



# Études structurales de composés intermétalliques et leurs hydrures par diffraction des neutrons et rayonnement X

M. Latroche

*LCMTR, UPR 209, CNRS, 2-8, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France*



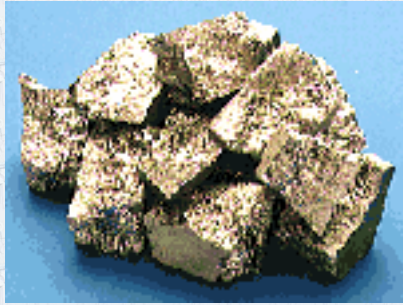


# INTRODUCTION

- Propriétés du système métal hydrogène
- Apport de la diffraction de poudres pour l'étude des composés intermétalliques et leurs hydrures
  - Substitution au cuivre dans un composé intermétallique surstoechiométrique  $\text{LaNi}_{5+x}$
  - Localisation de l'hydrogène dans des matrices intermétalliques  $\text{RY}_2\text{Ni}_9$



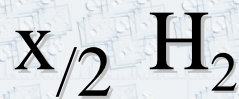
# Systeme M6tal - Hydrog6ne



+



+



$\Delta Q$



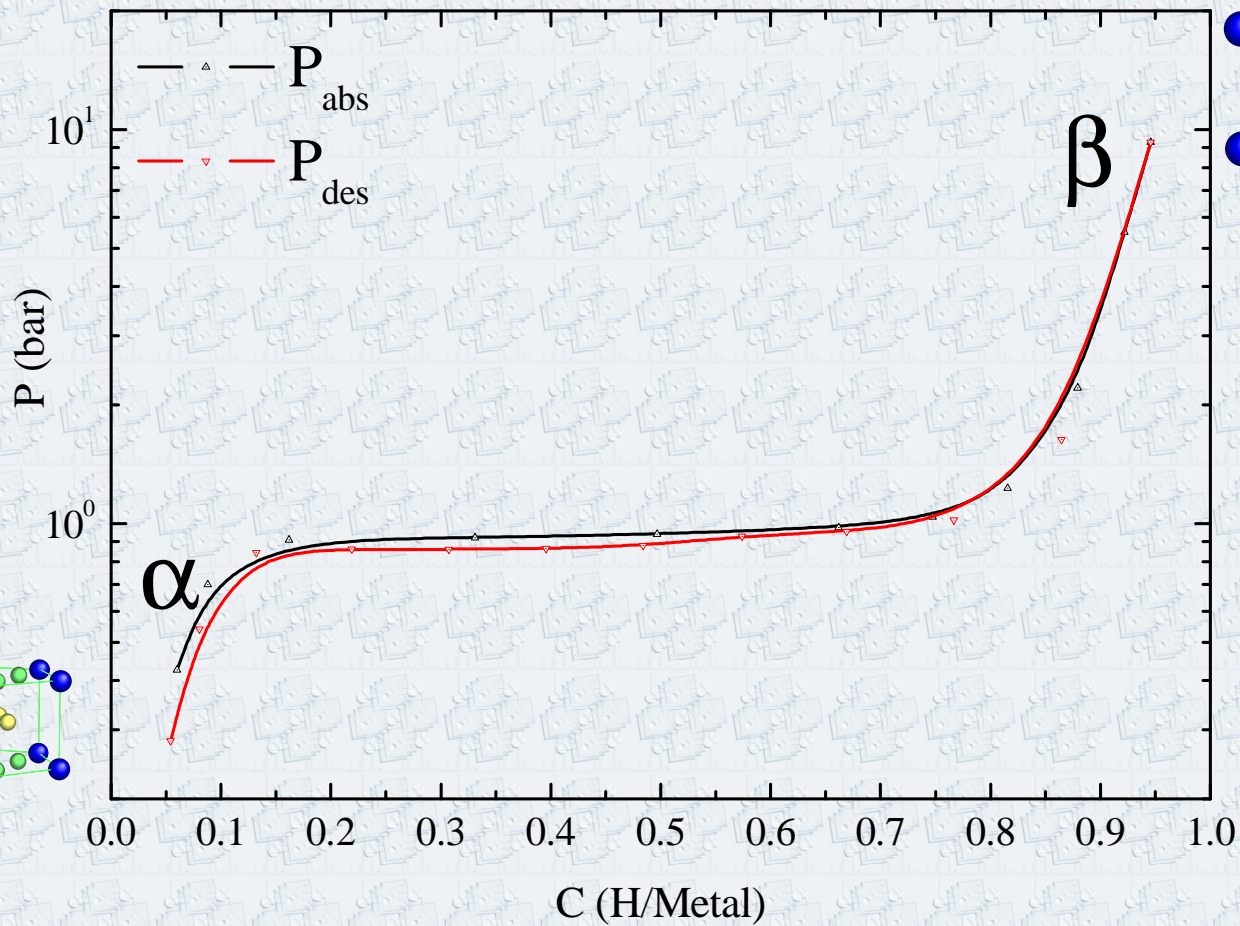
$P_{H_2}$

↪ Réaction réversible à température et pression ambiante

↪ Forte augmentation de volume ⇒ pulvérisation



# Courbe isotherme Pression Composition





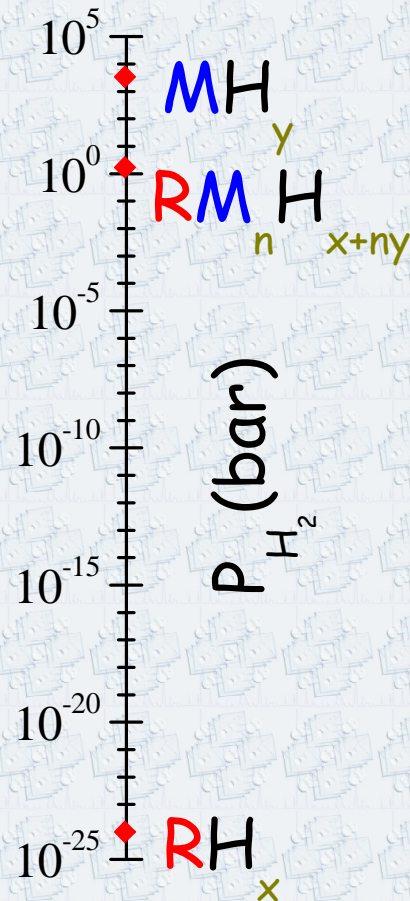
# Composés binaires

Éléments qui ne forment pas d'hydrures stables



$n = 1/2, 1, 2, 3, 5 \dots$

Éléments électropositifs qui forment des hydrures stables



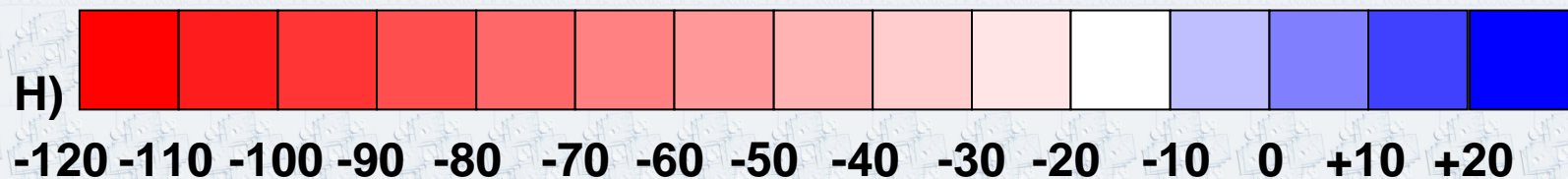
# Hydrures des éléments purs

<b>H</b>																	He
<b>Li</b>	<b>Me</b>											<b>M</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	Ne
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>RI</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	Rr
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>Rs</b>	<b>Se</b>	Mr	Kr
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Rg</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	I	Xe
<b>Cs</b>	<b>Ma</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Ru</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Mi</b>	<b>Po</b>	Rt	Rn
Fr	Ra	Rc	Unc	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									



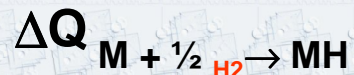
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Rm</b>	<b>Cm</b>	<b>Mk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>

$\Delta H$   
(kJ/mol H)

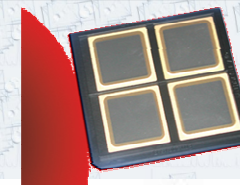
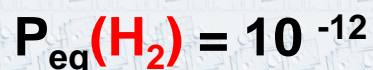




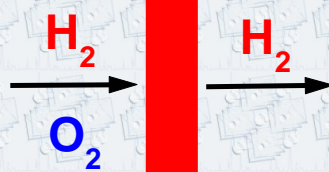
Pompes à chaleur,  
Cryo-coolers



Getters



Purification  
membranes



Electrocatalyse



Stockage  $H_2$  gazeux  
pour PAC



Stockage du Tritium

$T_2$



Batteries (Ni-MH)





Substitution au cuivre dans un  
composé intermétallique  
surstoéchiométrique  $\text{La}(\text{Ni}, \text{Cu})_{5+x}$



# Modifications des propriétés physicochimiques



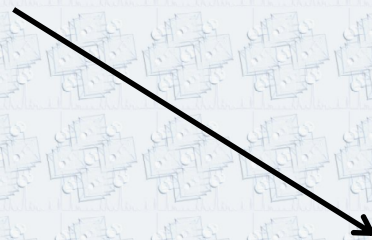
Sites Ni  $\Rightarrow$  substitutions  
Métaux 3d  
Mn, Fe, Co, Cu

Site La  $\Rightarrow$  Substitutions  
Terres rares  
Ce, Pr, Nd, Sm, Gd...

Stoechiométrie  $\Rightarrow$  5+x  
 $0 \leq x \leq 1$



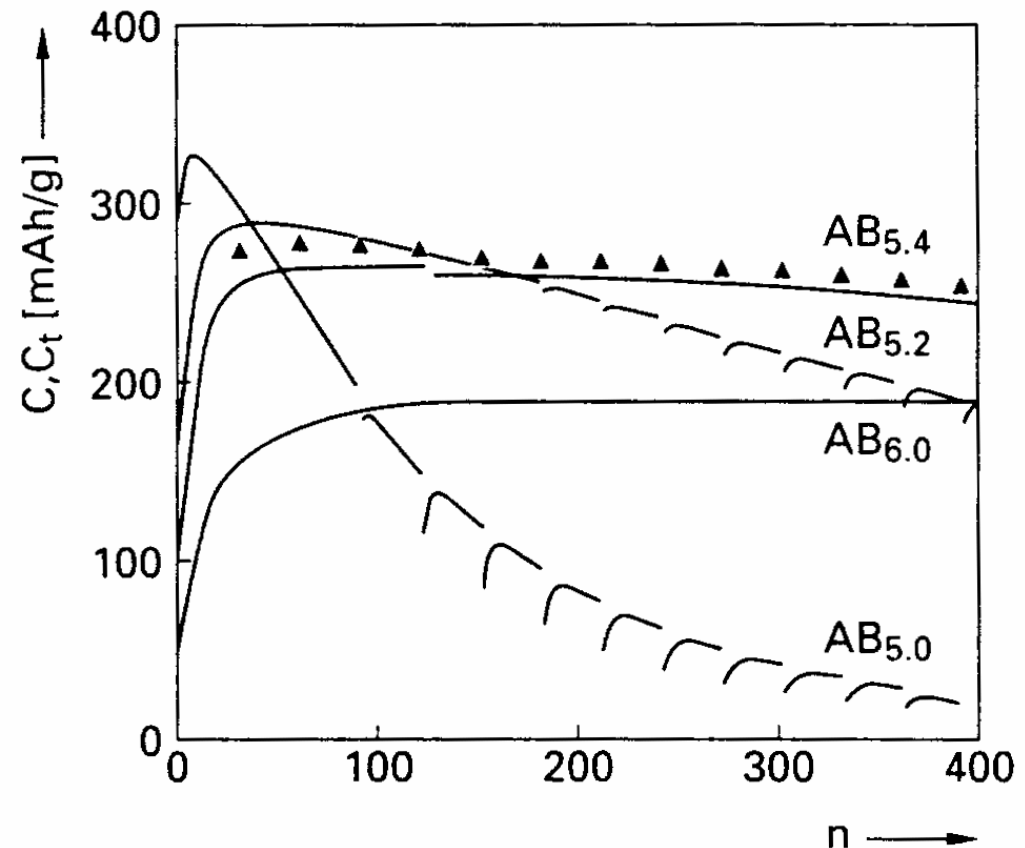
LaNi<sub>5+x</sub>





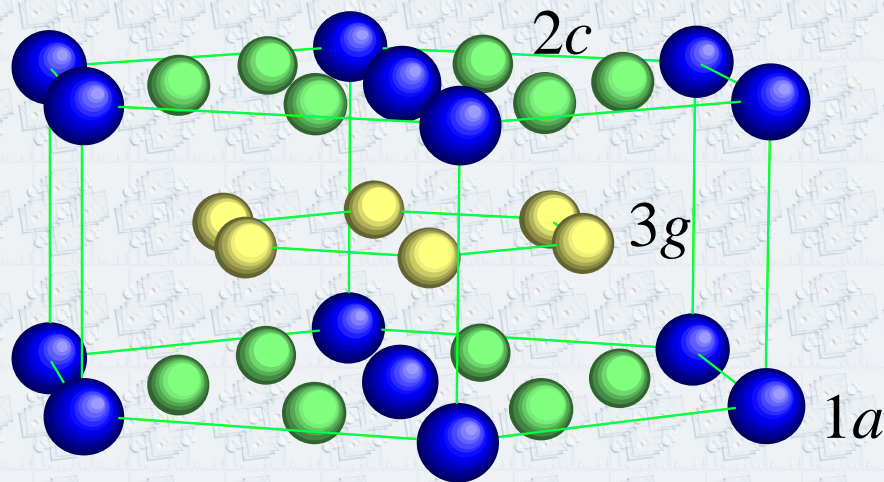
# Influence de la stœchiométrie dans le système $\text{La}(\text{Ni}, \text{Cu})_{5+x}$

Effet bénéfique de  
la surstœchiométrie  
sur la durée de vie  
en cyclage





# Structure cristallographique de $\text{LaNi}_5$

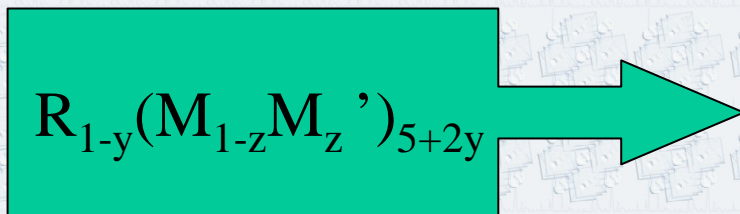
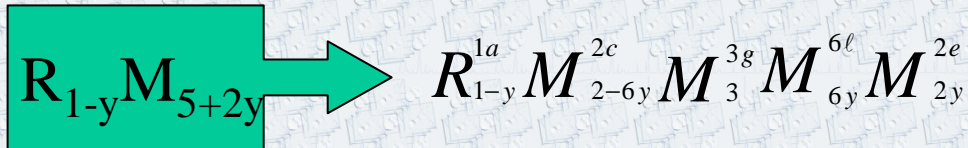


Maille hexagonale  
Structure type  $\text{CaCu}_5$   
Groupe d'espace  $P6/mmm$

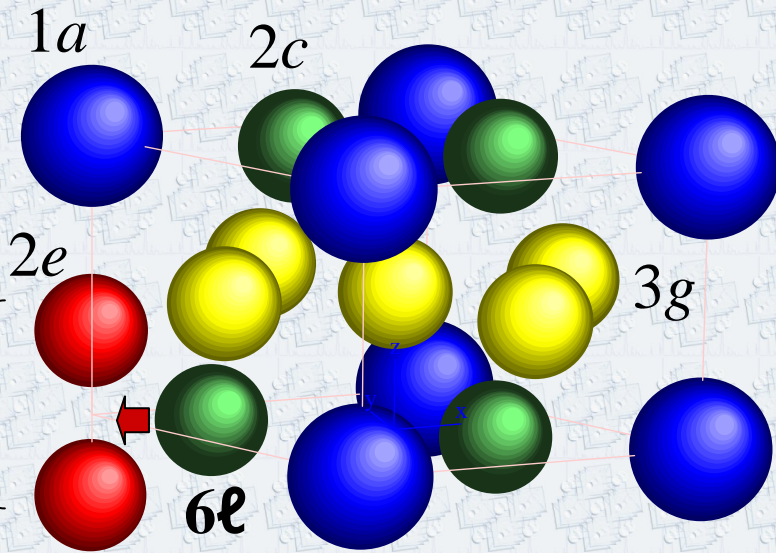
La	1a	(0,0,0)
Ni	2c	( $1/3, 2/3, 0$ )
Ni	3g	( $1/2, 0, 1/2$ )



# Sur-stœchiométrie



Paire de Ni



Position de Wyckoff	Atome	Taux d'occupation	$\tau_i$	$\zeta_i$
1a	R	$\tau_0 R$	$\tau_0 = 1 - y$	-
2c	M, M'	$\tau_i (M(1 - \zeta_i) + M' \zeta_i)$	$\tau_1 = 2 - 6y$	$0 \leq \zeta_i \leq 1$
3g	M, M'		$\tau_2 = 3$	
6l	M, M'		$\tau_3 = 6y$	
2e	M, M'		$\tau_4 = 2y$	

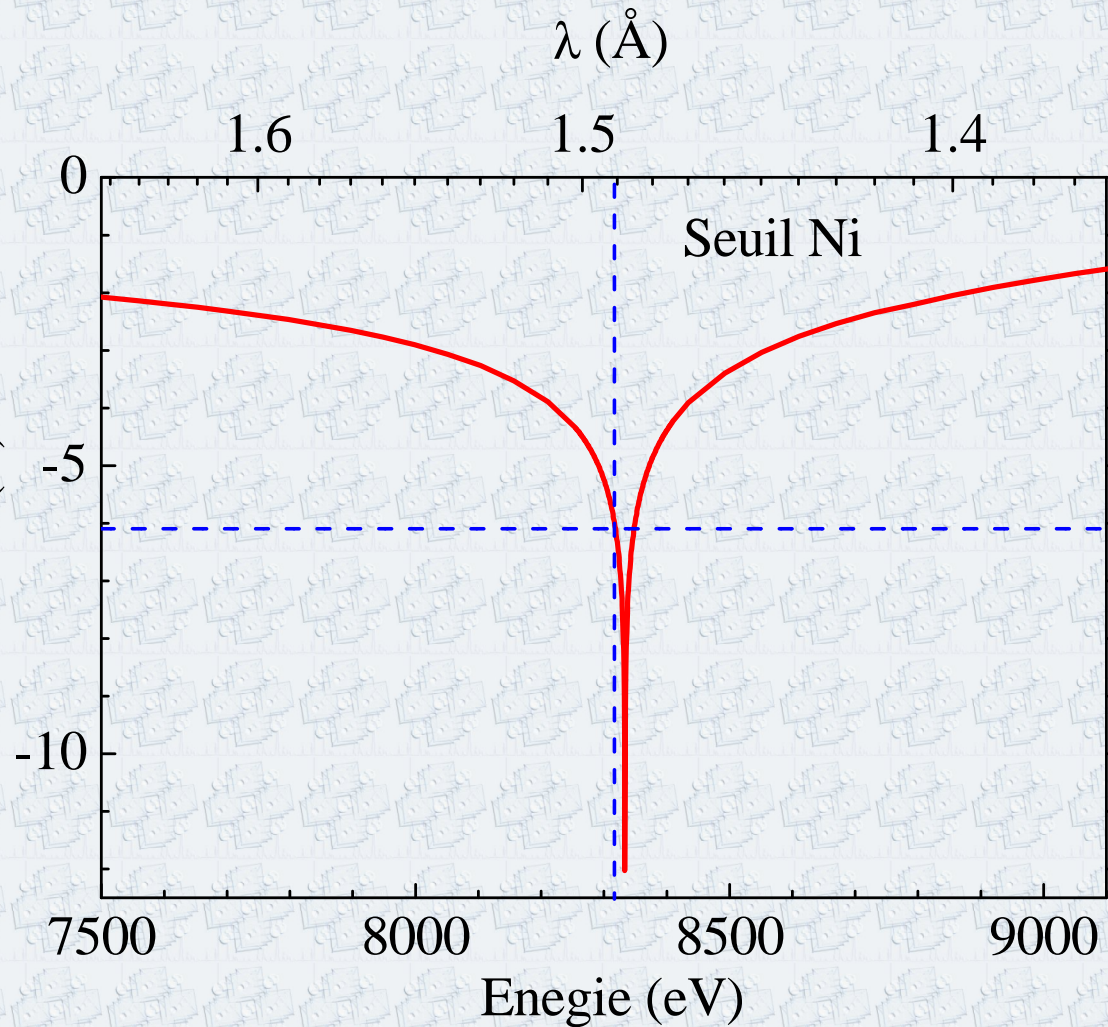


# Rayonnement synchrotron, Effet de dispersion anormale

$$f_{Ni} = f + f' + i f''$$

$$f \cong Z(e^-)$$

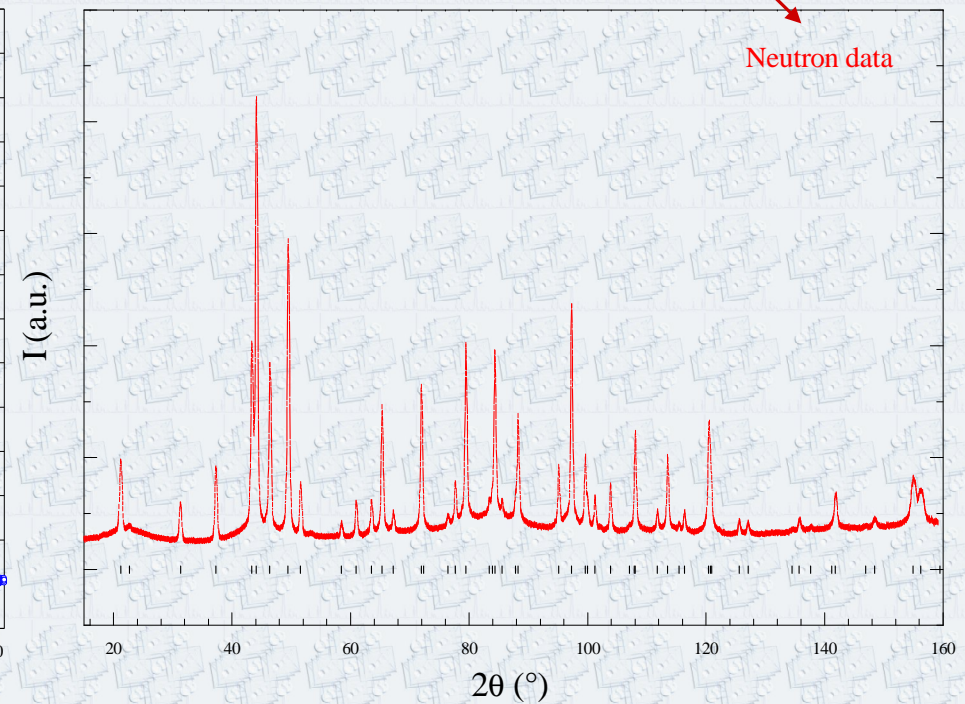
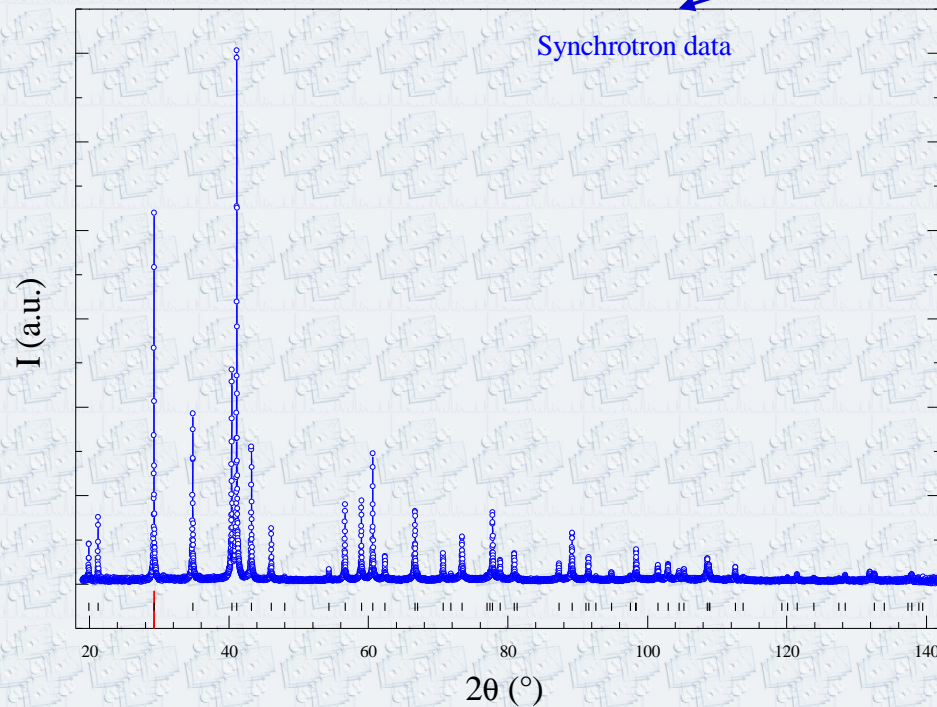
$f'(e)$





# Affinement conjoint de données neutron et synchrotron $\text{La}(\text{Ni}, \text{Cu})_{5+x}$

Source	Synchrotron (ESRF)	Neutron (ILL)
Instrument	BM16 ( $K_{\text{Ni}}$ edge)	D2B
$\lambda$ (Å)	1.4905 (8318 eV)	1.5932
Z (e <sup>-</sup> ) f' (e <sup>-</sup> )	$Z_{\text{Ni}}=28$ f' <sub>Ni</sub> = -6.10	$b_{\text{Ni}}= 10.3$
ou b (fm)	$Z_{\text{Cu}}=29$ f' <sub>Cu</sub> = -2.33 $Z_{\text{La}}=57$ f' <sub>La</sub> = -1.44	$b_{\text{Cu}}= 7.72$ $b_{\text{La}}= 8.27$

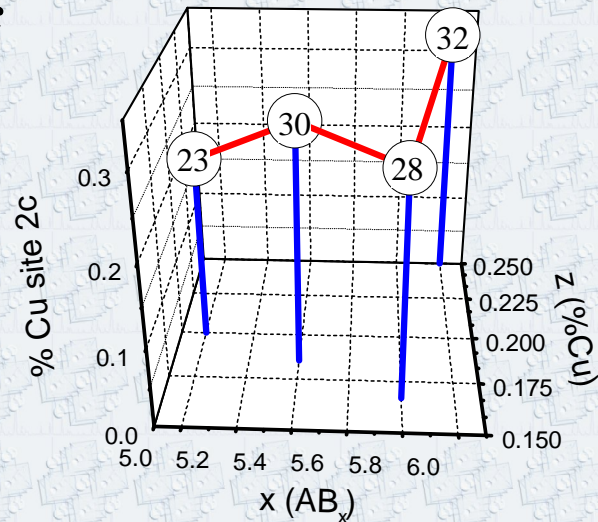




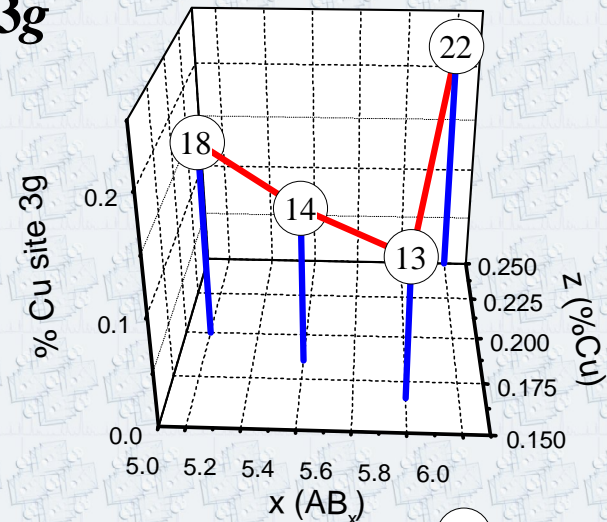
# Quatre compositions étudiées

$\text{LaNi}_4\text{Cu}$   
 $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$   
 $\text{LaNi}_5\text{Cu}$   
 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Cu}_{1.5}$

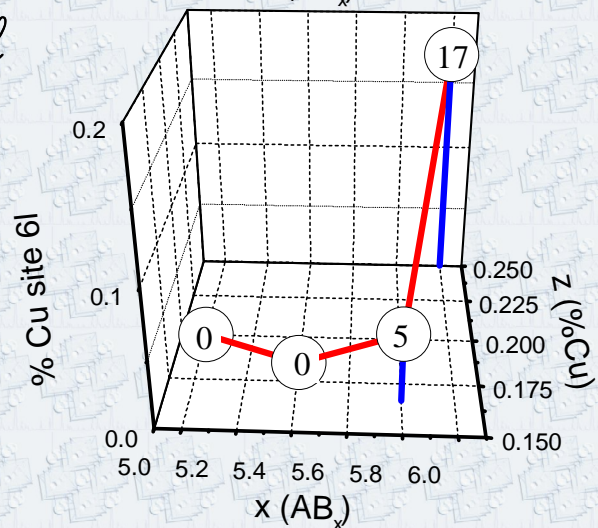
**2c**



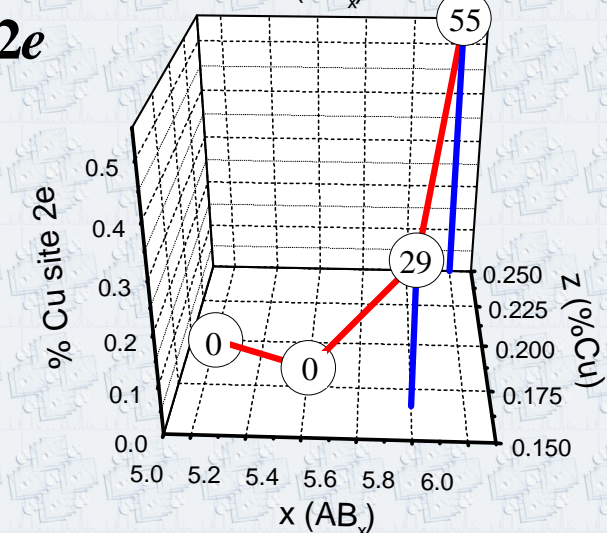
**3g**



**6l**



**2e**





## Quatre compositions étudiées



↪ Pour toutes les compositions:

Préférence du Cu pour le site  $2c$  au détriment du  $3g$

↪ Pour les faibles valeurs de  $x$  ( $<0.4$ ):

Les sites  $2e$  et  $6l$  sont occupés par du Ni exclusivement

↪ Pour les fortes valeurs de  $x$  ( $\approx 1$ ):

Le cuivre occupe partiellement les sites  $2e$  et  $6l$



The background of the slide is a repeating pattern of a light blue, semi-transparent intermetallic structure. Each unit in the pattern consists of a central square with four smaller squares attached to its sides, forming a cross-like shape. The text is centered over this pattern.

**Localisation de l'hydrogène  
dans une matrice  
intermétallique**



Nouvelles classes de composés intermétalliques ternaires  
obtenus par intercroissances entre différentes familles  $RM_n$



Étude des intercroissances entre :  $LaNi_5$  et  $YNi_2$   
 $CeNi_5$  et  $YNi_2$

↪ Deux nouveaux composés :  $LaY_2Ni_9$   
 $CeY_2Ni_9$



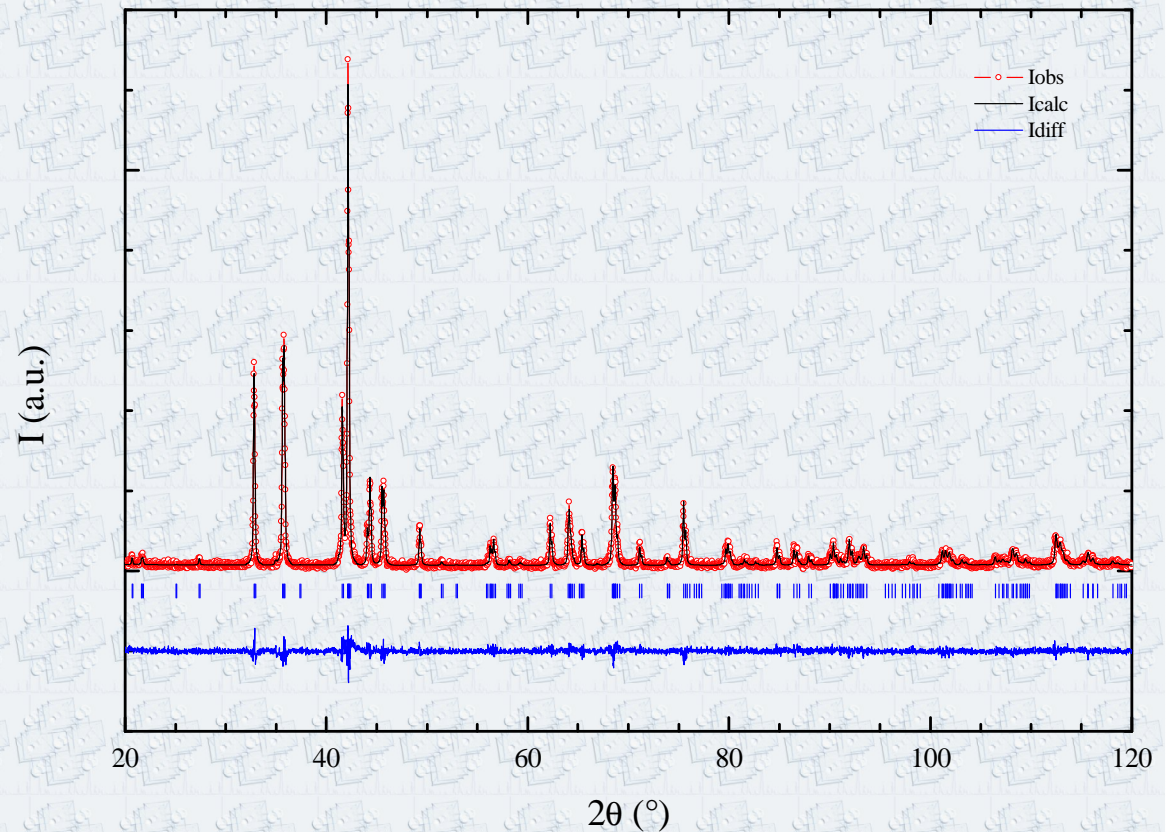
# Propriétés structurales du composé $\text{LaY}_2\text{Ni}_9$

Structure type  $\text{PuNi}_3$   
( $R-3m$ )

$a=5.035 \text{ \AA}$ ,  $c=24.502 \text{ \AA}$

$Z = 3$

$\text{Pu}_1$	$3a$	$(0,0,0);$
$\text{Pu}_2$	$6c_1$	$(0,0,0.140);$
$\text{Ni}_1$	$3b$	$(0,0,\frac{1}{2});$
$\text{Ni}_2$	$6c_2$	$(0,0,0.332);$
$\text{Ni}_3$	$18h$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0.082)$



La en site  $3a$  (83%)

Y en site  $6c_1$

⇒ Composé partiellement ordonné



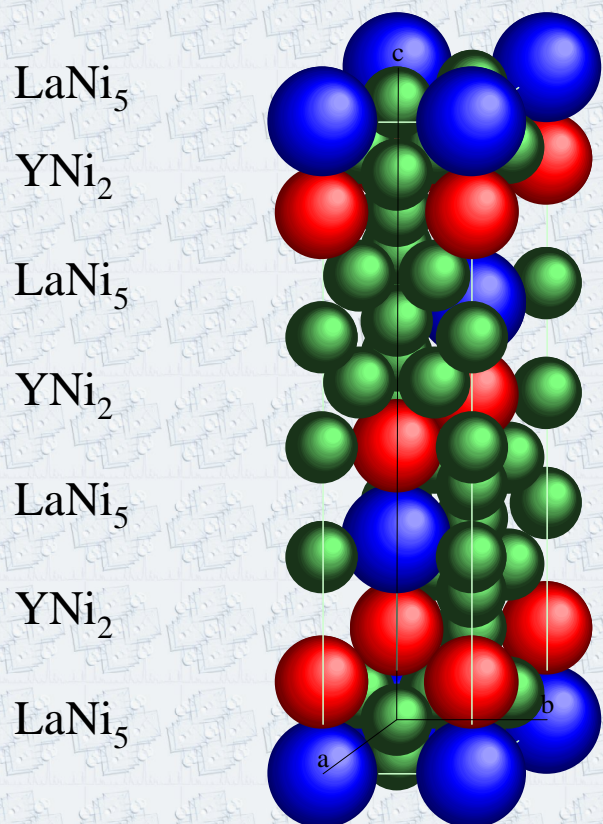
# Le système $\text{RY}_2\text{Ni}_9$

## Etude structurale

- ↳ Structure type  $\text{PuNi}_3$
- ↳ Intercroissance de plans  $\text{LaNi}_5$  et  $\text{YNi}_2$

## Substitution du La par Ce

- ↳ Structure type  $\text{PuNi}_3$  conservée
- ↳ Distribution statistique Ce/Y

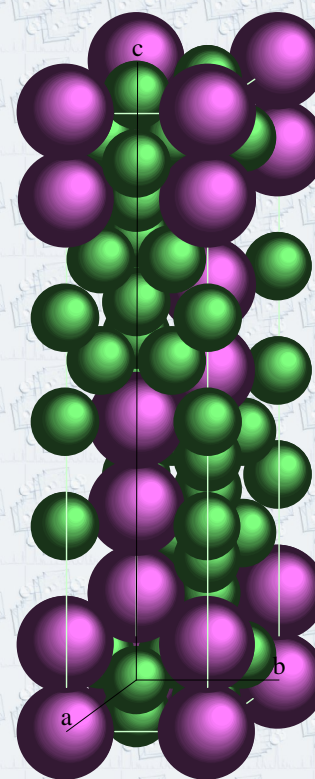


$\text{LaY}_2\text{Ni}_9$   
ternaire

Type  $\text{PuNi}_3$

$R-3m$

R, Y	$3a$
R, Y	$6c_1$
Ni	$3b$
Ni	$6c_2$
Ni	$18h$



$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_5$

$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_2$

$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_5$

$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_2$

$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_5$

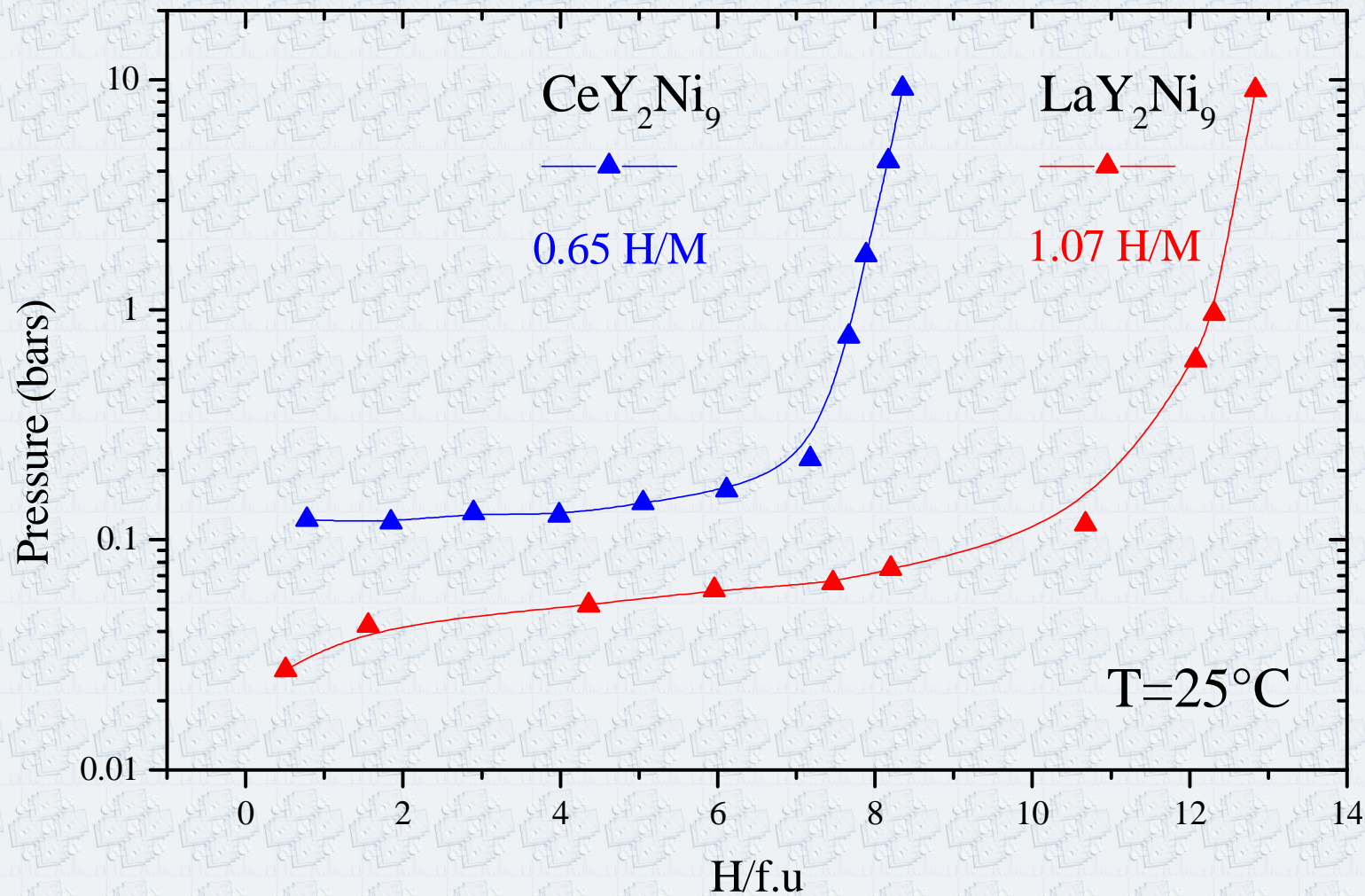
$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_2$

$(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ni}_5$

$(\text{Ce}_{0.33}\text{Y}_{0.66})\text{Ni}_9$   
pseudo-binaire



# Hydrogen absorption properties of $\text{LaY}_2\text{Ni}_9$ and $\text{CeY}_2\text{Ni}_9$





T-R<sub>2</sub>M<sub>2</sub>

T-RM<sub>3</sub>

T-M<sub>4</sub>

O-R<sub>2</sub>M<sub>4</sub>

RM<sub>5</sub>

RM<sub>2</sub>

RM<sub>5</sub>

RM<sub>2</sub>

RM<sub>5</sub>

RM<sub>2</sub>

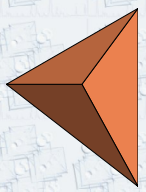
RM<sub>5</sub>

2+2

3+2

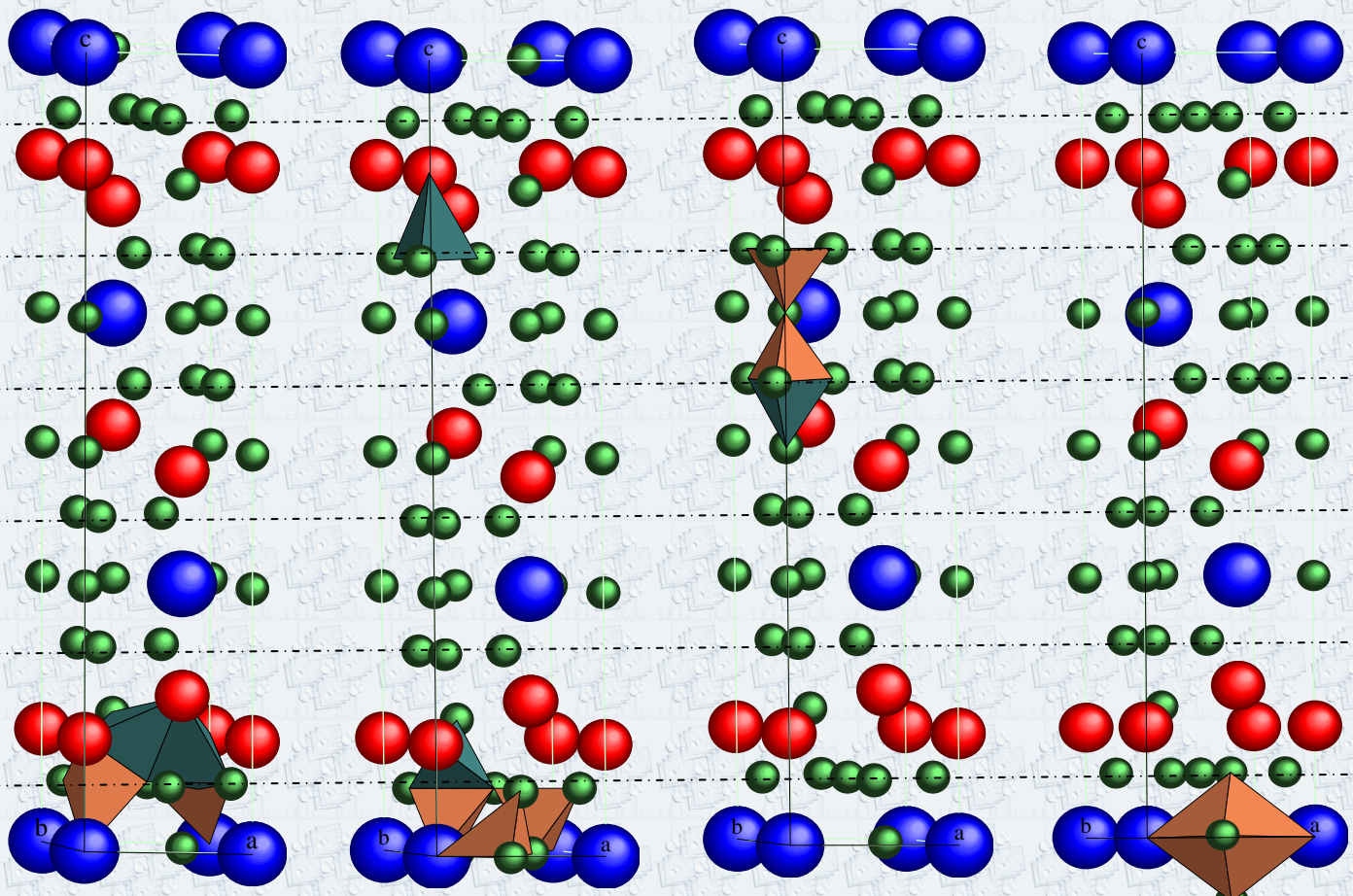
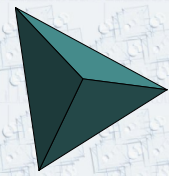
2+1

1



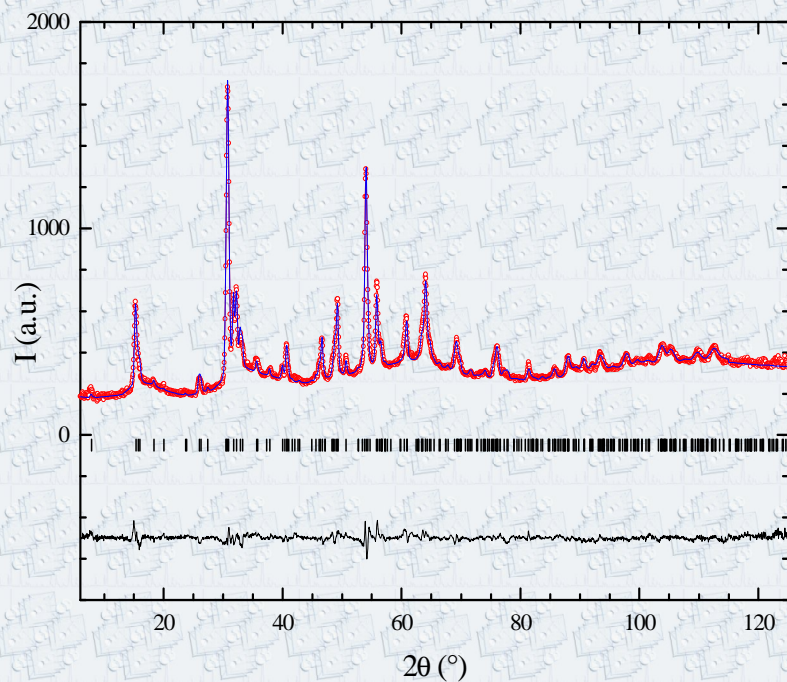
RM<sub>5</sub>-type

RM<sub>2</sub>-type





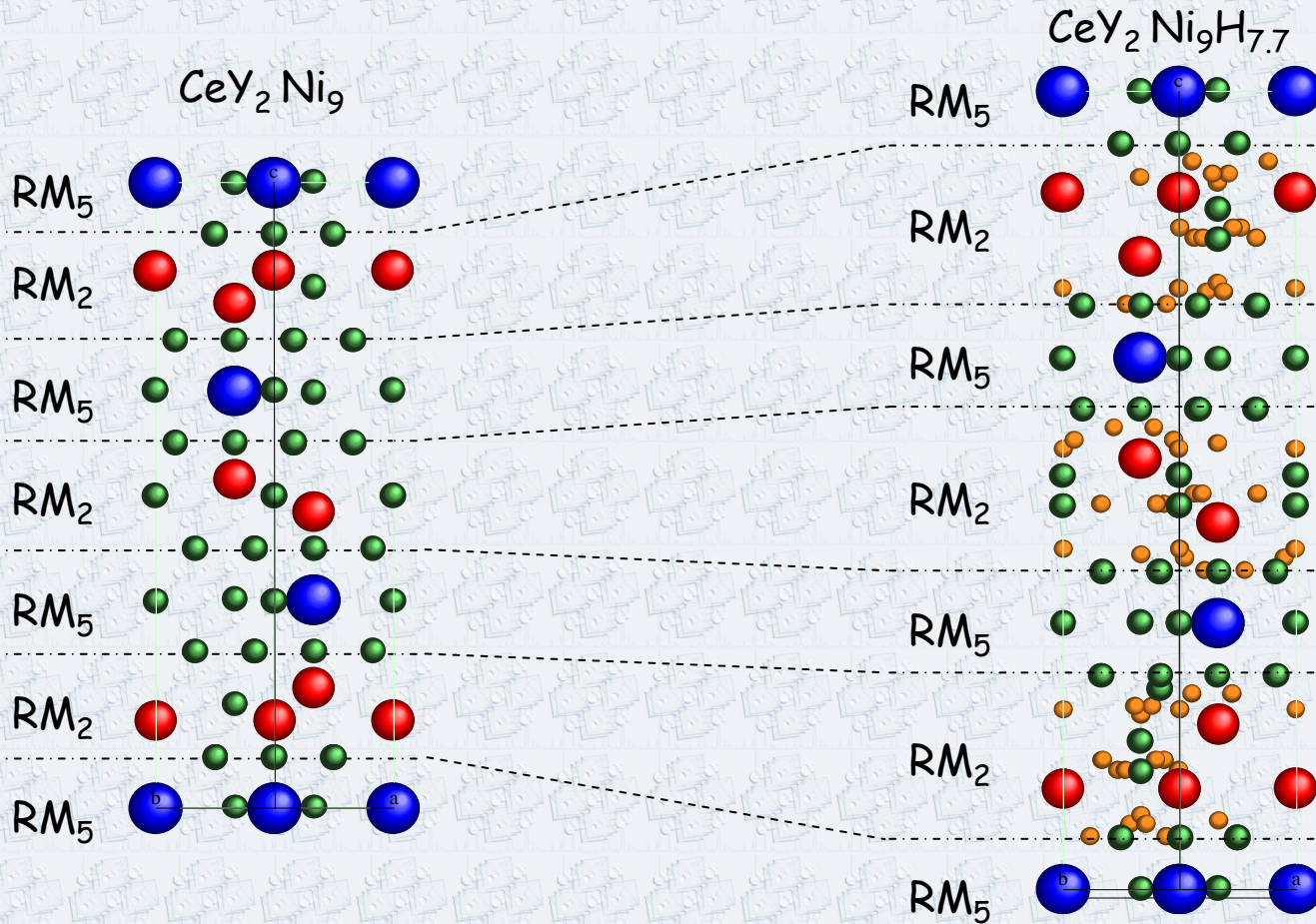
# Propriétés structurales des hydrures $\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{12.8}$ et $\text{CeY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{7.7}$



Atom		Site	$\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{12.8}$	$\text{CeY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{7.7}$
$\text{RM}_2$	$\text{D}_1 (\text{RM}_3)$	$6c_1$		0.88
	$\text{D}_2 (\text{M}_4)$	$6c_3$	0.24	0.30
	$\text{D}_3 (\text{R}_2\text{M}_2)$	$18h_1$		0.15
	$\text{D}_4 (\text{R}_2\text{M}_2)$	$18h_2$	0.26	
	$\text{D}_5 (\text{R}_2\text{M}_2)$	$18h_3$	0.11	
	$\text{D}_6 (\text{RM}_3)$	$18h_6$	0.07	
	$\text{D}_7 (\text{R}_2\text{M}_2)$	$36i_1$	0.24	0.35
<b>Total <math>\text{RM}_2</math></b>		<b>D/u.f.</b>	<b>3.02</b>	<b>3.94</b>
$\text{RM}_5$	$\text{D}_8 (\text{M}_4)$	$6c_4$	0.33	
	$\text{D}_9 (\text{RM}_3)$	$18h_5$	0.52	
	$\text{D}_{10} (\text{RM}_3)$	$36i_2$	0.22	
	<b>Total <math>\text{RM}_5</math></b>	<b>D/u. f.</b>	<b>6.4</b>	<b>0</b>
<b>Total D</b>		<b>D/f.u.</b>	<b>12.5</b>	<b>7.9</b>
<b>Groupe d'espace</b> $R\bar{3}m$		$R_p$ (%)	2.2	2.8
		$R_{\text{wp}}$ (%)	2.7	3.5
		$R_B$ (%)	4.9	8.8



# Variation de volume anisotrope



*RM<sub>5</sub> no hydrogen*

⇒ *no volume change, no expansion*

*RM<sub>2</sub> hydrogenated*

⇒ *basal plane (ab) cannot expand*  
 ⇒ *expansion along the c axis only*



## Interprétation des comportements différents entre les composés au La et au Ce:

Les taux d'occupation des différents blocs  $RM_5$  et  $RM_2$  peuvent être reliés aux taux d'occupation des hydrures des composés binaires correspondants  $LaNi_5$ ,  $CeNi_5$ ,  $YNi_2$  et  $CeNi_2$

Structure block	$LaY_2Ni_9H_{12.8}$	$CeY_2Ni_9D_{7.7}$
$RM_2$ unit	$2 \times YNi_2H_3$	$CeNi_2H_4$ or $YNi_2H_3$
$RM_5$ unit	$LaNi_5H_{6.5}$	$CeNi_5H_0$ or $YNi_5H_0$



# Conclusions

- Caractérisation structurale des composés intermétalliques :  
Augmentation du contraste entre éléments voisins  
*Diffraction de neutrons*  
*Diffraction anormale (synchrotron)*
- Caractérisation structurale des hydrures métalliques:  
Localisation des sites occupés par l'hydrogène  
*Diffraction de neutrons*
- Comportement en cyclage et vieillissement:  
*Diffraction de neutrons in situ (expériences résolues en temps)*  
*Diffraction synchrotron HR (analyse de profils de raie)*
- Autres techniques:  
*Diffusion inélastique, Quasi élastique,*  
*Spectroscopie d'absorption X (États électroniques)*  
*Rotations de muons, Mesures magnétiques*





# Remerciements



*V. Paul-Boncour*



*J.-M. Joubert*



*A. Percheron-Guégan*



*F. Cuevas*

*E. Dooryee, A. Fitch*

*B. Oulladiaf*

*F. Bourée-Vigneron*

*BM16-ESRF*

*D2B-ILL*

*LLB-CNRS*

*Grenoble*

*Grenoble*

*Saclay*





# Différentes étapes de la réaction

$H_2$  moléculaire



$H_2$  adsorbée en surface



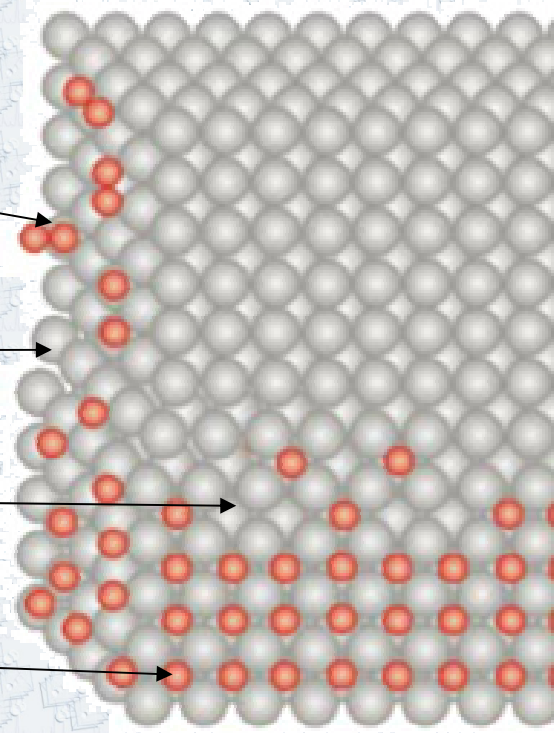
Dissociation de  $H_2$



Solution solide  $\alpha$



Phase hydrure  $\beta$

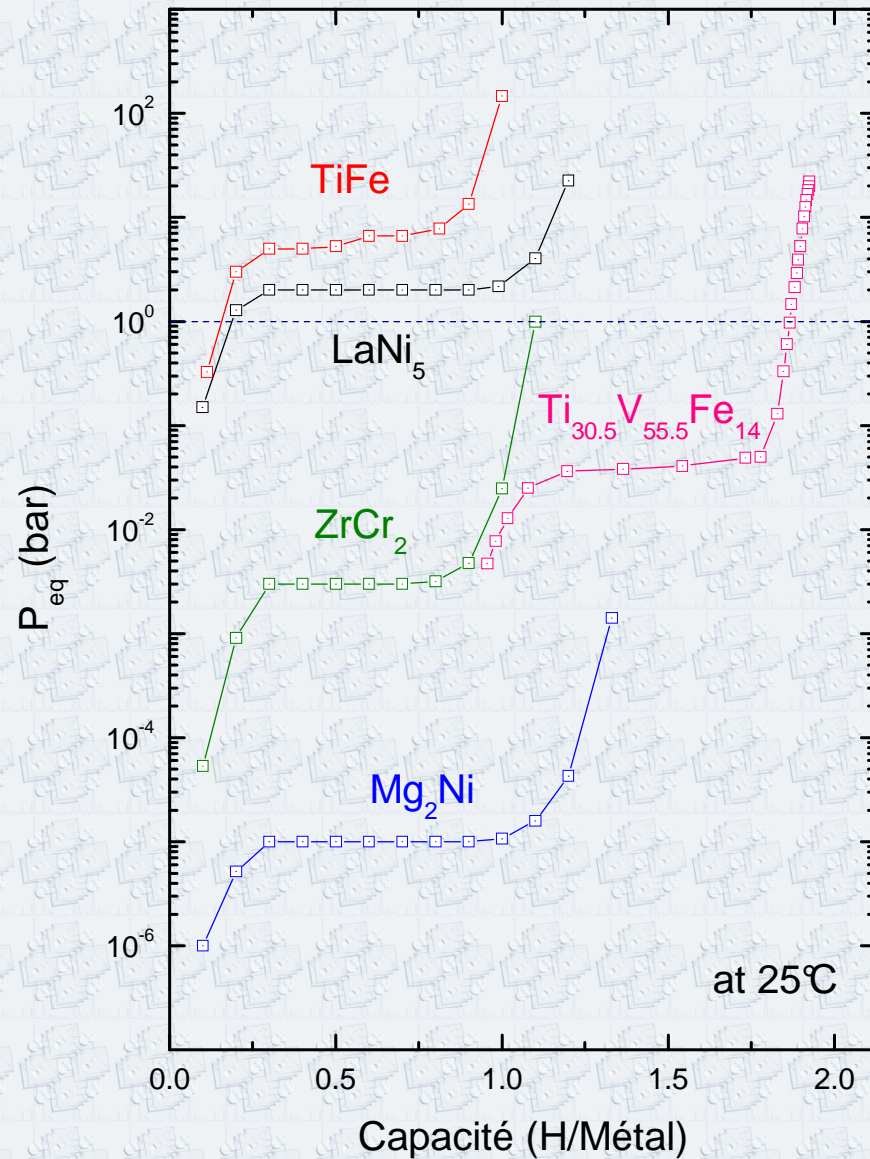


Composé intermétallique

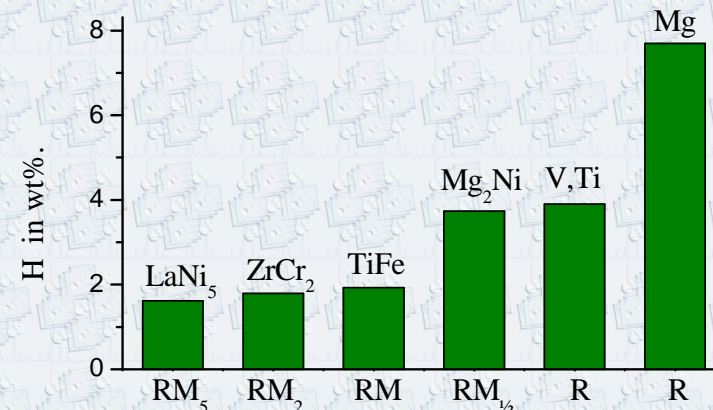
Hydrure



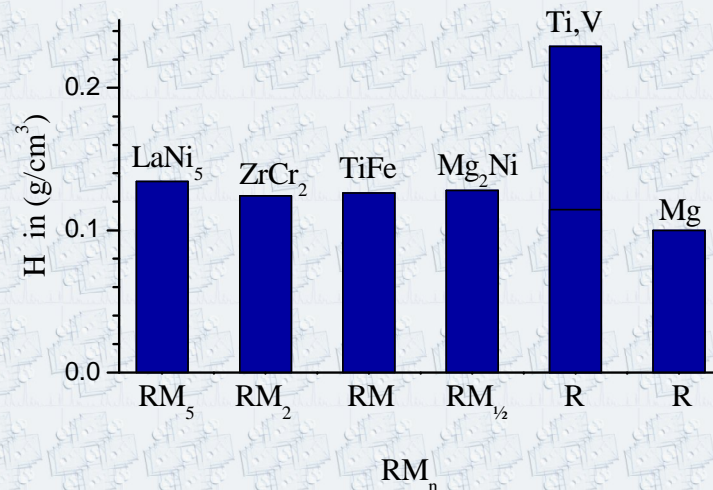
# Différentes familles de composés métalliques



## Capacités massiques



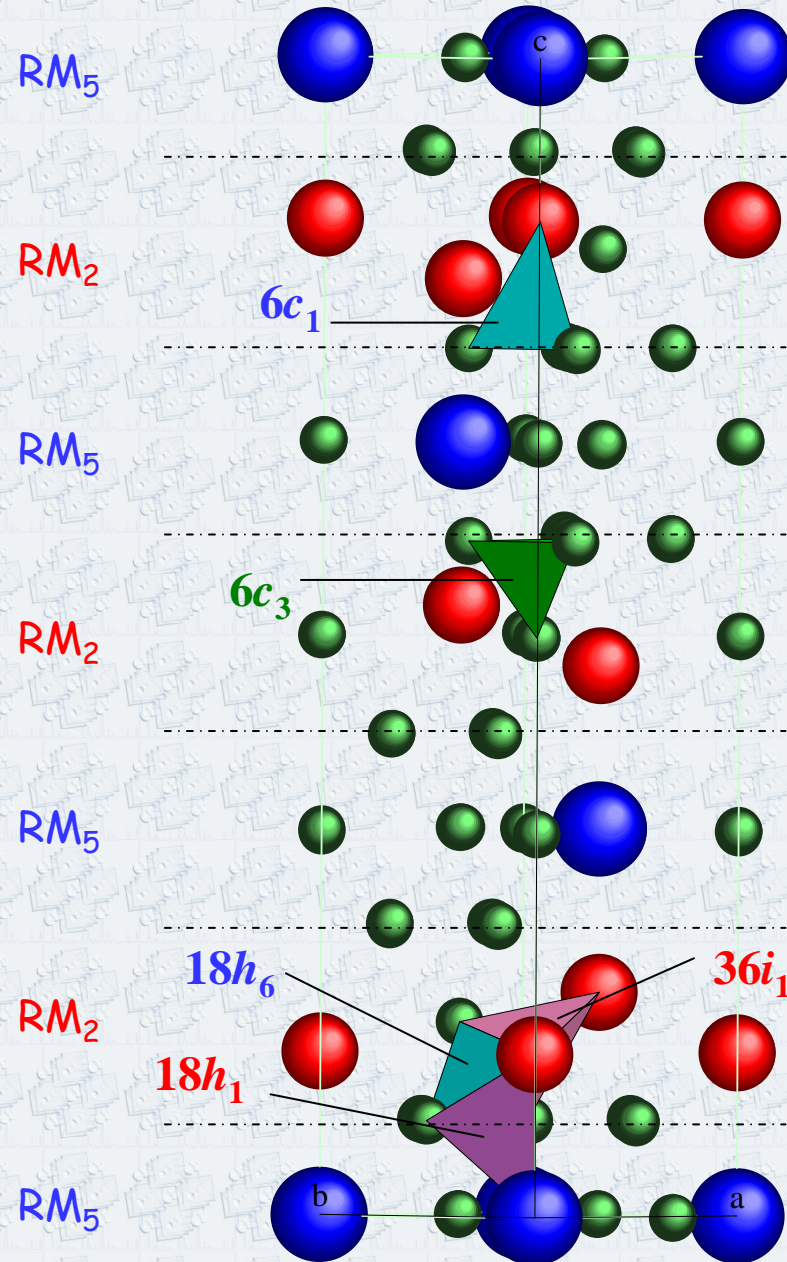
## Capacités volumiques





# Structural properties of the hydride $CeY_2Ni_9H_{7.7}$

$PuNi_3$ -type structure preserved  
(Space group  $R-3m$ )



Structure block	Wyckoff position	Site symmetry
RM <sub>2</sub> unit	$6c_1$	T - RM <sub>3</sub>
	$6c_3$	T - M <sub>4</sub>
or	$18h_6$	T - RM <sub>3</sub>
RM <sub>2</sub> /RM <sub>5</sub> unit boundary	$36i_1$	T - R <sub>2</sub> M <sub>2</sub>
	$18h_1$	T - R <sub>2</sub> M <sub>2</sub>

Hydrogen located in RM<sub>2</sub> units