

III.1. Cas des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) obtenus par mécanosynthèse

III.1.1. Etude structurale et morphologique

La Fig. III.1 montre l'évolution des spectres de diffraction des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8h. On remarque l'apparition de nouveaux pics correspondant aux composés Mg_2Ni et $MgNi_2$. La

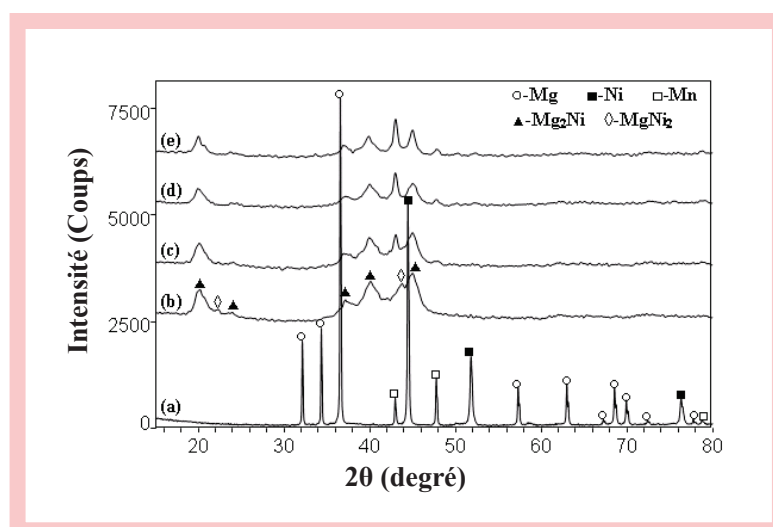


Fig. III.1 – Spectres de diffraction X des poudres initiales (a) et aux alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ broyés durant 8h : (b) $x = 0$, (c) $x = 0.125$, (d) $x = 0.25$ et (e) $x = 0.375$.

phase Mg_2Ni existe pour toutes les compositions alors que $MgNi_2$ diminue quand le pourcentage de Mn augmente. Le Tableau III.1 présente les résultats obtenus pour toutes les compositions et les différents temps de broyage.

Tableau III.1 – Composition des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) obtenus pour différents temps de broyage.

Alliage	Composition			
	4h	8h	16h	24h
Mg_2Ni	Mg, Ni, traces de Mg_2Ni	$Mg_2Ni, MgNi_2$	$Mg_2Ni, MgNi_2$	$Mg_2Ni, MgNi_2$
$Mg_2Ni_{0.875}Mn_{0.125}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn , traces de $MgNi_2$	Mg_2Ni, Mn , traces de $MgNi_2$	Mg_2Ni, Mn , traces de $MgNi_2$
$Mg_2Ni_{0.75}Mn_{0.25}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn
$Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn	Mg_2Ni, Mn

Ce phénomène indique que la substitution du nickel par du manganèse empêche la formation de la phase $MgNi_2$, qui peut être attribué à un changement dans les proportions atomiques entre Mg et Ni. Au cours de la mécanosynthèse, Mg qui est ductile se colle facilement aux billes et aux parois des jarres, le pourcentage réel de Ni est supérieur à et proche de 33 at. % pour $x = 0$ et $x = 0.125$ (la substitution d'une faible quantité), respectivement. Donc, Mg_2Ni et une faible quantité de $MgNi_2$ coexistent pour $x = 0$ et $x = 0.125$. Après qu'une quantité importante de Mn soit substituée à Ni, le pourcentage de Ni devient inférieur à 33 at. %. Par conséquent, la phase $MgNi_2$ disparaît pour $x = 0.25$ et $x = 0.375$. Contrairement à Mg_2Ni , la phase $MgNi_2$ ne réagit pas avec l'hydrogène [59].

La substitution de Ni par Mn favorise donc la synthèse de Mg_2Ni et améliore la capacité de stockage d'hydrogène en contribuant à la réaction entre Mg et Ni pour former Mg_2Ni .

La Fig. III.2 présente l'évolution de la taille des cristallites et du taux de microdéformations en fonction du pourcentage de Mn pour les alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8h. La taille des cristallites et le taux de microdéformations sont calculés en utilisant les diffractogrammes par la méthode de Williamson-Hall [52]. On observe que lorsque le pourcentage de Mn augmente de $x = 0$ à $x = 0.375$, la taille des cristallites décroît de 12.5 nm à 9.6 nm et remonte ensuite jusqu'à 11.8 nm. La taille minimale des cristallites est obtenue pour $x = 0.25$ tandis que le taux de

microdéformations décroît de 1.39 % à 0.82 %. Ces valeurs ont été calculées en utilisant l'équation II-1.

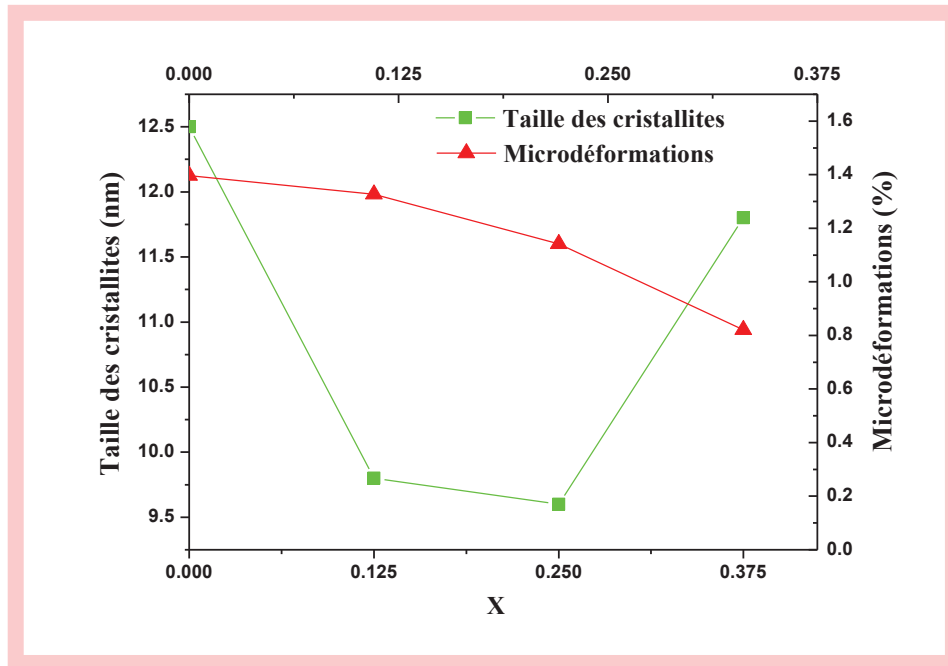


Fig. III.2 – Evolution de la taille des cristallites et du taux de microdéformations des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8 h en fonction de x (pourcentage de Mn).

Les microdéformations induites contribuent à la diffusion en réduisant l'hystérésis d'absorption et de désorption d'hydrogène [60]. La formation de Mg_2Ni nanocristallin engendre une quantité importante de joints de grains fournissant des canaux qui facilitent la diffusion des atomes d'hydrogène. En même temps, l'échelle nanométrique de l'alliage Mg_2Ni permet d'éviter la diffusion de longue portée des atomes d'hydrogène à travers les phases d'hydrure formées [32]. Ainsi les cinétiques d'hydruration et de deshydruration peuvent être améliorées par l'introduction de microdéformations et de réduction de la taille des cristallites.

La Fig. III.3 montre les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8h. On observe que les particules de poudre de tous les alliages présentent un faciès « floconneux » et montrent une morphologie de fracture et de clivage ainsi qu'une distribution de taille hétérogène en accord avec les travaux de Gasiorowski et al. [29].

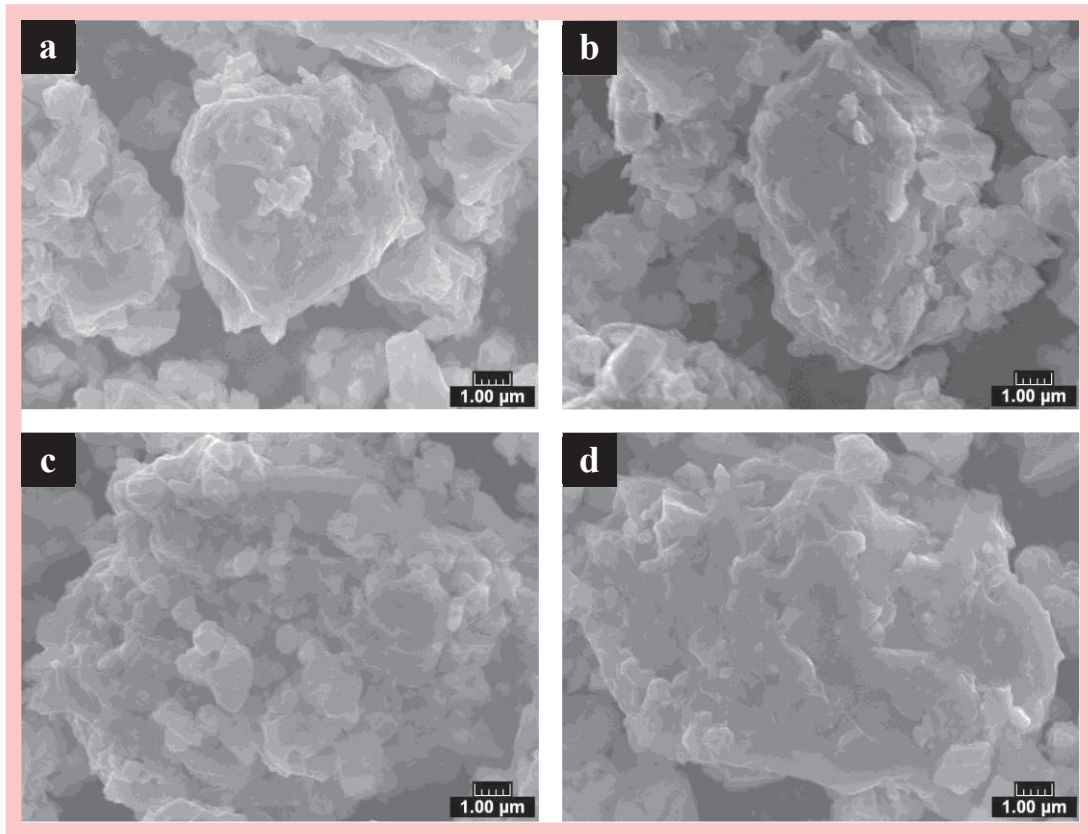


Fig. III.3 – Morphologies MEB des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ broyés pendant 8 h: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.125$, (c) $x = 0.25$ et (d) $x = 0.375$.

La Fig. III.4 présente les spectres de diffraction X de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé à différents temps. Après un broyage d'une durée de 48 h, on remarque l'apparition d'une nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Cette nouvelle phase est de structure cubique à faces centrées ($Fd-3m$) avec un paramètre de maille égal à 1.1484 nm. La taille des cristallites et le taux de microdéformations calculés à partir de l'équation II-1 sont respectivement égaux à 15.6 nm et 1.09%. Le mécanisme de formation de cette nouvelle phase peut s'expliquer de la manière suivante : avec l'augmentation du temps de broyage, la structure de la phase Mg_2Ni est détruite et simultanément on a la formation d'une phase amorphe. Ensuite, on assiste à un réarrangement des atomes Mg, Ni et Mn pour former Mg_3MnNi_2 (Annex 3). Notons que les principaux pics caractéristiques de cette nouvelle phase apparaissent uniquement pour $x=0.375$ et pour une durée de broyage fixée à 48h.

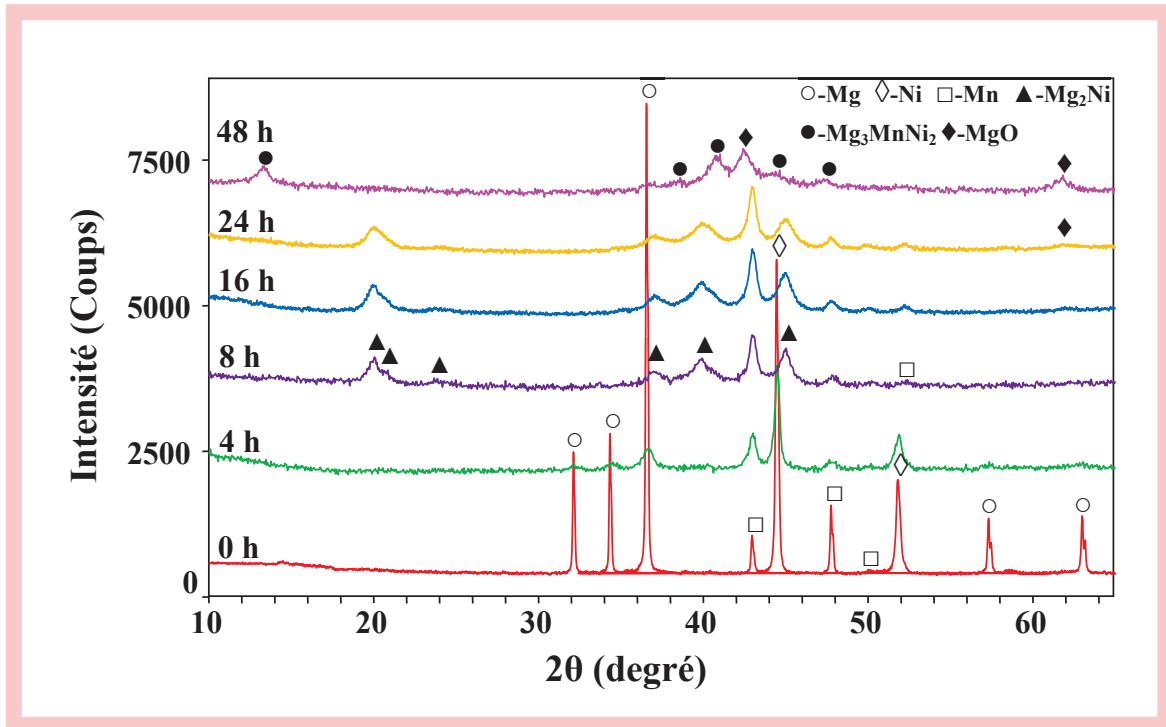


Fig. III.4 – Spectres de diffraction X de l’alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ pour différents temps de broyage.

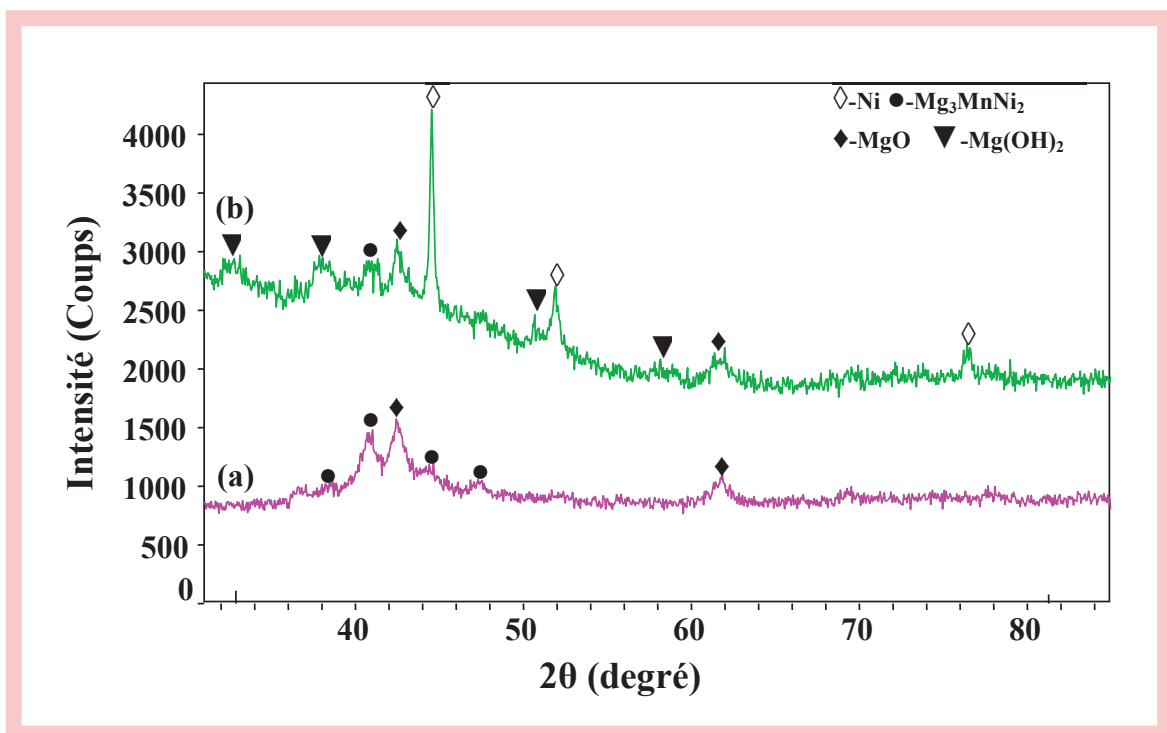


Fig. III.5 – Spectres de diffraction X de l’alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé durant 48 h: (a) après broyage (b) après 12 cycles en charge/décharge.

La Fig. III.5 montre les spectres de diffraction X de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé pendant 48 h avant et après cyclage électrochimique. Après 12 cycles en charge/décharge, on remarque l'apparition du pic de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, confirmant l'oxydation des alliages nanocristallins en solution KOH. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Liu et al. [61]

Le pic de Mg_3MnNi_2 est toujours présent même après 12 cycles en charge/décharge, ce qui indique que cette nouvelle phase est relativement stable. L'oxyde MgO est aussi présent après 12 cycles en charge/décharge à cause de sa faible solubilité en milieu KOH et de sa faible réactivité dans l'eau. Lei et al. [62] ont aussi mis en évidence la présence de MgO durant le cyclage.

Les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyés pendant 8 et 48h sont représentées en Fig.III.6. On observe que la plupart des particules ont une taille inférieure à $20\ \mu\text{m}$ après 8h de broyage (Fig. III.6a). Cependant, pour un temps de broyage plus long (48h, Fig. III.6b), la taille des particules des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ ne décroît pas de manière drastique, ce qui indique qu'on a atteint un état stationnaire entre fracture (la taille des particules tend à décroître) et soudage (la taille des particules tend à croître).

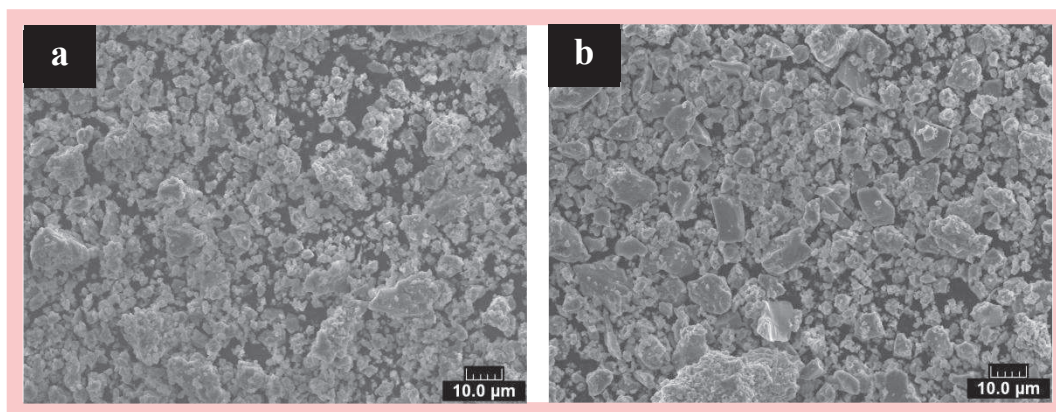


Fig.III.6 – Morphologies MEB de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé pendant: 8 h (a) et 48 h (b).

La Fig. III.7 montre les morphologies MEB des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés pendant 48h à des grossissements plus élevés. On observe que les particules de poudre pour les différentes compositions sont

principalement « floconneuses » et montrent une morphologie de fracture en accord avec les travaux cités en références [29, 63].

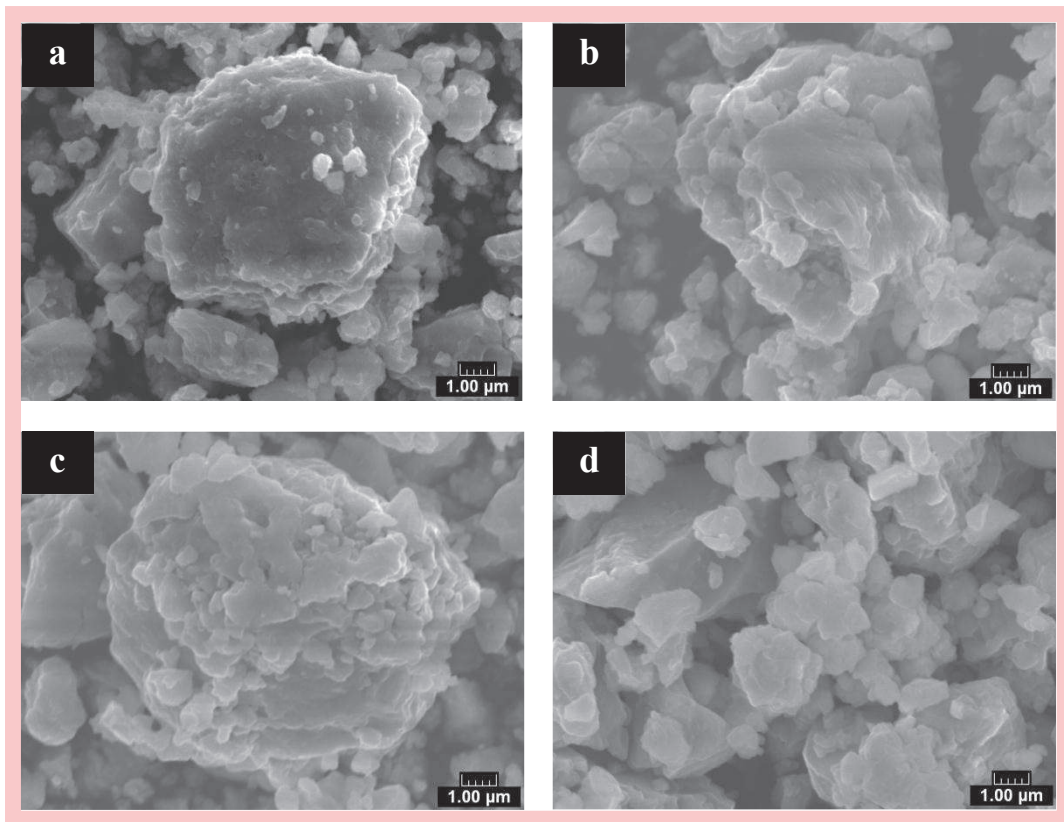


Fig.III.7 – Morphologies MEB des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés pendant 48h : (a) $x = 0$ (b) $x = 0.125$ (c) $x = 0.25$ et (d) $x = 0.375$.

III.1.2. Caractérisations des propriétés de stockage d'hydrogène

La Fig. III.8 montre l'évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48h. Tous les alliages incluant la phase Mg_3MnNi_2 , atteignent leur capacité maximale de décharge au cours du premier cycle en charge/décharge démontrant ainsi d'excellentes propriétés d'activation. L'alliage Mg_3MnNi_2 élaboré par Hsu et al. [64] n'atteint sa capacité de décharge maximale qu'après trois cycles en charge/décharge. Cette différence est due au mode d'élaboration. En effet, la mécanosynthèse génère plus de surfaces « fraîches » et de défauts qui permettent une meilleure diffusion de l'hydrogène. La taille des cristallites et le taux de microdéformations de la phase Mg_3MnNi_2 sont respectivement égaux à 15.6 nm et 1.09%. Les plus petits nanograins avec un taux de

microdéformations plus élevées améliorent les propriétés d'activation [65]. La mécanosynthèse permet donc d'améliorer les propriétés d'activation des alliages étudiés.

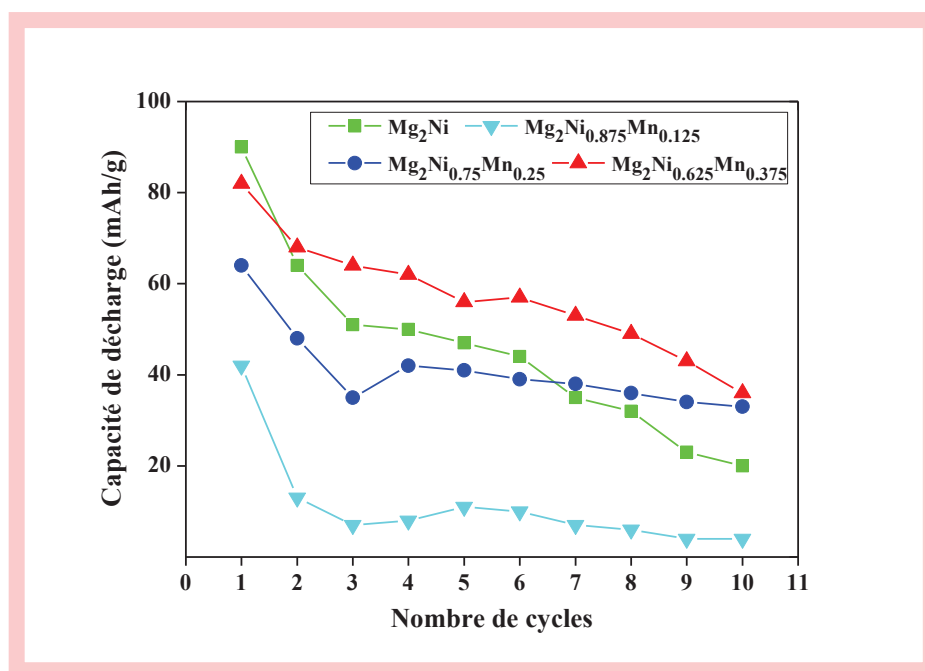


Fig. III.8 – Évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48h.

Le Tableau III.2 récapitule les valeurs des capacités de décharge des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) en fonction de la durée de broyage et du pourcentage de manganèse. On remarque que les capacités de décharge augmentent avec le temps de broyage. Pour une durée de broyage fixée à 16h et une augmentation du pourcentage de Mn, les capacités de décharge des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) décroissent de manière monotone. Pour 24 h de broyage, les capacités de décharge de ces mêmes alliages montrent une décroissance plus marquée avec l'augmentation du pourcentage de Mn, à l'exception de l'alliage $Mg_2Ni_{0.875}Mn_{0.125}$. Pour 48 h de broyage, les capacités de décharge augmentent lorsque le pourcentage de Mn augmente de 0.125 à 0.375. La substitution du Ni par Mn favorise les phases amorphes, ce qui explique une capacité de décharge plus élevée de l'alliage $Mg_2Ni_{0.75}Mn_{0.25}$ par rapport à $Mg_2Ni_{0.875}Mn_{0.125}$ broyés durant 48h. Huang et al [66] ont aussi montré que l'augmentation de la capacité de décharge est très influencée par la présence des phases amorphes dans l'alliage.

Tableau III.2 – Capacités de décharge des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) en fonction de la durée de broyage et du pourcentage de Mn.

Temps de broyage	Capacité de décharge (mAh/g)			
	Mg_2Ni	$Mg_2Ni_{0.875}Mn_{0.125}$	$Mg_2Ni_{0.75}Mn_{0.25}$	$Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$
16h	17	10	8	5
24h	28	8	21	19
48h	90	42	64	82

La capacité élevée de l'alliage $Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$ est due à la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Comme le montre la Fig. III.8 et en dépit du fait que l'alliage nanocristallin Mg_2Ni possède la capacité de décharge la plus élevée au cours du premier cycle, l'alliage $Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$ commence à le rattraper à partir du second cycle à cause de la présence de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Hsu et al. [64] ont montré aussi que l'augmentation du pourcentage de cette dernière améliore la réactivité ainsi que la capacité de décharge des alliages étudiés. Donc, la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 améliore la capacité de décharge de l'alliage nanocristallin $Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$.

Le cycle de stabilité s'exprime par le taux de conservation de la capacité R_h [67]. $R_h = C_n/C_{max} \times 100\%$, où C_n et C_{max} représentent respectivement la capacité de décharge du $n^{ème}$ cycle et la capacité de décharge maximale. L'évolution du taux de conservation de la capacité R_h des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48 h en fonction du nombre de cycles est représentée en Fig. III.9. Tous les alliages montrent une dégradation de la capacité. On note aussi l'apparition des pics de $Mg(OH)_2$ après les cycles en charge/décharge comme dans le cas de tous les alliages obtenus par mécanosynthèse. $Mg(OH)_2$ n'est pas seulement responsable de la dégradation des alliages broyés mais augmente aussi la résistance des électrodes en empêchant le transfert de charges. Par conséquent, $Mg(OH)_2$ peut être considéré comme la cause principale de la dégradation de la capacité de décharge des alliages broyés.

Par ailleurs, l'amélioration du cycle de stabilité de l'alliage $Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$ est due à la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Cette dernière est toujours présente après 12 cycles en charge/décharge, ce qui indique

qu'elle est relativement stable. Hsu et al. [64] ont indiqué aussi que la phase Mg_3MnNi_2 améliore les propriétés anti-corrosion et qu'elle a un effet bénéfique car elle retarde le taux de dégradation de la capacité de cyclage des électrodes. On en déduit que Mg_3MnNi_2 améliore de manière significative la stabilité des cycle tout en maintenant une capacité de décharge relativement élevée par comparaison avec d'autres alliages auxquels on a substitué d'autres éléments.

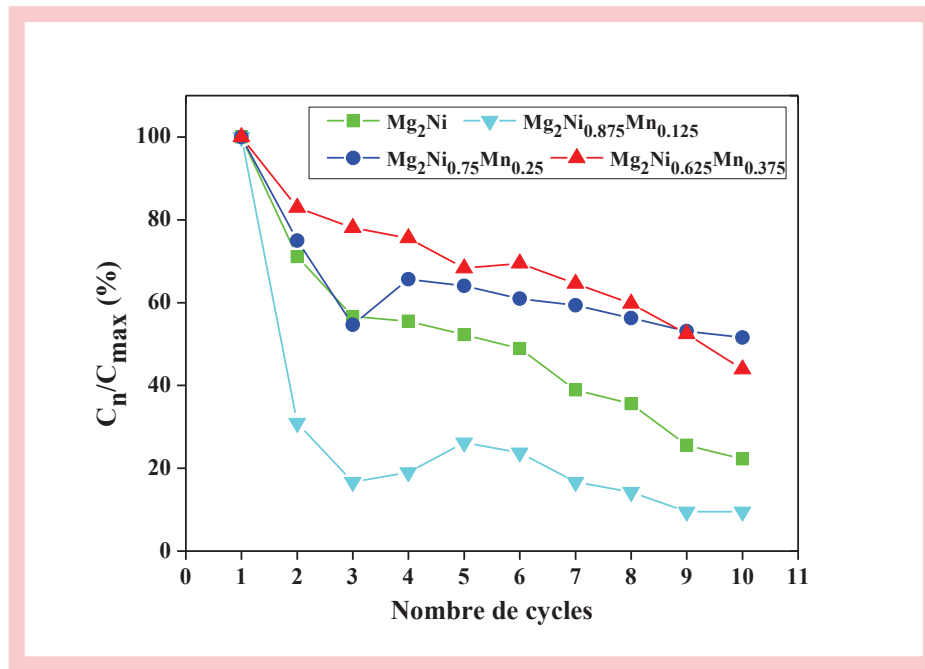


Fig.III.9 – Évolution du taux de conservation de la capacité R_h des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48 h en fonction du nombre de cycles.

Tous les détails des résultats du III.1.1 et 1.2 sont publiés dans des articles référencés en Annexes 2 et 3.

III.1.3. Calcul des enthalpies de formation et analyse des structures électroniques par CASTEP

III.1.3.1. Les enthalpies de formation

Afin de confirmer nos résultats expérimentaux, nous avons étudié d'un point de vue théorique la substitution par Mn des éléments Mg et Ni dans le composé Mg_2Ni ainsi que les propriétés électroniques de la phase Mg_3MnNi_2 . A cet effet, nous avons effectué des études de simulation par CASTEP (Materials studio) [58], qui est un programme de mécanique quantique basé sur la DFT.

La Fig. III.10 présente les différentes mailles élémentaires de Mg_2Ni avec ou sans substitution des éléments Mg et Ni par Mn dans différentes positions (ou sites). La Fig. III.10a montre l'intermétallique Mg_2Ni de groupe d'espace $P6_222$ et de paramètres de maille $a = 5.216(6) \text{ \AA}$ et $c = 13.20(6) \text{ \AA}$ [68]. Cette maille élémentaire contient 6 unités, ce qui correspond à la formule chimique $Mg_{12}Ni_6$. Les 12 atomes de Mg occupent les sites $6f$ et $6i$ et les 6 atomes de Ni occupent les sites $3b$ et $3d$. Afin d'étudier les effets de substitution, l'atome de Mn est introduit dans la maille élémentaire de Mg_2Ni pour substituer les atomes occupant les sites $Mg(6f)$, $Mg(6i)$, $Ni(3b)$ et $Ni(3d)$ (Fig.III.10b-e).

La maille élémentaire de la phase Mg_3MnNi_2 est représentée en Fig. III.11. Elle est de structure cubique et de groupe d'espace $Fd-3m$ avec un paramètre de maille égal à $a = 11.564 \text{ \AA}$ [69]. Chaque maille élémentaire contient 16 unités de Mg_3MnNi_2 , ce qui correspond à la formule chimique $Mg_{48}Mn_{16}Ni_{32}$: 48 atomes de Mg, 16 atomes de Mn et 32 atomes de Ni occupent respectivement les sites $Mg(48f)$, $Mn(16d)$ et $Ni(32e)$. Afin d'augmenter l'efficacité du calcul, nous avons considéré la maille primitive représentée en Fig. III.11b. Elle est composée de 12 atomes de Mg, de 4 de Mn et de 8 de Ni, correspondant à la formule chimique $Mg_{12}Mn_4Ni_8$. En substituant 3 atomes de Mg par 3 atomes de Mn dans la maille élémentaire de Mg_2Ni (Fig.III.10f), on obtient la formule chimique $Mg_9Mn_3Ni_6$. Cette dernière correspond à 3 unités de Mg_3MnNi_2 .

Les enthalpies de formation des composés ont été calculées à partir de la formule suivante (l'énergie du point zéro n'est pas considérée):

$$\Delta H_f = E_{tot}(Mg_xMn_yNi_z) - [xE(Mg) + yE(Mn) + zE(Ni)] \quad (III-1)$$

où ΔH_f et E_{tot} représentent respectivement l'enthalpie libre de formation et l'énergie totale des constituants et $E(\text{Mg})$, $E(\text{Mn})$ et $E(\text{Ni})$ celles des énergies des atomes Mg, Mn et Ni.

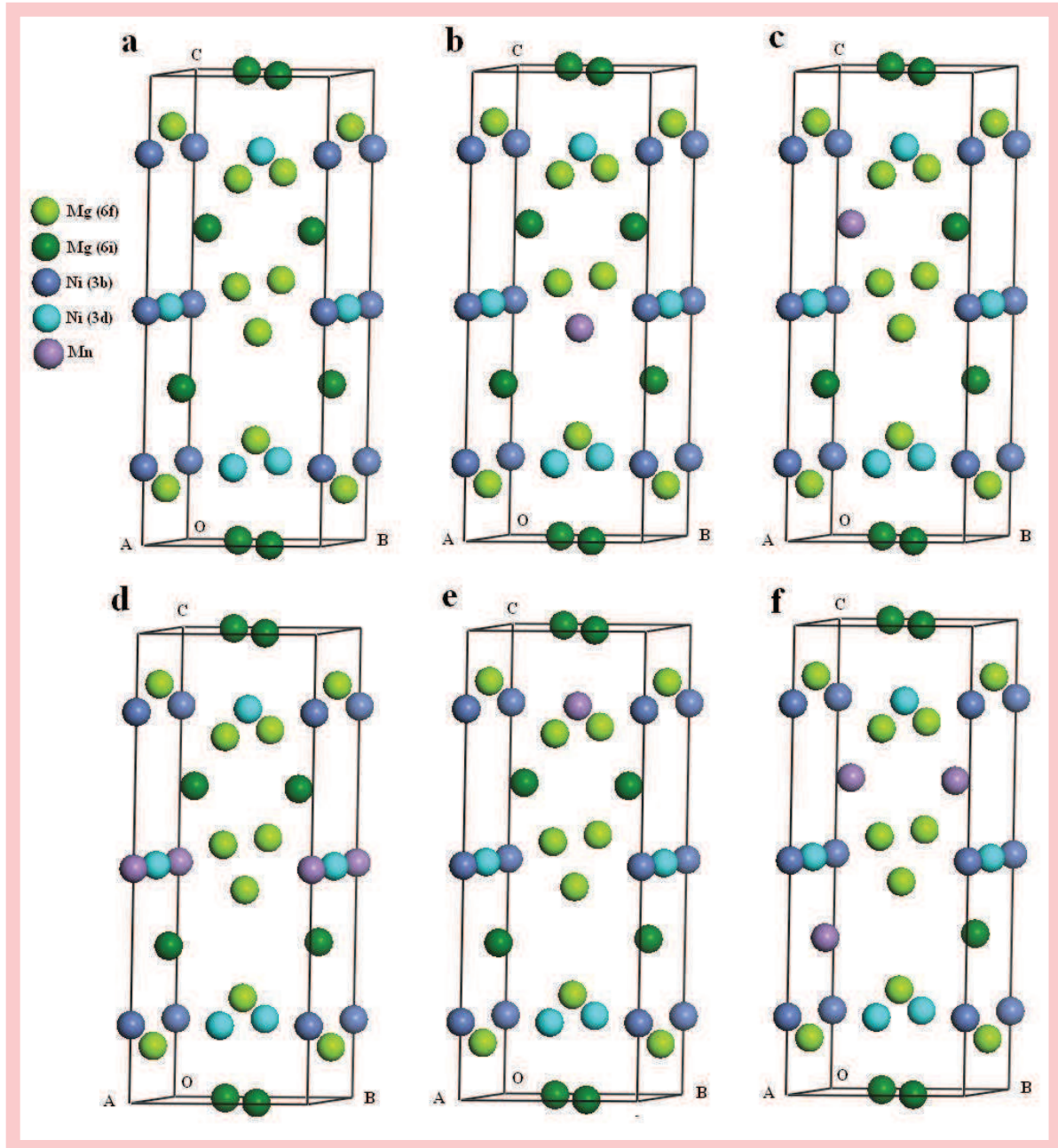


Fig. III.10 – Modèles de mailles élémentaires de l'alliage Mg₂Ni (a), Mg₁₁Mn_{Mg(6f)}Ni₆ (b), Mg₁₁Mn_{Mg(6i)}Ni₆ (c), Mg₁₂Mn_{Ni(3b)}Ni₅ (d), Mg₁₂Mn_{Ni(3d)}Ni₅ (e) et Mg₉Mn_{3Mg(6i)}Ni₆ (f).

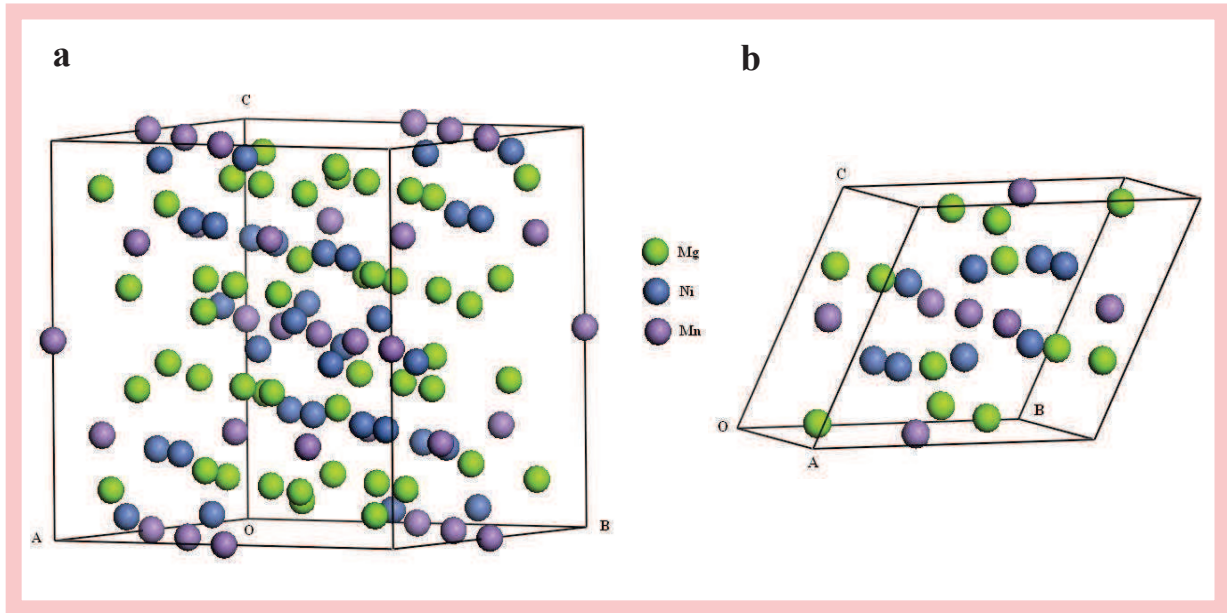


Fig. III.11 – Modèles de la maille élémentaire (a) et primitive (b) de la phase Mg_3MnNi_2 .

Le Tableau III.3 présente les valeurs obtenues par le calcul en comparaison avec les valeurs expérimentales. On remarque un parfait accord car la différence entre les deux est inférieure à 1.3%.

Par ailleurs, le calcul des enthalpies de formation dans le Tableau III.4 montre que le site de substitution préférentiel de Mn dans la maille de Mg_2Ni est $\text{Mg}(6i)$ parmi les quatre possibilités de substitution qui sont $\text{Mg}(6f)$, $\text{Mg}(6i)$, $\text{Ni}(3b)$ et $\text{Ni}(3d)$. La structure $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ construite en substituant 3 atomes de Mg dans les positions $\text{Mg}(6i)$, par trois atomes de Mn dans la maille élémentaire de Mg_2Ni est moins stable que Mg_2Ni . Au contraire, la phase cubique Mg_3MnNi_2 qui a la même composition que $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, possède une bonne stabilité.

III.1.3.2. Les structures électroniques

L'analyse partielle ou totale de la densité des états (PDOS ou DOS) des phases pures ou dopées a été effectuée afin d'étudier le mécanisme de la structure électronique sur le changement de la stabilité structurale. La Fig. III.12 représente la densité partielle ou totale des états Mg_2Ni , $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$, $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, Mg_3MnNi_2 et celle spin en haut et spin en

Tableau III.3 – Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de Mg₂Ni et Mg₃MnNi₂

Composé	Paramètres de maille (Å)		Site atomique	Coordonnées fractionnaires						
	Expérimentaux	Calculés		Expérimentales			Calculées			
Mg ₂ Ni (<i>P6₂22</i>)	a	5.216(6) [54]	5.218	Mg (6f)	0.5	0	0.1149(2) [54]	0.5	0	0.1163
	c	13.20(6)	13.246	Mg (6i)	0.1635(6)	0.327	0	0.1642	0.3284	0
				Ni (3b)	0	0	0.5	0	0	0.5
				Ni (3d)	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
Mg ₃ MnNi ₂ (<i>Fd-3m</i>)	a	11.564 [55]	11.549	Mg (48f)	0.3239	0.125	0.125 [55]	0.3245	0.125	0.125
				Mn (16d)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
				Ni (32e)	0.70529	0.70529	0.70529	0.70534	0.70534	0.70534

Tableau III. 4– Énergie totale et enthalpie de formation des modèles

	Énergie totale (eV)		Enthalpy of formation (eV)		
	Maille élémentaire	Maille primitive	Maille élémentaire	Par unité de Mg ₃ MnNi ₂	Par atome
Mg ₂ Ni	-19817.2794		-3.2691		-0.1816
Mg ₁₁ Mn _{Mg(6f)} Ni ₆	-19496.4273		-2.7273		-0.1515
Mg ₁₁ Mn _{Mg(6i)} Ni ₆	-19496.4777		-2.7777		-0.1543
Mg ₁₂ Mn _{Ni(3b)} Ni ₅	-19115.3243		-2.1059		-0.1170
Mg ₁₂ Mn _{Ni(3d)} Ni ₅	-19115.3679		-2.1495		-0.1194
Mg ₃ MnNi ₂		-25141.5880		-1.0372	-0.1729
Mg ₉ Mn _{3Mg(6i)} Ni ₆	-18854.7660			-0.5622	-0.0937

bas (spin-resolved DOS) de Mn dans les états d. La ligne verticale en pointillés représente le niveau de Fermi E_F .

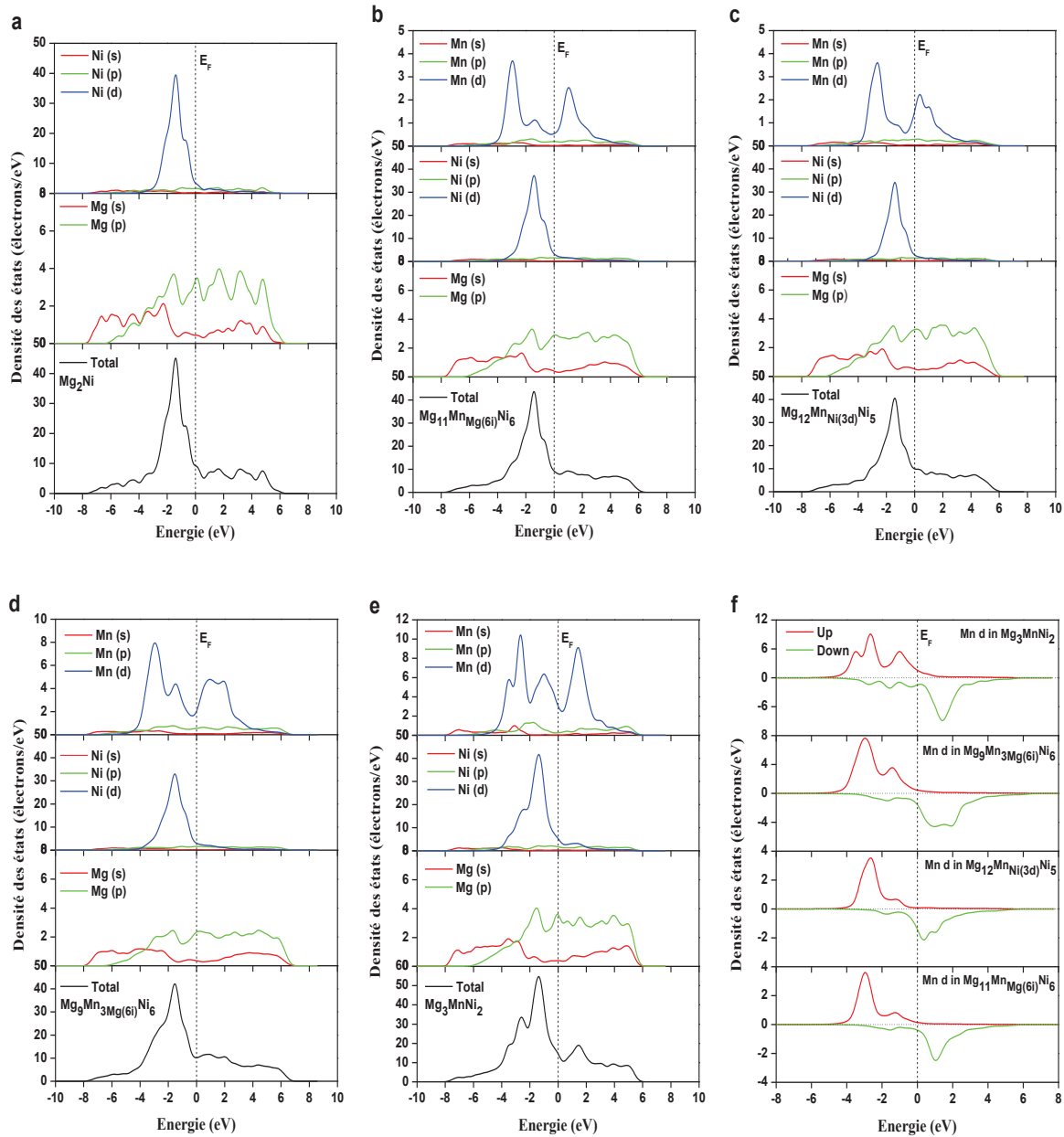


Fig.III.12 – Densité partielle ou totale des états Mg_2Ni , $Mg_{11}Mn_{Mg(6i)}Ni_6$, $Mg_{12}Mn_{Ni(3d)}Ni_5$, $Mg_9Mn_3Mg(6i)Ni_6$, Mg_3MnNi_2 et spin en haut et spin en bas (spin-resolved DOS) de Mn dans les états d . La ligne verticale en pointillés représente le niveau de Fermi E_F .

L'analyse DOS indique qu'il y a une forte hybridation entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni, qui contrôle la stabilité structurale de Mg_2Ni avec et/ou sans substitution de Mn. La substitution de Mn dans la maille élémentaire

de Mg_2Ni affaiblit l'interaction entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni et en particulier pour $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$. La phase cubique Mg_3MnNi_2 possède une forte hybridation entre les orbitales Mn, Mg en conservant simultanément une forte liaison entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni. Les résultats obtenus par l'analyse DOS sont en accord avec le calcul des enthalpies de formation. Les résultats obtenus par calcul montrent que la stabilité des phases décroît graduellement selon l'ordre suivant : Mg_2Ni sans aucune substitution $> \text{Mg}_3\text{MnNi}_2 > \text{Mg}_2\text{Ni}$ avec substitution par Mn.

Tous les détails des résultats du chapitre III.1.3 sont publiés dans l'article référencé en Annexe 4.

III.2. Cas des alliages $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (5 wt. % MWCNTs) obtenus par mécanosynthèse

III.2.1. Etude structurale et morphologique

La Fig. III.13 présente les spectres de diffraction x des alliages Mg_2Ni , Mg_2Ni -MWCNTs, $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ et $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ -MWCNTs. On remarque qu'après 20h de broyage, Mg et Ni se transforment en Mg_2Ni et en une faible quantité de $MgNi_2$ (Fig.III.13a). Nous nous focaliserons sur Mg_2Ni car $MgNi_2$ ne réagit pas avec l'hydrogène [59]. La taille des cristallites et le taux de microdéformations de Mg_2Ni sont respectivement égaux à 7.5 nm et à 0.65%.

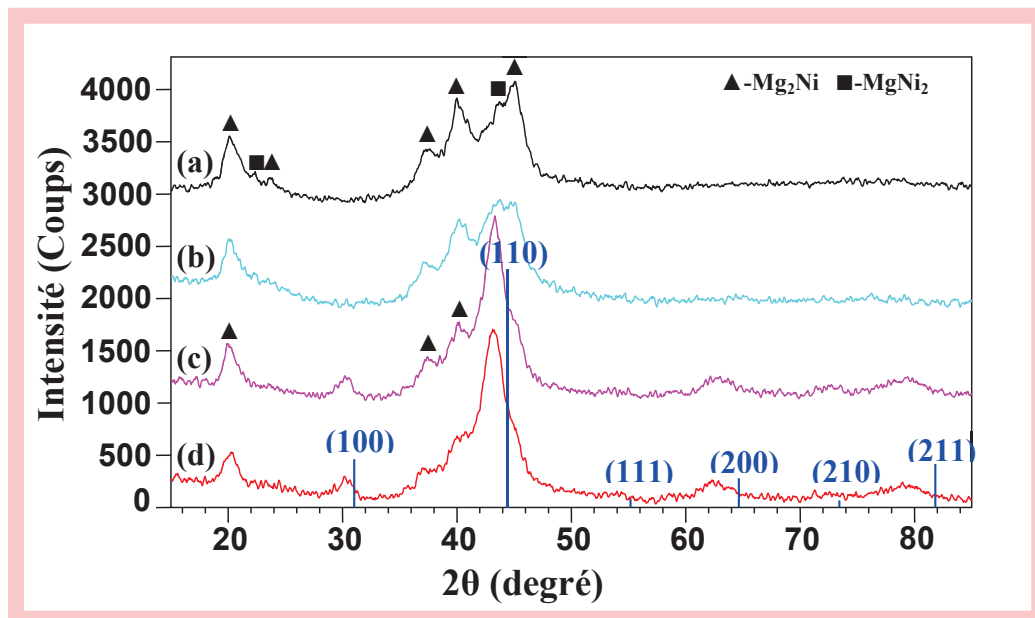


Fig. III.13 – Spectres de diffraction X des alliages Mg_2Ni (a), Mg_2Ni -MWCNTs (b), $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ (c) et $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ -MWCNTs (d). Les lignes verticales bleues indiquent les positions des pics standards de l'alliage AlNi.

On n'observe pratiquement pas de différence entre les Figs.III.13a et b. Par conséquent, l'addition des nanotubes de carbone n'affecte pas le spectre de diffraction des rayons X de Mg_2Ni . Ceci peut s'expliquer d'une part, par la faible quantité de nanotubes de carbone ajoutée pour générer une intensité de

diffraction suffisante et d'autre part, ils ne s'incorporent pas dans la structure de l'intermétallique Mg_2Ni [48, 49].

La Fig. III.13c présente le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$. En comparant les spectres DRX des Figs. III.13a et c, on remarque l'apparition de nouveaux pics à cause de la substitution de Mg par Al dans l'alliage Mg_2Ni . On note la présence de la solution solide de type AlNi de paramètre de maille égal à $a = 2.948 \text{ \AA}$. Cette valeur est plus élevée que la valeur standard égale à 2.881 \AA (PDF 65-5171) mais en accord avec les mêmes solutions solides de la référence [70].

Le spectre DRX du composite $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ -MWCNT est illustré en Fig.III.13d. A partir de l'élargissement des pics de diffraction des solutions solides des alliages de type AlNi, la taille des cristallites et le taux de microdéformations sont estimés respectivement à 6.8 nm et à 0.85% .

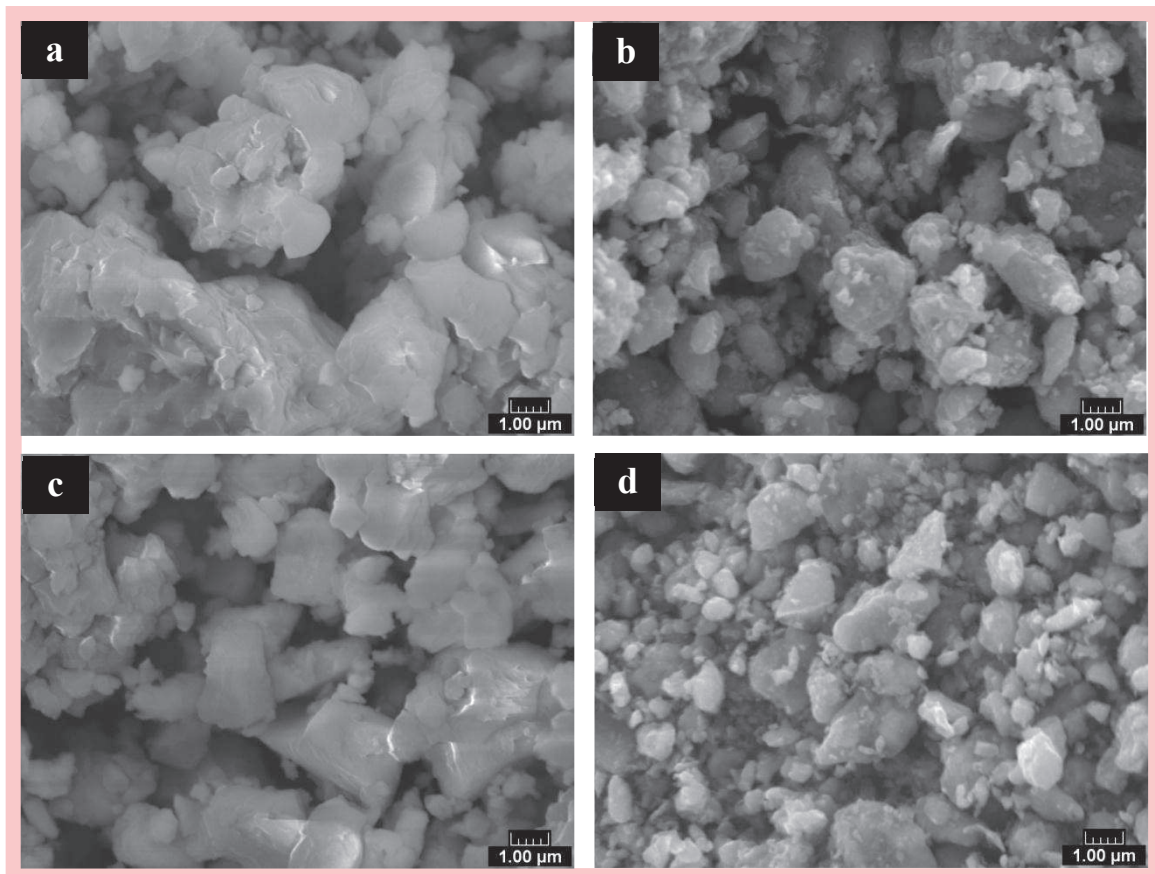


Fig. III.14 – Morphologies MEB des alliages broyés(a) Mg_2Ni (b) Mg_2Ni -MWCNTs (c) $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ et (d) $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ -MWCNTs.

La Fig. III.14 présente les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage des mêmes alliages broyés, elles sont typiques de celles

observées en références [29, 63]. À cause de la fonction de lubrifiant des nanotubes de carbone, les tailles de particules sont plus petites, l'agglomération est plus faible et la dispersion est meilleure dans les Figs. III.14 b et d par comparaison aux Figs. III.14 a et c.

La structure typique des nanotubes de carbone est illustrée en Fig.III.15. La Fig. III.15a indique que la longueur de ces nanotubes est égale à une centaine de nanomètres et peut atteindre l'échelle du micromètre. La Fig. III.15b présente l'image des nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Elle montre le nombre de parois et une grande cavité centrale qui pourrait fournir un canal facilitant le transport d'hydrogène [48, 71, 72].

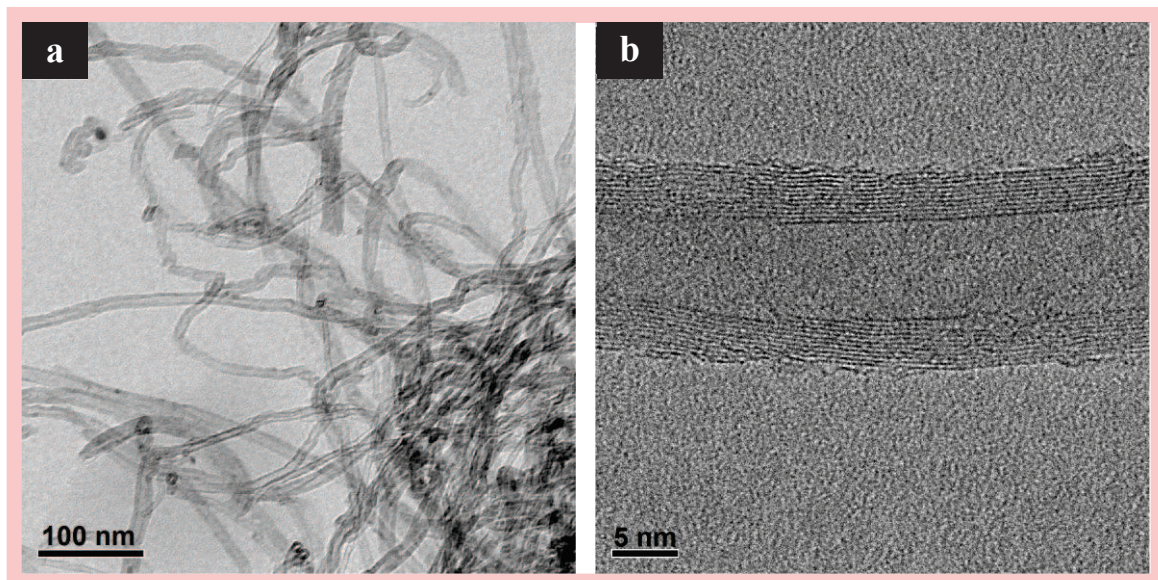


Fig. III.15 – Micrographies MET des nanotubes de carbone (MWCNTs): (a) image en champ clair (b) image à haute résolution (HRTEM).

Les Figs. III.16a et b montrent les images MET en champ sombre et en champ clair de l'alliage Mg_2Ni broyé pendant 20h. La taille des cristallites de l'alliage Mg_2Ni obtenue à partir de l'image en champ sombre est comprise entre 5 et 9 nm, proche de celle obtenue par DRX qui est égale à 7.5 nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant à la surface sélectionnée (SAED) montre des anneaux indiquant ainsi le caractère nanocristallin de Mg_2Ni (Fig.III.16c). En plus, ce cliché montre de grands « halos » qui confirment la présence de phase amorphe.

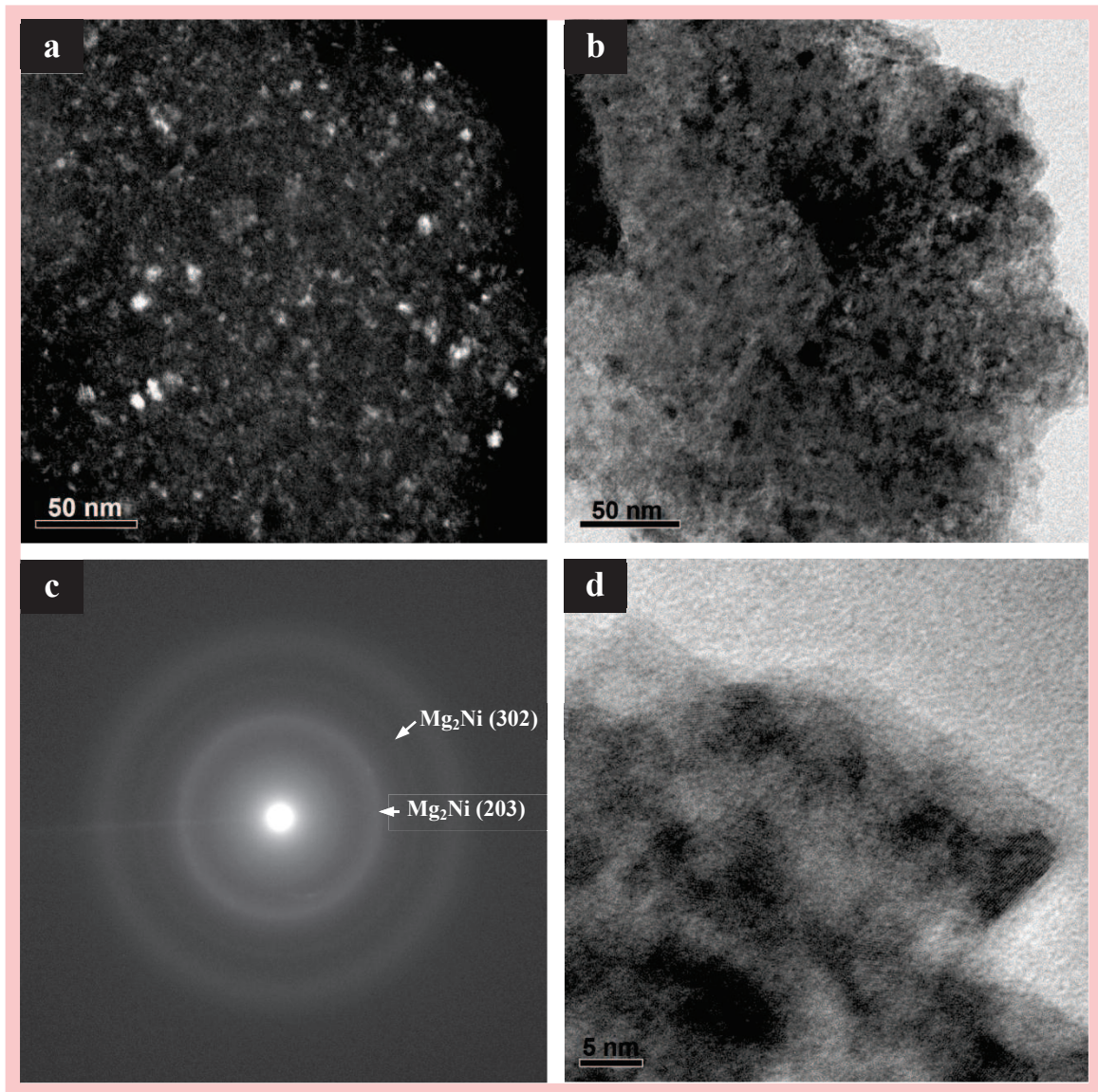


Fig. III.16 – Micrographies MET de l’alliage broyé Mg_2Ni : (a) image en champ sombre (b) image MET en champ clair (c) cliché de diffraction correspondant (SAED) (d) image à haute résolution (HRTEM).

La micrographie en champ clair obtenue par microscopie électronique en transmission met en évidence la dispersion des nanotubes de carbone sur la surface de l’alliage $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ (Fig. III.17). On observe qu’après 20h de broyage, les nanotubes de carbone sont plus courts par rapport à leur taille initiale à cause de leur collision avec les billes. Pierard et al. [73] ont observé le même comportement. Les nanotubes plus courts présentent l’avantage d’accélérer le passage de l’hydrogène dans leur cavité centrale. En plus, un

grand nombre de nanotubes de carbone s'aggrègent le long des joints de grains et des surfaces des particules de l'alliage $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$.

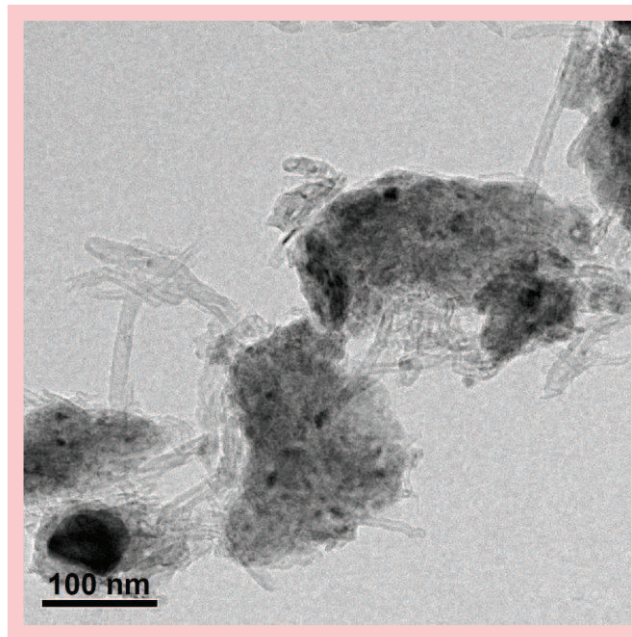


Fig. III.17 – Image MET en champ clair du composite $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ - MWCNTs.

III.2.2. Caractérisations des propriétés de stockage d'hydrogène

La capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de tous les alliages broyés est illustrée en fig.III.18. Ils atteignent tous leur capacité de stockage maximale au bout du premier cycle en charge/décharge montrant ainsi de bonnes propriétés d'activation.

Après la substitution de Mg par Al, l'alliage formé $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ présente une capacité de décharge maximale plus élevée que celle de Mg_2Ni . D'autres travaux [43] ont montré que la capacité électrochimique de $Mg_{1.8}Al_{0.2}Ni$ est plus élevée que celle de l'alliage Mg_2Ni , par conséquent Al améliore les capacités de décharge maximale de ces alliages. L'alliage $Mg_{1.8}Al_{0.2}Ni$ élaboré par une méthode de diffusion n'atteint sa capacité de décharge maximale qu'au bout du troisième cycle. Ces auteurs [43] attribuent cette amélioration de la capacité de décharge à la formation de la nouvelle phase Mg_3AlNi_2 . Cependant, nous n'avons pas formé Mg_3AlNi_2 dans cette étude. L'addition de Al améliore aussi le comportement anti-corrosion en solution KOH.

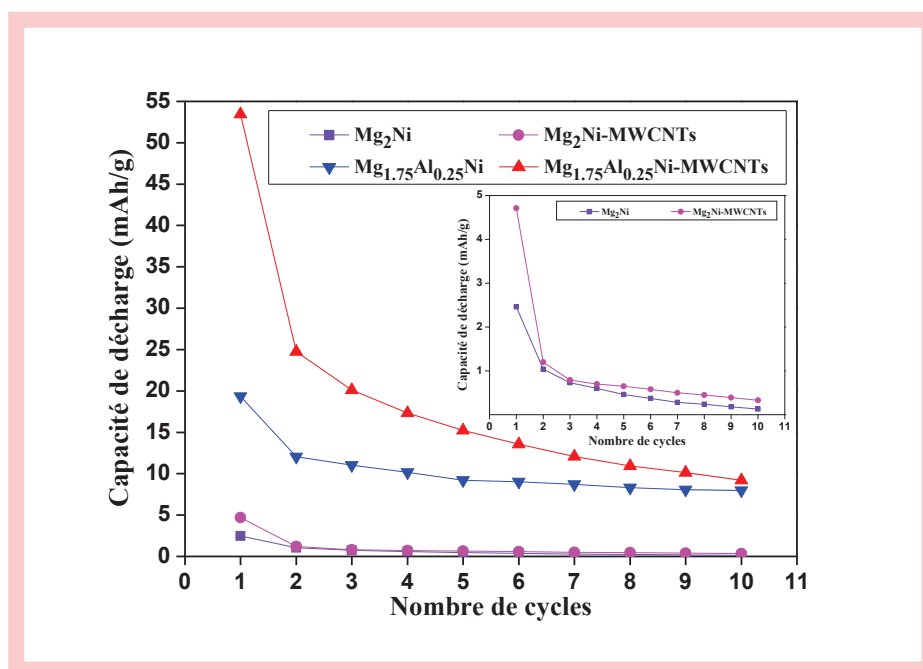


Fig. III.18 – Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de tous les alliages broyés. Le « zoom » montre l'agrandissement des courbes des alliages Mg₂Ni et Mg₂Ni-MWCNTs.

Après l'addition de 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois, les deux composites Mg₂Ni-MWCNT et Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNT montrent respectivement de meilleures capacités de décharge maximale que les alliages Mg₂Ni et Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni. Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante :

- Comme cela a été observé par MEB, à cause de la fonction de lubrifiant des nanotubes de carbone, les tailles de particules sont plus petites, l'agglomération est plus faible et la dispersion est meilleure. Des particules plus fines raccourcissent la distance de diffusion de l'hydrogène et donc facilitent son accès aux parties intérieures des particules d'alliages. En plus, les surfaces des particules d'alliages s'agrandissent de manière significative, favorisant ainsi leur capacité à absorber l'hydrogène ;

- Comme cela a été montré par des images prises par MET et HRTEM, la majorité des nanotubes de carbone conservent leur structure tubulaire après broyage et entourent les particules d'alliages. Même après 11 cycles (Fig.III.19), ils préservent leur structure, ce qui démontre leur stabilité. Ces nanotubes de carbone avec une structure spécifique fournissent de bons canaux qui facilitent le passage de l'hydrogène.

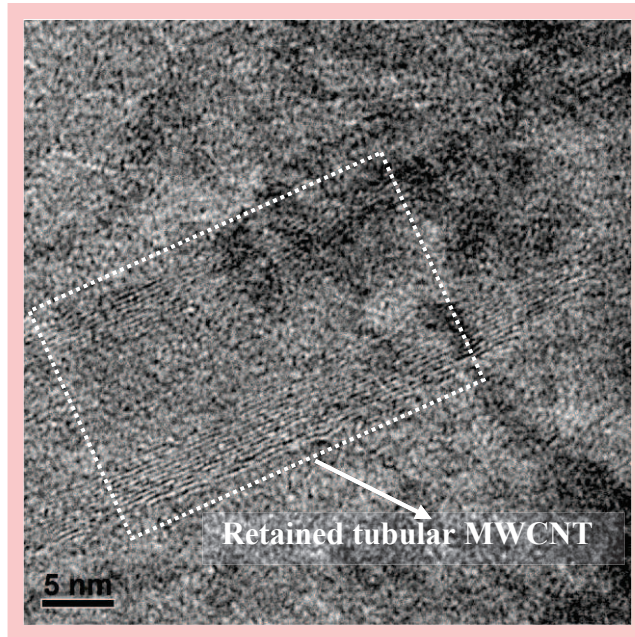


Fig. III.19 – Image HRTEM du composite Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs après 11 cycles en charge/décharge.

Pour ces deux raisons, on en conclut que l'addition de 5% en masse de nanotubes de carbone améliore la capacité électrochimique de stockage d'hydrogène des alliages broyés.

L'addition de nanotubes de carbone est moins efficace que l'addition de Al pour améliorer la capacité de décharge. Lorsqu'ils sont ajoutés simultanément, une capacité de décharge plus élevée est observée dans le cas du composite Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni- MWCNT, par conséquent les nanotubes de carbone et Al ont des effets synergétiques sur la capacité de stockage d'hydrogène électrochimique.

Tous les alliages broyés montrent une tendance à la dégradation de leur capacité à cause de leur oxydation en milieu alcalin. L'amélioration du cycle de stabilité de l'électrode n'est pas satisfaisante suite à l'addition des nanotubes de carbone. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en référence [74]. Les raisons probables de ce comportement sont que d'une part, les particules plus fines augmentent la capacité de décharge et que d'autre part, cet affinement diminue les propriétés anti-corrosion.

Tous les détails des résultats du chapitre III.2 sont publiés dans l'article référencé en Annexe 5.