoi ressemblait vraiment une thèse, qui m'a prise sous son aile et qui a supportée pendant des mois celle qui doit être la pire stagiaire de la décennie (la soussignée).*

*Merci à toute ma famille, vous m'avez toujours soutenue et encouragée, même quand (et parfois surtout lorsque) je n'étais pas tout à fait raisonnable.*

*Merci maman, papa, mamie, Stefan (le vrai docteur de la famille, c'est toi, frangin), maman (Françoise), Carole et mamie Simon. Je pense très fort à mon grand-père, qui nous a quittés l'hiver dernier mais qui aurait toujours été tellement fier de ses petits-enfants.*

*Je ne peux trouver les mots assez forts pour te dire merci à toi, Cyril, qui es toujours avec moi et rends ma vie plus belle.*

*Liv Pall*

*Bordeaux, le 3 octobre 2012*



### Résumé :

Le but de cette étude était la compréhension des mécanismes de stockage de l'hydrogène et l'amélioration de la capacité de stockage dans (1) le magnésium et (2) les composés intermétalliques à base de bore.

(1) Les poudres de magnésium avec ajout de 10% massique d'oxyde de magnésium ont été broyées à l'aide d'un broyeur planétaire à billes, par broyage mécanique réactif sous atmosphère d'hydrogène (10 bars) pendant 10 heures, en variant deux paramètres: la vitesse de broyage et le nombre de billes utilisées (*i.e.*, le rapport massique poudre : billes). Il semblerait que les poudres broyées à 250rpm en utilisant 17 billes (rapport de 1: 13) présentent des performances supérieures en termes de: taille des particules, contenu en  $MgH_2$  après broyage, surface spécifique et cinétiques d'absorption/désorption de l'hydrogène. Nous avons vérifié que l'oxyde de magnésium a un effet de retardement significatif de la croissance des grains. Le calcul des énergies d'activation et l'étude des cinétiques ont montré que l'oxyde de magnésium ne joue pas de rôle catalyseur pour la sorption d'hydrogène.

(2) Les composés synthétisés dans les systèmes ternaires La-*MT*-B, Gd-*MT*-B et Y-*MT*-B (*MT*=Ni, Fe, Co) ont été étudiés en termes de leur structure cristalline, composition chimique et propriétés de sorption de l'hydrogène. La majorité des composés obtenus dans ces systèmes cristallisent avec une structure type  $CeCo_4B$ , avec des paramètres de maille proches de ceux du composé  $GdNi_4B$ . Le remplacement total du Ni par des atomes de Fe et/ou Co est possible, indiquant l'existence d'une solution solide totale entre  $TRNi_4B$  et  $TRFe_4B$  ou  $TRCo_4B$ . En outre, le bore est supposé occuper partiellement deux sites cristallographiques différents, mais l'un seul d'entre eux est principalement occupé par le bore. La nouvelle phase  $GdNi_{2.5}B_{2.5}$  a également été observée dans cette étude pour la première fois. Une phase pseudo-binaire  $GdB_3$  a été également reportée. Enfin, il est montré que seul le composé  $LaNi_4B$  absorbe l'hydrogène, quoique de manière irréversible.

### Mots clés :

- Magnésium
- Broyage mécanique réactif
- Stockage de l'hydrogène
- Intermétalliques
- Ternaires à base de bore

---

### Abstract :

The aim of this study was the comprehension of hydrogen storage mechanisms and the improvement of storage capacity in (1) magnesium and (2) boron based intermetallic compounds.

(1) Magnesium powders with 10 wt.% magnesium oxide were milled using a planetary ball mill, by reactive mechanical grinding under hydrogen atmosphere (10 bar) for 10 hours, varying two parameters: the milling speed and the number of balls used (*i.e.* the powder-to-ball weight ratio). It appears that the powders milled at 250 rpm using 17 balls (ratio 1: 13) have superior performances in terms of: particle size,  $MgH_2$  content after milling, specific surface area and hydrogen absorption/desorption kinetics. We have verified that the magnesium oxide has a significant effect on grain growth, delaying it. Calculation of the activation energies and study of the kinetics showed that magnesium oxide does not play a catalytic role for hydrogen sorption.

(2) The compounds synthesized in the ternary systems La-*TM*-B, Gd-*TM*-B and Y-*TM*-B (*TM*=Ni, Fe, Co) were studied in terms of their crystal structure, chemical composition and hydrogen sorption properties. Most of the compounds obtained in these systems crystallize with a  $CeCo_4B$ -type structure, with lattice parameters close to those of the compound  $GdNi_4B$ . A total replacement of Ni by Fe and/or Co is sometimes possible, meaning that a total solid solution exists between  $RENi_4B$  and  $REFe_4B$  or  $RECo_4B$ . Also, the boron is assumed to partially occupy two different crystallographic sites, although only one of these is mainly occupied by boron. The new phase  $GdNi_{2.5}B_{2.5}$  was also observed in this study for the first time. In addition, a pseudo-binary phase  $GdB_3$  is observed. Finally, it is reported that only the compound  $LaNi_4B$  absorbs hydrogen, albeit irreversibly.

### Keywords :

- Magnesium
- Reactive mechanical grinding
- Hydrogen storage
- Intermetallics
- Ternary borides