

NoMaStock PR08-2.5-3 : Nouveaux Matériaux hydrures pour un stockage optimum de l'hydrogène.



Responsable scientifique : Jean-Louis BOBET, ICMCB-CNRS, 33608
Pessac cedex



Aline ROUGIER Laboratoire de Réactivité de Chimie des Solides, UMR
CNRS 6007, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039
Amiens Cedex



Valérie PAUL-BONCOUR , Chimie Métallurgique des Terres Rares, Institut
de Chimie et Matériaux de Paris Est - UMR 7182, [Institut des Sciences
Chimiques Seine-Amont](#), Bat F , 2-8, rue Henri Dunant, 94320 THIAIS



Salvatore MIRAGLIA, Institut Néel, Institut Neel, CNRS/UJF, 25 avenue
des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9



Etat de l'art (stockage H₂):

Hydrures métalliques = bonne capacité volumique et + sécuritaire.

Ce qui existe : LaNi₅ → 1,5% massique, 20°C

Mg → 7,6% massique, 250°C

Notre objectif :

Développement de nouveaux matériaux à base d'alcalino-terreux (Mg et Ca) utilisables pour le stockage de l'hydrogène.

2 systèmes ternaires : TR – Ni – Mg et Mg - Ca – Ni ont été étudiés

Principaux résultats du PR

- 1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium
- 2 – Nouvelles phases
 - riche en TR (i.e. TR_4NiMg)
 - riche en Mg (i.e. TRNiMg_8 , $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$)
 - ternaires Ca-Ni-Mg
- 3 – Conclusion et perspectives

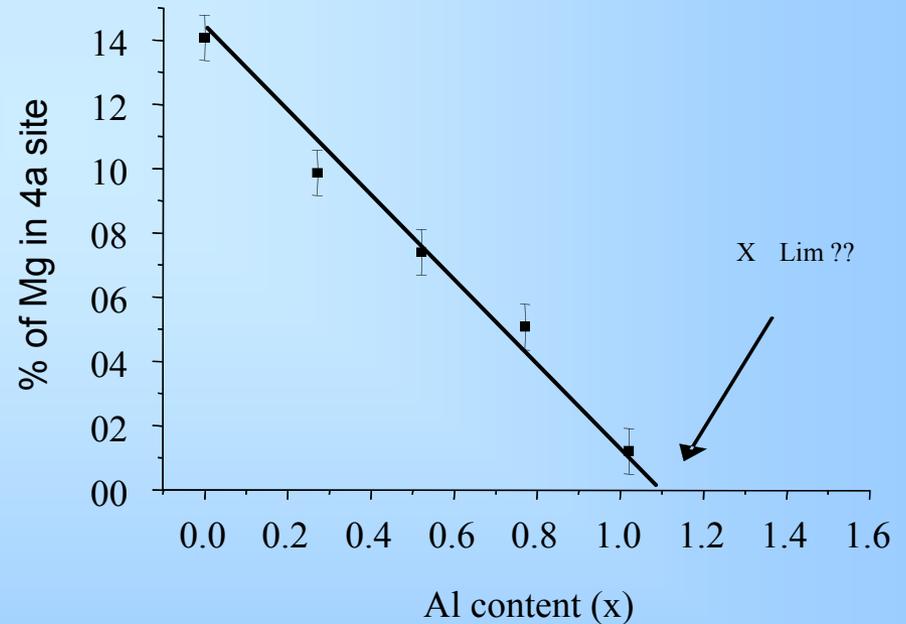
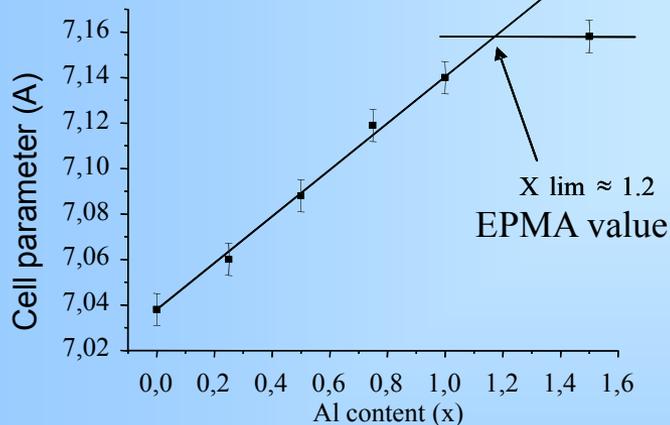
1- Pseudo phases de Laves avec du Magnésium

Synthèse de $\text{RENi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ → possible pour $x \leq 1.2$

Pour RE = La, Ce et Gd

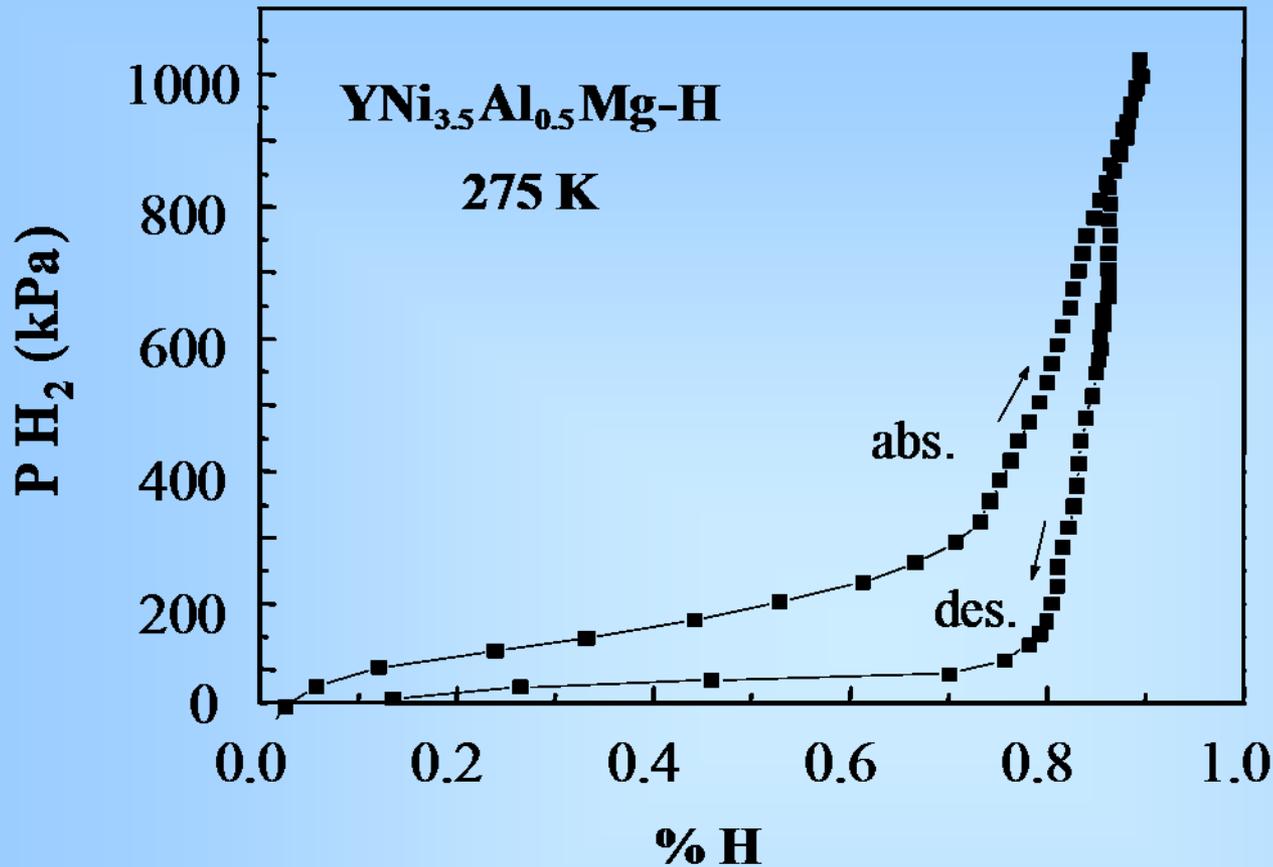
Influence « stérique » pour l'échange RE/Mg?

Substitution de Ni par Al ($\text{GdNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$)



Composés avec e- 4f → échange RE/Mg

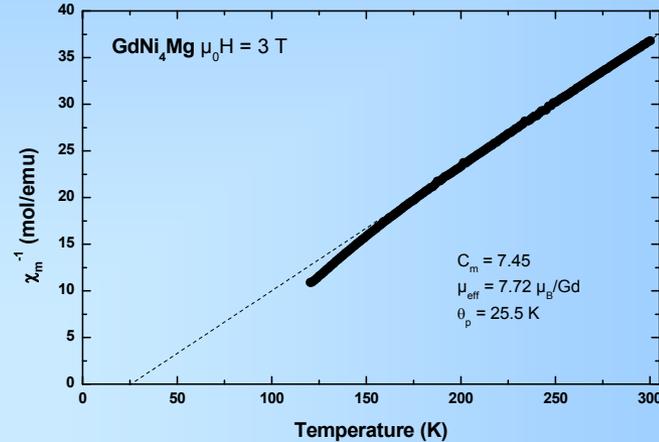
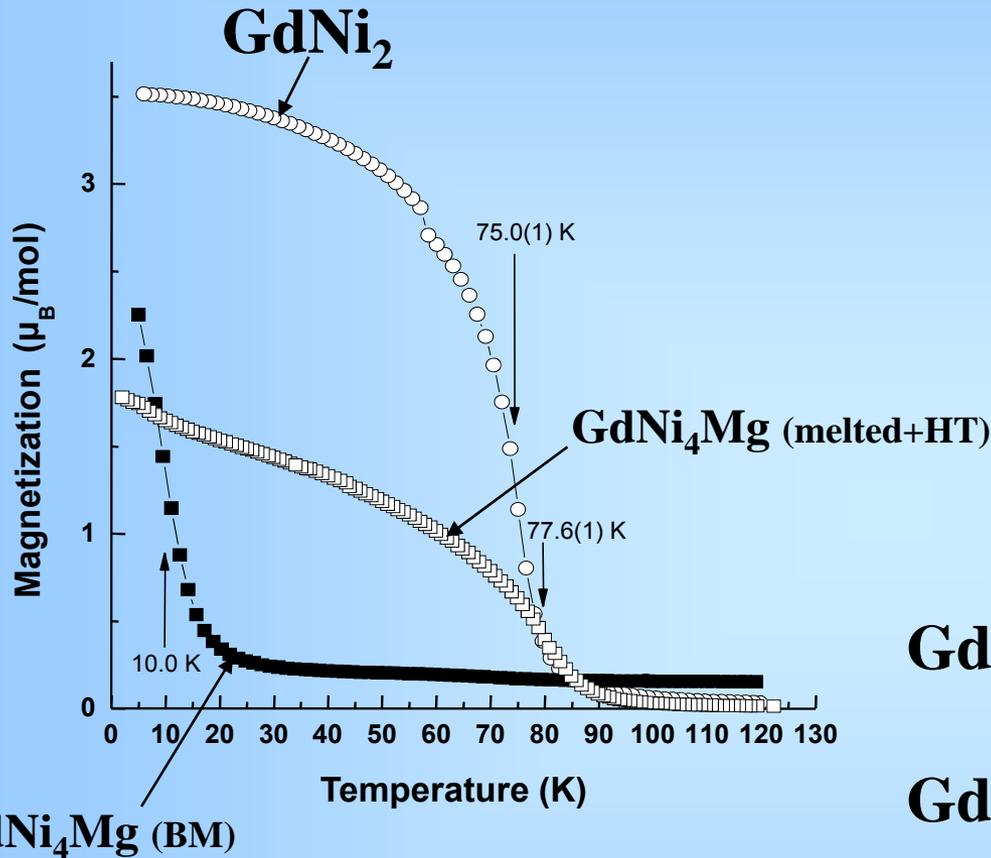
Relaxation des contraintes → pas d'échange RE/Mg



Isotherme
d'absorption-
desorption du
composé
YNi_{3.5}Al_{0.5}Mg
à 275K

- Absorption réversible de 1% massique à température ambiante
- Ajustement de la pression d'équilibre en fonction du taux d'aluminium (i.e. en fonction du paramètre de maille comme dans les composés AB₅)
- Propriétés magnétiques originales avec une « dilution » de l'effet RKKY.

Propriétés magnétiques originales de ces composés



GdNi₂ → Ferro, $T_c = 75.0$ K
 ($\theta_p = 36$ K; $7.85 \mu_B/\text{Gd}$)

GdNi₄Mg → Ferro, $T_c = 77.6$ K
 ($\theta_p = 25$ K; $7.72 \mu_B/\text{Gd}$)

Dilution du Gd → d Gd-Gd ↗ → Jcf ↘ → RKKY ↘

Mais...il existe une « dilution » minimale

...et la cristallinité joue aussi un rôle (cristallisé → amorphe)

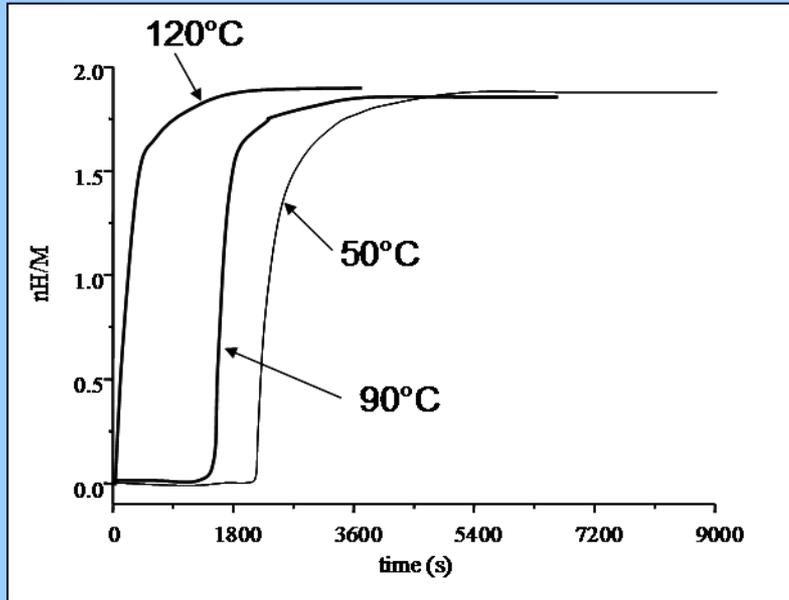
1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium

2 – Nouvelles phases

- riches en TR (i.e. TR_4NiMg)
- riches en Mg (i.e. TRNiMg_8 , $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$)
- ternaires Ca-Ni-Mg

3 – Conclusion et perspectives

COMPORTEMENT DU COMPOSE TR_4NiMg SOUS HYDROGENE



Cinétique sous 10 bar de H_2

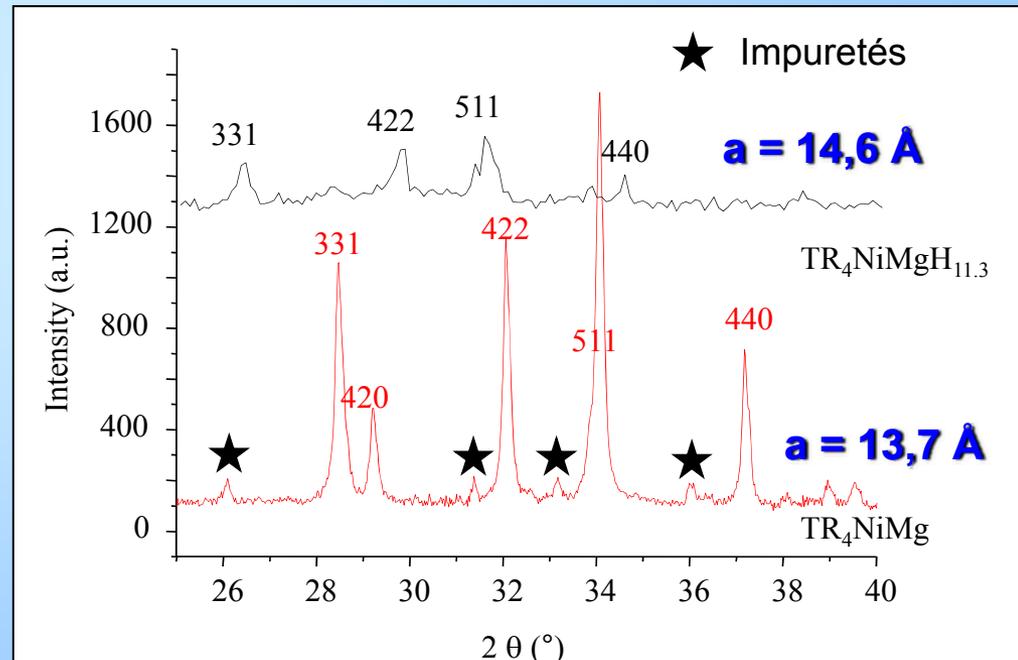
- Expansion de la maille après hydruration : $\Delta V/V \approx 17\%$
- Perte de cristallinité

- Absorption à partir de $0^\circ C$

- Absorption de 2,5% massique



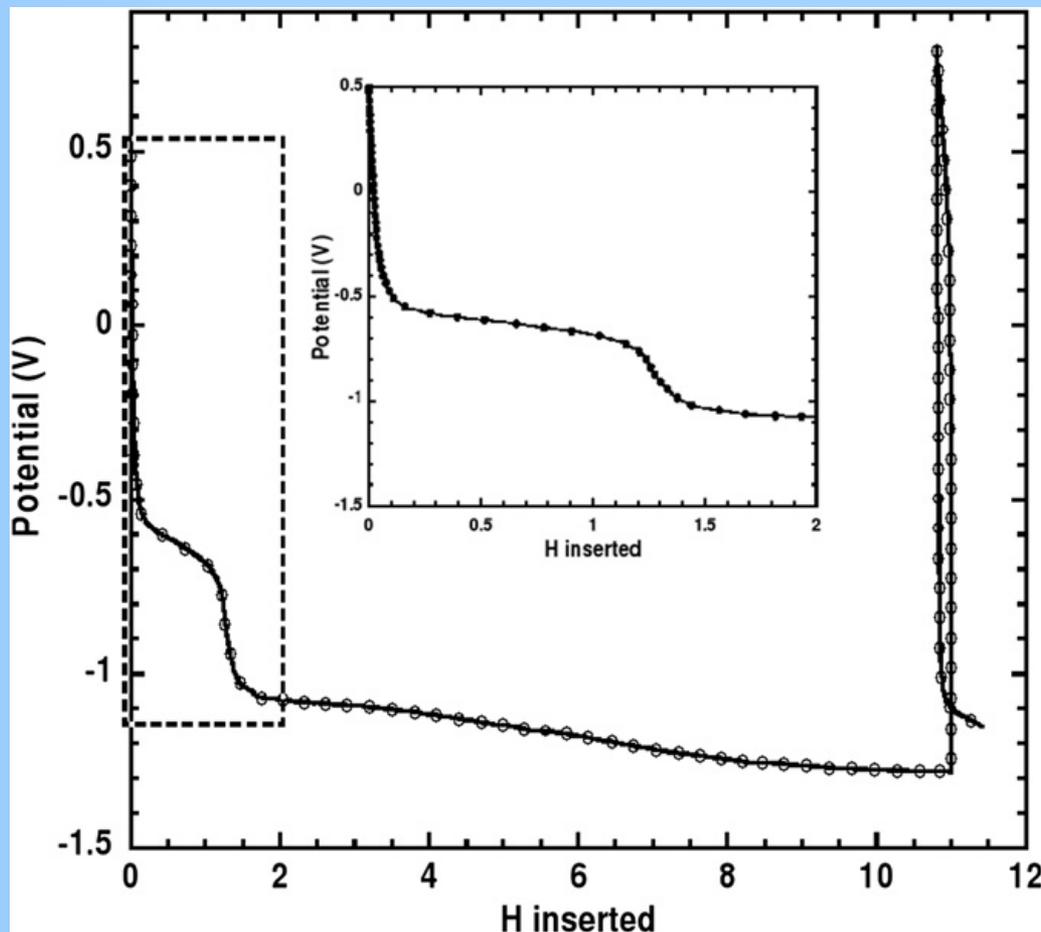
- Pas de désorption observée



Diffractogramme du composé TR_4NiMg avant et après hydruration

“bonus” : **AF** → verre de spin en fonction du taux d'Al

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU COMPOSE $Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$



$Gd_4NiMg_{0,5}Al_{0,5}$
(+20% de Csp)/KOH 1M/Cd,
cyclage galvanostatique C/10.

Insertion d'1 hydrogène
Processus non réversible

Les principaux résultats du PR

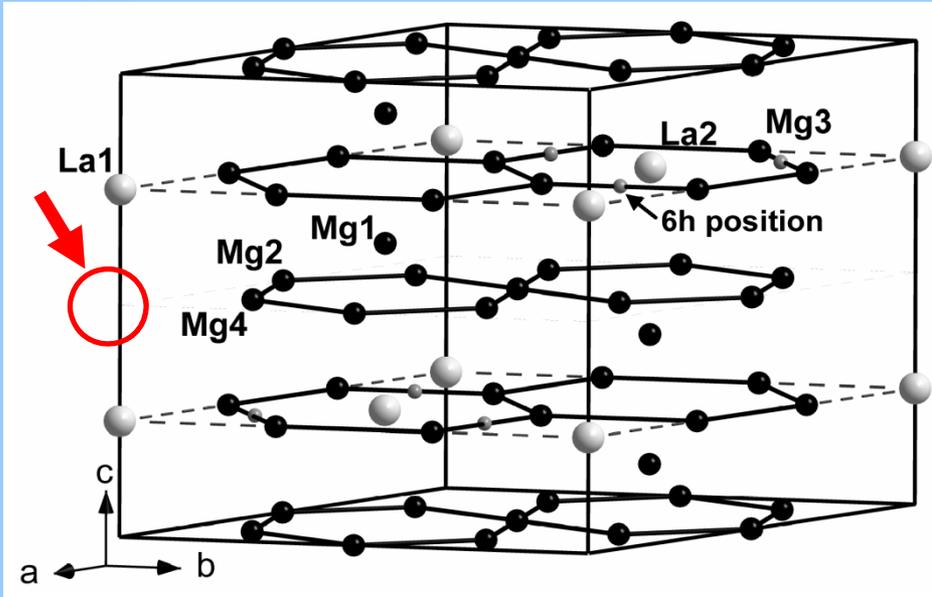
1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium

2 – Nouvelles phases

- riches en TR (i.e. TR_4NiMg)
- riches en Mg (i.e. TRNiMg_8 , $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$)
- ternaires Ca-Ni-Mg

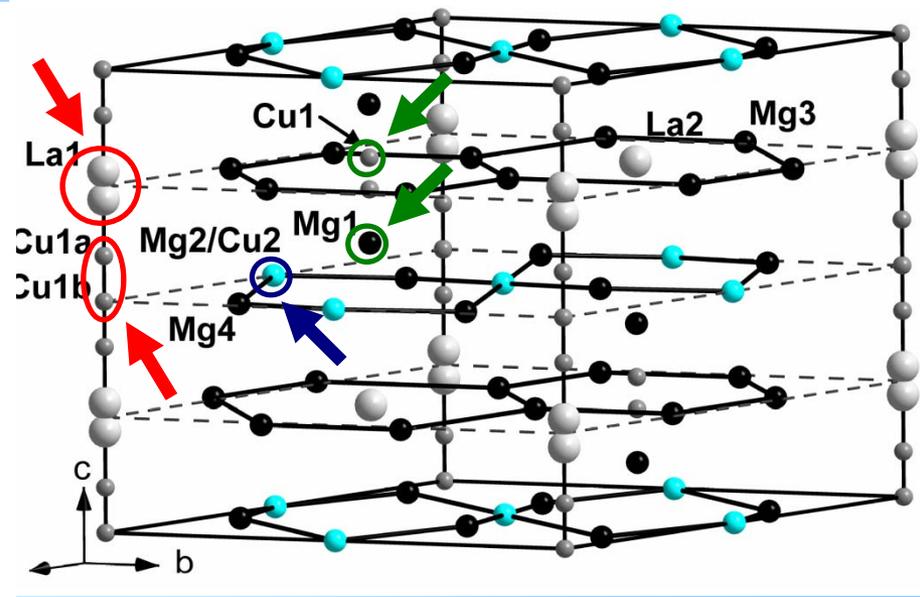
3 – Conclusion et perspectives

DETERMINATION STRUCTURALE DE LaCuMg_8 PAR DIFFRACTION SUR MONOCRISTAL



- Structure ordonnée: $R(\text{obs}) = 15.8 \%$

-Affinement avec les positions atomiques de $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$



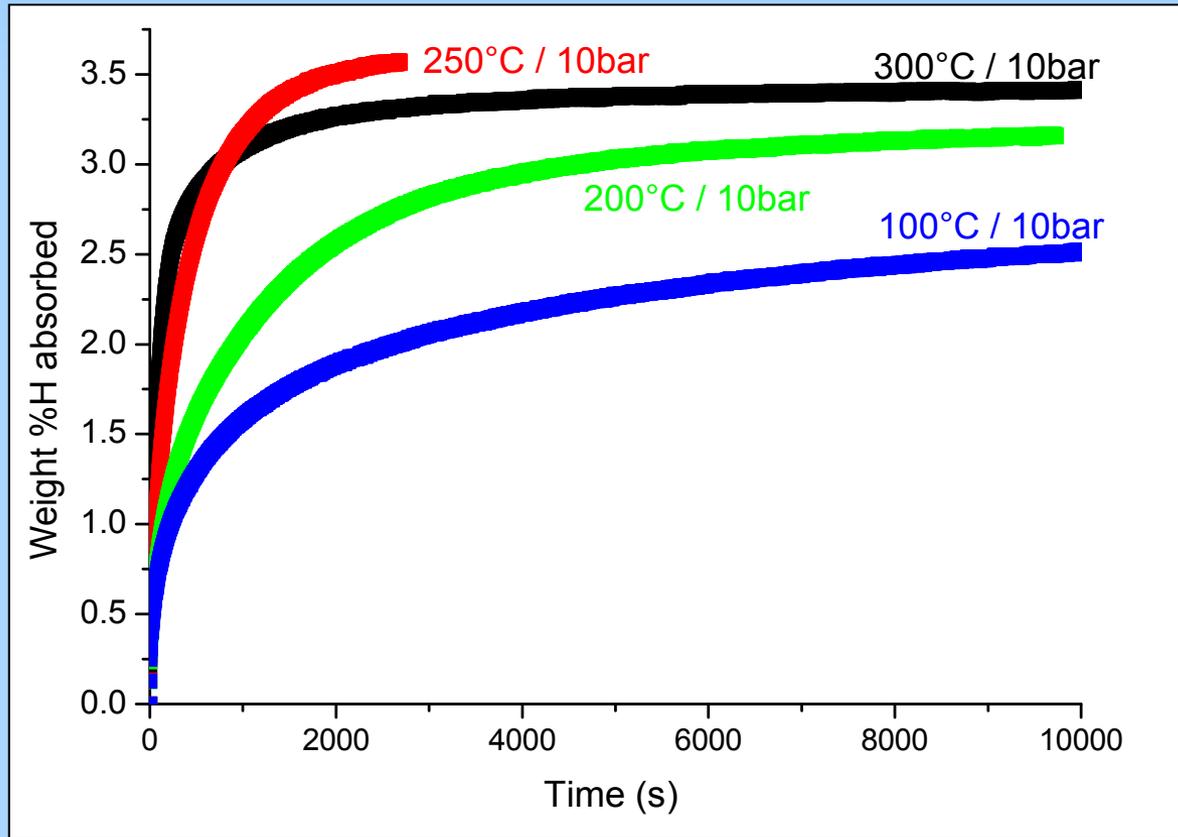
- Structure désordonnée $R(\text{obs}) = 4.3\%$

- Taux d'occupation du cuivre

- Cu1a (La1) (Occ : 8.1%)
- Cu1b (La1) (Occ : 9.3%)
- Cu1 (Mg1) (Occ : 8.9%)
- **Cu2 (Mg2) (Occ : 36.6%)**



CYCLABILITE de Mg/MgH₂ ?



Mécanisme global simplifié :



Irréversible = Etape d'activation

Réversible (cyclage)

Les principaux résultats du PR

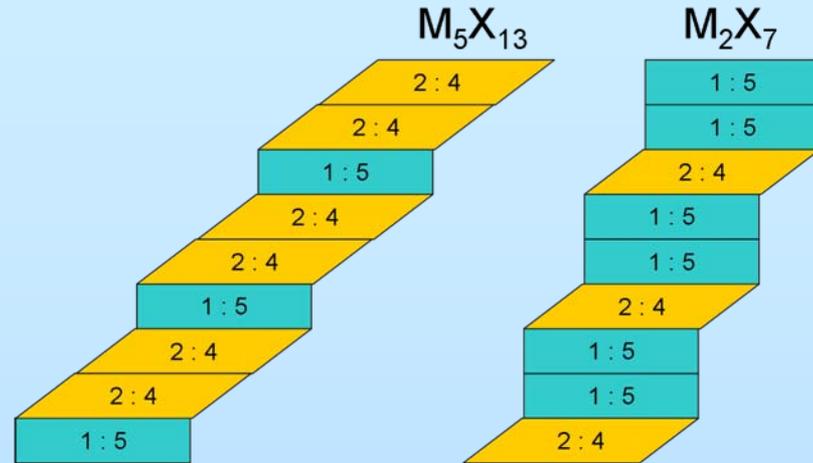
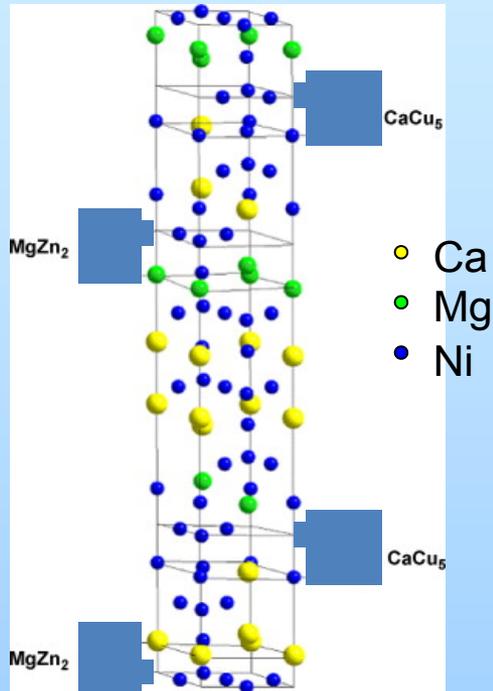
1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium

2 – Nouvelles phases

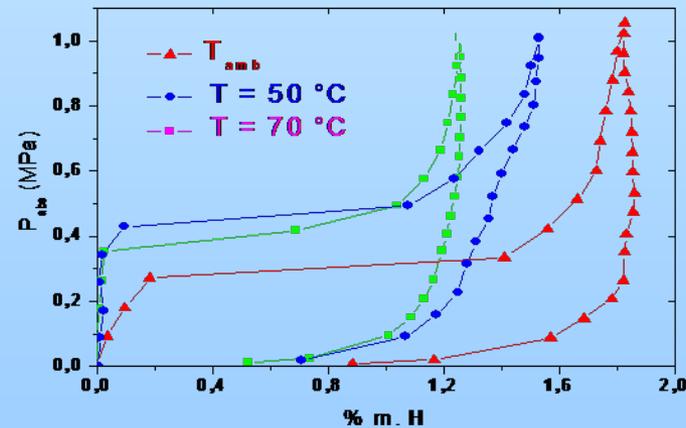
- riches en TR (i.e. TR_4NiMg)
- riches en Mg (i.e. TRNiMg_8 , $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$)
- ternaires **Ca-Ni-Mg**

3 – Conclusion et perspectives

Structure des polytypes de type Ca-Mg-Ni



Empilements de blocs AB5 et AB2 (2:4)



- performances éq à $LaNi_5$
- matériau sans La
- cinétique et réversibilité à optimiser

Conclusions et perspectives

1 – Nombreux nouveaux composés

- TR_4NiMg → pas de déstabilisation possible!
- $\text{La}_{11}\text{Cu}_9\text{Mg}_{81}$ → Multiples substitutions possibles?
Propriétés électrochimiques intéressantes?
- $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{78}$ → Détermination structurale à affiner
Propriétés physiques originales
Substitutions, Electrochimie, autres?
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{2,6}$ → Amélioration des pptés cinétiques et substitutions

2 – Production scientifique

4 publications acceptées + 2 soumises

3 communications (1 invitée, 1 orale et 1 affiche)

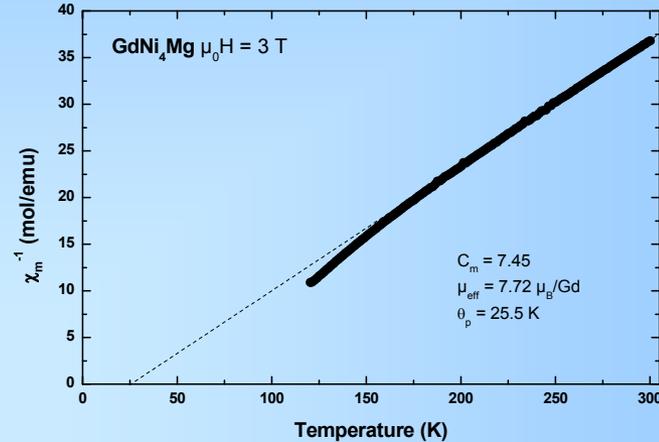
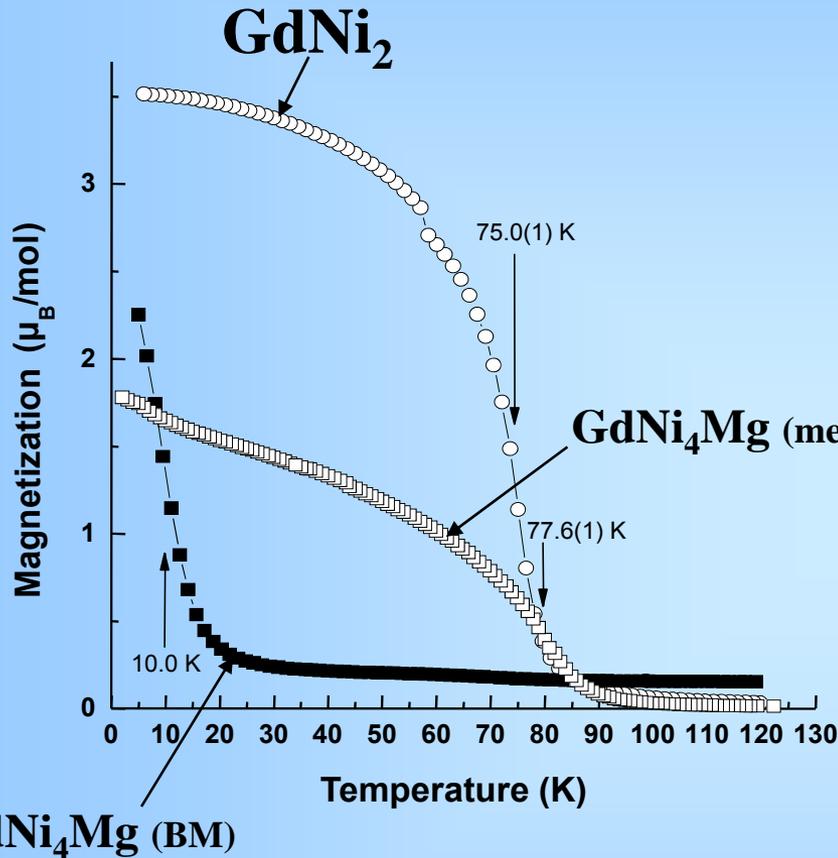


Merci pour votre attention



Bonus

Propriétés magnétiques originales de ces composés



GdNi₂ → Ferro, $T_c = 75.0$ K
 ($\theta_p = 36$ K; $7.85 \mu_B/\text{Gd}$)

GdNi₄Mg → Ferro, $T_c = 77.6$ K
 ($\theta_p = 25$ K; $7.72 \mu_B/\text{Gd}$)

Dilution of Gd → no drastic change of the magnetic properties
Only the maximum magnetization is affected

En résumé :

LaNi₄Mg : non magnétique, présence de Ni libre

CeNi₄Mg : } Ms = 0.38 mB
(Ce,Y)Ni₄Mg : }
(Ce,Y)Ni_{4-x}Al_xMg : ↘ Ms

GdNi₂ :

T_c = 75 K

Gd_{0.5}Mg_{0.5}Ni₂ :

T_c = 77.6 K

Gd_{0.25}Y_{0.25}Mg_{0.5}Ni₂ :

T_c = 36 K

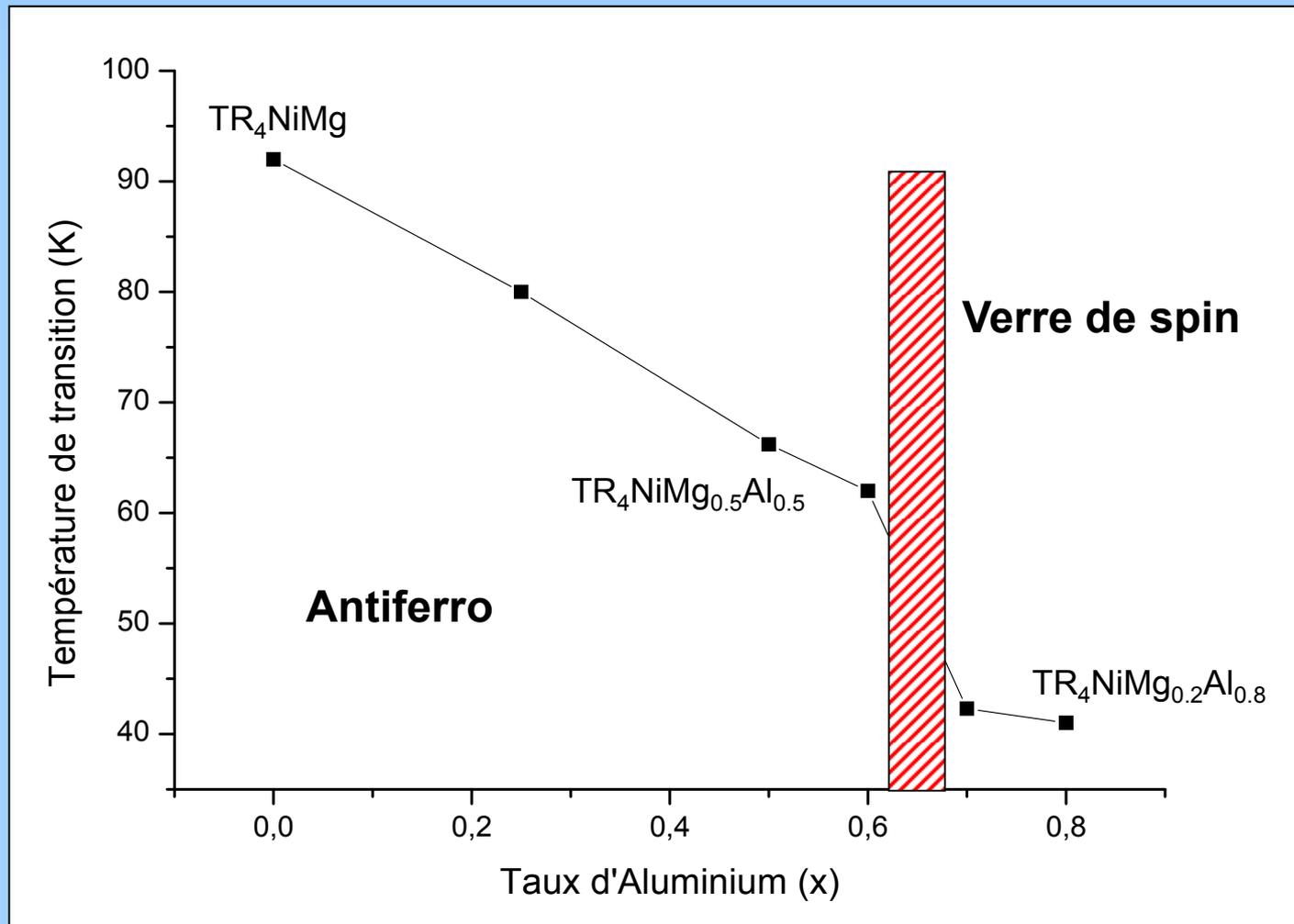
Gd_{0.25}Y_{0.25}Mg_{0.5}Ni_{1.75}Al_{0.25} :

T_c = 15 K

Gd_{0.5}Mg_{0.5}Ni_{2(a)} :

T_c = 10 -30 K

Dil°
« Critical » dil°
↘ cond° e- → ↘ RKKY
↘ free path e- cond°
→ ↘ RKKY

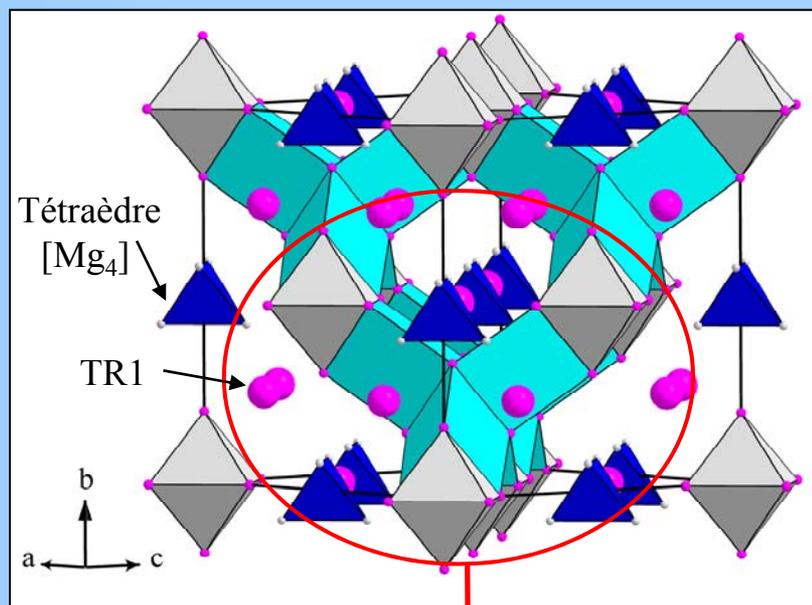


Évolution de la température de transition magnétique en fonction du taux d'aluminium

La température de Néel **décroît linéairement** avec le taux de Magnésium

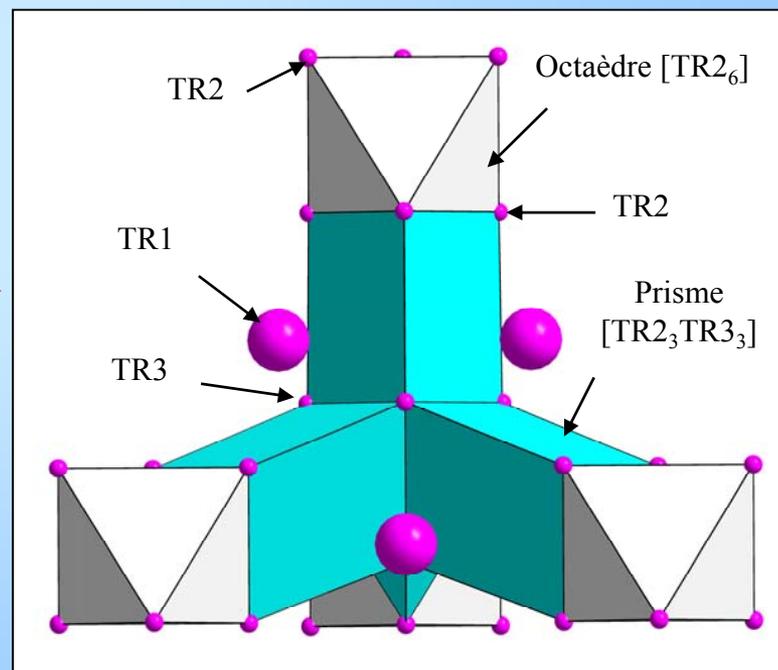
TR₄NiMg : STRUCTURE CRISTALLINE

Découverte en 2008 par notre partenaire allemand [1]



ZOOM

TR2 et TR3 assurent la rigidité de la structure



✳ Groupe d'espace **F-43m**

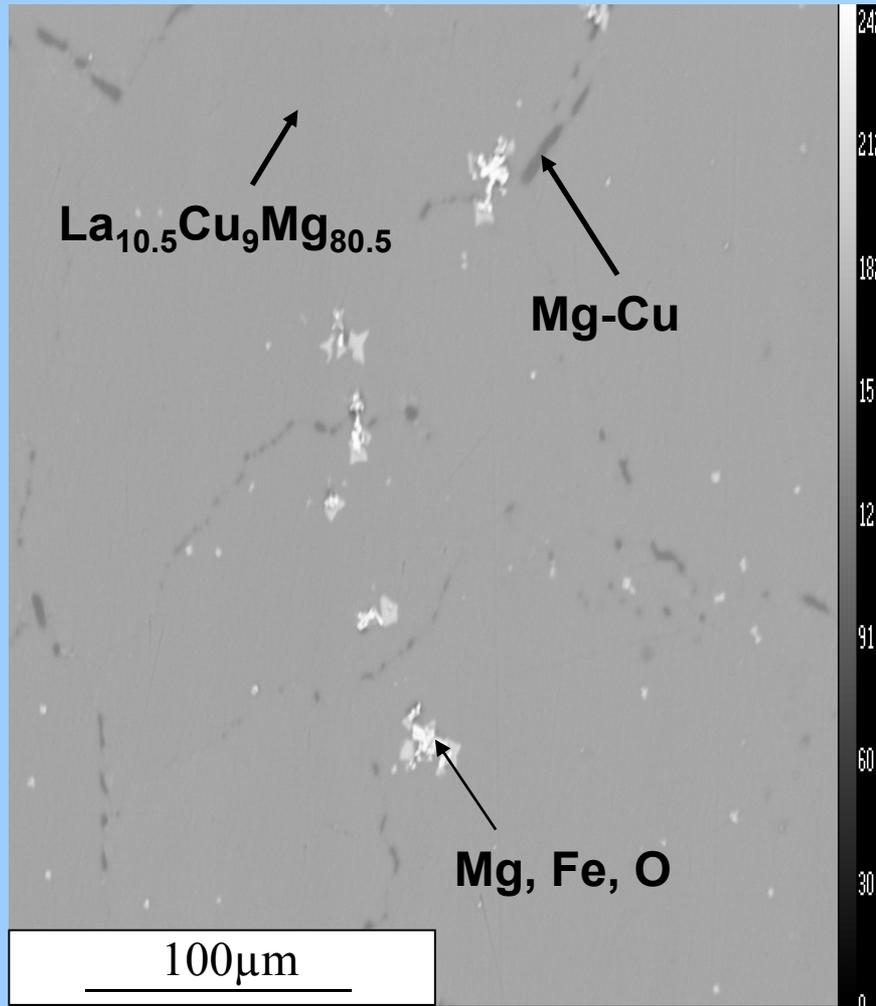
✳ Structure stabilisée pour les terres rares :
Y, Pr-Nd, Sm, TR-Tm, Lu [2]

✳ Paramètre de maille :
13.367Å (Lu) ≤ a ≤ 14.007Å (Nd)

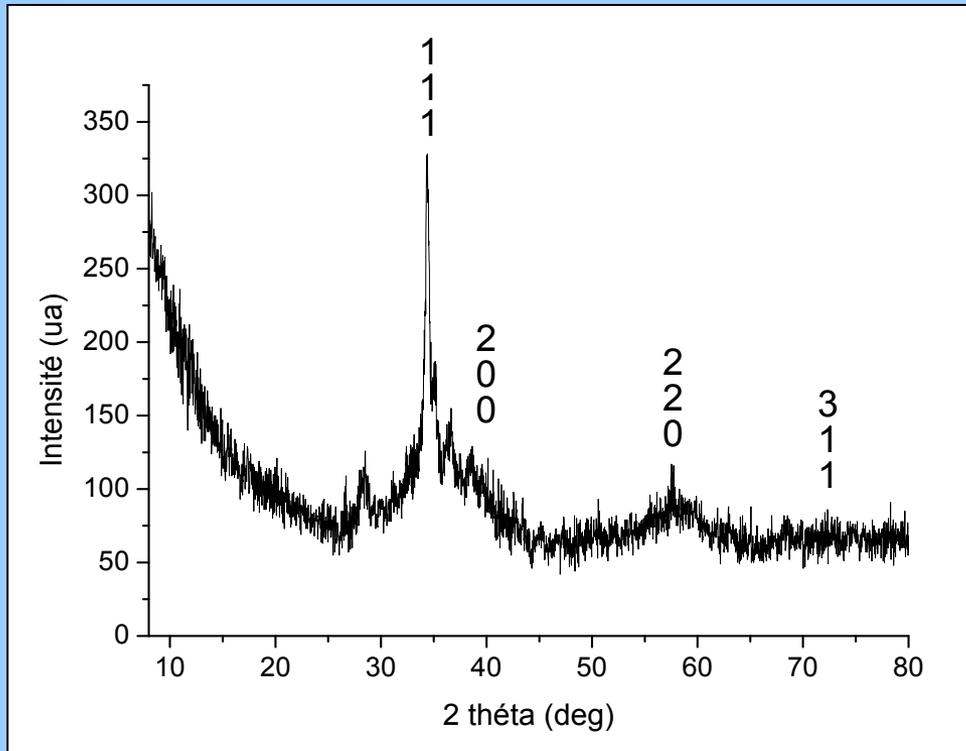
[1] S. Tuncel, Ute Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, *Z. Naturforschung*, **62b** (2007) 642

[2] S. Tuncel, J-G. Roquefère, C. Stan, J-L. Bobet, B. Chevalier, E. Gaudin, R-D. Hoffmann, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009) 229

ANALYSE MICROSONDE



- Obtention d'une phase pure
- Présence de quelques impuretés
 - ★ Binaire Mg-Cu
 - ★ Mg, Fe, O
- Quantification des impuretés impossible car phases très petites



Diffractogramme du composé $Gd_xNi_yMg_{77}$

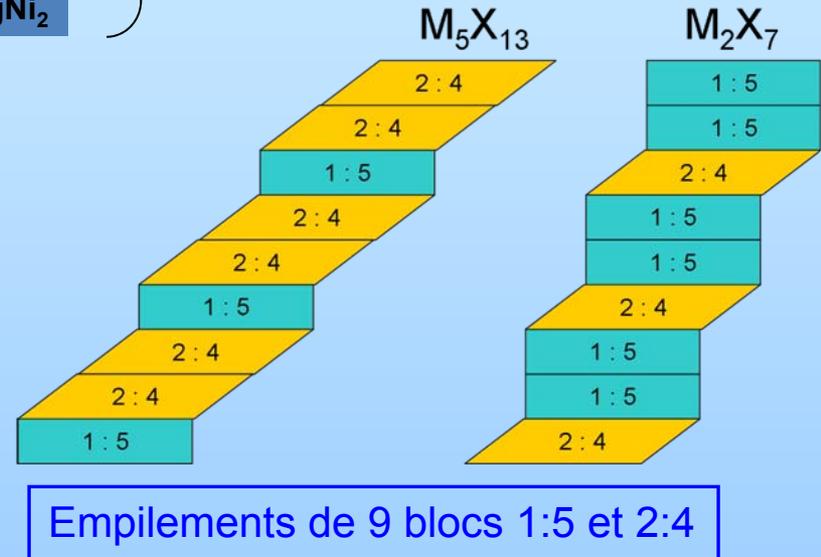
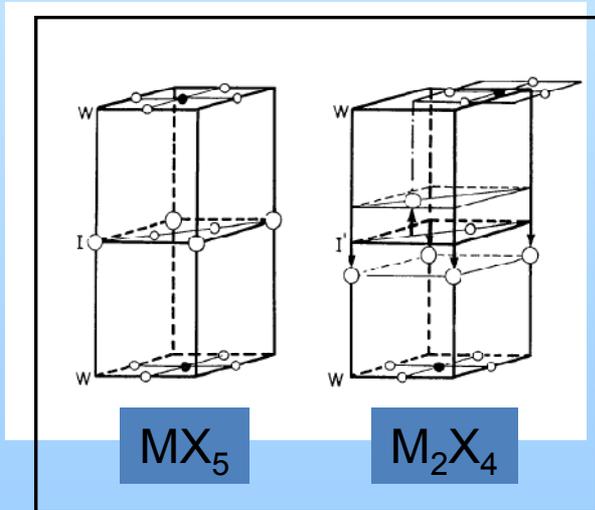
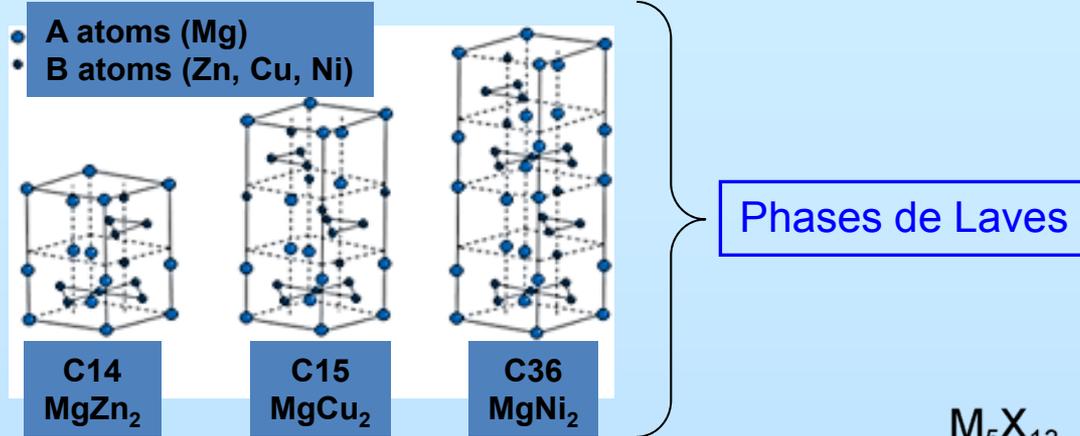
$$R_{\text{moyen}} = 1,59 \text{ \AA}$$

$$\text{Empilement aléatoire CFC : } 4r = a\sqrt{2}$$

$$a = 4.5 \text{ \AA}$$

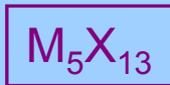
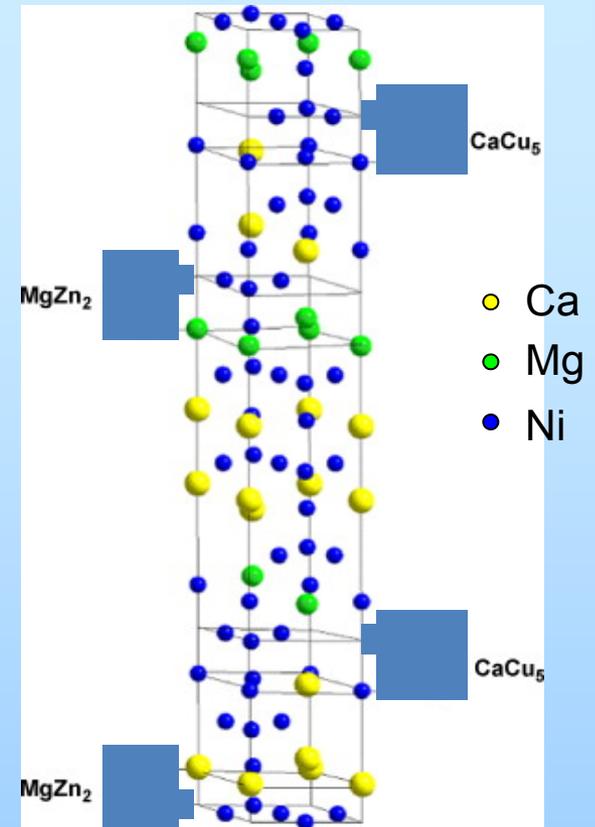
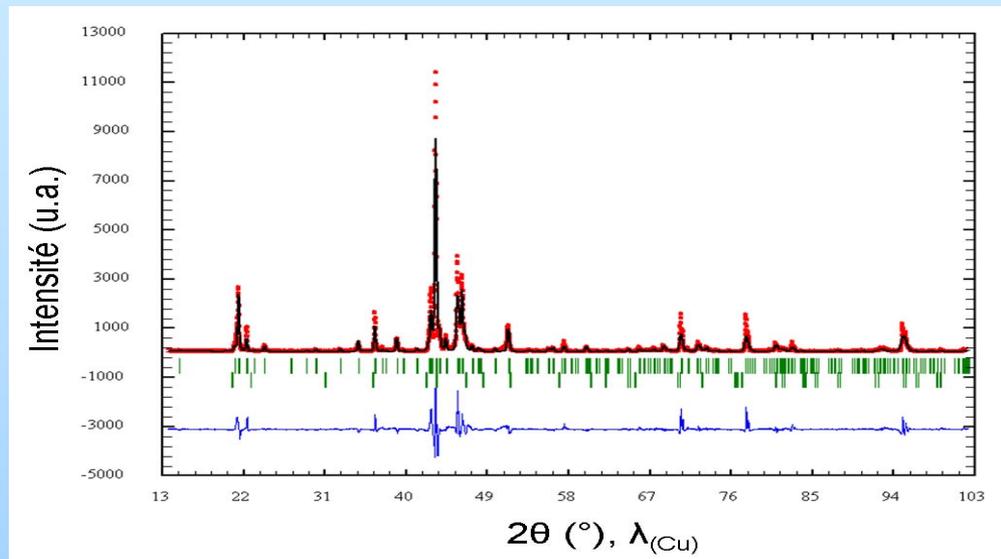
- Structure cubique (CFC) possible : $a \approx 4.5 \text{ \AA}$ (confirmé par le calcul)
- Présence d'une **phase amorphe**
- Forte intensité du pic 111 non expliquée
- se décompose lors de l'hydruration
- pptés physiques très originales

Structure des polytypes de type Ca-Mg-Ni



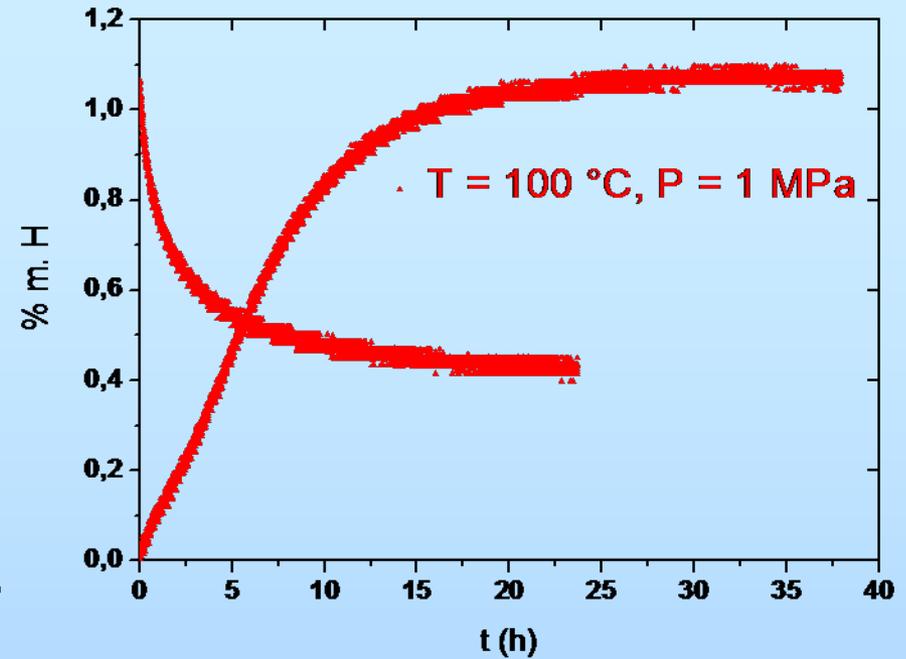
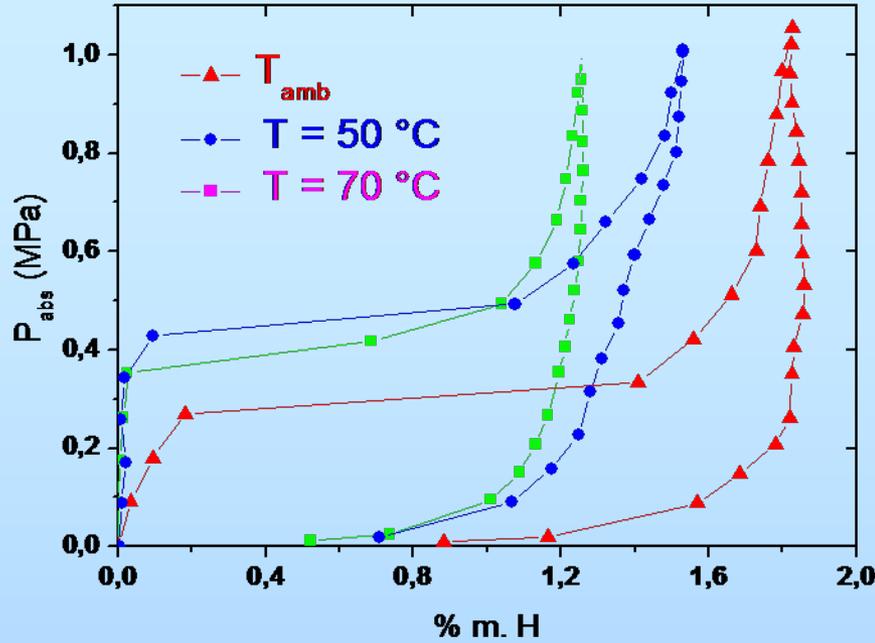
- ✓ Ca préside à former des blocs « 1:5 »
- ✓ Mg préside à former des blocs « 2:4 »

Le composé (Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}



[J. Alloy. Compd. 478 (2009) L3-L11]

Analyses thermodynamique et cinétique de $(\text{Ca}_{0,66}\text{Mg}_{0,33})\text{Ni}_{2,6}$



➤ Capacité de stockage $\sim 1,75\%$ mass. de H_2 à T_{amb} ($\sim 20\% > \text{LaNi}_5$)

→ performances éq à LaNi_5

→ matériau sans La

→ cinétique et réversibilité à optimiser

Les principaux résultats du PR

1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium

2 – Nouvelles phases

- riche en TR (i.e. TR_4NiMg)
- riche en Mg (i.e. TRNiMg_8 , $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$)
- ternaires Ca-Ni-Mg

3 – Conclusion et perspectives