

## ÉTUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET D'HYDRURATION DU COMPOSÉ $Gd_{0,5}Y_{0,5}Ni_{3,75}Al_{0,25}Mg$ DÉRIVANT DES PHASES DE LAVES

Cristina STAN<sup>1</sup>, Ecaterina ANDRONESCU<sup>2</sup>, Samuel COUILLAUD<sup>3</sup>, Jean Louis BOBET<sup>4</sup>

*Hydrogenul este un candidat ideal pentru energia de maine prezentand un real interes pentru industria transporturilor. In acest sens, aliajele pe baza de magneziu reprezinta un candidat promitator in ce priveste capacitatea de stocare a hidrogenului de pana la 7,6 % masice. Compusii obtinuti au fost elaborati prin macinare mecanica. Parametrii de retea calculati au fost in bun acord cu cei raportati deja in literatura de specialitate. Masuratorile de absorbtie au aratat ca acestia absorb/desorb hidrogen in mod reversibil.*

*Hydrogen is an ideal energy carrier which is now considered for transport. A group of Mg-based alloys hydrides stands as promising candidate for competitive hydrogen storage with reversible hydrogen capacity up to 7.6 wt.% for on-board applications. The compounds have been elaborated by mechanical alloying. The lattice parameters are in good agreement with those already reported. In these substituted compounds, hydrogen can be absorbed and desorbed reversibly.*

*L'hydrogène est un candidat idéal en tant que vecteur énergétique non polluant pour le futur et en particulier pour le transport. Les hydrures à base de magnésium métallique présentent un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène, ils peuvent avoir une capacité massique de 7,6 %. Les composés obtenus ont été synthétisés par broyage mécanique. Les paramètres de mailles sont en bon accord avec ceux déjà rapportés dans la littérature. Les mesures d'absorption/désorption de l'hydrogène ont montré que les composés absorbent l'hydrogène de façon réversible.*

**Mots clefs :** stockage d'hydrogène, hydrures métalliques

### 1. Introduction

L'augmentation des émissions de gaz à effet de serre des dernières dizaines d'années constitue un réel intérêt pour les groupes d'experts qui ont

<sup>1</sup> Drd., Depart. de la Science et l'Ingénierie des Matériaux Oxidiques, Université "POLITEHNICA" Bucarest, Roumanie

<sup>2</sup> Prof., Depart. de la Science et l'Ingénierie des Matériaux Oxidiques, Université "POLITEHNICA" Bucarest, Roumanie

<sup>3</sup> Drd., Université Bordeaux, ICMCB-CNRS, France

<sup>4</sup> Prof., Université Bordeaux, ICMCB-CNRS, France

publié de nombreux rapports sur l'évolution climatique en montrant une multitude d'indices témoignant du réchauffement de la planète. Les concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère augmentent avec une vitesse de plus en plus importante et le phénomène est principalement dû aux activités humaines.

Afin de résoudre le problème des émissions de gaz à effet de serre, l'enjeu du XXI<sup>e</sup> siècle, soutenu par plusieurs groupes d'experts chercheurs consiste à mettre au point des nouveaux vecteurs énergétiques non polluant. Dans ce sens, à cote du vecteur électricité (d'origine nucléaire, hydraulique, éolienne ou solaire), le vecteur hydrogène, qui est compatible avec toutes les sources d'énergies, qui permet le stockage et la distribution et qui supprime les émissions de CO<sub>2</sub>, prendra progressivement sa place dans les systèmes énergétiques de demain. Toutefois, pour que la société de « l'économie hydrogène » voit le jour, il faut résoudre les problèmes de production de masse et de stockage.

Parmi les différents modes de stockage de l'hydrogène, le plus intéressant du point de vue des capacités volumiques est le stockage solide dans les hydrures métalliques qui est une technique déjà connue et utilisée.

En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages, à température ambiante et pression atmosphérique. Cette méthode présente comme avantage une longue durée de stockage pour les applications désirées, moins de risques due au fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur [1-3].

Depuis ces dernières années, les alliages à base de magnésium sont de plus en plus étudiés, car ils présentent un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène. Leurs principaux avantages sont : le rapport H/M élevé, bonne capacité massique et coûts modérés. Par exemple, le magnésium métallique peut absorber 2 atomes d'hydrogène formant ainsi MgH<sub>2</sub> ce qui équivaut à une capacité massique de 7,6%. Cependant, la cinétique d'absorption/désorption du magnésium est très lente et la température d'utilisation est très élevée, ce qui pose des problèmes pour les applications pratiques. L'intérêt serait de trouver des composés qui pourraient absorber et désorber à température ambiante et pression atmosphérique. Les composés intermétalliques de types AB<sub>2</sub> (ou A = Terre Rare et B = Métal de Transition) ou « phases de Laves » peuvent être envisagés.

Dans ces alliages de type AB<sub>2</sub> phase de Laves, il a été montré que les propriétés d'absorption (pression d'équilibre, température d'absorption, palier de pression et conditions d'activation) peuvent être contrôlé par la substitution d'élément A ou B [4,5].

Depuis quelques années, des recherches sont conduites sur des composés « pseudo AB<sub>2</sub> » à base de magnésium. Dans les composés de type TRNi<sub>4</sub>Mg il est possible de modifier les paramètres de maille, par la substitution du nickel à l'aluminium ( $r_{Al} > r_{Ni}$ ) ce qui conduit à des composés de type TRNi<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>Mg (avec TR = Y, Gd, La, Ce) [1,6]. Ces composés cristallisent avec une structure C15b

(type  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ ), dans le groupe d'espace F-43m [6]. La structure peut se décrire comme un réseau cubique faces centrées (CFC) de TR dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée par le magnésium et l'autre moitié par des tétraèdres  $[\text{Ni}_{4-x}\text{Al}_x]$ .

L'étude présentée dans cet article est focalisée sur la préparation des composés intermétalliques à base de gadolinium et d'yttrium. L'étude par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence deux différences majeures entre les composés à base de gadolinium et d'yttrium [7,8]. La première concerne le paramètre de maille. En effet, même si les rayons métalliques du gadolinium et de l'yttrium sont similaires (respectivement  $1,802\text{\AA}$  et  $1,801\text{\AA}$ ), une variation du paramètre de maille est observée ( $a_{\text{GdNi}_4\text{Mg}} = 7,035\text{\AA}$ ,  $a_{\text{YNi}_4\text{Mg}} = 6,949\text{\AA}$ ). Jusqu'à maintenant, aucune explication n'a pu être apportée mais il semblerait que cette variation soit due aux électrons 4f du gadolinium. La seconde concerne les positions atomiques de la terre rare et du magnésium. Pour les alliages à base de gadolinium, un échange entre les positions 4c du magnésium et 4a du gadolinium est mis en évidence par affinement Rietveld [7]. Les affinements réalisés montrent que le taux d'échange peut atteindre 15% molaire.

Pour les alliages type  $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$ , pratiquement aucun échange n'a pu être mis en évidence [8].

Dans ce sens nous avons préparé des alliages dans lesquels l'yttrium et le gadolinium sont mélangés. Nous présenterons en détails ici, les résultats obtenus sur le composé  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$ .

## 2.1. Détails expérimentaux

Le composé a été synthétisé à partir des éléments purs par broyage mécanique puis recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant une heure sous vide. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire de type P5 Fritsch. Les poudres élémentaires ont été manipulées en boîte à gants, sous atmosphère d'argon purifiée, pesées en quantités stoechiométriques puis introduites dans une jarre en acier, qui est ensuite refermée de manière étanche. Le broyage est ainsi effectué sous atmosphère d'argon. Dix-sept billes en acier chromé sont utilisées et la masse de poudre est de 5 grammes. Le rapport masse billes/masse poudre étant de 15. Le temps de broyage a été de 10 heures avec une vitesse de 250 rotations/minute.

Les propriétés structurales et les paramètres de maille ont été étudiés par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre de type Philips PW 1050 avec la radiation  $\text{Cu} - \text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,15405\text{ nm}$ ). Afin de mieux déterminer les propriétés structurales du composé, la méthode Rietveld a été utilisée pour affiner les résultats de diffraction (programme FULLPROF [9]).

Les propriétés d'absorption de l'hydrogène ont été étudiées en utilisant un appareil volumétrique automatique de type Sievert (HERA, Hydrogen Storage

System [10]), dans un domaine de température compris entre 253K et 362K. Les conditions d'équilibre ont été établies en fonction des résultats de cinétique préliminaires.

## 2.2. Résultats et discussions

La substitution du nickel à l'aluminium, formant ainsi les composés  $\text{TRNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{Mg}$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) a permis de mettre en évidence une évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'aluminium selon une loi de Végard (figure 1) [8]. Ainsi, comme le montre la figure 1, plus le taux d'aluminium augmente, plus le paramètre de maille est grand. Dans ce cas, l'évolution du paramètre de maille s'explique par un effet stérique ( $r_{\text{Ni}} = 1,24\text{\AA}$  et  $r_{\text{Al}} = 1,43\text{\AA}$ ).

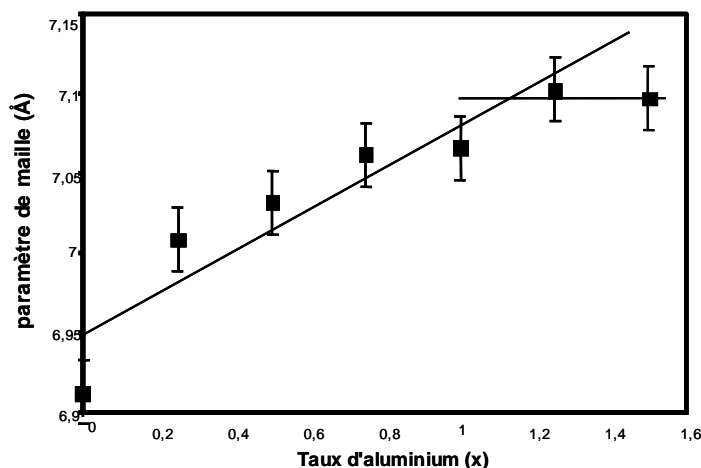


Fig. 1. Evolution du paramètre de maille en fonction du taux d'aluminium dans les composés  $\text{YNi}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}$

De plus, il a été montré que l'ajout d'aluminium dans les composés à base de Gadolinium induit une diminution de l'échange entre Gd et Mg [7]. Les auteurs expliquent cette observation en considérant l'effet stérique que joue l'aluminium dans la structure. L'aluminium plus gros que le nickel entraîne une augmentation de toutes les distances métal-métal ce qui entraîne une diminution des contraintes stérique et donc une diminution de l'échange.

Le diffractogramme de l'échantillon avant et après recuit est présenté en figure 2. Il apparaît que le composé obtenu après broyage est peu cristallisé. Les pics de diffraction de la structure C15b sont toutefois observables, ce qui indique que le composé se forme durant le broyage. On peut donc parler de mecanosynthèse.

Le recuit d'une heure permet d'améliorer la cristallinité de l'échantillon de façon notable. Les pics de diffraction observés sont caractéristiques de la structure type  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  (C15b) et le paramètre de maille ( $a = 7,037\text{\AA}$ ) est en bon accord avec la littérature [7,8].

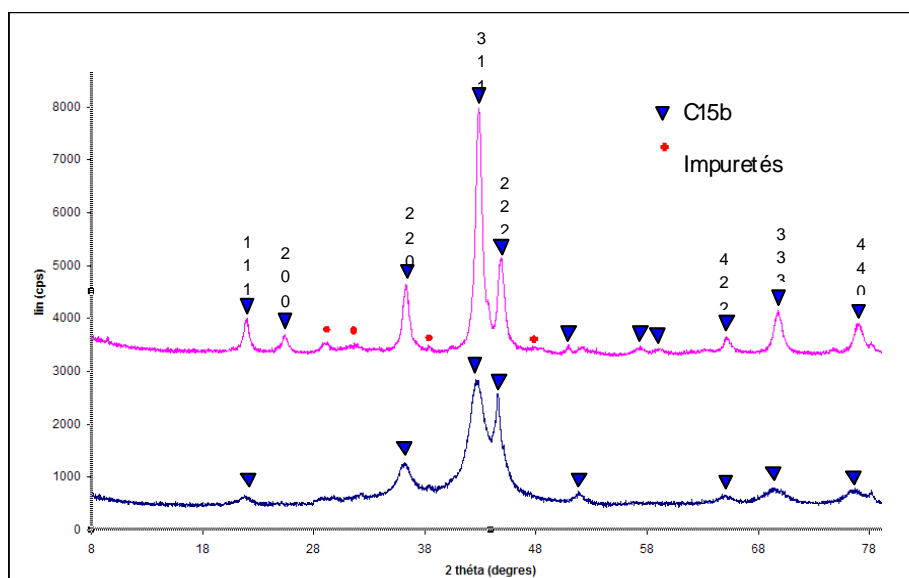


Fig. 2. Diffractogramme de  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  après broyage (bleu) et après recuit (rose)

La comparaison des diffractogrammes présentés en figure 3 permet de montrer que la substitution Y/Gd n'a pas d'influence sur la structure. Les paramètres de maille des composés  $\text{YNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$ ,  $\text{GdNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  et  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  sont respectivement égaux à  $7,083\text{\AA}$ ,  $7,041\text{\AA}$  et  $7,035\text{\AA}$ . Nous remarquons dans les deux figures (2 et 3) la présence des certaines impuretés. Ces impuretés sont des oxydes de gadolinium et d'yttrium formés à cause de l'air entrée, lors de broyage, due au dépression créée par les chocs des billes.

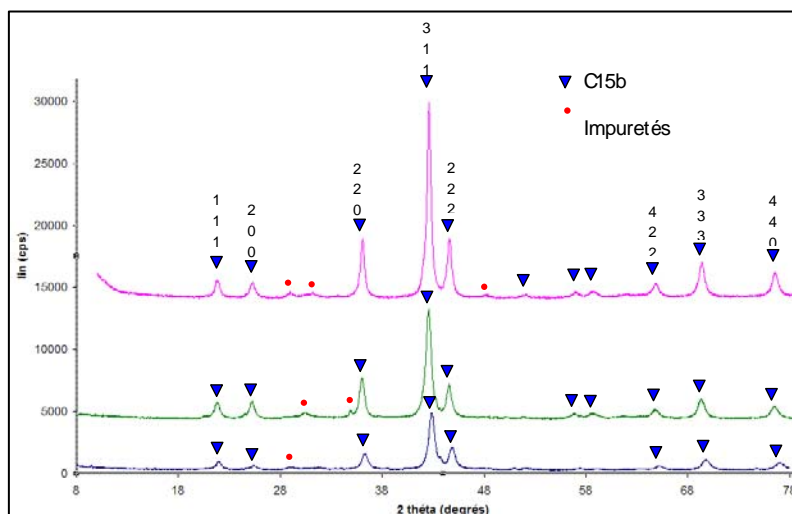


Fig. 3. Diffractogramme de  $\text{YNi}_{3.75}\text{Al}_{0.25}\text{Mg}$  (bleu), de  $\text{GdNi}_{3.75}\text{Al}_{0.25}\text{Mg}$  et de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_{3.75}\text{Al}_{0.25}\text{Mg}$  (rose) après broyage puis recuit

L'étude du diffractogramme de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_{3.75}\text{Al}_{0.25}\text{Mg}$  par affinement Rietveld montre un bon accord avec le diffractogramme calculé (fig. 4). D'autre part, l'affinement a pu être amélioré en tenant compte des échanges possibles entre Gd, Y et Mg. Les différents échanges envisagés (sur les sites 4a et 4c), le taux d'échange déterminé ainsi que le facteur de Bragg qui atteste de la qualité de l'affinement, sont présentés dans le tableau 1.

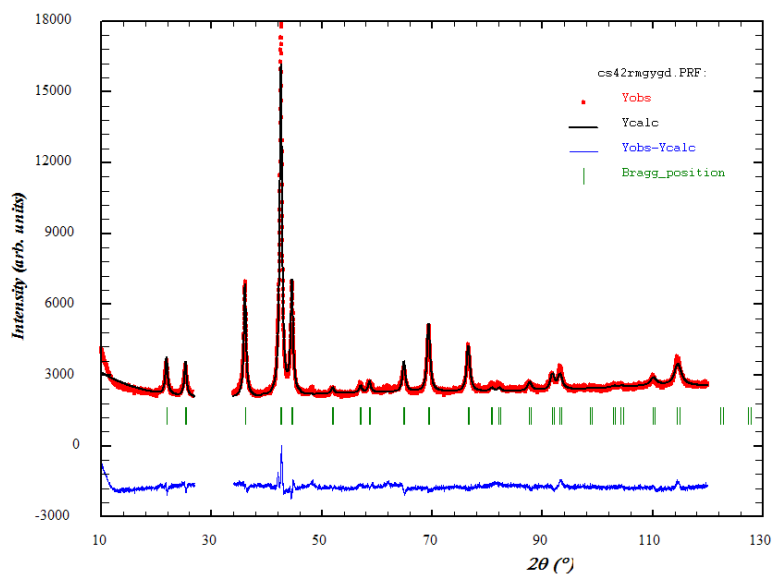


Fig. 4. Affinement Rietvelt sur l'échantillon  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_{3.75}\text{Al}_{0.25}\text{Mg}$

Tabelul 1

**Taux d'échange et facteur de Bragg pour le composé  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  en fonction de l'échange considéré**

| Type d'échanges             | Taux d'échange affiné (%) | R Bragg |
|-----------------------------|---------------------------|---------|
| Pas d'échange               | -                         | 14,12   |
| Echange entre Mg et Gd      | 10                        | 9,88    |
| Echange entre Mg et (Gd, Y) | 13                        | 9,8     |
| Echange entre Mg et Y       | 18                        | 9,97    |

D'après les résultats présentés dans le tableau 1, le facteur de Bragg est nettement amélioré lorsque l'on prend en compte l'échange. D'autre part, on constate que le facteur de Bragg est quasiment similaire pour les trois types d'échanges considérés. Le taux d'échange obtenu entre le gadolinium et le magnésium est en bon accord avec celui obtenu pour les composés de type  $\text{GdNi}_4\text{Mg}$  [3]. D'autre part d'après le facteur de Bragg obtenu, des échanges entre le magnésium d'une part et le gadolinium et l'yttrium d'autre part sont également envisageables. Le Gd joue donc un rôle prédominant dans les échanges observés. Ces résultats montrent que le taux d'échange entre la Terre rare et le magnésium est à la fois guidé par un effet stérique, induit par la forte taille de l'aluminium, et un effet électronique du aux électrons 4f de la terre rare.

L'absorption de l'hydrogène sur différents composés de type  $\text{TRNi}_4\text{Mg}$  a également été réalisée [1, 11]. Ainsi, il a été montré que ces alliages peuvent stocker de manière réversible [12] jusqu'à 1% massique d'hydrogène à température ambiante. De plus, il a été mis en évidence que le choix de la terre rare est directement lié à la capacité de stockage et qu'il est possible de contrôler la pression de plateau en jouant sur la substitution de l'aluminium au nickel. L'ajout d'aluminium permet d'abaisser les pressions d'équilibre.

Des mesures d'absorption d'hydrogène ont été faites sur l'échantillon  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$ . Pour cela, des cinétiques et des mesures d'absorption en fonction de la pression d'hydrogène (PCT) ont été réalisés à plusieurs températures. Les résultats obtenus sont présentés en figure 5. La comparaison des capacités de pression et des températures de stockage avec celles de l'échantillon  $\text{YNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  est présentée dans le tableau 2.

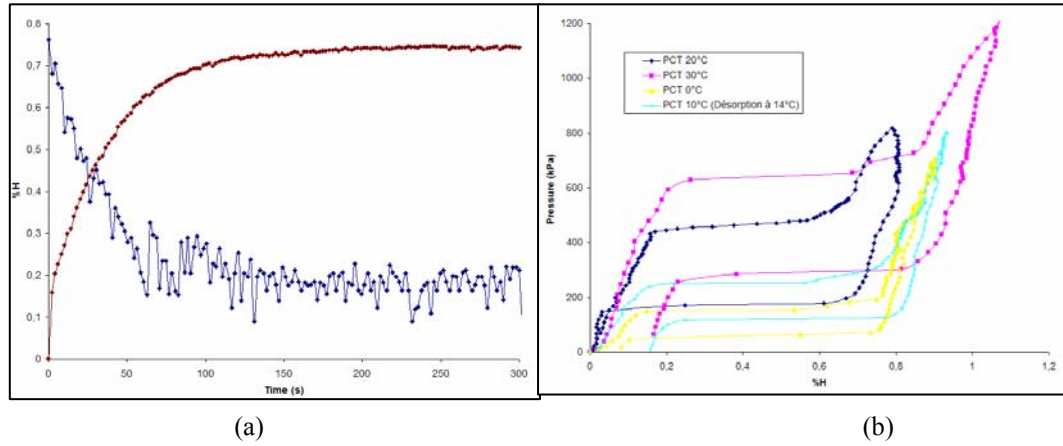


Fig. 5. (a) Courbe cinétique à température ambiante (1MPa pour l'absorption et 0,02 MPa pour la désorption et (b) Courbes PCT à 0°C (jaune), 10°C (turquoise), 20°C (bleu) et 30°C (rose)

Tabelul 2

Capacité massique et pression de plateau lors de l'absorption et de la désorption de  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  et  $\text{YNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$

| Echantillon  | Capacité massique maximum (% massique) | Température (°C) | Péq absorption (kPa) | Péq désorption (kPa) |
|--|--|------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$ | 0,78                                   | 0                | 149                  | 67                   |
|  |  | 10               | 249                  | 122                  |
|  |  | 20               | 448                  | 178                  |
|  |  | 30               | 628                  | 289                  |
| $\text{YNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$                             | 0,91                                   | -15              | 163                  | 49                   |
|  |  | 0                | 356,4                | 161,4                |

D'après la figure 5, l'échantillon  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  absorbe 0,78% massique d'hydrogène en 100 secondes formant ainsi le composé  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{MgH}_{2,92}$ . La désorption est quasi-totale au bout de 100 secondes à température ambiante. Les courbes de Pression-Composition-Température (PCT) réalisées à différentes températures montrent des pressions d'équilibre d'absorption relativement faibles. En effet, à 0°C, la pression d'absorption est proche de la pression atmosphérique.

D'après les résultats présentés dans le tableau 2, l'ajout de gadolinium dans le composé semble diminuer légèrement la capacité massique maximale. En revanche, si l'on compare les pressions d'absorption à 0°C, la substitution de



l'yttrium au gadolinium permet d'abaisser fortement la pression d'équilibre. Cette différence de pression d'équilibre, peut être expliquée par l'enthalpie de formation entre l'hydru de gadolinium et l'hydru de yttrium. En effet, la pression (P) et les grandeurs thermodynamiques (l'enthalpie  $\Delta H$  et l'entropie  $\Delta S$ ) sont liées par la relation (1). Ainsi, la droite d'équation  $\ln P = f(1/T)$  à une pente de  $-\Delta H/R$ .

$$\ln P = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (\text{loi de Van't Hoff}) \quad (1)$$

D'autre part, d'après la littérature, l'enthalpie de formation d'un hydru type AB peut être donnée, aussi, par la relation de Miedema (2).

$$\Delta H(\text{AB}_n\text{H}_{2n}) = \Delta H(\text{AH}) + \Delta H(\text{BH}) - \Delta H(\text{AB}_n) \quad (\text{Relation de Miedema}) \quad (2)$$

Dans notre cas,  $\Delta H(\text{BH})$  est identique pour les deux composés considérés ( $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  et  $\text{YNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$ ). Pour simplifier le raisonnement, nous faisons aussi l'hypothèse que les enthalpies de formation des composés binaires (i.e.  $\Delta H(\text{AB}_n)$ ) sont proches pour les deux composés. Ainsi, l'enthalpie de formation de l'hydru dépend uniquement de l'enthalpie de formation des hydru de terres rares.

D'après la littérature, les enthalpies de formation des hydru de gadolinium et d'yttrium sont respectivement égales à  $-42\text{kJ/mol H}$  et  $-114\text{kJ/mol H}$  [13].

## 6. Conclusions

Les composés étudiés ont été synthétisés par broyage mécanique. La substitution d'yttrium au gadolinium n'a pas d'influence sur la structure. Les paramètres de mailles sont presque égaux ( $\text{YNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$ ,  $\text{GdNi}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  et  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  sont pour paramètres respectifs  $7,083 \text{ \AA}$ ,  $7,041 \text{ \AA}$  et  $7,035 \text{ \AA}$ ).

En regardant les résultats nous observons que le facteur Bragg est nettement amélioré lorsque l'on prend en compte l'échange entre les sites 4a et 4c de la structure (i.e. les sites du Mg et de la terre rare).

D'après les courbes de Pression – Composition – Température réalisées le composé  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}_{3,75}\text{Al}_{0,25}\text{Mg}$  absorbe l'hydrogène de manière réversible à température ambiante.

## REFERENCES

- [1] *J.-L. Bobet, P. Lesportes, J.-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, E. Akiba*, International Journal of Hydrogen Energy, **vol. 32**, 2007, pp. 2422-2428.
- [2] *Ch. Lexcellent, G. Gondor*, Intermetallics, 2007, in press.
- [3] *B. Sakintuna, B. Weinberger, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, B. Dogan*, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, in press.
- [4] *E. Kaiba, H. Hayakawa, S. Fujitani, I. Yonezu, D. Fruchart, J.L. Soubeyroux, L. Pontonnier and S. Miraglia*, Proceedings of 5th International Symposium of Advanced Nuclear Energy Resources, 1993, pp. 300.
- [5] *H. Diaz, A. Percheron-Guégan and J.C. Achard*, International Journal of Hydrogen Energy, **vol. 4**, 1979, pp. 445.
- [6] *L. Guénée, V. Favre-Nicolin and K. Yvon*, Journal of Alloys and Compounds, **vol. 348**, 2003, pp. 129-137.
- [7] *J.G. Roquefere, B. Chevalier, R. Pottgen, N. Terashita, K. Asano, E. Akiba and J.L. Bobet*, Intermetallics, **vol. 16**, 2008, pp. 179.
- [8] *C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi and J.L. Bobet*, Journal of Alloys and Compounds, **vol. 461**, 2008, pp. 228.
- [9] *F. Laves and K. Lohberg*, Nachr. Gottinger Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. IV Neue Folge, **vol. 1**, 1932, pp. 59.
- [10] *F. Laves and H. Witte*, Metallwirt., **vol. 14**, 1935, pp. 645.
- [11] *K. Aono, S. Orimo and H. Fujii*, Journal of Alloys and Compounds, **vol. 309**, 2000, pp. L1-L4.
- [12] *C. Stan, E. Andronescu, K. Asano, K. Sakaki and J.L. Bobet*, International Journal of Hydrogen Energy, **vol. 33**, 2008, pp. 2053-2058.
- [13] *K.A. Gscheidner, Jr. and L. Eyring*, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, pp. 30 (chap 26), 1979.