

# 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 H<sub>2</sub>):**

Hydrures métalliques = bonne capacité volumique et + sécuritaire.

Ce qui existe : LaNi<sub>5</sub> → 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.  $\text{TR}_4\text{NiMg}$ )
  - riche en Mg (i.e.  $\text{TRNiMg}_8$ ,  $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$ )
  - ternaires Ca-Ni-Mg
- 3 – Conclusion et perspectives

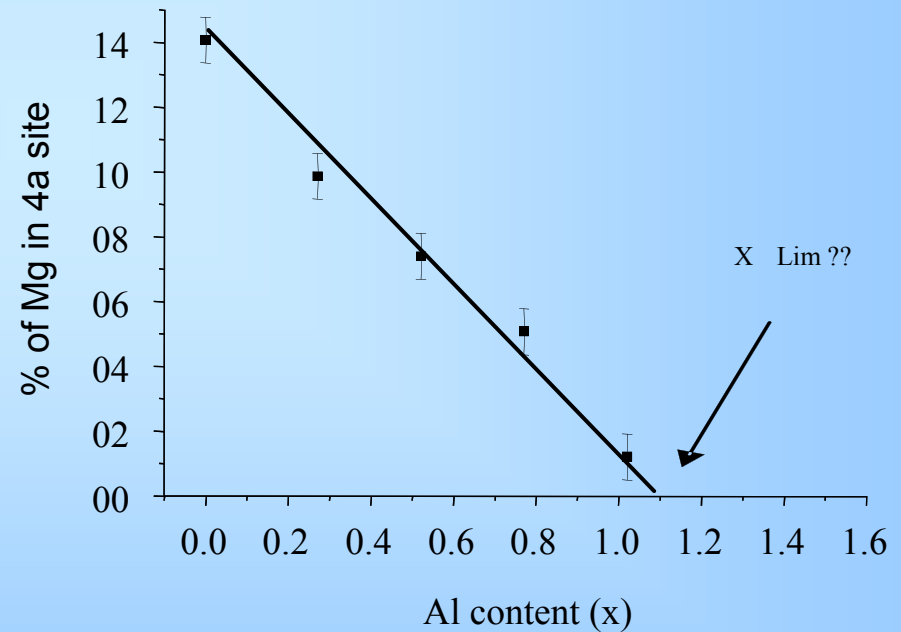
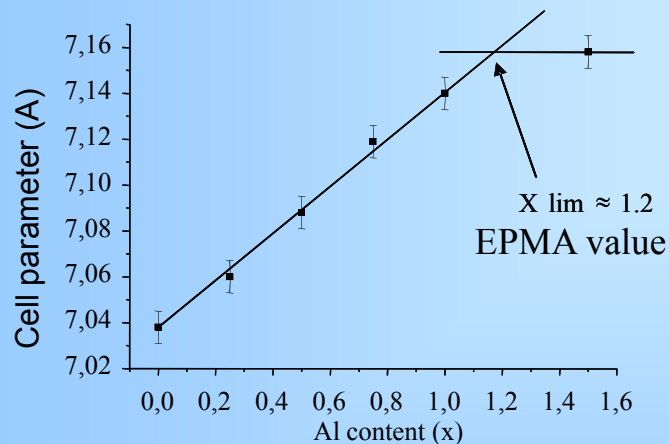
# 1- Pseudo phases de Laves avec du Magnésium

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

Pour RE = La, Ce et Gd

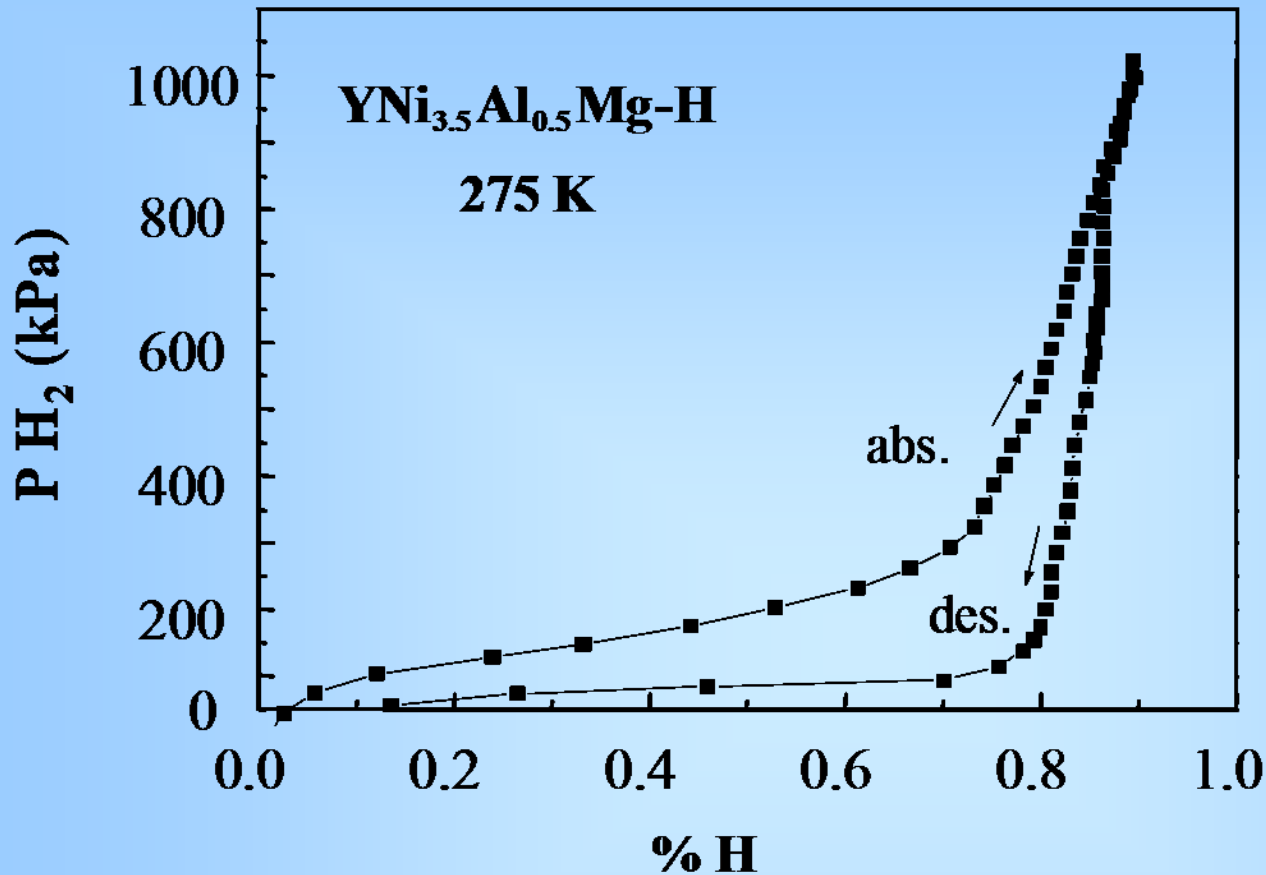
Influence « stérique » pour l'échange RE/Mg?

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



**Composés avec e- 4f → échange RE/Mg**

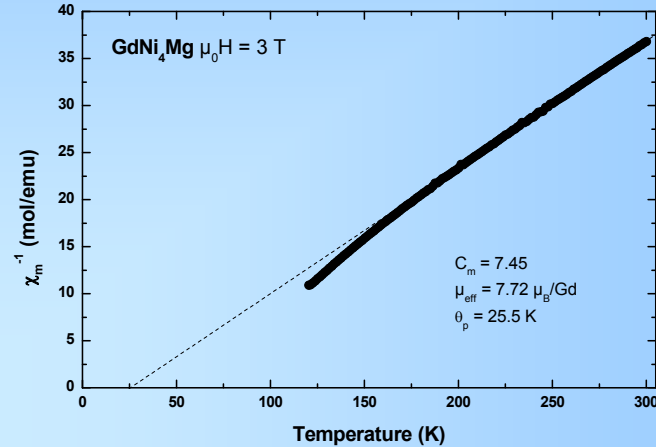
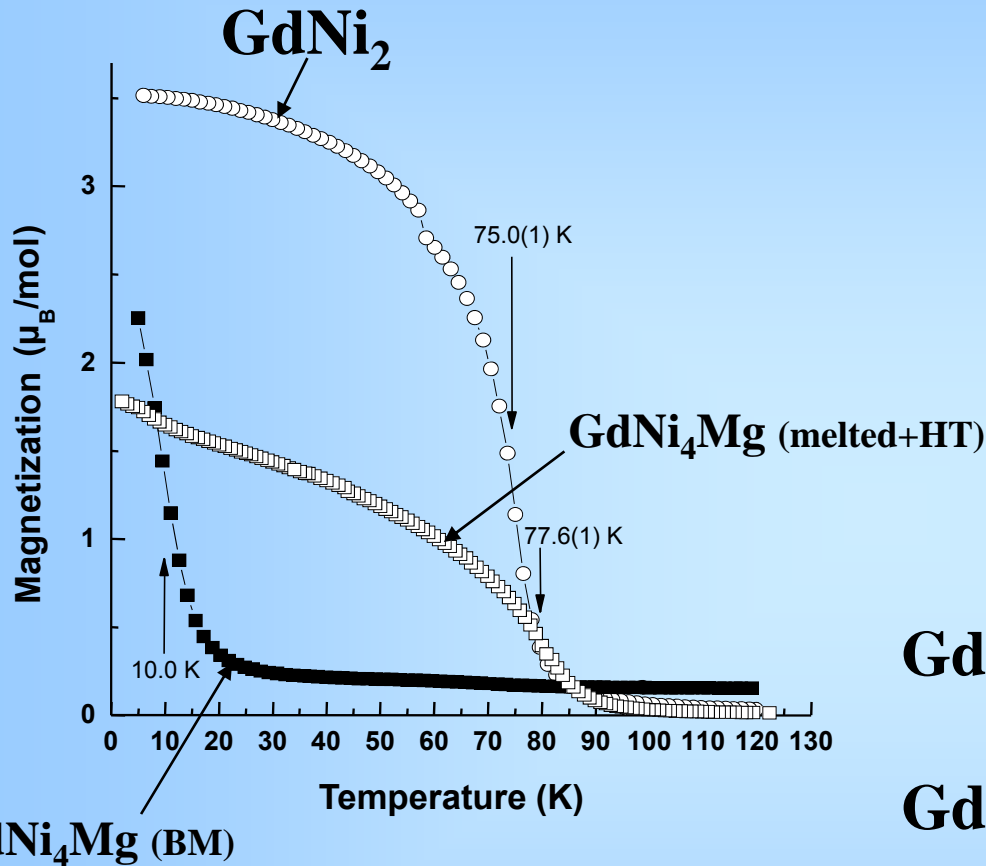
**Relaxation des contraintes → pas d'échange RE/Mg**



Isotherme  
d'absorption-  
desorption du  
composé  
YNi<sub>3.5</sub>Al<sub>0.5</sub>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 AB<sub>5</sub>)
- Propriétés magnétiques originales avec une « dilution » de l'effet RKKY.

# Propriétés magnétiques originales de ces composés



**GdNi<sub>2</sub> → Ferro,  $T_c = 75.0$ K**  
 ( $\theta_p = 36$ K;  $7.85 \mu_B/\text{Gd}$ )

**GdNi<sub>4</sub>Mg → 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)

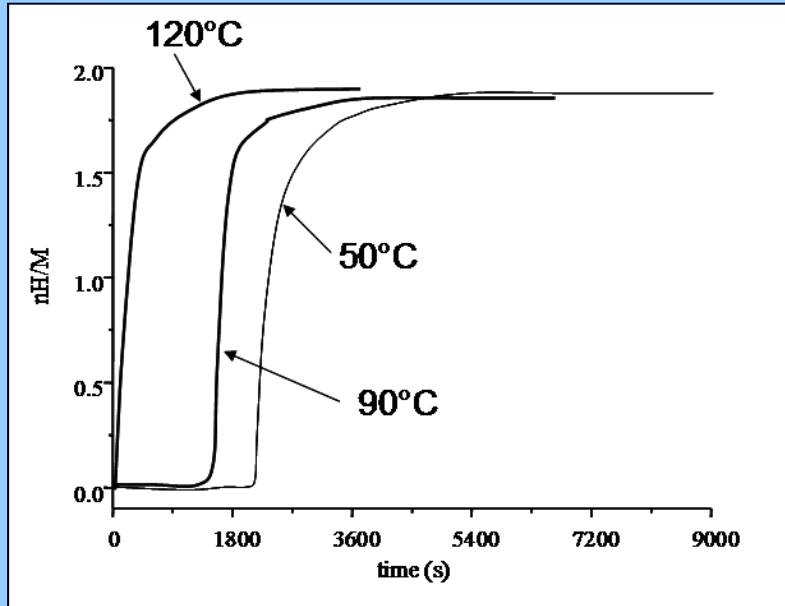
**1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium**

**2 – Nouvelles phases**

- riches en TR (i.e.  $\text{TR}_4\text{NiMg}$ )
- riches en Mg (i.e.  $\text{TRNiMg}_8$ ,  $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$ )
- ternaires Ca-Ni-Mg

**3 – Conclusion et perspectives**

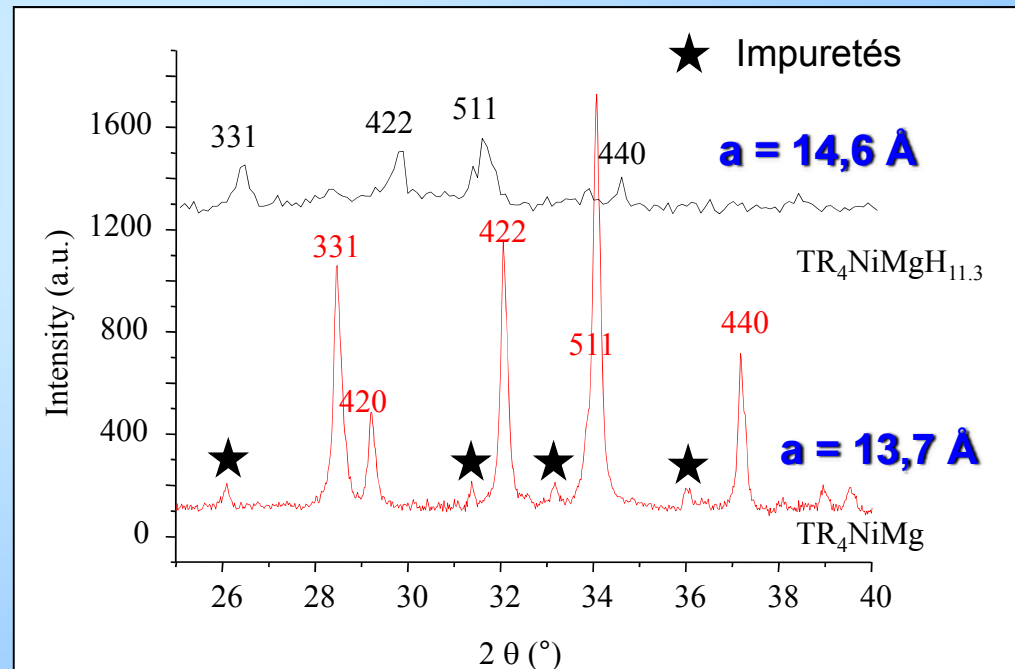
# COMPORTEMENT DU COMPOSE $TR_4NiMg$ SOUS HYDROGENE



Cinétique sous 10 bar de  $H_2$

- Absorption à partir de  $0^\circ C$
  - Absorption de 2,5% massique
- ↳  **$TR_4NiMgH_{11.3}$**
- Pas de désorption observée

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

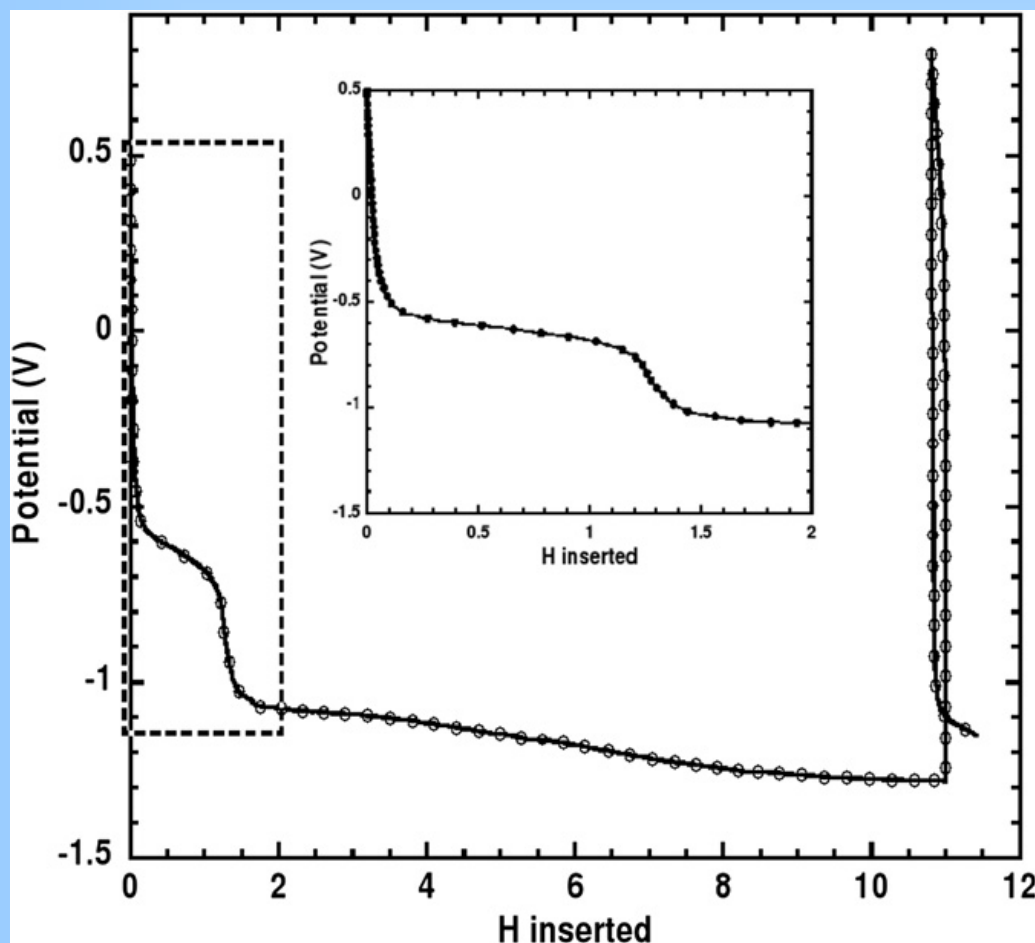


Diffractogramme du composé  $TR_4NiMg$  avant et après hydruration

“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

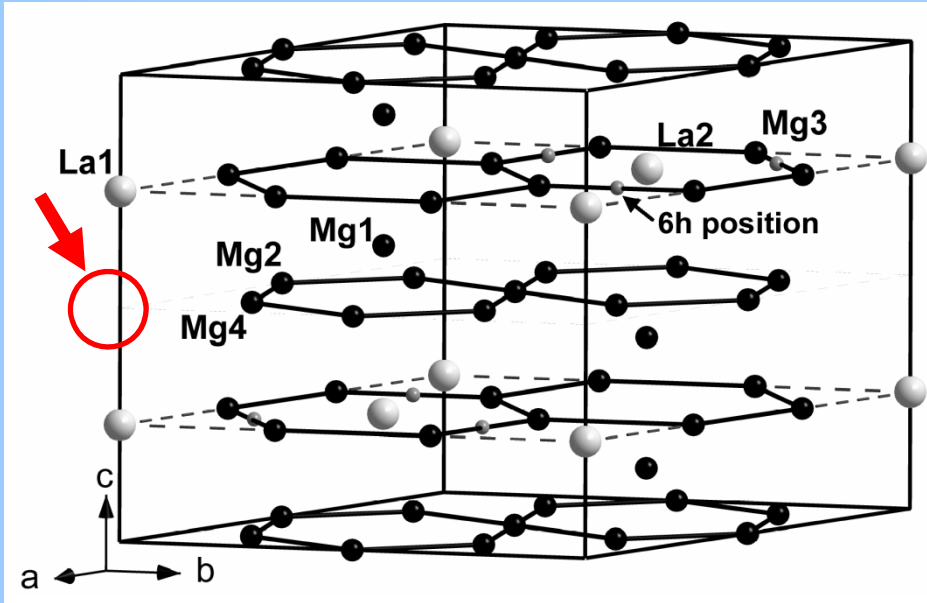
1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium

2 – Nouvelles phases

- riches en TR (i.e.  $\text{TR}_4\text{NiMg}$ )
- riches en Mg (i.e.  $\text{TRNiMg}_8$ ,  $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$ )
- ternaires Ca-Ni-Mg

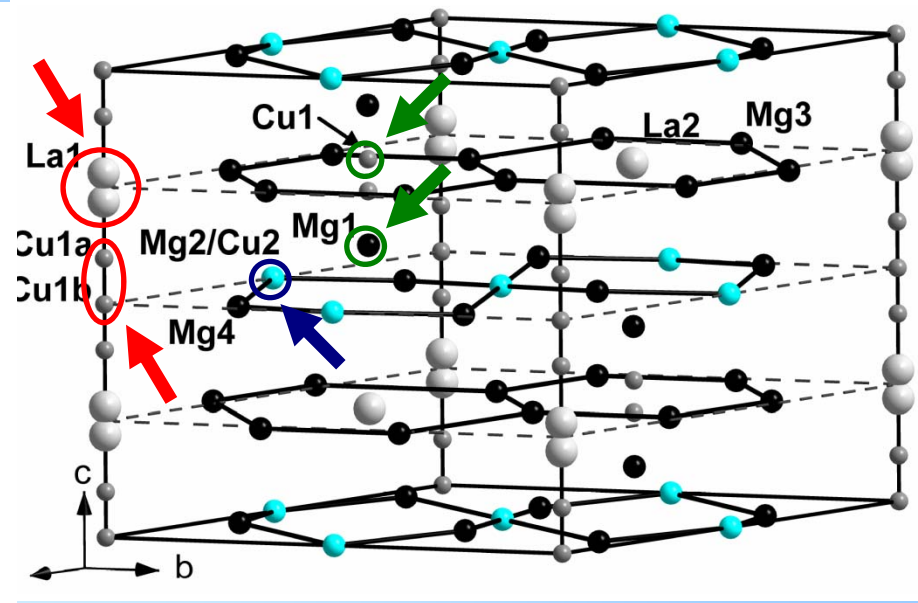
3 – Conclusion et perspectives

# DETERMINATION STRUCTURALE DE $\text{LaCuMg}_8$ PAR DIFFRACTION SUR MONOCRISTAL



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

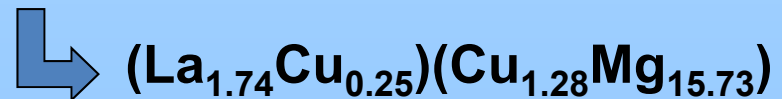
-Affinement avec les positions atomiques de  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$



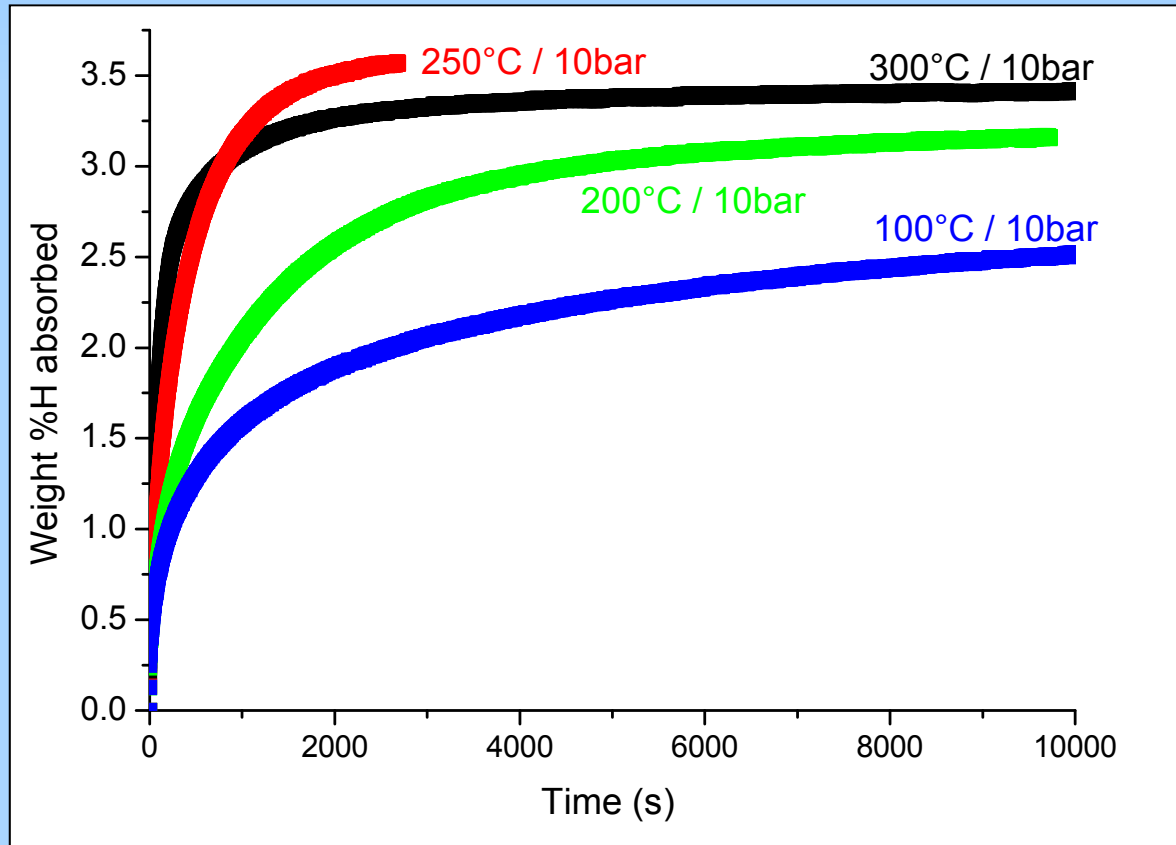
- Structure désordonnée  $R(\text{obs}) = 4.3\%$

- 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/MgH<sub>2</sub> ?



## Mécanisme global simplifié :



Irréversible = Etape d'activation

**Réversible (cyclage)**

# Les principaux résultats du PR

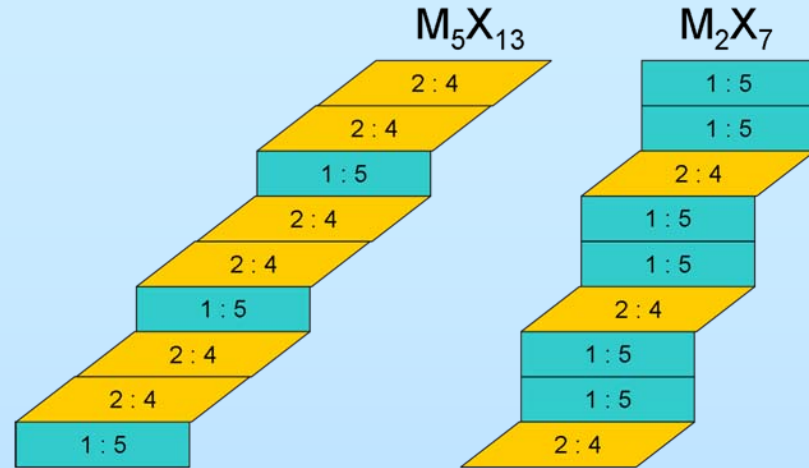
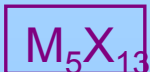
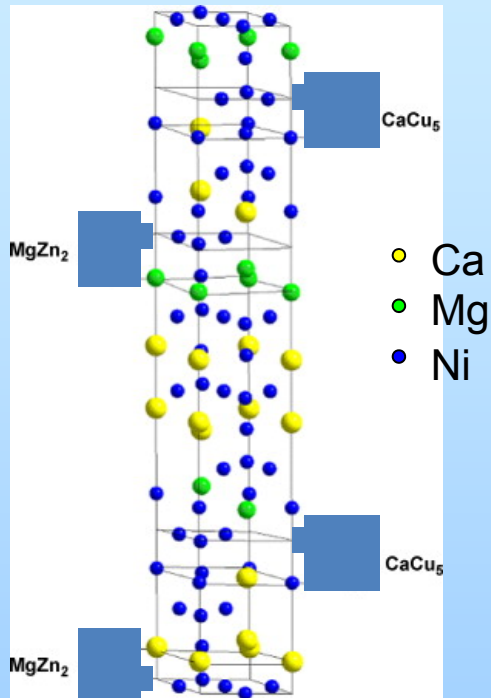
1 – Pseudo phase de Laves avec du Magnésium

2 – Nouvelles phases

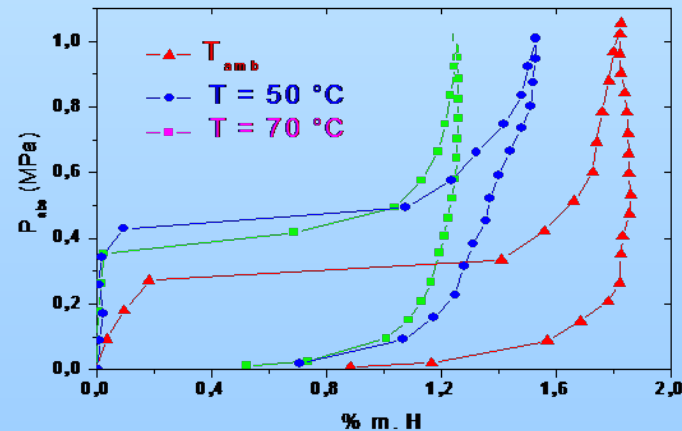
- riches en TR (i.e.  $\text{TR}_4\text{NiMg}$ )
- riches en Mg (i.e.  $\text{TRNiMg}_8$ ,  $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$ )
- ternaires **Ca-Ni-Mg**

3 – Conclusion et perspectives

# Structure des polytypes de type Ca-Mg-Ni



Empilements de blocs AB5 et AB2 (2:4)



- performances éq à LaNi<sub>5</sub>
- matériau sans La
- cinétique et réversibilité à optimiser

# Conclusions et perspectives

## 1 – Nombreux nouveaux composés

- $\text{TR}_4\text{NiMg}$  → 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)



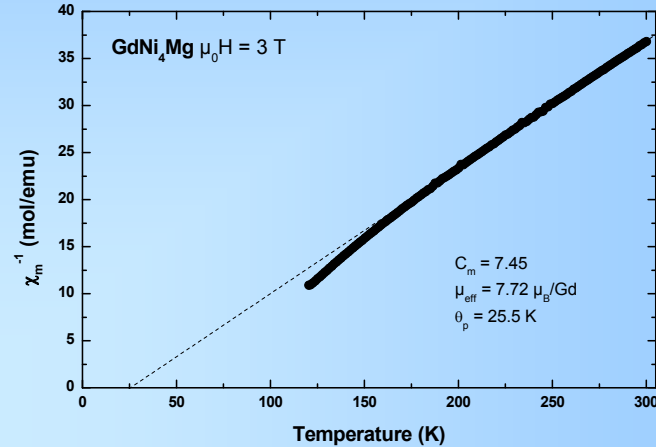
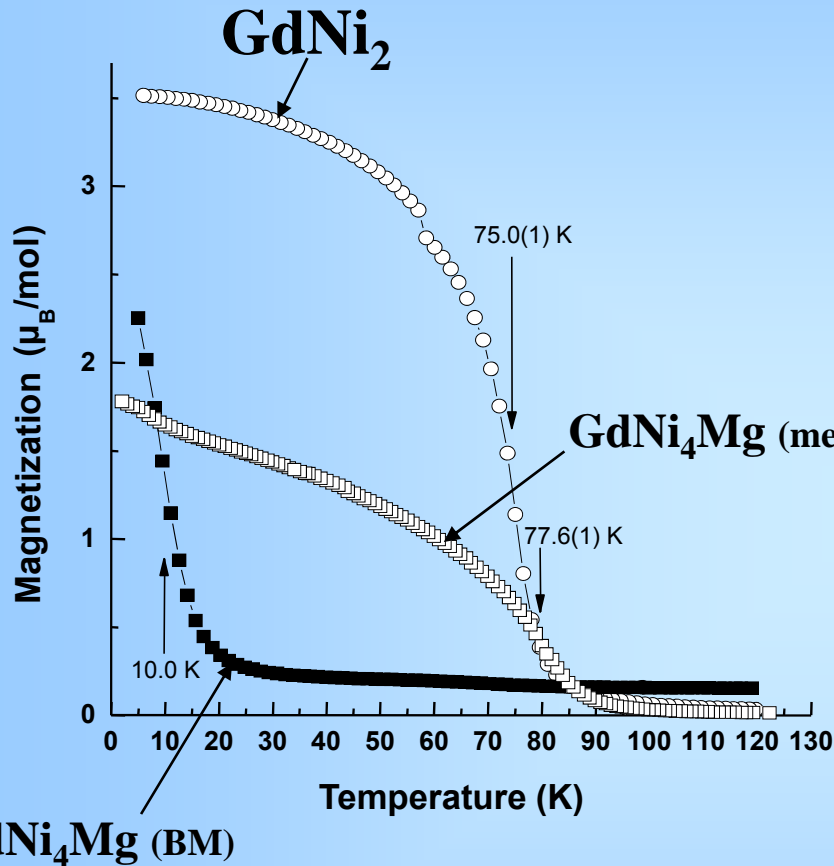
**Merci pour votre attention**





**Bonus**

# Propriétés magnétiques originales de ces composés



**GdNi<sub>2</sub> → Ferro, T<sub>c</sub> = 75.0K**  
 ( $\theta_p=36$ K;  $7.85\mu_B/\text{Gd}$ )

**GdNi<sub>4</sub>Mg → Ferro, T<sub>c</sub> = 77.6K**  
 ( $\theta_p=25$ 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 :

LaNi<sub>4</sub>Mg : non magnétique, présence de Ni libre

CeNi<sub>4</sub>Mg : } Ms = 0.38 mB  
(Ce,Y)Ni<sub>4</sub>Mg : }  
(Ce,Y)Ni<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>Mg : ↘ Ms

GdNi<sub>2</sub> :

T<sub>c</sub> = 75 K

Gd<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>2</sub> :

T<sub>c</sub> = 77.6 K

Gd<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>2</sub> :

T<sub>c</sub> = 36 K

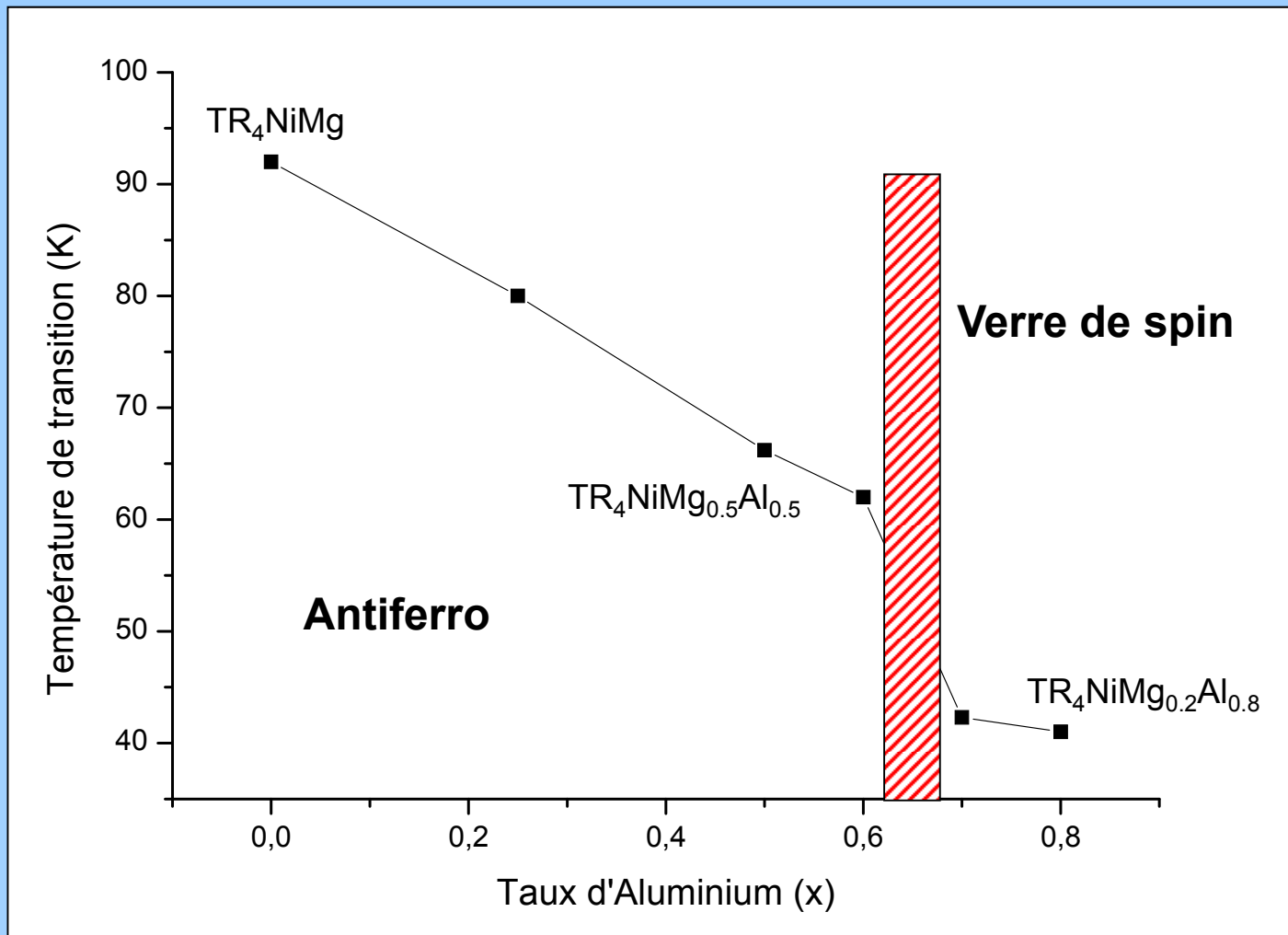
Gd<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.75</sub>Al<sub>0.25</sub> :

T<sub>c</sub> = 15 K

Gd<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>2(a)</sub> :

T<sub>c</sub> = 10 -30 K

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

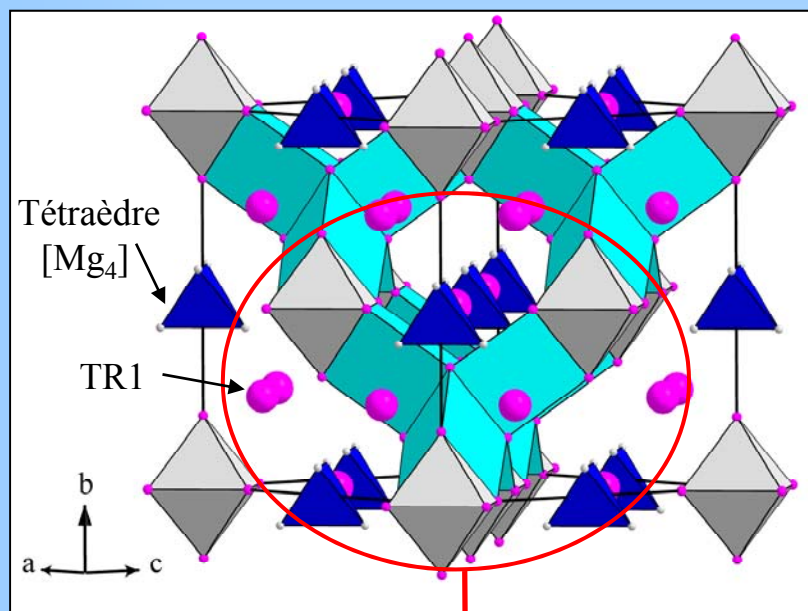


Évolution de la température de transition magnétique en fonction du taux d'aluminium

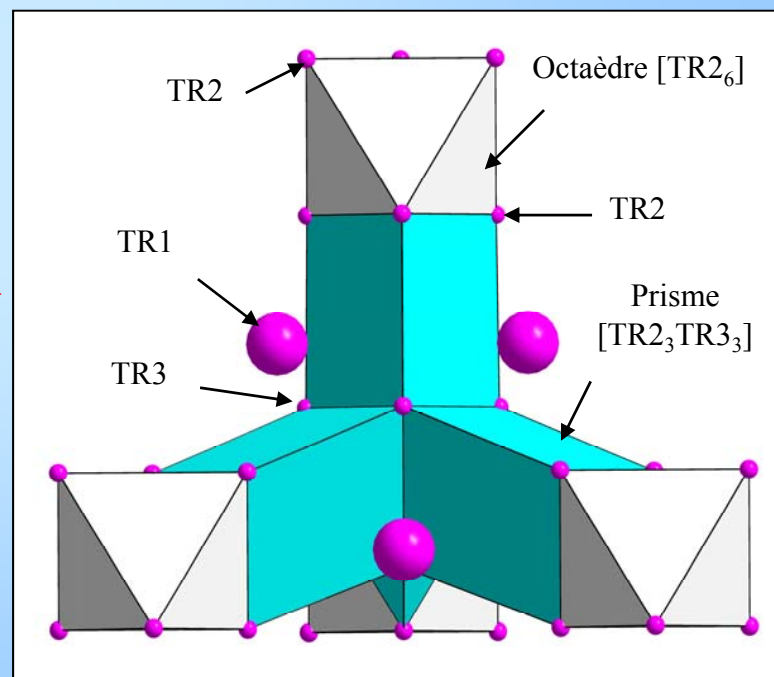
La température de Néel **décroît linéairement** avec le taux de Magnésium

# TR<sub>4</sub>NiMg : STRUCTURE CRISTALLINE

Découverte en 2008 par notre partenaire allemand [1]



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]

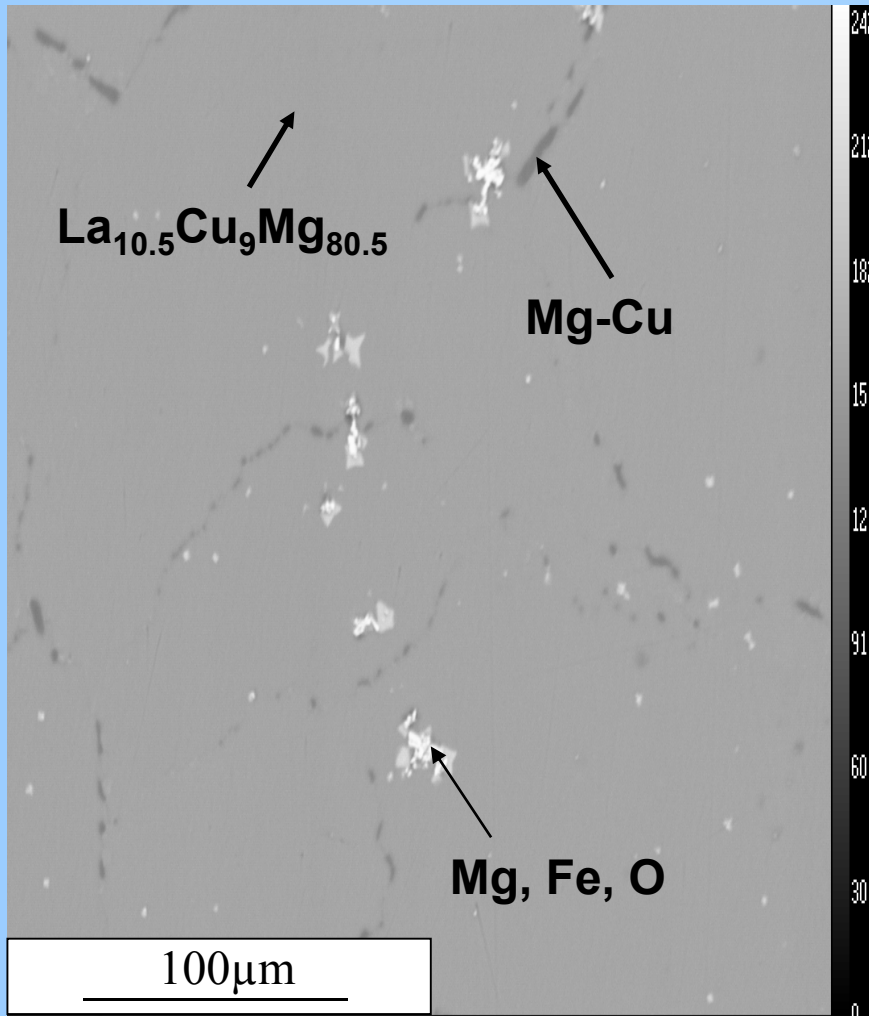
✳ Paramètre de maille :  
**13.367Å (Lu) ≤ a ≤ 14.007Å (Nd)**

ZOOM

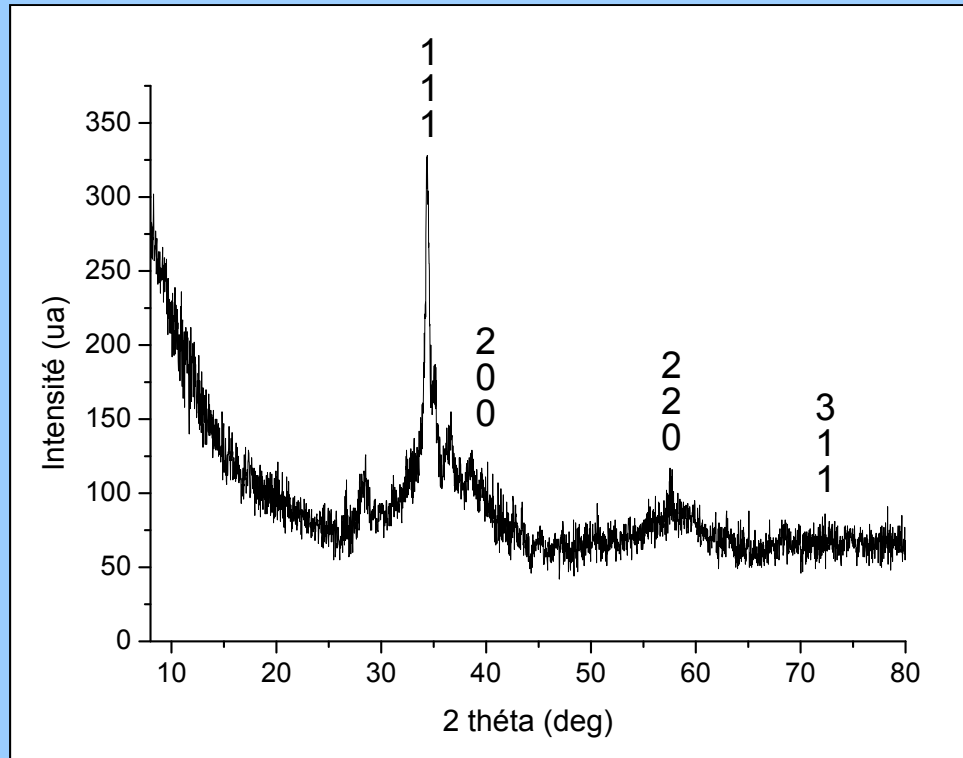
[1] S. Tuncel, Ute Ch. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, *Z. Naturforschung*, **62b** (2007) 642

[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  $Gd_xNi_yMg_{77}$*

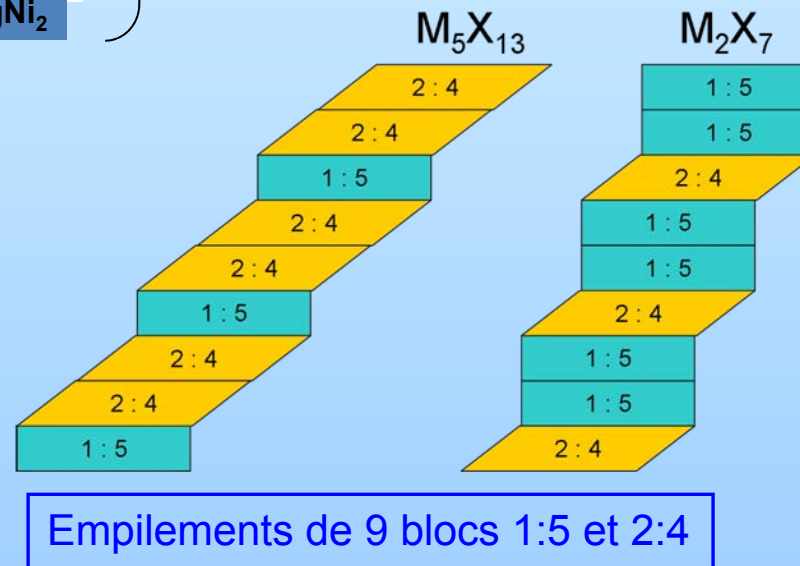
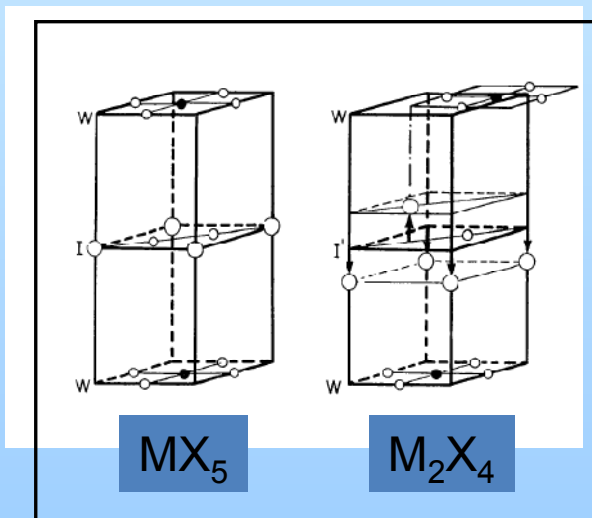
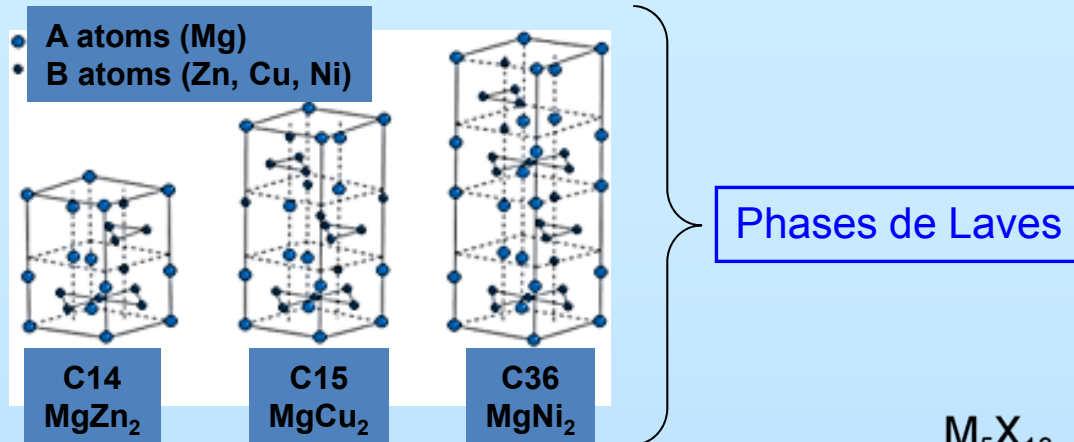
$$R_{\text{moyen}} = 1,59 \text{ \AA}$$

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

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

- 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

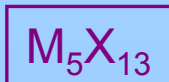
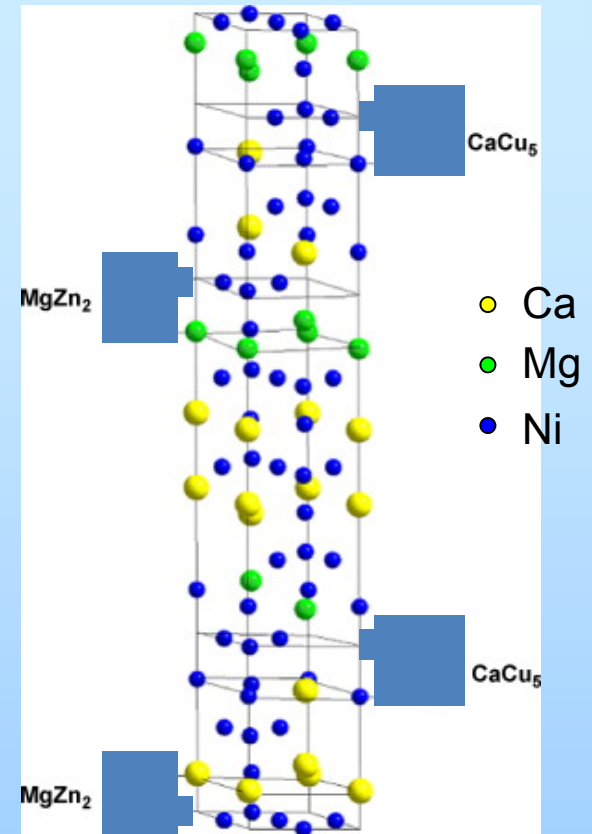
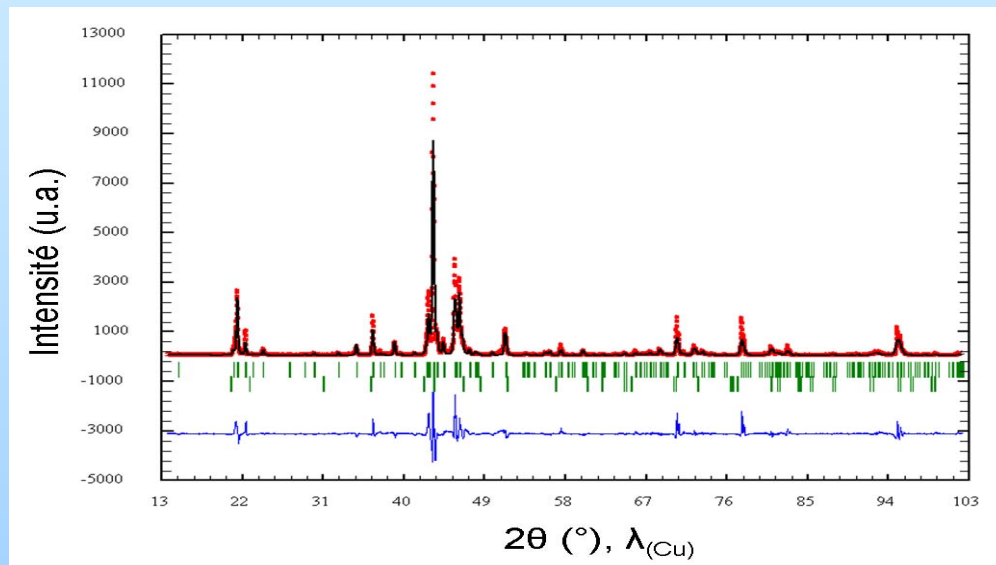
# Structure des polytypes de type Ca-Mg-Ni



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

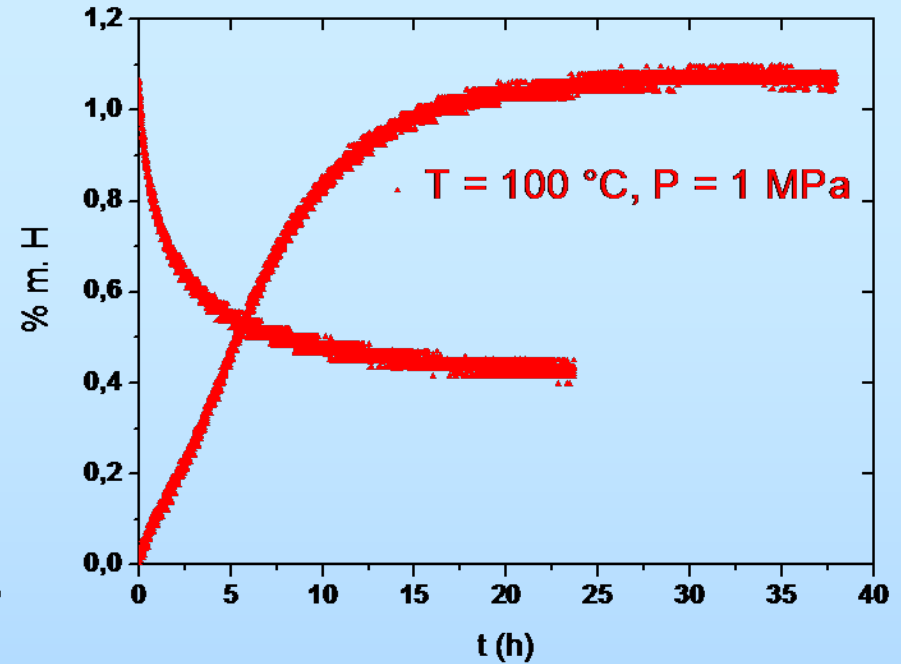
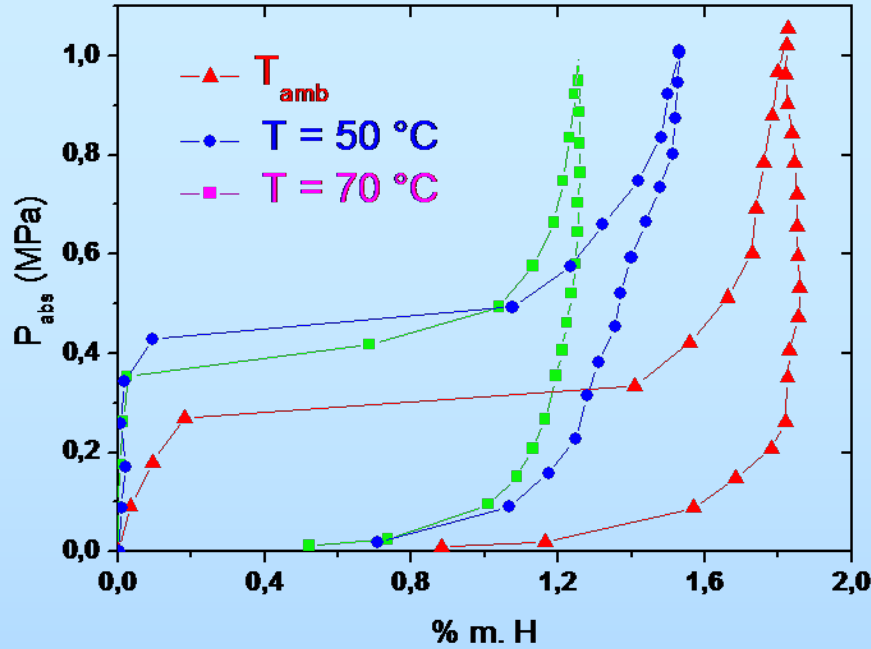


# Le composé (Ca<sub>0,55</sub>Mg<sub>0,45</sub>)Ni<sub>2,6</sub>



[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  $\text{H}_2$  à  $T_{\text{amb}}$  ( $\sim 20\% > \text{LaNi}_5$ )

→ performances éq à  $\text{LaNi}_5$

→ 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.  $\text{TR}_4\text{NiMg}$ )
- riche en Mg (i.e.  $\text{TRNiMg}_8$ ,  $\text{Gd}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_8, \dots$ )
- ternaires Ca-Ni-Mg

## 3 – Conclusion et perspectives