



**HAL**  
open science

# Développement de poudres à base de $MgH_2$ et de complexes de métaux de transition pour le stockage solide de l'hydrogène

Basile Galey

► **To cite this version:**

Basile Galey. Développement de poudres à base de  $MgH_2$  et de complexes de métaux de transition pour le stockage solide de l'hydrogène. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1264 . tel-02657258

**HAL Id: tel-02657258**

**<https://theses.hal.science/tel-02657258>**

Submitted on 30 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre NNT :  
2019LYSE1264



## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Chimie, Procédés, Environnement**

**Spécialité de doctorat : Chimie**

Soutenue publiquement le 29/11/2019, par :  
**Basile Galey**

---

# **Développement de poudres à base de $MgH_2$ et de complexes de métaux de transition pour le stockage solide de l'hydrogène**

---

Devant le jury composé de :

**Pr Dominique LUNEAU**

Professeur des Universités, Université Lyon 1

**Dr Patricia DE RANGO**

Directrice de Recherche CNRS, Institut Néel

**Dr Michel LATROCHE**

Directeur de Recherche CNRS, ICMPE

**Dr Sylviane SABO-ETIENNE**

Directrice de Recherche CNRS, LCC

**Dr Georgeta POSTOLE**

Maître de Conférences HDR, Université Lyon 1

**Dr Alien AUROUX**

Directrice de Recherche Émérite, IRCELYON

Président du jury

Rapporteuse

Rapporteur

Examinatrice

Directrice de thèse

Co-directrice de thèse



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université  
Président du Conseil Académique  
Vice-président du Conseil d'Administration  
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire  
Vice-président de la Commission Recherche  
Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY  
M. le Professeur Hamda BEN HADID  
M. le Professeur Didier REVEL  
M. le Professeur Philippe CHEVALIER  
M. Fabrice VALLÉE  
M. Alain HELLEU

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard  
Faculté de Médecine/Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux  
Faculté d'Odontologie  
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques  
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation  
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE  
Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON  
Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS  
Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA  
Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON  
Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies  
Département Biologie  
Département Chimie Biochimie  
Département GEP  
Département Informatique  
Département Mathématiques  
Département Mécanique  
Département Physique  
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives  
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon  
Polytech Lyon  
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique  
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1  
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education  
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI  
Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD  
Directeur : Mme C. FELIX  
Directeur : M. Hassan HAMMOURI  
Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE  
Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV  
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID  
Directeur : M. le Professeur J-C PLENET  
Directeur : M. Y.VANPOULLE  
Directeur : M. B. GUIDERDONI  
Directeur : M. le Professeur E.PERRIN  
Directeur : M. G. PIGNAULT  
Directeur : M. le Professeur C. VITON  
Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE  
Directeur : M. N. LEBOISNE



## Remerciements

---

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), unité mixte de recherche (UMR) 5256 Université Claude Bernard Lyon 1 – CNRS, au sein de l'équipe Approches Thermodynamiques, Analytiques et Réactionnelles Intégrées (ATARI). Je tiens à adresser mes remerciements à Catherine Pinel, directrice de l'institut, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi qu'à l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) qui a financé cette thèse, ANR-15-CE29-0023-01.

Je souhaite tout d'abord remercier Patricia De Rango, Directrice de Recherche CNRS à l'institut Néel, et Michel Latroche, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), d'avoir accepté de juger ce travail et d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Dominique Luneau, Professeur à l'Université Lyon 1 et Sylviane Sabo-Etienne, Directrice de Recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), qui m'ont fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Georgeta Postole, Maître de Conférences à l'Université Lyon 1, pour sa confiance, sa bienveillance à mon égard, sa grande disponibilité malgré un emploi du temps des plus chargés, tous ses conseils, ses connaissances scientifiques et sa rigueur qui m'ont inspiré, ainsi que ses qualités humaines. Je pense que je n'aurais pas pu avoir une meilleure directrice de thèse.

De nouveau, je tiens à adresser mes remerciements à Sylviane Sabo-Etienne, pour la collaboration fructueuse, la confiance, les nombreux échanges et l'aide apportée. Ce fut un vrai plaisir de travailler avec vous. Je remercie également Aline Auroux, Directrice de Recherche CNRS émérite, pour avoir suivi ce projet de près en dispensant de précieux conseils.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble des services scientifiques, techniques, informatiques et administratifs d'IRCELYON pour leur bonne humeur, leur disponibilité au cours de ces trois années et pour leurs précieuses contributions à la caractérisation des échantillons.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe ATARI dans laquelle j'ai évolué et plus particulièrement Vincent Folliard sans qui ces trois années auraient été beaucoup plus compliquées. Vincent, je resterai toujours impressionné par ta patience, ton calme et tes capacités d'imitation. Merci pour ton aide et ton soutien. Mes remerciements vont ensuite aux nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer tout au long de mon séjour à l'institut avec qui j'ai partagé un café, un repas, un match de foot, une discussion, un fou rire, un match de badminton... Merci à l'équipe de foot du CNRS et de l'INSA, aux binômes d'escalade à MRoc, à Kevin, Mehdi, Sebastiano, Lam, Corentin, Aleksandra, Aiman, Flora, Zineb...

Enfin, je remercie Lise, ma merveille, qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir, me reconforter, m'encourager et croire en moi. Merci également à ma famille et mes amis pour avoir tous été présents pendant ces trois années.



# Table des matières

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>5</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>7</b>
<b>Abréviations</b> .....	<b>9</b>
<b>Liste des publications</b> .....	<b>11</b>
<b>Diffusion scientifique : liste des communications</b> .....	<b>12</b>
<b>Diffusion scientifique : formation et encadrement</b> .....	<b>13</b>
<b>Contexte et objectifs</b> .....	<b>15</b>
1.1. L'hydrogène, l'énergie du futur ? .....	20
1.2. Stockage sous forme solide de l'hydrogène.....	21
1.3. Le système Mg/MgH <sub>2</sub> .....	24
1.3.1. <i>Nanostructuration par broyage mécanique</i> .....	28
1.3.2. <i>Ajout d'activateurs catalytiques par broyage</i> .....	29
1.3.3. <i>Formation d'alliages et de composites à base de MgH<sub>2</sub></i> .....	30
1.4. Projet de recherche .....	32
1.5. Objectifs du travail.....	33
Références bibliographiques.....	36
<b>Matériaux et méthodes</b> .....	<b>41</b>
2.1. Préparation des échantillons.....	43
2.1.1. <i>L'hydrure de magnésium commercial</i> .....	43
2.1.2. <i>Additifs utilisés</i> .....	44
2.1.3. <i>Préparation des composites « MgH<sub>2</sub> + additif »</i> .....	46
2.1.4. <i>Tableau récapitulatif</i> .....	47
2.2. Détermination des propriétés de stockage en hydrogène .....	50
2.2.1. <i>Propriétés de déshydrogénation – ATG, DTP et DSC</i> .....	50
2.2.2. <i>Propriétés d'hydrogénation – appareil volumétrique</i> .....	55
2.2.3. <i>Comportement au cyclage des échantillons – TPD + PCT</i> .....	60
2.2.4. <i>Tableau récapitulatif</i> .....	62
2.3. Techniques de caractérisation physico-chimique .....	63

2.3.1. Diffraction des rayons X – DRX.....	63
2.3.2. Microscopie électronique à balayage et à transmission – MEB et MET .....	64
2.3.3. Résonance magnétique nucléaire – RMN .....	65
2.3.4. Spectrométrie photoélectronique X – XPS.....	65
2.3.5. Tableau récapitulatif.....	67
Références bibliographiques.....	68
<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>69</b>
Rappel des objectifs .....	71
3.1. Impact de complexes poly-dihydrogènes à base de ruthénium sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH <sub>2</sub> .....	73
<i>Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system .....</i>	<i>75</i>
<i>Conclusions - perspectives.....</i>	<i>91</i>
<i>Manipulations complémentaires réalisées .....</i>	<i>92</i>
3.2. Impact d'un complexe à base de nickel sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH <sub>2</sub> .....	93
<i>Enhancing hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system by the addition of bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II) dichloride .....</i>	<i>97</i>
<i>Conclusions – perspectives .....</i>	<i>119</i>
<i>Manipulations complémentaires réalisées .....</i>	<i>120</i>
3.3. Utilisation des complexes comme précurseurs, pour déposer les espèces actives à la surface des particules de MgH <sub>2</sub> .....	121
<i>Improved hydrogen storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub> thanks to the addition of nickel hydride complex precursors .....</i>	<i>123</i>
<i>Conclusions – perspectives .....</i>	<i>146</i>
<i>Manipulations complémentaires réalisées .....</i>	<i>147</i>
<b>Conclusions générales et perspectives.....</b>	<b>149</b>
<b>Vers une autre méthode de préparation ?.....</b>	<b>159</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>165</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>206</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>206</b>

## Abréviations

---

AE : Electrolyseur Alcalin  
AFC : Pile à Combustible Alcaline  
ANR : Agence Nationale de la Recherche  
ATG : Analyse Thermogravimétrique  
DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage  
DOE : Département de l'Énergie des États-Unis  
DRX : Cristallographie aux Rayons X  
DTP : Désorption en Température Programmée  
Ea : Énergie d'activation  
EDX : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie  
EnR : Énergie Renouvelable  
HPVA : High Pressure Volumetric Analyzer  
ICL : Institut de Chimie de Lyon  
JMAK : Modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov  
LCC : Laboratoire de Chimie de Coordination  
MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
MET : Microscopie Electronique en Transmission  
MOF : Metal Organic Framework  
NiH(BH<sub>4</sub>) : complexe NiH(BH<sub>4</sub>)[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
NiHCl : complexe NiHCl[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
NiPCy<sub>3</sub> : complexe NiCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
PCT : isotherme Pression Composition Température  
PCy<sub>3</sub> : ligand Tricyclohexylephosphine P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>  
PEME : Electrolyseur à Membrane Echangeuse de Protons  
PEMFC : Pile à Combustible à membrane Echangeuse de Protons  
PPH<sub>3</sub> : ligand Triphénylphosphine P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
RuCy<sub>3</sub> : complexe RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
RuCyp<sub>3</sub> : complexe RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [P(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
RuPPH<sub>3</sub> : complexe RuH<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>  
SOE : Electrolyseur à Oxydes Solides  
SOFC : Pile à Combustible à Oxydes Solides  
STP : Conditions Standard de Pression et Température  
TCD : Détecteur de Conductivité Thermique  
XPS : Spectrométrie photoélectronique X  
% mass : Pourcentage massique  
ΔH° : Enthalpie standard de Réaction  
ΔS° : Entropie standard



## Liste des publications

---

- I. Galey B, Auroux A, Sabo-Etienne S, Grellier M, Dhaher S, Postole G. Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. *Sustainable Energy Fuels* 2018;2:2335–44. doi:10.1039/C8SE00170G.
- II. Galey B, Auroux A, Sabo-Etienne S, Grellier M, Postole G. Enhancing hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system by the addition of bis(tricyclohexylphosphine)-nickel(II) dichloride. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019;44:11939–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.114.
- III. Galey B, Auroux A, Sabo-Etienne S, Grellier M, Dhaher S, Postole G. Improved hydrogen storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub> thanks to the addition of a nickel hydride complex precursor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019;44:28848–62. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.127
- IV. Galey B, Auroux A, Postole G. Thermal Analysis and Solid-State Hydrogen Storage: Mg/MgH<sub>2</sub> System Case Study. Projet de chapitre pour le livre *Thermal Analysis of Catalysts and Energy Systems*.

## Diffusion scientifique : liste des communications

---

### *Présentations orales :*

- I. Galey B, Amzal K, Folliard V, Auroux A, Postole G. *Enhanced hydrogen storage properties in MgH<sub>2</sub>: influence of nanostructuring and additives*. **Journée de l'institut de Chimie de Lyon (ICL)**, Lyon, France, 30/11/2016.
- II. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Postole G. *Improving dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> by addition of bis-dihydrogen ruthenium complexes*. **Energy and Material Research Conference (EMR)**, Lisbonne, Portugal, 05-07/04/2017.
- III. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Postole G. *Étude par analyse thermique des propriétés de stockage de MgH<sub>2</sub> : influence de la nanostructuration et du dopage*. **Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT48)**, Rueil-Malmaison, France, 30/05-02/06/2017.
- IV. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Postole G. *Addition of dihydrogen Ruthenium complexes to MgH<sub>2</sub>: a way to improve the decomposition kinetics?* **Advanced Energy Materials Conference (AEM2017)**, Guildford, R-U, 11-13/10/2017.
- V. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Dhaher S, Postole G. *Enhanced hydrogen absorption/desorption kinetics in MgH<sub>2</sub>: impact of the addition of transition metal complexes*. **Plénières du Groupement de Recherche Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible (GdR HySPàC)**, Grenoble, France, 23-25/05/2018.
- VI. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Dhaher S, Postole G. *Enhanced absorption and desorption kinetics in Mg/MgH<sub>2</sub> system by addition of transition metal complexes*. **Congrès national de la Société Chimique de France (SCF18)**, Montpellier, France, 02-04/07/2018.

### *Présentations sous forme de posters :*

- I. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Postole G. *Étude de l'impact de la nanostructuration et du dopage sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans MgH<sub>2</sub>*. **Journée de Printemps de la SCF RA**, Chambéry, France, 15 juin 2017.
- II. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Dhaher S, Postole G. *Influence of ruthenium and nickel complexes addition on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>*. **Journée de l'école doctorale**, Lyon, 24 avril 2018.
- III. Galey B, Auroux A, Grellier M, Sabo-Etienne S, Dhaher S, Postole G. *Improved hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> by the addition of ruthenium and nickel complexes*. **Journée de Printemps de la SCF RA**, Lyon, France, 11 juin 2018.

## Diffusion scientifique : formation et encadrement

---

Durant ce travail de thèse, j'ai été membre du comité d'organisation de trois écoles thématiques de Calorimétrie, organisées à Lyon en juin 2017, 2018 et 2019 et durant lesquelles j'ai donné deux cours intitulés « Thermal methods for solid-state hydrogen storage » en 2018 et 2019.

Je suis également intervenu durant les nombreuses formations CNRS Entreprises « Thermal Analyses techniques: ATD, DSC and TGA » organisées sur la plateforme de calorimétrie de l'institut et au cours de lesquelles j'ai présenté les différents appareils d'analyses thermiques du laboratoire.

Enfin, j'ai participé à l'encadrement de deux stagiaires de master, Mehdi Baoudene (Master 1 chimie – parcours « formulation & chimie industrielle ») et Aiman Kamaruddin (Master 2 Génie des procédés physicochimiques).



## Contexte et objectifs

---



Le développement actuel de nos sociétés est en lien direct avec la disponibilité et l'approvisionnement en énergie [1]. Depuis le milieu du XXe siècle, la croissance démographique et l'amélioration des conditions de vie partout sur Terre entraînent une hausse constante de la demande énergétique et ce surtout dans les pays émergents [2]. En raison du changement climatique lié à l'activité humaine et de la raréfaction des ressources fossiles, l'un des défis majeurs de la décennie à venir sera de diminuer drastiquement les émissions de gaz à effet de serre issues du secteur de l'énergie tout en étant capable de suivre la croissance de la consommation énergétique mondiale [3]. Aujourd'hui, le système énergétique est encore majoritairement basé sur l'utilisation du charbon, du gaz naturel et de l'uranium pour produire électricité et chaleur et du pétrole pour le secteur des transports [4]. Ce système n'est pas durable. Le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont des ressources en quantités limitées sur Terre (l'uranium également) qui produisent des gaz à effet de serre en abondance lors de leurs utilisations [5]. Elles contribuent donc au changement climatique de manière significative. Si rien n'est fait pour changer le système énergétique actuel, l'augmentation de la température moyenne sur Terre pourrait aller jusqu'à 7 °C d'ici 2100, ce qui aurait des conséquences désastreuses sur nos sociétés (sécheresses, catastrophes naturelles, famines, migrations de population...) [6]. Une transition majeure vers des sources d'énergie renouvelables, abondantes et produisant peu ou pas de gaz à effet de serre durant leurs cycles de vie est donc nécessaire rapidement, ainsi qu'un effort très important pour réduire notre consommation en énergie.

Parmi les nombreuses sources d'énergies renouvelables (EnR), le soleil et le vent ont été reconnus comme des acteurs majeurs de la transition énergétique [7]. Elles sont majoritairement utilisées pour produire de l'électricité à travers l'utilisation de panneaux photovoltaïques et d'éoliennes, technologies qui se développent de manière exponentielle ces dernières années. Elles sont néanmoins toujours limitées, entre autres, par leur nature intermittente, rendant l'utilisation de ces deux sources d'énergie complexe à très grande échelle [8]. L'exemple illustrant le mieux ce problème est le cas de l'Allemagne. En effet, depuis sa volonté en 2011 de sortir progressivement de l'énergie nucléaire en misant sur les énergies renouvelables, le pays a été obligé d'avoir recours au charbon pour éviter une déstabilisation trop importante du réseau lors des pics/creux de production d'EnR. Le couplage des énergies renouvelables intermittentes avec un système de stockage de l'électricité est donc obligatoire, pour globaliser leurs utilisations et pour permettre des applications aussi bien stationnaires que mobiles [9]. Il faut développer un nouveau vecteur énergétique.

Le dihydrogène, H<sub>2</sub>, ou plus communément appelé hydrogène, s'inscrit particulièrement bien au cœur de nombreux scénarios de transition vers les énergies renouvelables [10–16]. Il est déjà utilisé comme réactif dans de nombreux procédés industriels (notamment pour produire de l'ammoniac, composé à la base de nombreux engrais chimiques) et aussi de façon mineure dans les transports et le secteur du bâtiment (sites isolés/hors du réseau). Utilisé à grande échelle en tant que vecteur énergétique, l'hydrogène pourrait considérablement

participer à la décarbonation de notre système économique [17]. En effet, il permettrait, entre autres, (i) de stocker l'électricité issue de sources d'énergies renouvelables intermittentes et valoriser les surplus énergétiques difficiles à gérer à l'heure actuelle lors des pics de production, ce qui globaliserait leur développement, (ii) de remplacer petit à petit le pétrole dans le secteur des transports et (iii) de produire du méthane par la réaction de Sabatier et ainsi servir au captage du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, contrairement au charbon et au pétrole, l'hydrogène n'est pas une énergie primaire et a besoin d'être produit (à partir d'énergie primaire) [18]. Son développement est donc intimement lié à celui des sources d'énergies renouvelables alternatives.

Aujourd'hui, l'hydrogène est encore majoritairement obtenu grâce au reformage de ressources fossiles comme le gaz naturel [19]. Néanmoins, d'importantes avancées technologiques ont été réalisées ces dernières années pour produire de l'hydrogène à partir de sources d'énergies renouvelables et/ou décarbonnées [20]. Actuellement la technologie la plus proche de la maturité est l'électrolyse de l'eau. En utilisant de l'électricité issue de panneaux photovoltaïques et/ou d'éoliennes, elle s'inscrit pleinement dans la logique de développement de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Trois grandes familles d'électrolyseurs se développent en parallèle : les électrolyseurs dits (i) alcalins (AE), (ii) à membrane échangeuse de protons (PEME) et (iii) à oxyde solide (SOE) [21]. Les technologies se différencient par leur degré de maturité (AE > PEME = SOE) ainsi que leur puissance (SOE > PEME > AE), température d'utilisation (SOE > PEME = AE) et prix (PEME > SOE > AE). D'autres méthodes dites « vertes » de production d'hydrogène sont également étudiées comme le craquage thermique (solaire à concentration) ou photocatalytique de la molécule d'eau [22], la gazéification de la biomasse, le reformage du biogaz, l'utilisation de micro-algues génératrices d'hydrogène [23] ... L'exploitation de l'hydrogène naturel issu de phénomènes géologiques est également une voie explorée récemment [24]. Néanmoins, les deux limites majeures de la quasi-totalité de toutes ces méthodes de production dites « vertes » de l'hydrogène sont (i) un faible rendement énergétique et (ii) un manque de compétitivité d'un point de vue économique.

En ce qui concerne l'utilisation de l'hydrogène produit, la technologie clé est la pile à hydrogène [25]. C'est un système qui permet de produire de l'électricité et de la chaleur à partir d'hydrogène et d'oxygène et qui a le grand avantage de n'émettre que de l'eau lors de son utilisation. Comme pour les électrolyseurs, il existe trois familles de piles à hydrogène : (i) les piles alcalines (AFC), (ii) les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et (iii) les piles à oxyde solide (SOFC). Elles se différencient, entre autres, par leur température de fonctionnement (SOFC > 650 °C, AFC et PEMFC ≈ 80 °C) ainsi que leur puissance (SOFC > PEMFC > AFC) et peuvent être utilisées dans de nombreux domaines [26]. Les PEMFC pourraient par exemple être à terme une alternative compétitive au moteur à explosion dans le secteur automobile, en cas d'avancée technologique majeure permettant de diminuer la quantité de platine présente dans la pile (une ressource chère et très peu abondante) [27]. Les SOFC sont intéressantes en raison de leur réversibilité (le même appareil peut faire à la fois pile à

combustible et électrolyseur) et leur température de fonctionnement. Elles se développent surtout dans des applications stationnaires, pour la production d'électricité et de chaleur de bâtiments isolés [28]. Il reste néanmoins de nombreuses limites technologiques à surmonter pour globaliser l'utilisation des piles à hydrogène (problèmes de prix pour les PEMFC, de durabilité et de flexibilité pour les SOFC, d'empoisonnement et de stabilité des membranes pour les AFC...), qui mobilisent de nombreux chercheurs et industriels. L'hydrogène peut aussi être directement injecté dans le réseau de gaz naturel dans son état actuel (jusqu'à 20 %) et brûlé pour produire de l'électricité et de la chaleur [29] ou utilisé pour produire du méthane par réaction avec du CO ou du CO<sub>2</sub> (méthanation), processus permettant la conversion d'électricité en gaz (*power to gas*) [30].

Le dernier enjeu majeur limitant le développement de la filière hydrogène-énergie est de trouver un moyen de le stocker qui soit fiable, compact, sûr, économiquement et énergétiquement viable, et ce surtout pour les applications mobiles comme les voitures [31]. L'hydrogène peut être stocké sous trois formes : (i) gaz sous pression, (ii) liquide et (iii) dans des matériaux solides. Le stockage sous forme liquide est fortement limité par la température proche de -250 °C nécessaire pour liquéfier l'hydrogène, qui entraîne des surcoûts énergétiques ( $\approx 30\%$  de l'énergie contenue) et économiques importants pour atteindre cette température et la maintenir [32]. Ses applications sont donc très limitées, majoritairement au secteur aérospatial et au transport de gaz. Le stockage sous pression est la technique la plus mature et la plus utilisée. Sa principale contrainte est l'encombrement. En effet, la molécule de dihydrogène est très légère et occupe donc un très grand volume sous forme de gaz. Dans le cas d'applications stationnaires ce n'est pas forcément problématique mais pour les applications mobiles (voiture, bus, train, batteries de téléphone portable...), il faut porter l'hydrogène à des pressions de l'ordre de 700 bars pour réduire l'encombrement ce qui entraîne des surcoûts importants tant économiques (matériaux) qu'énergétiques ( $\approx 20\%$  de l'énergie contenue est utilisée pour la compression), ainsi que des problèmes de sécurité et d'acceptabilité par le grand public [33]. Il reste donc le stockage de l'hydrogène sous forme solide. L'idée est d'utiliser des matériaux capables d'adsorber, d'absorber ou de se lier chimiquement à l'hydrogène et de le restituer à la demande, en changeant les conditions de température et de pression [34]. Les objectifs donnés par le Département de l'Énergie des États-Unis (DOE) pour le développement d'un système de stockage solide de l'hydrogène avec des applications dans des véhicules légers sont détaillés dans le [Tableau 1](#) [35]. Les propriétés de stockage d'un réservoir de type IV permettant de comprimer de l'hydrogène à 700 bars sont données, à titre de comparaison [36], ainsi que celles de deux systèmes de stockage sous forme solide de l'hydrogène : Mg/MgH<sub>2</sub> et LaNi<sub>5</sub>-H [37] (matériaux bruts, non améliorés). Il est évident qu'aucun des systèmes présentés dans le tableau ne répond à tous les objectifs de la DOE à la fois. Un important travail de recherche est donc nécessaire pour trouver le système de stockage de l'hydrogène permettant son utilisation dans des applications mobiles [38].

**Tableau 1 – Objectifs techniques de la DOE pour des applications mobiles du stockage solide de l’hydrogène. Comparaison avec les performances des systèmes existants [35–37].**

Paramètres de stockage	Objectifs de la DOE			Performances des systèmes actuels		
	2020	2025	Finiaux	700 bars	Mg/MgH <sub>2</sub>	LaNi <sub>5</sub> -H
Capacité massique (m% H <sub>2</sub> )	4,5	5,5	6,5	4,2	7,65*	1.4*
Capacité volumique (g H <sub>2</sub> /l)	30	40	50	24	110	125
Température distribution (°C)	-40/85	-40/85	-40/85	ambiante	>300	ambiante
Durée de vie (cycles)	1500	1500	1500	>1500	>1500	>1500
Temps remplissage (min)	3-5	3-5	3-5	rapide	important	moyen
Coût du système (\$/kg H <sub>2</sub> )	333	300	266	500	faible	important

Objectifs atteints (en vert)

Objectifs proches d’être atteints (en orange)

Objectifs non atteints (en rouge)

\* Capacité massique du matériau seul, sans prendre en compte le poids du réservoir, de l’échangeur de chaleur...

## 1.1. L’hydrogène, l’énergie du futur ?

Depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle, l’hydrogène est annoncé comme le vecteur énergétique du futur, la solution idéale pour stocker l’énergie et le substitut parfait du pétrole dans le secteur des transports. Pourtant, aujourd’hui en 2019, son utilisation est encore très limitée en dehors du secteur industriel. Le charbon est toujours massivement utilisé pour produire électricité et chaleur, le pétrole pour se déplacer et les batteries ont une longueur d’avance pour les applications mobiles. Même si de grandes avancées technologiques ont été obtenues ces dernières décennies, notamment sur les électrolyseurs et les piles à hydrogène, les deux principaux problèmes, intimement liés, de la filière hydrogène-énergie sont que (i) produire et utiliser l’hydrogène coûtent cher, trop cher et (ii) le rendement énergétique global de la filière est faible, trop faible [20]. Il est ainsi beaucoup plus simple pour les industriels de l’énergie de continuer dans le système actuel (technologies matures et intéressantes d’un point de vue économique) et de toujours plus exploiter les ressources fossiles. Toutefois, avec l’épuisement des réserves de pétrole, gaz naturel, uranium et charbon, la pression sociale grandissante et la mise en place de mesures punitives efficaces (taxe carbone), la transition énergétique semble enfin prendre son envol, ce qui devrait permettre le développement à grande échelle de la filière hydrogène-énergie.

Pour limiter les problèmes de rendements énergétiques et économiques de la production d’hydrogène et permettre l’ancrage de la filière hydrogène-énergétique dans le paysage économique actuel, une des voies possibles est d’utiliser l’hydrogène pour valoriser l’énergie issue des pics de production d’EnR intermittentes. En effet, ces surplus d’électricité ne sont aujourd’hui pas assez valorisés alors qu’ils permettraient de produire en quantité de l’hydrogène bas carbone par électrolyse de l’eau. Cet hydrogène « vert » pourrait ensuite être utilisé pour aider à décarboner le secteur industriel (en remplaçant l’hydrogène produit à partir de gaz naturel encore majoritairement utilisé) ainsi que pour mettre en place des parcs de véhicules publics fonctionnant avec des piles à hydrogène (bus, trams, trains, véhicules

utilitaires...). C'est ce qui se passe déjà dans des pays comme l'Allemagne, le Japon et la France mais à une échelle encore trop réduite. Une vraie volonté politique et des moyens plus importants sont nécessaires pour faire école et atteindre les seuils de développement de la filière hydrogène-énergie qui permettraient aux industriels produisant des piles, des réservoirs ou des électrolyseurs de faire les économies d'échelle suffisantes pour devenir compétitifs. Dans un second temps et une fois ce niveau de développement atteint, les applications de l'hydrogène pourront être plus nombreuses et notamment pour la mobilité des particuliers. En parallèle des efforts au niveau industriel, un important travail de recherche et développement doit se poursuivre pour répondre aux défis posés par le développement à grande échelle de la filière hydrogène-énergie : (i) substituer/diminuer la quantité de platine dans les PEMFC, (ii) développer un système de stockage fiable, robuste, compact et sûr pour les voitures, (iii) améliorer le rendement énergétique global de la filière, (iv) réussir à exploiter l'hydrogène naturel issu de phénomènes géologiques...

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et se concentre sur le développement d'un matériau permettant le stockage sous forme solide de l'hydrogène pour des applications dans le secteur des transports : le système magnésium – hydrure de magnésium, Mg – MgH<sub>2</sub>.

## 1.2. Stockage sous forme solide de l'hydrogène

Le stockage sous forme solide de l'hydrogène est possible grâce à l'utilisation de matériaux capables de se lier avec l'hydrogène. L'interaction entre l'hydrogène et le matériau hôte peut être de différentes natures : (i) l'hydrogène est adsorbé dans des matériaux microporeux tels que les nanotubes de carbone, MOFs (Metal Organic Frameworks) ..., (ii) les composés intermétalliques et les hydrures métalliques simples permettent l'absorption de l'hydrogène et (iii) l'hydrogène forme une liaison covalente ou ionique dans les hydrures complexes et les hydrures chimiques [39]. Les propriétés de stockage des systèmes formés sont très différentes en fonction de la force de l'interaction entre l'hydrogène et le matériau hôte, mais de manière générale, le principal intérêt de cette forme de stockage de l'hydrogène est sa compacité (cf. capacité volumique, [Tableau 1](#)). Le secteur où les applications ont le plus de potentiel est donc celui des transports [40–43], mais le stockage sous forme solide de l'hydrogène est également utilisé pour des applications stationnaires comme le stockage intersaisonnier d'énergie pour des bâtiments isolés/hors du réseau ainsi que le stockage de chaleur, la purification/séparation d'hydrogène dans un mélange de gaz, la compression de gaz... [44].

Les objectifs donnés par la DOE détaillés dans le [Tableau 1](#) permettent de comprendre les principaux enjeux techniques du stockage sous forme solide de l'hydrogène pour des applications dans des véhicules légers (fonctionnant avec des piles à hydrogène basse température) :

- Les conditions de température et pression permettant l'hydrogénation du système (insertion de l'hydrogène dans le matériau hôte) doivent être bien maîtrisées. En effet,

la cinétique de la réaction doit être grande pour permettre de remplir rapidement le réservoir et cela à basse température.

- Les conditions de température et pression permettant la déshydrogénation (libération de l'hydrogène stocké dans le matériau hôte) sont également très importantes. Le plus intéressant d'un point de vue économique et énergétique est d'avoir un système avec une température de déshydrogénation proche de la température de fonctionnement de la pile à hydrogène utilisée dans le véhicule. En effet, lors de son fonctionnement, la pile libère de la chaleur qui peut être valorisée et utilisée pour déshydrogéner le matériau et ainsi récupérer l'hydrogène stocké. Contrairement à l'hydrogénation, une cinétique rapide lors de la déshydrogénation n'est pas nécessaire. En effet, le but n'est pas de vider rapidement le réservoir mais au fur et à mesure de son utilisation par le véhicule. Le paramètre le plus important est donc la température de déshydrogénation, à pression atmosphérique.
- La compacité du système doit être assurée par l'utilisation de matériaux permettant le meilleur compromis entre les capacités de stockage massiques et volumiques en hydrogène.
- La réversibilité du système de stockage est enfin un facteur primordial ; il doit subir des cycles d'hydrogénation-déshydrogénation sans se dégrader.

De nombreux matériaux permettant le stockage sous forme solide de l'hydrogène ont été étudiés ces dernières décennies. Les propriétés de stockage clefs – (i) capacités volumiques et massiques en hydrogène, (ii) température de déshydrogénation, (iii) conditions d'hydrogénation, (iv) enthalpies de réaction et (v) réversibilité – des cinq principales familles sont détaillées dans le [Tableau 2](#), ainsi que les avantages et limites de ces différents matériaux. Il est important de noter que les systèmes présentés dans ce tableau ne sont ni dopés ni optimisés.

Les adsorbants microporeux se caractérisent par des enthalpies de réaction très faibles (moins de 10 kJ/mol H<sub>2</sub>), une réversibilité totale mais nécessitent l'utilisation de températures cryogéniques pour avoir une capacité de stockage suffisante [39,45]. Les composés intermétalliques comme TiFe et LaNi<sub>5</sub> sont très intéressants pour leurs conditions d'hydrogénation et de déshydrogénation proches de la température ambiante mais sont limités par leurs faibles capacités massiques de stockage (moins de 2 % d'hydrogène en masse) [46–48]. Les hydrures simples comme MgH<sub>2</sub> ainsi que les borohydrures permettent d'augmenter la quantité d'hydrogène stockée (7,6 et même 18 % en masse pour MgH<sub>2</sub> et LiBH<sub>4</sub> respectivement) mais déplacent les conditions d'hydrogénation et de déshydrogénation vers des températures supérieures à 350 °C à cause de fortes enthalpies de réaction (-75 et -190 kJ/mol H<sub>2</sub> pour MgH<sub>2</sub> et LiBH<sub>4</sub> respectivement) [49–51]. Enfin, les hydrures chimiques et les alanates permettent le meilleur compromis entre une capacité de stockage intéressante (entre 7,5 et 20 % d'hydrogène en masse) et des conditions d'hydrogénation et de déshydrogénation douces (moins de 200 °C), mais cela se fait au détriment de la réversibilité des systèmes formés et de la sécurité [52–55].

**Tableau 2 – Présentation des systèmes de stockage solide de l'hydrogène les plus étudiés dans la littérature (matériaux bruts, non dopés/améliorés).**

Systèmes de stockage solide de l'hydrogène	Stockage volumique (g H <sub>2</sub> /l)	Stockage massique (% mass)	Température déshydrogénation (°C)	Conditions hydrogénation	ΔH° (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Réversibilité (%mass d'H <sub>2</sub> )	Avantages	Limites	Ref	
<b>Adsorbants microporeux</b>										
Nanotubes de carbone	40-50	5-10	/	-140 °C – 0.4 bars	1 à 10	5-10	Enthalpie et capacité réversible de stockage	Conditions de température et pression	[38,56]	
MOF-5	36	7,1	/	-196 °C – 70 bars	2 à 5	7,1			[39,45]	
<b>Composés inter-métalliques</b>										
AB <sub>5</sub> - LaNi <sub>5</sub>	125	1,37	73	28 – 10 bars	- 30	1,37	Température d'utilisation et réversibilité	Faible capacité de stockage	[46,47]	
AB - TiFe	115	1,89	27	20 – 10 bars	- 30	1,89			[48]	
<b>Hydrures simples</b>										
MgH <sub>2</sub>	110	7,67	>350	>300 °C – 15 bars	- 74,7	7,67	Forte capacité réversible de stockage	Stabilité thermodynamique et cinétiques lentes	[49,57]	
<b>Hydrures complexes</b>										
Alanates	NaAlH <sub>4</sub>	93	7,5	185-230	125°C – 86 bars	-113	5,6	Température d'utilisation et capacité de stockage	Pression pour hydrogéner et sécurité	[52,58]
	LiAlH <sub>4</sub>	98	10,6	150-180-400	180 °C – 80 bars	-119	1			[53,59]
Borohydrures	LiBH <sub>4</sub>	122	18,4	> 500	600 °C – 155 bars	- 190	8,3	Capacité de stockage très importante	Réversibilité et conditions d'hydrogénation	[50,60]
	NaBH <sub>4</sub>	113	10,6	> 565	420 °C – 32 bars	- 188	2,3			[51,61]
<b>Hydrures chimiques</b>										
NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	145	19,6	100-150-500	Régénération du système difficile	-21	Régénération du système difficile	Température d'utilisation et capacité de stockage	Problèmes de régénération, pureté de l'hydrogène produit	[54]	
LiNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub>	>100	10,6	90		-3 to -5				[55]	

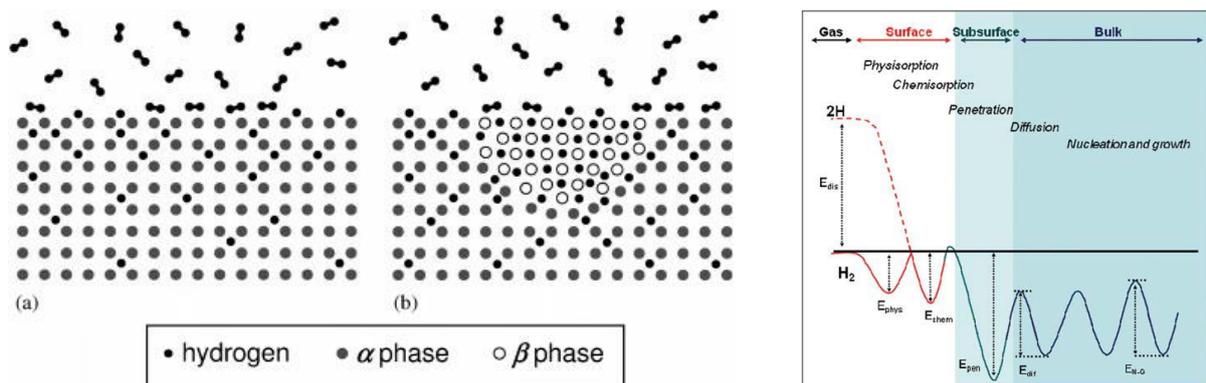
Néanmoins, la comparaison entre les objectifs donnés par le DOE (Tableau 1) et les propriétés des systèmes de stockage sous forme solide de l'hydrogène (Tableau 2) montre qu'aucun matériau ne permet à ce jour de répondre à tous les objectifs à la fois [44,62–64]. Un travail de recherche est donc encore nécessaire pour trouver, caractériser, tester et développer le système de stockage solide de l'hydrogène le plus adapté pour des applications dans le secteur des transports.

### 1.3. Le système Mg/MgH<sub>2</sub>

L'un des matériaux les plus prometteurs permettant de stocker sous forme solide de l'hydrogène est le magnésium [65]. C'est un élément très abondant sur terre et dans l'eau de mer, peu cher (industrie de production déjà bien établie), recyclable, non toxique, léger, relativement sûr (en comparaison avec les aluminures, par exemple, qui sont pyrophoriques dans l'air humide) mais facilement oxydable à l'air. Il est habituellement produit via des procédés électrochimiques à partir d'eau de mer ou de matériaux comme la dolomite et la magnésite [49]. Le magnésium a commencé à être étudié comme potentiel système de stockage de l'hydrogène dans les années 1970 [66]. En effet, sous une pression d'H<sub>2</sub> et à une température donnée, il est capable d'absorber de manière réversible une grande quantité d'hydrogène pour former un hydrure, l'hydrure de magnésium – MgH<sub>2</sub>. Ce dernier est un composé stable avec une enthalpie standard de réaction élevée de -74,7 kJ/mol H<sub>2</sub> [57] et des capacités réversibles de stockage en hydrogène massique et volumique de 7,65 % et 110 g H<sub>2</sub>/l MgH<sub>2</sub> respectivement (supérieures aux objectifs finaux donnés par le DOE pour des applications mobiles du stockage solide de l'hydrogène, Tableau 1) [49]. Le potentiel du système Mg/MgH<sub>2</sub> a été largement étudié (i) dans des applications stationnaires comme le stockage inter-saisonnier d'électricité et de chaleur pour des bâtiments isolés/hors du réseau (réacteurs adiabatiques) [67,68], (ii) comme éléments pour des électrodes de batteries de type lithium-ion [69,70] et surtout (iii) pour des applications mobiles comme les réservoirs de véhicules à pile à hydrogène [40,71].

L'hydrogénation du magnésium (ou hydruration) est un phénomène exothermique qui se déroule en plusieurs étapes, chacune avec des cinétiques et des niveaux d'énergies propres, comme détaillé par Bérudé et al. [72], et illustré dans la Figure 1 [49,72] :

- 1) L'adsorption des molécules d'H<sub>2</sub> gazeux à la surface du magnésium (« Physisorption »).
- 2) La dissociation des molécules adsorbées et l'absorption des atomes libérés par les sites métalliques de surface (« Chemisorption »).
- 3) Le déplacement/la migration des atomes d'hydrogène vers les sites de subsurface (« Penetration »).
- 4) La diffusion des atomes d'hydrogène vers le cœur du magnésium avec la formation d'une solution solide, la phase  $\alpha$ , (« Diffusion »).
- 5) La formation d'une phase de composition définie, la phase  $\beta$ , l'hydrure de magnésium MgH<sub>2</sub> (« Nucleation and growth »).



**Figure 1** : (a) représentation schématique du processus d'hydrogénation du magnésium [72] et (b) diagramme de Lennard-Jones illustrant les barrières énergétiques rencontrées successivement par l'hydrogène pendant le processus d'hydruration [49].

L'hydrogénation du magnésium est thermodynamiquement possible à température ambiante mais cinétiquement limitée à cause (i) de la présence d'une couche d'oxyde de type  $MgO - Mg(OH)_2$  à la surface des particules de magnésium (en raison de sa sensibilité à l'air), (ii) de la quantité importante d'énergie nécessaire pour dissocier la molécule d' $H_2$  à la surface de Mg (absence d'orbitales atomiques de type d) et (iii) du faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans Mg ( $4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ) [49]. Il faut ainsi chauffer à des températures supérieures à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  pour pouvoir former du  $MgH_2$  avec une cinétique acceptable [65].

La déshydrogénation du  $MgH_2$  est un phénomène endothermique suivant le chemin réactionnel inverse de celui de l'hydrogénation du magnésium mais de manière asymétrique (cinétiques différentes) [49]. Elle est thermodynamiquement impossible à température ambiante [57]. Il faut donc apporter de l'énergie, sous forme de chaleur, pour déshydrogéner et récupérer l'hydrogène stocké. En plus de la barrière thermodynamique, la déshydrogénation du  $MgH_2$  est également cinétiquement limitée par : (i) le très faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans  $MgH_2$  ( $1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ), et (ii) la faible vitesse de nucléation et de croissance de la phase de magnésium [49]. Il faut ainsi chauffer à plus de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  pour décomposer du  $MgH_2$  [65].

Le **tableau 3** résume les propriétés de stockage du système Mg/ $MgH_2$ , en prenant comme référence du  $MgH_2$  commercial [49,65]. Les valeurs d'énergie d'activation apparente obtenues (paramètre prenant en compte la somme des cinétiques de chacune des étapes des processus d'hydruration et de déshhydruration) sont supérieures pour la déshydrogénation de  $MgH_2$  par rapport à l'hydrogénation du magnésium (200-240 contre 160-200 kJ/mol  $H_2$  respectivement). Récupérer l'hydrogène stocké dans  $MgH_2$  est donc le plus contraignant d'un point de vue thermodynamique (réaction endothermique, apport d'énergie obligatoire) et cinétique, ce qui explique les températures supérieures à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  nécessaires. L'hydrogénation du magnésium est néanmoins également problématique en raison de sa forte exothermicité ( $\Delta H^\circ = -74,7 \text{ kJ/mol}$ ) couplée à la très faible conductivité thermique de l'hydrure de magnésium ( $\approx 0,1$

W/m.K) [72]. Une bonne gestion des transferts de chaleur dans le système est donc très importante [73].

**Tableau 3 – Propriétés de stockage du MgH<sub>2</sub> commercial/brut [49,65]**

Capacité (m% H <sub>2</sub> )	Hydrogénation			Déshydrogénation		
	Température (°C)	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol H <sub>2</sub> )	ΔH° <sup>c</sup> (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Température (°C)	Ea <sup>b</sup> (kJ/mol H <sub>2</sub> )	ΔH° <sup>c</sup> (kJ/mol H <sub>2</sub> )
7,0 <sup>a</sup> -7,6	>300	160-200	-74,7	>350	200-240	74,7

<sup>a</sup> Présence d'impuretés et oxydation de la surface des particules

<sup>b</sup> Paramètre cinétique – énergie d'activation apparente

<sup>c</sup> Paramètre thermodynamique – enthalpie standard de réaction

Le secteur où les applications du système Mg/MgH<sub>2</sub> ont le plus de potentiel est celui des transports (voiture, bus, train, bateaux...) [65]. Les enjeux de la conception d'un réservoir de stockage pour des voitures à pile à hydrogène ont été détaillés précédemment (Tableau 1 et partie 1.2. §2). Il est intéressant d'ajouter que la déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> (et des hydrures métalliques en général) est une réaction endothermique et donc auto-limitante en cas de fuite accidentelle dans le réservoir (chute de la température qui entraîne l'arrêt de la réaction), ce qui est particulièrement intéressant du point de vue de la sécurité. Les défis de l'utilisation du système Mg/MgH<sub>2</sub> pour les applications mobiles sont (i) d'améliorer les cinétiques d'hydrogénation du magnésium (pour remplir le réservoir rapidement à basse température) et de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub>, (ii) de déstabiliser la liaison Mg-H (pour libérer l'hydrogène à basse température), (iii) de bien contrôler les transferts de chaleur dans le système, (iv) le tout en conservant la grande capacité réversible de stockage du MgH<sub>2</sub> [42,43,49,65]. De nombreuses études ont été publiées ces dernières années pour répondre à ces défis [66,74–81] et certains résultats intéressants sont résumés dans le Tableau 4. Les améliorations le plus souvent mises en place sont (i) de nanostructurer le système par broyage mécanique [82–84], (ii) d'ajouter des activateurs catalytiques (métaux de transition, oxydes, complexes) par broyage [85–92], (iii) de synthétiser directement des nanoparticules de magnésium et de les confiner dans des supports carbonés (graphène, charbons actifs) [93,94], (iv) de former des alliages avec des métaux de transition [95,96] et (v) de former des composites avec d'autres hydrures (borohydrures, alanates) [97,98].

**Tableau 4 – propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>, améliorations décrites dans la littérature**

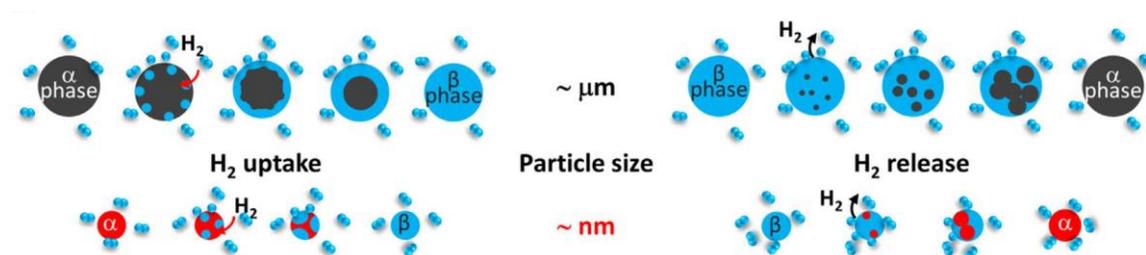
Améliorations décrites dans la littérature	Systèmes étudiés	Capacité (% mass)	Déshydrogénation			Hydrogénation				Cyclage (cycles)	Réf
			T (°C)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	T (°C)	t* (min)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)		
Aucune	MgH <sub>2</sub> commercial	7,1	400	239	74,7	300	>2400	160-200	-74,7	>1500	[101]
		6,7	410	/	78,5	/	/		/		[49,102]
Nanostructuration par broyage mécanique	MgH <sub>2</sub> broyé 2 heures	7,4	300	143	77	200	/	78	-74	/	[82]
	MgH <sub>2</sub> broyé 5 heures	7,0	310	179	72	200	120	88	-76	1	[83]
	MgH <sub>2</sub> broyé 35 heures	4,9	278	250	76,7	/	/	/	/	/	[84]
Ajout d'activateurs catalytiques par broyage mécanique											
Métaux de transition	5 % en masse Fe nano	6,3	205	74	76	20	40	41	-77	50	[85]
	10 % en masse de Ni/CMK-3	6,0	160	43,4	74,7	75	300	37,4	/	10	[86]
Oxydes	18 % en masse Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	6,1	170	84	84	200	3	/	-72	/	[87]
	10 % en masse TiO <sub>2</sub> @C	6,5	205	106	73,6	105	12,5	38	/	10	[88]
Métaux + oxydes	10 % en masse Ni/TiO <sub>2</sub>	6,0	200	43,7	/	100	6	/	/	7	[89]
	10 % en masse (8Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /2Ni)	5,5	200	86,9	76,8	<200	15	/	-72,7	>400	[90]
Complexes	10 % en masse Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	6,8	205	110	78	75	50	47	-77	/	[91]
	10 % en masse V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	7,0	200	80	79,6	50	10	43	-78,4	/	[92]
Nano-confinement + additifs	Nano Mg/graphène + Ni	5,4	140	64,7	62,1	50	45	22,7	-62,1	100	[93]
	Nano Mg/carbone + Ni	5	121	43	49,1	50	30	31	-46,9	100	[94]
Formation d'alliages	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,5	210	100	61,9	200	2	/	-60,9	600	[95]
	Mg-La-Fe-H	5,5	180	100,3	85,7	25	480	23,9	-72,0	/	[96]
Formation composites avec d'autres hydrures	MgH <sub>2</sub> + Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,76	90-260	77-118	32,3		5% en masse à 300 °C			/	[97]
	MgH <sub>2</sub> + LiBH <sub>4</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,5	325	125	68,4	140	30	/	-62,7	/	[98]

\* Temps nécessaire pour absorber 5 % en masse d'hydrogène à la température T

### 1.3.1. Nanostructuration par broyage mécanique

Pour nanostructurer le système Mg/MgH<sub>2</sub>, des broyeurs mécaniques à billes sont le plus souvent utilisés (planétaires ou à haute énergie) [80]. Le MgH<sub>2</sub> est broyé et non le magnésium car il est plus dense et moins ductile. Le broyage dure le plus souvent entre 2 et 5 heures, sous atmosphère inerte ou sous hydrogène, pour éviter l'oxydation. Il permet de réduire les cristallites de MgH<sub>2</sub> à une taille autour de 10 nm [99], les grains à 100 nm et les particules à moins de 3 µm [100]. Comme démontré par Hanada et al. [99] ainsi que par Paik et al. [100], une durée de broyage supérieure à 5h ne permet pas de continuer de réduire la taille des cristallites/ particules de manière significative, la majeure partie des changements se déroulant pendant les premières heures du broyage.

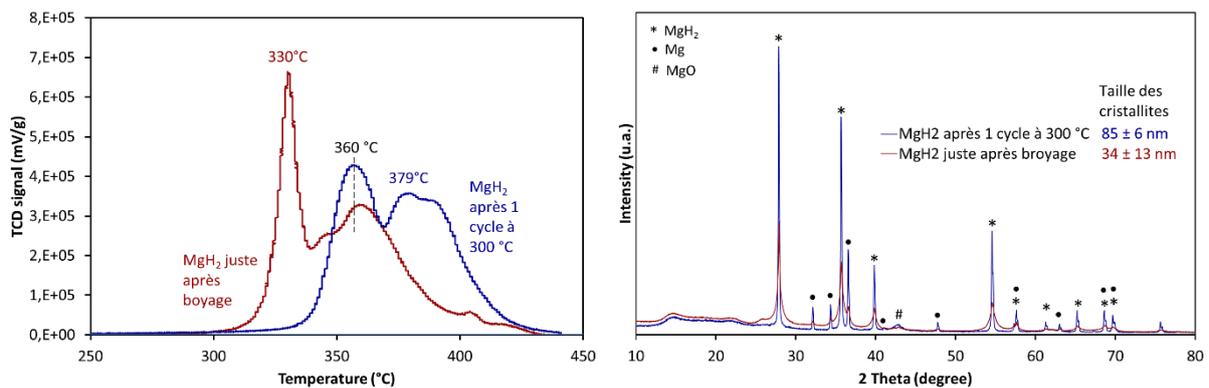
Les résultats du [Tableau 4](#) montrent que la nanostructuration par broyage mécanique de MgH<sub>2</sub> a un impact significatif sur les températures et cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation, par comparaison au MgH<sub>2</sub> commercial non-broyé [82–84]. La température passe ainsi de 400 à 300 °C pour la décomposition de MgH<sub>2</sub> et de 300 à 200 °C pour l'hydruration de Mg. La nanostructuration par broyage n'a cependant aucun effet sur la thermodynamique du système (les enthalpies ne changent pas). L'amélioration des cinétiques d'hydrogénation/déshydrogénation est principalement due (i) à l'accélération de la cinétique de diffusion des atomes d'hydrogène dans Mg et MgH<sub>2</sub> liée à la petite taille des particules et à la présence de nombreux défauts, [Figure 2](#) [72], (ii) au cassage partiel de la couche d'oxydes présente à la surface des particules et (iii) à l'amélioration des cinétiques de dissociation des molécules d'H<sub>2</sub> grâce à l'augmentation de la porosité et la présence de défauts [80].



*Figure 2 – Impact du broyage sur les mécanismes d'hydrogénation du magnésium et de déshydrogénation de MgH<sub>2</sub> [81]. "α phase" correspond à Mg et "β phase" à MgH<sub>2</sub>*

Le problème de la nanostructuration de MgH<sub>2</sub> par simple broyage mécanique est que les propriétés de stockage améliorées ne sont pas préservées pendant le cyclage [49,79]. En effet les particules de Mg et de MgH<sub>2</sub> ont tendance à s'agréger lors des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation par effet de frittage en température jusqu'à atteindre une taille limite micrométrique, équivalente à celle du MgH<sub>2</sub> commercial non-broyé [103]. Ce phénomène a été observé lors de ce travail de thèse, comme illustré par la [Figure 3](#) où les propriétés de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> sont comparées pour un échantillon juste après broyage pendant 5 heures et après 1 cycle d'hydrogénation/déshydrogénation à 300 °C. D'après les résultats de Désorption en Température Programmée (DTP, [Figure 3a](#)) permettant

de suivre l'hydrogène désorbé en fonction de la température, il est clair que les propriétés de stockage se dégradent quand le nombre de cycles augmente (décalage du profil de déshydrogénation vers les hautes températures). Les résultats DRX (Figure 3b) montrent que la taille des cristallites de  $MgH_2$  augmente de manière significative après 1 cycle (passage de  $34 \pm 13$  nm à  $85 \pm 6$  nm). Les propriétés de stockage du système  $Mg/MgH_2$  nanostructuré par broyage mécanique sont donc encore loin des objectifs du DOE pour la conception d'un réservoir de stockage pour des voitures à pile à hydrogène.



**Figure 3** – (a) Désorption en Température Programmée (DTP) de  $MgH_2$  broyé pendant 5 heures, comparaison de l'échantillon juste après broyage et après 1 cycle d'hydrogénation/déshydrogénation à 300 °C et (b) analyses DRX correspondant aux deux échantillons, la taille des cristallites a été déterminée par la méthode Rietveld.

### 1.3.2. Ajout d'activateurs catalytiques par broyage

Pour continuer d'améliorer les propriétés de stockage du système  $Mg/MgH_2$ , il est particulièrement intéressant de coupler la nanostructuration par broyage mécanique à l'ajout d'activateurs catalytiques de types nanoparticules de métaux de transition (fer, nickel, vanadium, titane...) ou d'oxydes ( $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ...) [85–92]. Les additifs sont le plus souvent déposés à la surface des particules de  $Mg/MgH_2$ , de manière relativement homogène et améliorent significativement les cinétiques d'hydrogénation du magnésium et de déshydrogénation du  $MgH_2$ . En effet, ils peuvent jouer plusieurs rôles intéressants : (i) celui d'agent dispersant et de raffinage réduisant la taille des particules de  $MgH_2$  pendant le broyage [104], (ii) ils apportent des sites facilitant la dissociation de la molécule  $H_2$  et la pénétration de l'hydrogène dans les sites de subsurface (effet spillover), (iii) en raison de leur forte affinité pour l'hydrogène, ils déstabilisent la liaison  $Mg-H$  ce qui facilite sa dissociation et (iv) en jouant le rôle de « pompes » à hydrogène, ils accélèrent la diffusion des atomes d'hydrogène dans  $Mg$  et  $MgH_2$  [72,74].

L'ajout d'activateurs catalytiques au système  $Mg/MgH_2$  par broyage mécanique permet d'obtenir des températures de déshydrogénation autour de 200 °C et des températures inférieures à 100°C pour l'hydrogénation (Tableau 4). L'additif, 5-10 % en masse en moyenne, favorise les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène sans impacter, la plupart

du temps, la thermodynamique du système Mg/MgH<sub>2</sub> et permet de former des systèmes relativement stables au cyclage [85,86,88–90]. Leurs capacités de stockage sont le plus souvent comprises entre 6,0 et 6,5 % d'H<sub>2</sub> en masse (en raison de la quantité non négligeable d'additif ne stockant pas d'hydrogène) tandis que les énergies d'activation apparentes de l'hydrogénation du Mg et de la déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> sont de l'ordre de 30-50 et 40-100 kJ/mol H<sub>2</sub> respectivement (Tableau 4).

Dans leur travail, Yang et al. [105] ont mis en avant l'importance de la densité des sites actifs de surface lors de la préparation de systèmes « MgH<sub>2</sub> + additif ». Pour jouer sur cette densité, il est possible soit d'augmenter la quantité d'additif (ce qui diminue la capacité de stockage du système formé), soit de diminuer la taille de l'activateur catalytique utilisé, afin de pouvoir mieux le répartir à la surface des particules de Mg/MgH<sub>2</sub>. Il est ainsi particulièrement intéressant d'utiliser des complexes de métaux de transition, comme précurseurs, car ils permettent de déposer de manière homogène et fine les centres métalliques les composant à la surface des particules de Mg/MgH<sub>2</sub>, après décomposition de la partie organique du complexe pendant la préparation par broyage [91,92]. L'utilisation de ce type d'additifs, très peu explorée dans la littérature, permet de n'utiliser qu'une quantité réduite d'additif tout en améliorant de manière significative les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> (entre 1 et 2 % en masse contre 5-10 % pour l'utilisation d'additifs sous forme de nanoparticules). Des capacités de stockage proches de 7,0 % d'H<sub>2</sub> en masse sont ainsi obtenues (Tableau 4) avec des cinétiques d'hydrogénation (absorption de 5 % d'H<sub>2</sub> en 10 min à 50 °C [92]) du même ordre que celles rapportées lors de l'ajout de catalyseurs de type nanoparticules de métaux de transition (absorption de 5 % d'H<sub>2</sub> en 40 min à 20 °C [85]).

Néanmoins, malgré une amélioration significative des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation, les différents systèmes « MgH<sub>2</sub> + activateur catalytique » formés sont tous limités par la stabilité thermodynamique du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Ils se caractérisent par des températures de déshydrogénation autour de 200 °C, ce qui n'est pas suffisant pour les applications mobiles désirées. Pour pouvoir continuer à améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>, il faut donc réussir à diminuer ses enthalpies de réaction, en plus d'améliorer les cinétiques d'hydrogénation de Mg et de déshydrogénation de MgH<sub>2</sub>.

### 1.3.3. Formation d'alliages et de composites à base de MgH<sub>2</sub>

Pour jouer sur l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation de MgH<sub>2</sub>, il faut pouvoir former un alliage ou un composite avec des propriétés thermodynamiques différentes de celle du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Pour ce faire, des quantités d'additif supérieures à 20 % en masse doivent être employées et leur ajout au système se fait soit par voie de synthèse soit par broyage mécanique. Il est ainsi possible de former des alliages avec des métaux de transition tels que le nickel, le fer, le cuivre... ou des composites avec des hydrures complexes de type borohydrures ou alanates [95-98].

L'alliage le plus courant est à base de nickel et permet de former le système Mg<sub>2</sub>Ni/Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> [95]. Il peut être obtenu en broyant du MgH<sub>2</sub> avec du nickel selon un ratio

molaire 2 : 1 suivi d'un frittage en température et sous pression d'hydrogène [106]. Les enthalpies de réaction du système ainsi obtenu sont d'environ  $\pm 61$  kJ/mol H<sub>2</sub> et il stocke et libère son hydrogène autour de 200 °C (Tableau 4). Il est probable qu'en ajoutant des additifs ou en nanostructurant Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> par broyage mécanique, des températures de déshydrogénation plus basses pourraient être obtenues. Néanmoins, peu de recherches ont été effectuées car le système est limité par sa capacité de stockage théorique en hydrogène de 3,96 % en masse, tout comme la majorité des alliages à base de magnésium et d'autres métaux de transition [47,48,96].

Pour éviter une baisse trop importante de la capacité de stockage, il est intéressant de former des composites à base de MgH<sub>2</sub> et d'autres hydrures complexes comme les alanates et les borohydrures. En effet, ces derniers ont le plus souvent une capacité de stockage supérieure à celle de MgH<sub>2</sub> (9,4 et 18,4 %mass pour Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et LiBH<sub>4</sub> respectivement) mais souffrent de problèmes de réversibilité [50,53]. La formation de composites avec MgH<sub>2</sub> permet de préserver une capacité de stockage importante tout en améliorant la réversibilité des hydrures complexes seuls [97,98]. Néanmoins les systèmes formés sont très complexes et les conditions de ré-hydrogénation sont le plus souvent dégradées en comparaison avec l'utilisation de MgH<sub>2</sub> seul (Tableau 4). Par exemple, le système « MgH<sub>2</sub> + Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> » permet de déshydrogéner plus de 7,5 % en masse d'H<sub>2</sub> à moins de 250 °C mais l'hydrogénation est incomplète (5% en masse d'H<sub>2</sub> seulement) et nécessite des températures supérieures à 300 °C [97].

La dernière méthode permettant de jouer sur les propriétés thermodynamiques du système Mg/MgH<sub>2</sub> est la nanostructuration. En effet, selon Aguey-Zinsou et al. [49] et Bérudé et al. [72], il est possible de déstabiliser d'un point de vue thermodynamique le système Mg/MgH<sub>2</sub> (dans les joints de grain et via la présence de lacunes), si les particules sont suffisamment petites (inférieures à 5 nm). Le broyage mécanique de MgH<sub>2</sub> ne permet pas d'obtenir de tels résultats [99,100], mais il est possible de synthétiser directement des nanoparticules de Mg de cet ordre de taille [79]. Il faut néanmoins qu'elles soient encapsulées/nano-confinées dans des structures carbonées afin d'éviter qu'elles ne s'agrègent pendant le cyclage. Xia et al. [93] ont ainsi préparé un système composé de nanoparticules de MgH<sub>2</sub> de 5,7 nm de diamètre supportées dans du graphène et dopées avec du nickel. Avec un impact significatif à la fois sur la thermodynamique du système ( $\Delta H^\circ = \pm 62,1$  kJ/mol H<sub>2</sub>) et les cinétiques d'hydrogénation ( $E_a = 22,7$  kJ/mol H<sub>2</sub>) et de déshydrogénation ( $E_a = 64,7$  kJ/mol H<sub>2</sub>), le composite formé libère son hydrogène à moins de 150 °C et est stable même après 100 cycles d'hydrogénation/déshydrogénation (Tableau 4). Shinde et al. [94] sont allés encore plus loin en utilisant du charbon actif avec une insertion périodique de nickel pour supporter des nanoparticules de MgH<sub>2</sub>. Le système ainsi formé est stable au cyclage ainsi qu'à l'air. Il a des enthalpies de réaction de  $\pm 45$  kJ/mol H<sub>2</sub> et des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation de 31 et 43 kJ/mol H<sub>2</sub> respectivement. Il peut libérer son hydrogène à partir d'une température de 121 °C et en stocker 5 %mass à température ambiante en moins d'une heure (Tableau 4). Il est à ce jour et à notre connaissance le système à base de Mg/MgH<sub>2</sub> avec

les meilleures propriétés de stockage. Néanmoins, et c'est sans doute la seule limite de ce type de système, l'utilisation de supports carbonés réduit significativement la capacité globale de stockage en hydrogène. En effet, le composite de Xia et al. [93] a un chargement en MgH<sub>2</sub> de 75 % contre 60 % pour celui de Shinde et al. [94], ce qui réduit les capacités de stockage à 5,4 et 5,0 % en masse d'H<sub>2</sub> respectivement.

Tableau 5 – Système Mg/MgH <sub>2</sub> et objectifs ultimes du DOE				
Système formé	Capacité (%mass H <sub>2</sub> )	Hydrogénation (°C)	Déshydrogénation (°C)	Durée de vie (cycles)
Objectifs du DOE	>6,5	<85	<85	>1500
MgH <sub>2</sub> commercial	7,0-7,5	300	400-410	>1500
MgH <sub>2</sub> broyé	7,0-7,5	200	275-310	1
MgH <sub>2</sub> + catalyseur	5,5-6,5	20-150	160-205	>50
MgH <sub>2</sub> + complexe	6,8-7,0	20-100	200-250	1
Alliages	3,5-5,0	25-200	180-210	>600
MgH <sub>2</sub> nano-confiné	4,5-5,5	50	120-140	>100

Objectifs atteints (en vert)

Objectifs proches d'être atteints (en orange)

Objectifs non atteints (en rouge)

Le stockage de l'hydrogène dans le système Mg/MgH<sub>2</sub> a beaucoup de potentiel pour des applications mobiles de type voitures à piles à hydrogène. Le Tableau 5 résume les avancées de ces dernières années, permises par les différents types d'amélioration mises en place dans la littérature et compare avec les objectifs ultimes du DOE pour ce type d'applications. Malgré des systèmes très intéressants comme celui formé par Shinde et al. [94], il reste un travail de recherche fondamentale à fournir pour réussir à produire en laboratoire un système permettant de répondre simultanément à tous les objectifs du DOE. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et cherche à explorer une voie encore très peu étudiée pour doper le système Mg/MgH<sub>2</sub>, celle d'ajouter des activateurs catalytiques sous forme de complexes de métaux de transition. A ce jour et à notre connaissance, seule l'équipe de S. Kumar en plus de la nôtre travaille sur ce type d'additifs [91,92].

#### 1.4. Projet de recherche

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche plus global financé par l'Agence National de la Recherche (ANR) et faisant suite à l'appel à projets générique « Défi de tous les savoirs » en 2015. Il s'intitule « *Poly(dihydrogen) complexes and hydrogen transfer* » ou « *3H<sub>2</sub>* » et est le fruit d'une collaboration entre plusieurs laboratoires de recherche français dont le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse (LCC) et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). Porté par l'équipe de Sylviane Sabo-Etienne au LCC, le projet de recherche vise à étudier une famille bien particulière de complexes, les complexes poly-dihydrogènes [107]. Ces derniers permettent de coordonner des molécules de dihydrogène à un centre métallique et ce sans casser la liaison H-H. Depuis

le travail pionnier de G. Kubas en 1984, de nombreux complexes contenant une molécule de dihydrogène coordonnée ont été découverts [108]. Cependant les complexes contenant deux molécules de H<sub>2</sub> sont moins abondants (une dizaine seulement), et aucun complexe tri-dihydrogène n'a été découvert et caractérisé à ce jour [109].

L'un des objectifs de ce projet de recherche est d'étudier les propriétés à l'état solide de complexes comportant un ou plusieurs ligands H<sub>2</sub> pour une meilleure compréhension de la synergie entre le/les ligands H<sub>2</sub> et le centre métallique dans les processus de transfert d'hydrogène. Le but de cette étude est de pouvoir déshydrogéner et hydrogéner les complexes de façon réversible à des températures proches de la température ambiante. Des stratégies de synthèse ont également été explorées pour obtenir, pour la première fois, un complexe comportant trois ligands H<sub>2</sub> et déterminer si un nombre élevé de ligands H<sub>2</sub> peut conduire à des propriétés inédites.

Les applications potentielles des complexes poly-dihydrogènes sont multiples et ce particulièrement dans le domaine de la chimie de coordination et de la catalyse [110–114]. En effet, les ligands H<sub>2</sub> coordonnés au centre métallique sont le plus souvent labiles et permettent l'accès à des espèces hautement insaturées pour des fonctionnalisations multiples [115]. Dans le cadre de ce projet l'application visée est, pour la première fois, le stockage sous forme solide de l'hydrogène. Dans un complexe poly-dihydrogène, la force de l'interaction entre les ligands H<sub>2</sub> et le centre métallique est à mi-chemin entre la physisorption et l'absorption [116], ce qui fait de ces complexes une famille de matériaux particulièrement intéressante pour concevoir des systèmes de stockage de l'hydrogène fonctionnant à des températures proches de la température ambiante. D'un point de vue théorique, la quantité d'hydrogène impliquée est très faible (moins de 1 % en masse). Sur le plan pratique, ils ne pourraient donc pas être utilisés seuls comme systèmes de stockage de l'hydrogène. L'idée est donc de les coupler avec un matériau à forte capacité de stockage, comme l'hydrure de magnésium par exemple (7,65 % H<sub>2</sub> en masse), pour essayer de former un nouveau système permettant un fonctionnement proche de la température des piles à combustible basse température (80 – 100°C) et une capacité de stockage en hydrogène importante, et ainsi répondre aux objectifs techniques du DOE. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette stratégie et implique l'utilisation des complexes poly-dihydrogène développés dans ce projet comme additifs au système de stockage Mg/MgH<sub>2</sub>.

## **1.5. Objectifs du travail**

Le stockage de l'hydrogène est l'un des verrous technologiques limitant le développement de la filière hydrogène-énergie. Les applications avec sans doute le plus d'exigences d'un point de vue technique se trouvent dans le secteur des transports. En effet, pour développer la voiture à pile à hydrogène de demain, il faut réussir à concevoir des réservoirs d'hydrogène qui soient fiables, robustes, compacts, sécurisés, légers, avec une forte capacité, peu chers et fonctionnant à des températures proches de la température des piles à combustible basse

température (80 – 100°C). De nombreuses recherches ont été effectuées dans ce sens ces dernières décennies, et parmi une multitude de matériaux, le système Mg/MgH<sub>2</sub> a montré un potentiel certain. En effet, le magnésium est un élément très abondant sur terre, peu cher, recyclable, non toxique et léger. En contact avec de l'hydrogène, à une température et sous une pression donnée, il réagit pour former un hydrure avec une capacité de stockage réversible en hydrogène de 7,65 % en masse et 110 g H<sub>2</sub>/l MgH<sub>2</sub> (valeurs supérieures aux objectifs finaux du DOE). Néanmoins, les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation sont lentes et la stabilité thermodynamique du système Mg/MgH<sub>2</sub> (enthalpies de réaction élevées) impose des températures de fonctionnement supérieures à 300 °C, ce qui limite bien évidemment son utilisation dans les applications embarquées. De nombreuses méthodes ont été mises en place dans la littérature pour déstabiliser la liaison Mg-H et améliorer les cinétiques de sorption, comme la nanostructuration par broyage et l'ajout d'activateurs catalytiques de type nanoparticules de métaux de transition et/ou oxydes. Néanmoins, aucun des systèmes formés à ce jour ne permet de répondre à tous les objectifs du DOE à la fois. Il reste donc un important travail de recherche fondamentale à fournir pour ce faire.

Dans le cadre du projet de recherche « *Poly(dihydrogen) complexes and hydrogen transfer* », l'objectif de ce travail de thèse a été de coupler des complexes de type poly-dihydrogène et des complexes de métaux de transition en général avec le système Mg/MgH<sub>2</sub>, afin d'explorer leur potentiel et leur efficacité pour améliorer les propriétés d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> ; le but ultime étant de concevoir un système de stockage de l'hydrogène réversible et fonctionnant à des températures proches de 100 °C, pour des applications de type voiture à pile à hydrogène (PEM). A notre connaissance, les complexes poly-dihydrogène n'ont pas encore été testés comme additif au système Mg/MgH<sub>2</sub>.

Pour préparer les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe », le broyage mécanique a été choisi comme méthode de préparation. Il s'agit de la voie la plus classiquement utilisée dans la littérature pour ajouter un additif à du MgH<sub>2</sub> et elle est bien connue pour améliorer les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Cette méthode de préparation pose les questions suivantes :

*Comment se comportent les complexes de métaux de transition lors du broyage avec MgH<sub>2</sub> ? Préservent-ils leurs structures ? Ont-ils un impact sur la structure des particules de Mg et de MgH<sub>2</sub> ?*

Plusieurs complexes poly-dihydrogènes différents ont été testés et étudiés, ainsi que des complexes de métaux de transition plus classiques (sans ligands dihydrogène). L'impact de ces additifs sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> a été étudié par analyse thermique. Les appareils utilisés ont permis d'étudier les cinétiques des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation ainsi que les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) des systèmes « MgH<sub>2</sub> + complexe » formés. L'évolution des propriétés de stockage des composites lors des cycles d'hydruration/déhydruration a également été suivie. Enfin, les

systèmes étudiés ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques afin de répondre aux questions suivantes :

*Quel est le rôle des complexes lors des processus d'hydrogénation et de déshydrogénation des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » formés, et en particulier l'impact du centre métallique, des ligands organiques et dihydrogène ?*

*Quelle est la quantité optimale de complexe à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub> en fonction de sa nature ?*

*Comment se comportent les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » lors des cycles d'hydrogénation et de déshydrogénation en température ?*

La suite du manuscrit se divise en trois parties :

- La description de la méthode de préparation des échantillons et des techniques expérimentales utilisées : analyse thermique (ATG, DSC, DTP, PCT, cyclage) et caractérisations physico-chimiques (DRX, MEB, MET, RMN, XPS).
- Les résultats et discussions. Cette partie est divisée en trois chapitres.
  - Dans un premier temps, l'impact de l'addition de complexes bis-dihydrogène à base de ruthénium sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> a été étudié. Les résultats montrent le potentiel de l'utilisation de complexes de métaux de transition comme activateurs catalytiques des réactions d'hydrogénation de Mg et de déshydrogénation de MgH<sub>2</sub>. Les rôles respectifs du centre métallique et des ligands organiques sont précisés.
  - Dans un second temps, un autre centre métallique a été considéré, le nickel et le complexe commercial bis(tricyclohexylphosphine)-nickel(II) dichlorure a été ajouté à du MgH<sub>2</sub> par broyage mécanique. Les résultats montrent l'importance de la stabilité thermique du complexe et de la nature du centre métallique sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>.
  - Dans un dernier temps, deux complexes de type hydruure de nickel ont été synthétisés et leurs impacts sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> ont été étudiés. Les résultats permettent de détailler l'intérêt des complexes pour disperser de manière ultrafine et homogène les espèces actives à la surface des particules de Mg/MgH<sub>2</sub>.
- Les conclusions générales et perspectives de travail.

## Références bibliographiques

- [1] Chow J et al. Energy Resources and Global Development. *Science* **2003**;302:1528–31. doi:10.1126/science.1091939.
- [2] Arto I et al. The energy requirements of a developed world. *Energy for Sustainable Development* **2016**;33:1–13. doi:10.1016/j.esd.2016.04.001.
- [3] Bockris JO et al. Will lack of energy lead to the demise of high-technology countries in this century? *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**;32:153–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.08.025.
- [4] Martins F et al. Fossil fuel energy consumption in European countries. *Energy Procedia* **2018**;153:107–11. doi:10.1016/j.egypro.2018.10.050.
- [5] Bauer C et al. Greenhouse Gas Emissions from Energy Systems, Comparison, and Overview ☆. In: Dellasala DA, Goldstein MI, editors. *Encyclopedia of the Anthropocene*, Oxford: Elsevier; **2018**, p. 473–84. doi:10.1016/B978-0-12-809665-9.09276-4.
- [6] Wang X et al. Future extreme climate changes linked to global warming intensity. *Science Bulletin* **2017**;62:1673–80. doi:10.1016/j.scib.2017.11.004.
- [7] Benson SM et al. Sustainability and Energy Conversions. *MRS Bulletin* **2008**;33:297–302. doi:10.1557/mrs2008.257.
- [8] Baranes E et al. Non-renewable and intermittent renewable energy sources: Friends and foes? *Energy Policy* **2017**;111:58–67. doi:10.1016/j.enpol.2017.09.018.
- [9] Olabi AG et al. Renewable energy and energy storage systems. *Energy* **2017**;136:1–6. doi:10.1016/j.energy.2017.07.054.
- [10] Andrews J et al. The role of hydrogen in a global sustainable energy strategy. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **2014**;3:474–89. doi:10.1002/wene.103.
- [11] Barreto L et al. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**;28:267–84. doi:10.1016/S0360-3199(02)00074-5.
- [12] Bakenne A et al. Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:7744–53. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.216.
- [13] Winter C-J et al. Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**;34:S1–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.063.
- [14] Moliner R et al. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:19500–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.202.
- [15] Fonseca JD et al. Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:9486–504. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.177.
- [16] Hanley ES et al. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**;82:3027–45. doi:10.1016/j.rser.2017.10.034.
- [17] Parra D et al. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**;101:279–94. doi:10.1016/j.rser.2018.11.010.
- [18] Momirlan M et al. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**;30:795–802. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.10.011.
- [19] Navarro RM et al. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **2007**;107:3952–91. doi:10.1021/cr0501994.
- [20] Acar C et al. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production* **2019**;218:835–49. doi:10.1016/j.jclepro.2019.02.046.
- [21] Bessarabov D et al. Chapter 2 - Key Performance Indicators. In: Bessarabov D, Millet P, editors. *PEM Water Electrolysis*, Academic Press; **2018**, p. 33–60. doi:10.1016/B978-0-08-102830-8.00002-3.
- [22] Kudo A et al. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* **2008**;38:253–78. doi:10.1039/B800489G.
- [23] Oey M et al. Challenges and opportunities for hydrogen production from microalgae. *Plant Biotechnology Journal* **2016**;14:1487–99. doi:10.1111/pbi.12516.
- [24] Prinzhofer A et al. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**;43:19315–26. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.
- [25] Carrette L et al. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* **2001**;1:5–39. doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G.
- [26] Sundén B. et al. Chapter 11 - Fuel cell systems and applications. In: Sundén B, editor. *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Academic Press; **2019**, p. 203–16. doi:10.1016/B978-0-12-816950-6.00011-7.

- [27] Wang G et al. Progress on design and development of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for vehicle applications: A review. *Fuel Processing Technology* **2018**;179:203–28. doi:10.1016/j.fuproc.2018.06.013.
- [28] Da Silva FS et al. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.105.
- [29] Netherlands natural gas network could be suitable for hydrogen. *Fuel Cells Bulletin* **2018**;2018:11–2. doi:10.1016/S1464-2859(18)30296-7.
- [30] Gahleitner G. et al. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**;38:2039–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.010.
- [31] Durbin DJ et al. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**;38:14595–617. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.058.
- [32] Zhang F et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:14535–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.
- [33] Shen C et al. Consequence assessment of high-pressure hydrogen storage tank rupture during fire test. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2018**;55:223–31. doi:10.1016/j.jlp.2018.06.016.
- [34] Ren J et al. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**;42:289–311. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.195.
- [35] DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. *EnergyGov* <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (accessed July 11, **2019**).
- [36] Physical Hydrogen Storage. *EnergyGov* <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage> (accessed July 11, **2019**).
- [37] Khalim Khafidz NZ et al. The kinetics of lightweight solid-state hydrogen storage materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:13131–51. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.169.
- [38] Lim K L et al. Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review. *Chemical Engineering & Technology* **2010**;33:213–26. doi:10.1002/ceat.200900376.
- [39] Lototskyy M et al. Comparative analysis of the efficiencies of hydrogen storage systems utilising solid state H storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**;645:S365–73. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.107.
- [40] Varin RA et al. Nanostructured Hydrides for Solid State Hydrogen Storage for Vehicular Applications. *Green Energy* **2011**, 223–86. doi:10.1007/978-1-84882-647-2\_6.
- [41] Gurz M et al. The meeting of hydrogen and automotive: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**;42:23334–46. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.124.
- [42] Lototskyy MV et al. Metal hydride systems for hydrogen storage and supply for stationary and automotive low temperature PEM fuel cell power modules. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**;40:11491–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.095.
- [43] Pasini JM et al. Metal hydride material requirements for automotive hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**;38:9755–65. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.112.
- [44] Bellosta von Colbe J et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:7780–808. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.104.
- [45] Liu D et al. MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**;37:6109–17. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.129.
- [46] An XH et al. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La–Ni and LaNi<sub>5</sub>–H systems. *Calphad* **2013**;40:48–55. doi:10.1016/j.calphad.2012.12.002.
- [47] Liang G et al. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi<sub>5</sub>-based materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2001**;320:133–9. doi:10.1016/S0925-8388(01)00929-X.
- [48] Davids MW et al. Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**;37:18155–62. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.106.
- [49] Aguey-Zinsou K-F et al. Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores. *Energy & Environmental Science* **2010**;3:526–43. doi:10.1039/B921645F.
- [50] Züttel A et al. LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources* **2003**;118:1–7. doi:10.1016/S0378-7753(03)00054-5.

- [51] Urganani J et al. Hydrogen release from solid state NaBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**;33:3111–5. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.03.031.
- [52] Wang J et al. Preparation of a new Ti catalyst for improved performance of NaAlH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**;37:11650–5. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.05.101.
- [53] Xueping Z et al. Effect of Additives on the Reversibility of Lithium Alanate (LiAlH<sub>4</sub>). *Rare Metal Materials and Engineering* **2009**;38:766–9. doi:10.1016/S1875-5372(10)60034-3.
- [54] Wolf G et al. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B–N–H compounds. *Thermochimica Acta* **2000**;343:19–25. doi:10.1016/S0040-6031(99)00365-2.
- [55] Xiong Z et al. High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes. *Nature Materials* **2008**;7:138–41. doi:10.1038/nmat2081.
- [56] Dillon AC et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**;386:377–9. doi:10.1038/386377a0.
- [57] Bogdanović B et al. Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**;282:84–92. doi:10.1016/S0925-8388(98)00829-9.
- [58] Shin-ichi Orimo et al. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews* **2007**;10:4111-4132 doi:10.1021/cr0501846.
- [59] Varin RA et al. Decomposition behavior of unmilled and ball milled lithium alanate (LiAlH<sub>4</sub>) including long-term storage and moisture effects. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**;504:89–101. doi:10.1016/j.jallcom.2010.05.059.
- [60] Mauron P et al. Stability and Reversibility of LiBH<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**;112:906–10. doi:10.1021/jp077572r.
- [61] Chong L et al. Study on reversible hydrogen sorption behaviors of a 3NaBH<sub>4</sub>/HoF<sub>3</sub> composite. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**;39:14275–81. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.051.
- [62] Abe JO et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:15072–86. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [63] Andersson J et al. Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:11901–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [64] Moradi R et al. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:12254–69. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.
- [65] Jain IP et al. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**;35:5133–44. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.088.
- [66] Yartys VA et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:7809–59. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.212.
- [67] Lutz M et al. Adiabatic magnesium hydride system for hydrogen storage based on thermochemical heat storage: Numerical analysis of the dehydrogenation. *Applied Energy* **2019**;236:1034–48. doi:10.1016/j.apenergy.2018.12.038.
- [68] Bhouri M et al. Feasibility analysis of a novel solid-state H<sub>2</sub> storage reactor concept based on thermochemical heat storage: MgH<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> as reference materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:20549–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.125.
- [69] Liu Y et al. Rare earth–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**;509:675–86. doi:10.1016/j.jallcom.2010.08.157.
- [70] Xu Y et al. TiF<sub>3</sub> catalyzed MgH<sub>2</sub> as a Li/Na ion battery anode. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**;43:20033–40. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.003.
- [71] Thongtan P et al. Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH<sub>2</sub> modified by TiF<sub>4</sub> and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**;43:12260–70. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.171.
- [72] Bérubé V et al. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. *International Journal of Energy Research* **2007**;31:637–63. doi:10.1002/er.1284.
- [73] Afzal M et al. Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**;42:30661–82. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.166.
- [74] Zhang J et al. State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydrides for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**;782:796–823. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.217.
- [75] Zhang J et al. Recent progress in magnesium hydride modified through catalysis and nanoconfinement. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**;43:1545–65. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.11.135.
- [76] Crivello J-C et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. *Applied Physics A* **2016**;122:97. doi:10.1007/s00339-016-9602-0.

- [77] Crivello J-C et al. Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Applied Physics A* **2016**;122:85. doi:10.1007/s00339-016-9601-1.
- [78] Li J et al. Catalysis and Downsizing in Mg-Based Hydrogen Storage Materials. *Catalysts* **2018**;8:89. doi:10.3390/catal8020089.
- [79] Sadhasivam T et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**;72:523–34. doi:10.1016/j.rser.2017.01.107.
- [80] Callini E et al. Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review of the achievement of COST Action MP1103. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:14404–28. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.025.
- [81] Sun Y et al. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. *Energy Storage Materials* **2018**;10:168–98. doi:10.1016/j.ensm.2017.01.010.
- [82] Kumar S et al. Surface modification of MgH<sub>2</sub> by ZrCl<sub>4</sub> to tailor the reversible hydrogen storage performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**;42:6152–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.193.
- [83] Galey B et al. Enhancing hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system by the addition of bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II) dichloride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:11939–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.114.
- [84] Lu HB et al. Dehydrogenation characteristics of Ti- and Ni/Ti-catalyzed Mg hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**;481:152–5. doi:10.1016/j.jallcom.2009.02.125.
- [85] Kumar S et al. Thermodynamics and kinetics of nano-engineered Mg-MgH<sub>2</sub> system for reversible hydrogen storage application. *Thermochimica Acta* **2017**;652:103–8. doi:10.1016/j.tca.2017.03.021.
- [86] Chen G et al. Enhancing hydrogen storage performances of MgH<sub>2</sub> by Ni nano-particles over mesoporous carbon CMK-3. *Nanotechnology* **2018**;29:265705. doi:10.1088/1361-6528/aabcf3.
- [87] Zhang T et al. Enhancement of hydrogen desorption kinetics in magnesium hydride by doping with lithium metatitanate. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**;711:400–5. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.361.
- [88] Zhang X et al. Enhanced hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> catalyzed with carbon-supported nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Journal of Power Sources* **2018**;398:183–92. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.072.
- [89] Chen M et al. Excellent synergistic catalytic mechanism of in-situ formed Mg<sub>2</sub>Ni and multiple valence titanium for improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:1750–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.11.118.
- [90] El-Eskandarany MS et al. Bulk nanocomposite MgH<sub>2</sub>/10 wt% (8 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/2 Ni) solid-hydrogen storage system for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**;43:23382–96. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.189.
- [91] Kumar S et al. Catalytic effect of bis (cyclopentadienyl) nickel II on the improvement of the hydrogenation-dehydrogenation of Mg-MgH<sub>2</sub> system. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**;42:17178–83. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.090.
- [92] Kumar S et al. XPS study on the vanadocene-magnesium system to understand the hydrogen sorption reaction mechanism under room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**;44:2981–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.053.
- [93] Xia G et al. Monodisperse Magnesium Hydride Nanoparticles Uniformly Self-Assembled on Graphene. *Advanced Materials* **2015**;27:5981–8. doi:10.1002/adma.201502005.
- [94] Shinde S et al. Self-assembled air-stable magnesium hydride embedded in 3-D activated carbon for reversible hydrogen storage. *Nanoscale* **2017**;9:7094–103. doi:10.1039/C7NR01699A.
- [95] Liu Y et al. Properties of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> prepared by microwave-assisted activation synthesis from micro-particles. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**;468:455–61. doi:10.1016/j.jallcom.2008.01.038.
- [96] Chen X et al. Hydrogen storage properties of a Mg-La-Fe-H nano-composite prepared through reactive ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**;701:208–14. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.056.
- [97] Wang Y et al. Destabilization effects of Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> on MgH<sub>2</sub>: Improved desorption performances and its reaction mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**;39:17747–53. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.117.
- [98] Pan Y et al. Effect of LiBH<sub>4</sub> on hydrogen storage property of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**;38:10461–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.079.
- [99] Hanada N et al. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**;366:269–73. doi:10.1016/S0925-8388(03)00734-5.
- [100] Paik B et al. Evolution of microstructure in MgH<sub>2</sub> powder particles during high energy ball milling and hydrogen cycling. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**;492:515–20. doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.154.

- [101]Galey B et al. Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. *Sustainable Energy Fuels* **2018**;2:2335–44. doi:10.1039/C8SE00170G.
- [102]Shao H et al. Hydrogen storage properties of nanostructured MgH<sub>2</sub>/TiH<sub>2</sub> composite prepared by ball milling under high hydrogen pressure. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**;36:10828–33. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.180.
- [103]Paik B et al. Microstructure of ball milled MgH<sub>2</sub> powders upon hydrogen cycling: An electron microscopy study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**;35:9012–20. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.059.
- [104]Chen B-H et al. Improving the hydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> at room temperature by doping with nano-size ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**;655:21–7. doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.163.
- [105]Yang WN et al. Site density effect of Ni particles on hydrogen desorption of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**;35:4534–42. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.047.
- [106]Polanski M et al. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> synthesis and decomposition reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**;38:4003–10. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.119.
- [107]Sweany RL. Et al. Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes: Structure, Theory, and Reactivity By Gregory J. Kubas. *Journal of the American Chemical Society* **2002**;124:3799–800. doi:10.1021/ja0153417.
- [108]Kubas GJ et al. Characterization of the first examples of isolable molecular hydrogen complexes, M(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) (M = molybdenum or tungsten; R = Cy or isopropyl). Evidence for a side-on bonded dihydrogen ligand. *Journal of the American Chemical Society* **1984**;106:451–2. doi:10.1021/ja00314a049.
- [109]Kubas GJ. Fundamentals of H<sub>2</sub> Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H<sub>2</sub> Production and Storage. *Chemical Reviews* **2007**;107:4152–205. doi:10.1021/cr050197j.
- [110]Grellier M et al. Ruthenium Complexes Carrying Hydride, Dihydrogen, and Phosphine Ligands: Reversible Hydrogen Release. *Angewandte Chemie* **2007**;119:2667–9. doi:10.1002/ange.200605038.
- [111]Grellier M et al. Probing Highly Selective H/D Exchange Processes with a Ruthenium Complex through Neutron Diffraction and Multinuclear NMR Studies. *Inorganic Chemistry* **2013**;52:7329–37. doi:10.1021/ic302307m.
- [112]Grellier M et al. Dehydrogenation processes via C–H activation within alkylphosphines. *Chemical Communications* **2011**;48:34–42. doi:10.1039/C1CC14676A.
- [113]Alcaraz G et al. Bis  $\sigma$ -Bond Dihydrogen and Borane Ruthenium Complexes: Bonding Nature, Catalytic Applications, and Reversible Hydrogen Release. *Accounts of Chemical Research* **2009**;42:1640–9. doi:10.1021/ar900091a.
- [114]Reguillo R et al. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Nitriles: Insights into the Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2010**;132:7854–5. doi:10.1021/ja102759z.
- [115]Sabo-Etienne S et al. Chemistry of bis(dihydrogen) ruthenium complexes and of their derivatives. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**;178:381–407. doi:10.1016/S0010-8545(98)00063-0.
- [116]Hoang TKA et al. Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials. *Advanced Materials* **2009**;21:1787–800. doi:10.1002/adma.200802832.

## Matériaux et méthodes

---



Ce chapitre est dédié aux méthodes expérimentales mises en place pour la préparation, la caractérisation physico-chimique et l'étude de propriétés de stockage de l'hydrogène des systèmes à base de Mg/MgH<sub>2</sub> avec/sans ajout d'activateurs catalytiques.

## 2.1. Préparation des échantillons

### 2.1.1. L'hydrure de magnésium commercial

Le matériau de départ servant de base à ce travail de thèse est une poudre d'hydrure de magnésium fournie par la société McPhy (La Motte-Fanjas, France). Le même lot a été utilisé pour tous les systèmes étudiés. Le MgH<sub>2</sub> commercial a été caractérisé au laboratoire et le [Tableau 6](#) résume ses propriétés physico-chimiques et de stockage de l'hydrogène. Ces résultats seront exposés plus en détail dans les parties 2.2 et 2.3 de ce chapitre pour illustrer le type d'information obtenue par chaque méthode d'analyse utilisée dans ce travail de thèse.

<b>Tableau 6 – Propriétés physico-chimiques et de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> commercial utilisé</b>		
Propriétés	Résultats	Méthodes d'analyse
<b>Composition (% massique)</b>		
MgH <sub>2</sub>	91	DRX et XPS
Mg métal	5	
MgO + Mg(OH) <sub>2</sub>	4	
Taille moyenne des cristallites (nm)	200	DRX – Rietveld
Taille moyenne des particules (µm)	5-10	MEB
Capacité de stockage (% massique)	7,0	DTP
<b>Déshydrogénation</b>		
Température (°C)	419	DTP
Ea (kJ/mol H <sub>2</sub> )	239	DSC – Kissinger
ΔH° (kJ/mol H <sub>2</sub> )	74	DSC
<b>Hydrogénation</b>		
Température (°C)	>300	Isothermes
Ea (kJ/mol H <sub>2</sub> )	~200 [1]	Isothermes – JMAK
ΔH° (kJ/mol H <sub>2</sub> )	-76	PCT – Van't Hoff

Le MgH<sub>2</sub> commercial est composé de 91 % en masse de MgH<sub>2</sub> ainsi que de 5 et 4 % en masse de magnésium métallique et d'oxydes de magnésium (mélange de MgO et de Mg(OH)<sub>2</sub>), respectivement (présence également de traces de carbone, titane, silicium, et calcium). La capacité de stockage en hydrogène est donc de 7,0 % en masse (en raison de sa composition). La taille moyenne des cristallites de MgH<sub>2</sub> est de 200 nm environ, pour des particules plutôt autour de 5-10 µm. Le MgH<sub>2</sub> commercial se décompose à 419 °C, avec une énergie d'activation apparente de 239 kJ/mol H<sub>2</sub> et une enthalpie standard de réaction de 74 kJ/mol H<sub>2</sub>. En ce qui concerne l'hydrogénation du système, des températures supérieures à 300 °C sont

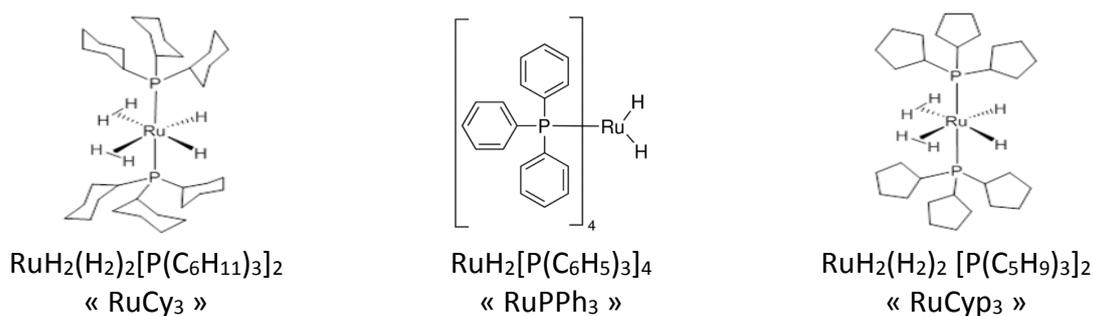
nécessaires, pour une énergie d'activation d'environ 200 kJ/mol H<sub>2</sub> et une enthalpie standard de -76 kJ/mol H<sub>2</sub>.

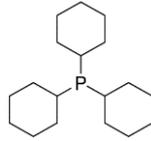
L'hydruure de magnésium est un composé très sensible à l'air et à l'humidité. Par conséquent, il faut le stocker mais aussi le manipuler sous une atmosphère strictement contrôlée, afin d'éviter qu'il ne s'oxyde, et ne réagisse violemment en cas de contact avec de l'eau. Toutes les préparations et les manipulations ont donc été réalisées dans une boîte-à-gants (mBraun Labstar), sous une atmosphère inerte d'argon.

### 2.1.2. Additifs utilisés

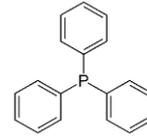
Dans ce travail de thèse, deux types d'additifs ont été utilisés afin d'essayer d'améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> : (i) des complexes de métaux de transition à l'état solide (sous forme de poudres) et (ii) des nanoparticules et des oxydes de métaux de transition.

Concernant les complexes, dans un premier temps, 3 complexes de type polydihydrogène à base de ruthénium ont été testés : RuCy<sub>3</sub>, RuCyp<sub>3</sub> et RuPPh<sub>3</sub>. Ils se présentent sous forme de poudre et sont composés de ligands organiques de type phosphine différents (tricyclohexylphosphine – PCy<sub>3</sub>, tricyclopentylphosphine – PCyp<sub>3</sub> et triphénylphosphine – PPh<sub>3</sub>). Ils ont été synthétisés par notre partenaire académique, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse, par Sameh Dhaher (Doctorante). Deux phosphines libres PCy<sub>3</sub> (numéro CAS 2622-14-2 et référence 261971) et PPh<sub>3</sub> (numéro CAS 603-35-0 et référence 93092) fournies par Sigma Aldrich (PCyp<sub>3</sub> n'existe pas sous forme solide) ont également été utilisées. La représentation schématique de ces trois complexes et des deux phosphines libres est présentée dans la [Figure 4](#).





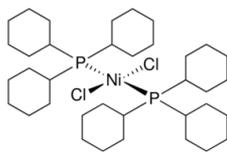
Tricyclohexylphosphine  
 $P(C_6H_{11})_3$   
 « PCy<sub>3</sub> »



Triphénylphosphine  
 $P(C_6H_5)_3$   
 « PPh<sub>3</sub> »

*Figure 4 – Représentation schématique des complexes à base de ruthénium et des phosphines libres, utilisés comme additifs au système Mg/MgH<sub>2</sub>*

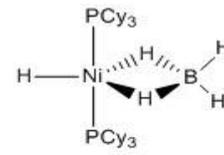
Dans un second temps, des complexes à base de nickel et de ligands organiques de type tricyclohexylphosphine ont été utilisés. La représentation schématique de ces trois complexes est présentée dans la [Figure 5](#). Le complexe NiPCy<sub>3</sub> a été fourni par Sigma Aldrich (numéro CAS 19999-87-2 et référence 708526) tandis que les complexes NiHCl et NiH(BH<sub>4</sub>) ont été synthétisés au LCC par Sameh Dhafer.



$NiCl_2[P(C_6H_{11})_3]_2$   
 « NiPCy<sub>3</sub> »



$NiHCl[P(C_6H_{11})_3]_2$   
 « NiHCl »



$NiH(BH_4)[P(C_6H_{11})_3]_2$   
 « NiH(BH<sub>4</sub>) »

*Figure 5 – Représentation schématique des complexes à base de nickel utilisés comme additifs au système Mg/MgH<sub>2</sub>*

Des additifs de type nanoparticules et oxydes de métaux de transition ont également été ajoutés au système Mg/MgH<sub>2</sub> :

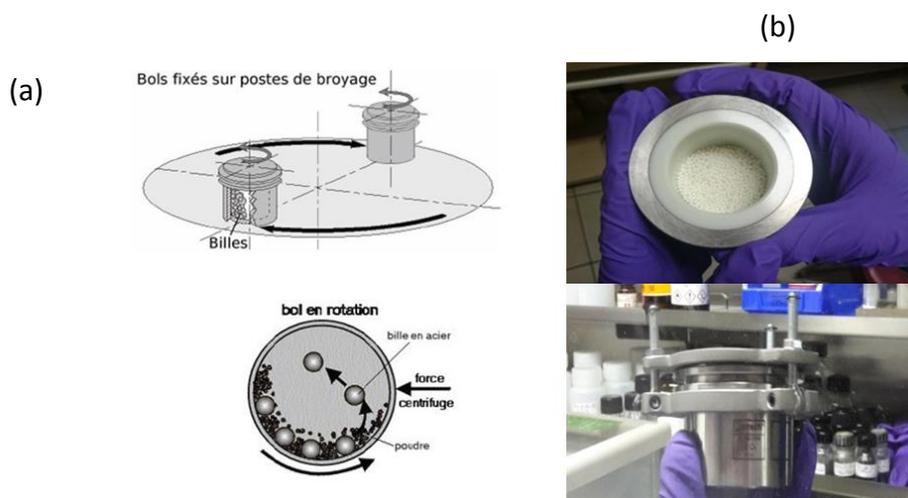
- Nanoparticules de nickel de chez Sigma-Aldrich, taille moyenne <100 nm (numéro CAS 7440-02-0 et référence 577995),
- Nanoparticules de fer sur du carbone de chez Sigma-Aldrich, taille moyenne <25 nm (numéro CAS 7439-89-6 et référence 746827),
- Nanoparticules de ruthénium de chez Nano Armor, taille moyenne 20-30 nm (référence 0441HW),
- Nanoparticules de titane de chez Sigma-Aldrich, dispersées dans de l'huile, taille moyenne <25 nm (numéro CAS 7440-32-6 et référence 513415),
- Nanoparticules de cuivre de chez Sigma-Aldrich, taille moyenne <25 nm (numéro CAS 7440-50-8 et référence 774081),
- Nanoparticules de cobalt sur du carbone de chez Sigma-Aldrich, taille moyenne <50 nm (numéro CAS 7440-48-4 et référence 697745),

- Oxyde de niobium  $Nb_2O_5$  (numéro CAS 1313-96-8 et référence 203920) et oxyde de vanadium  $V_2O_5$  de chez Sigma-Aldrich (numéro CAS 1314-62-1 et référence 204854), taille micrométrique.

### 2.1.3. Préparation des composites « $MgH_2$ + additif »

Les différents composites «  $MgH_2$  + additifs » ont été préparés par broyage mécanique grâce à un broyeur planétaire à billes. L'idée de cette méthode de préparation est de lier intimement l'additif utilisé à  $MgH_2$  tout en réduisant de manière significative la taille des particules et des cristallites de  $MgH_2$ . C'est la méthode de préparation la plus classiquement utilisée dans la littérature ainsi qu'industriellement.

La [Figure 6a](#) illustre le principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire à billes, combinant deux mouvements de rotation (le bol de broyage tourne sur lui-même et selon une orbite) [2]. Les billes de broyage frottent d'abord contre la paroi du bol en raison de la rotation du bol sur lui-même, puis elles sont catapultées à une grande vitesse contre la paroi opposée via le mouvement planétaire. Grâce aux deux mouvements de rotation combinés, les échantillons sont affinés et broyés ainsi que mélangés de manière homogène.



*Figure 6 – (a) Principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire [2] et (b) bol de broyage utilisé au laboratoire pour préparer les composites*

Le laboratoire est équipé d'un broyeur planétaire à billes PM100 de chez Retsch. Afin d'éviter l'oxydation des échantillons, le bol de broyage a toujours été préparé et fermé hermétiquement dans la boîte-à-gants ([Figure 6b](#)). Le broyage des différents composites se fait donc sous argon. Les conditions ont été choisies en se basant sur des résultats de la littérature [3,4]. Les différents mélanges (500 mg de poudre par batch) ont ainsi été broyés pendant 5 heures en utilisant des billes en oxyde de zirconium de 1 mm de diamètre, une vitesse de rotation de 300 tours par minute et un ratio bille/poudre de 100 pour 1. La rotation du bol de broyage a été mise en pause pendant 2 minutes toutes les 5 minutes afin d'éviter que la température n'augmente trop dans l'appareil. Certains échantillons ont également été

broyés selon les mêmes conditions mais sur une durée de broyage plus importante de 10 ou 24 heures.

#### 2.1.4. Tableau récapitulatif

Les différents additifs (complexes, oxydes et/ou nanoparticules) ont été ajoutées au  $\text{MgH}_2$  commercial dans des quantités variables et les composites obtenus par broyage sont rapportés dans les [Tableaux 7 et 8](#). Les propriétés de stockage de l'hydrogène des systèmes préparés sont discutées par rapport à deux échantillons de référence : le  $\text{MgH}_2$  commercial, appelé par la suite c- $\text{MgH}_2$ , et le  $\text{MgH}_2$  broyé seul (sans additif) selon les conditions décrites précédemment, dénommé m- $\text{MgH}_2$ .

**Tableau 7 – Récapitulatif des échantillons préparés qui font l'objet des publications I-III**

Nom de l'échantillon	Méthode de préparation	Additif utilisé	Quantité d'additif (% massique)	Quantité de MgH <sub>2</sub> (% massique)	Publication	
c-MgH <sub>2</sub>	MgH <sub>2</sub> commercial	Aucun	/	100	I, II, III	
m-MgH <sub>2</sub>	Broyage 5h					
Ru-MgH <sub>2</sub>	Broyage 5h	Nanoparticules de ruthénium	0,75	99,25	I	
5-RuCy <sub>3</sub>		Complexe RuCy <sub>3</sub>	5	95		
20-RuCy <sub>3</sub>		Complexe RuCy <sub>3</sub>	20	80		
5-RuCyp <sub>3</sub>		Complexe RuCyp <sub>3</sub>	5	95		
10-RuCyp <sub>3</sub>		Complexe RuCyp <sub>3</sub>	10	90		
5-PCy <sub>3</sub>		Broyage 5h	Phosphines PCy <sub>3</sub> libres	5		95
5-NiPCy <sub>3</sub>	Complexe NiPCy <sub>3</sub>		5	95		
20-NiPCy <sub>3</sub>	Complexe NiPCy <sub>3</sub>		20	80		
20-(Ni+PCy <sub>3</sub> )	Phosphines PCy <sub>3</sub> libres		16,2	82,1		
	Nanoparticules de nickel		1,7			
NiFe-NiPCy <sub>3</sub>	Nanoparticules de nickel		10	80		
	Nanoparticules de fer		5			
NiFe	Complexe NiPCy <sub>3</sub>		5			
	Nanoparticules de nickel		10	85		
Nanoparticules de fer	5					
5-NiHCl	Broyage 5h	Complexe NiHCl	5	95	III	
10-NiHCl			10	90		
20-NiHCl			20	80		
25-NiHCl			25	75		
50-NiHCl			50	50		
5-NiHBH <sub>4</sub>			Complexe NiH(BH <sub>4</sub> )	5		95
10-NiHBH <sub>4</sub>				10		90
20-NiHBH <sub>4</sub>				20		80

**Tableau 8 – Récapitulatif des échantillons préparés qui n’ont pas fait l’objet d’une publication**

Nom de l'échantillon	Méthode de préparation	Additif utilisé	Quantité d'additif (% massique)	Quantité de MgH <sub>2</sub> (% massique)	But/intérêt
5-RuPPh <sub>3</sub>	Broyage 5h	Complexe RuPPh <sub>3</sub>	5	95	Test phosphine différente
5-PPh <sub>3</sub>		Phosphines PPh <sub>3</sub> libres	5	95	
5-RuCy <sub>3</sub> -10h	Broyage 10h	Complexe RuCy <sub>3</sub>	5	95	Impact des conditions de broyage
20-NiHCl-24h	Broyage 24h	Complexe NiHCl	20	80	
10-PCy <sub>3</sub>	Broyage 5h	Phosphines PCy <sub>3</sub> libres	10	90	Impact des phosphines libres
20-PCy <sub>3</sub>			20	80	
5-Ni	Broyage 5h	Nanoparticules de nickel	5	95	Impact d'additifs sous forme de nanoparticules
20-Ni			20	80	
5-Ti			5	95	
5-Fe			5	95	
5-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			5	95	
5-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			5	95	
Ni-NiPCy <sub>3</sub>	Broyage 5 heures	Nanoparticules de nickel	15	80	Combinaison de nanoparticules et de complexes
		Complexe NiPCy <sub>3</sub>	5		
FeCuCo-NiPCy <sub>3</sub>		Nanoparticules de fer	5	80	
		Nanoparticules de cuivre	5		
		Nanoparticules de cobalt	5		
		Complexe NiPCy <sub>3</sub>	5		
(15+5)-(NiHCl+NiPCy <sub>3</sub> )		Complexe NiHCl	15	80	
		Complexe NiPCy <sub>3</sub>	5		
(20+3)-(NiHCl+Ni)		Complexe NiHCl	20	77	
		Nanoparticules de nickel	3		
(20+3)-(NiHCl+Fe)	Complexe NiHCl	20	77		
	Nanoparticules de fer	3			
(15+5)-(NiHCl+NiHBH <sub>4</sub> )	Complexe NiHCl	15	80		
	Complexe NiH(BH <sub>4</sub> )	5			

## 2.2. Détermination des propriétés de stockage en hydrogène

Les propriétés de stockage des systèmes formés ont été étudiées par différentes méthodes d'analyse thermique. Afin d'expliquer au mieux l'intérêt de leur utilisation pour l'étude du système Mg/MgH<sub>2</sub>, la caractérisation du MgH<sub>2</sub> commercial de McPhy (ou du MgH<sub>2</sub> broyé seul) sera détaillée dans cette partie (les résultats obtenus sont résumés dans le [Tableau 6](#)).

L'intérêt des techniques d'analyse thermique pour étudier les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> est également présenté en détail dans un projet de chapitre de livre intitulé « *Thermal Analysis and Solid-State Hydrogen Storage: Mg/MgH<sub>2</sub> System Case Study* » et présent en [annexe 1](#).

### 2.2.1. Propriétés de déshydrogénation – ATG, DTP et DSC

Pour déterminer le potentiel d'un additif sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>, il faut étudier, dans un premier temps, les propriétés de déshydrogénation du composite formé : la température et la quantité d'hydrogène libéré. Pour ce faire, trois techniques d'analyse thermique sont particulièrement intéressantes, la thermogravimétrie (ATG), la désorption en température programmée (DTP) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

#### 2.2.1.1. Stabilité thermique des complexes organiques – ATG

Un analyseur thermogravimétrique est un appareil d'analyse thermique permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps, lors d'une procédure thermique (rampe de montée ou de descente en température à vitesse contrôlée, isotherme...). Dans le cas de la déshydrogénation d'un système à base de MgH<sub>2</sub>, il s'agit donc de suivre la perte de masse correspondant à la libération de l'hydrogène stocké lors d'une rampe de montée en température, ce qui permet de déterminer à la fois la température de déshydrogénation et la quantité d'hydrogène désorbé.

Le laboratoire est équipé de deux ATG de type balance à fléau avec nacelle suspendue de chez TA Instruments : une TG2950 et une TA Discovery. Les appareils peuvent fonctionner sous un flux d'argon pour éviter l'oxydation du magnésium pendant l'analyse. De plus, afin d'éviter la contamination de l'échantillon lors du transport de la boîte-à-gants à l'instrument, des creusets hermétiques en aluminium munis d'un trou micrométrique permettant à l'hydrogène désorbé de s'échapper du creuset ont été utilisés (sinon la perte de masse ne serait pas visible) et préparés dans la boîte-à-gants.

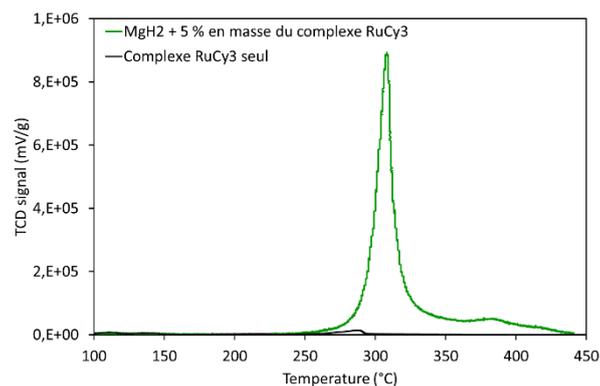
Dans le cas de l'étude des propriétés de déshydrogénation des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe », l'utilisation d'un analyseur thermogravimétrique pose néanmoins un problème majeur. En effet, les complexes organiques utilisés ne sont pas tous stables en température et peuvent se décomposer à des températures proches de celle de MgH<sub>2</sub>. Il est ainsi souvent difficile d'attribuer les pertes de masse à la déshydrogénation de MgH<sub>2</sub> et/ou à la

décomposition de la partie organique des complexes. Pour cette raison, l'analyse thermogravimétrique n'a pas été retenue comme méthode de caractérisation des propriétés de déshydrogénation des composites «  $MgH_2$  + complexe ». Cette technique a néanmoins été utilisée pour étudier la stabilité thermique des complexes organiques seuls (avant mélange avec  $MgH_2$ ).

#### 2.2.1.2. Température de déshydrogénation et capacité de stockage en $H_2$ – DTP

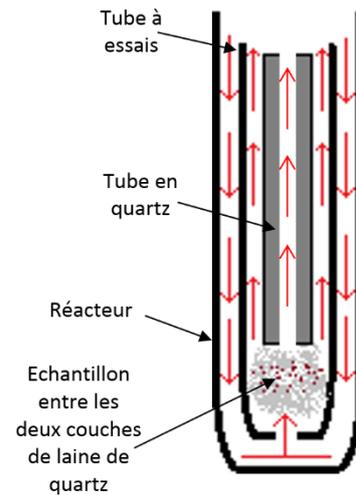
La désorption en température programmée (DTP) a été utilisée pour l'étude des propriétés de déshydrogénation des composites «  $MgH_2$  + complexe ». C'est une technique qui permet l'étude des espèces adsorbées ou absorbées par un solide. L'idée est de chauffer progressivement un échantillon sous un flux de gaz inerte et d'observer les gaz issus de la désorption provoquée par l'élévation de température. L'appareil mesure les variations de concentration des espèces désorbées (comme l'hydrogène par exemple) via un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Dans le cas de la déshydrogénation d'un système à base de  $MgH_2$ , l'idée est donc de suivre, via le détecteur TCD, l'évolution en température du signal correspondant à la libération de l'hydrogène stocké. En connaissant précisément la masse de l'échantillon analysé, une simple calibration avec un étalon (réduction de  $CuO$ ) permet de relier l'aire sous la courbe d'un pic de déshydrogénation à la quantité d'hydrogène libéré (la calibration est détaillée en [annexe 2](#)) alors que les températures de début et du maximum du pic caractérisent la cinétique de décomposition de  $MgH_2$ . La [Figure 7](#) montre, qu'avec la DTP, le signal correspondant à la décomposition de la partie organique des complexes de métaux de transition reste négligeable par rapport à celui dû à la déshydrogénation de  $MgH_2$  [5]. Il n'y a donc pas de sources de confusion possible entre les deux signaux, contrairement à l'ATG.



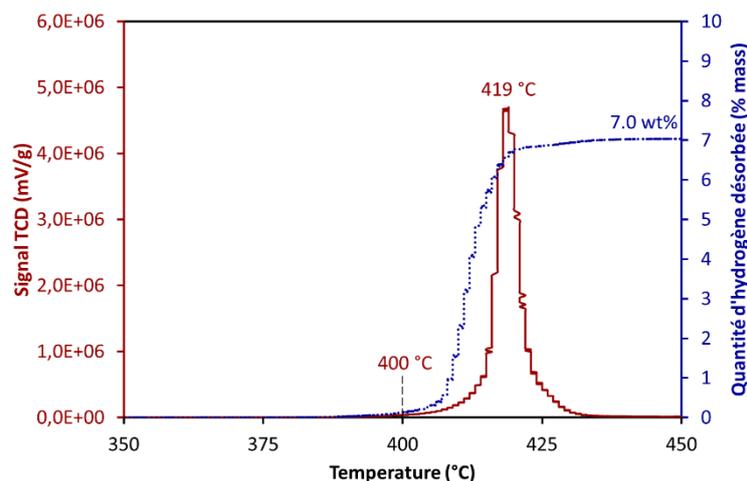
*Figure 7 – Comparaison des signaux TCD issus de la décomposition d'un complexe organique seul et d'un composite «  $MgH_2$  + complexe » [5]*

Le laboratoire est équipé d'un instrument TPDR0 1100 Series de chez Thermo, qui permet de faire des désorptions mais aussi des réductions (RTP) et des oxydations (OTP) en température programmée. Pour passer d'un mode de fonctionnement à l'autre, il suffit de changer le gaz porteur : argon, hydrogène dans argon et oxygène dans hélium pour les DTP, RTP et OTP respectivement. L'appareil peut être couplé avec un spectromètre de masse, permettant de déterminer la nature des gaz désorbés. L'échantillon est déposé dans un microréacteur percé de type tube à essais en quartz positionné entre deux couches de laine de quartz pour le supporter, lui-même placé dans un réacteur fermé, **Figure 8**. Le montage expérimental et la circulation du gaz porteur (flèches rouges) permettent d'évacuer les gaz issus de la désorption vers le détecteur TCD présent dans l'appareil. Le réacteur est préparé dans la boîte à gants et fermé hermétiquement lors du transport vers l'appareil de mesure.



**Figure 8** – (a) Schéma illustrant le principe de circulation du gaz porteur dans un réacteur de DTP

Pour obtenir des valeurs quantitatives reproductibles en ce qui concerne la quantité d'hydrogène désorbé par les composites, nous avons utilisé des creusets en aluminium hermétiques et la pesée a été faite par ATG (protocole expérimental détaillé en **annexe 3**). La procédure thermique est la suivante, la même pour toutes les analyses réalisées : les échantillons ont été chauffés sous argon (40 ml/min) de 40 à 450 °C avec une rampe de montée en température de 2 °C/min.



**Figure 9** – Analyse DTP du  $MgH_2$  commercial, signal TCD et quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température.

Un exemple de résultat obtenu est illustré sur la **Figure 9** qui présente le profil de déshydrogénation de  $MgH_2$  commercial en DTP, en suivant les conditions expérimentales présentées. Le signal TCD est représenté en fonction de la température ainsi que la quantité

d'hydrogène désorbé, sur le même graphique. D'après les résultats obtenus, le  $\text{MgH}_2$  commercial commence à se déshydrogéner vers 400 °C, avec un maximum à 419 °C et une quantité d'hydrogène libérée de 7,0 % en masse.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la désorption en température programmée est la technique d'analyse la plus utilisée. En raison de sa précision, sa fiabilité et de la durée d'une analyse (3-4 heures par échantillon), elle a permis de réaliser de nombreux plans de criblage afin de choisir les additifs avec le plus de potentiel et d'optimiser les quantités à ajouter.

#### 2.2.1.3. Energie d'activation et enthalpie de réaction – DSC

Pour étudier plus en détail les propriétés de déshydrogénation d'un échantillon, nous avons utilisé une autre technique d'analyse thermique, la Calorimétrie Différentielle à Balayage ou DSC.

Un calorimètre différentiel à balayage est un instrument mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (le plus souvent de l'air) lors d'une rampe de montée/descente en température ou pendant une isotherme. L'appareil est conçu pour toujours maintenir cette différence de température nulle. Or, lors d'une transformation physique ou chimique (fusion, décomposition, désorption, transition vitreuse, réaction chimique...) une certaine quantité de chaleur peut être dégagée (réaction exothermique) ou consommée (réaction endothermique), ce qui entraîne une différence de température entre la référence (qui elle ne subit pas de transformation) et l'échantillon. Pour pouvoir la corriger, l'appareil doit donc chauffer ou refroidir l'échantillon (en fonction du sens de la différence de température) et est capable de mesurer précisément la quantité de chaleur échangée avec l'échantillon pour le ramener à la température de la référence.

Dans le cas de la déshydrogénation d'un système à base de  $\text{MgH}_2$ , il est donc possible avec un calorimètre différentiel à balayage de mesurer précisément la quantité de chaleur consommée lors de la réaction, ce qui permet de calculer un paramètre thermodynamique de la réaction : l'enthalpie de déshydrogénation. De plus, en faisant plusieurs analyses à différentes vitesses de chauffe, il est également possible de calculer un paramètre cinétique, l'énergie d'activation apparente de la réaction de déshydrogénation.

Le laboratoire est équipé d'une DSC Q100 de chez TA Instruments. L'appareil fonctionne sous flux d'argon (40 ml/min) et les échantillons sont préparés dans des creusets hermétiques en aluminium avec un trou micrométrique dans le couvercle pour permettre l'évacuation de l'hydrogène lors de la déshydrogénation des composites. La procédure thermique utilisée est la suivante :

- Température initiale 25 °C,
- Isotherme de 5 min pour attendre la stabilisation du flux de chaleur à 25 °C,
- Montée en température jusqu'à 450 °C avec une rampe de 2, 5, 7,5 ou 10 °C/min,

– Calcul de l'énergie d'activation apparente – méthode de Kissinger

L'énergie d'activation est un paramètre cinétique correspondant à la quantité d'énergie à apporter à un système pour initier une réaction chimique. Dans le cas de la déshydrogénation de  $\text{MgH}_2$ , toutes les barrières énergétiques rencontrées successivement par l'hydrogène pendant le processus de déshydruration (diffusion, recombinaison, physi-désorption... voir [Figure 1b](#) dans la partie 1.3) ont des valeurs d'énergie d'activation propres. Avec un calorimètre différentiel à balayage, il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente seulement, c'est-à-dire la somme des énergies d'activation des différentes étapes du processus. C'est donc une valeur illustrant la cinétique globale de la déshydrogénation de  $\text{MgH}_2$ .

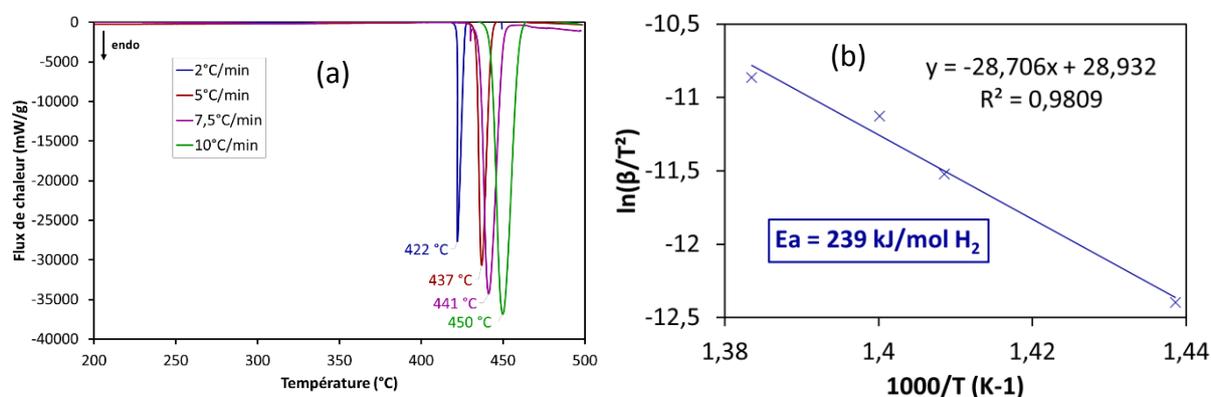
Pour ce faire, la méthode dite de Kissinger est classiquement utilisée [6–8]. L'idée est de faire plusieurs analyses sur le même échantillon à différentes vitesses de chauffe. L'équation de Kissinger ([éqn. 1](#)) permet de déterminer l'énergie d'activation apparente d'une réaction de décomposition, indépendamment de l'ordre de la réaction, grâce à la pente de la droite obtenue en traçant  $\ln(\beta/T^2)$  vs  $1000/T$ .

$$(Eqn. 1) \quad \ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{T} + \ln\left(\frac{RC_0}{T^2 E_a}\right)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta : \text{vitesse de chauffe } (^\circ\text{C}/\text{min}) \\ R : \text{constante des gaz parfaits} \\ C_0 : \text{ordre de la réaction} \\ T : \text{température du pic de décomposition } (K) \\ E_a : \text{énergie d'activation apparente } (kJ/\text{mol } H_2) \end{array} \right.$$

La [Figure 10](#) illustre la méthode de Kissinger, appliquée à  $\text{MgH}_2$  commercial. La [Figure 10a](#), présente les analyses DSC réalisées à différentes vitesses de chauffe : 2, 5, 7,5 et 10 °C/min, tandis que la [Figure 10b](#) correspond au graphique dit de Kissinger,  $\ln(\beta/T^2)$  vs  $1000/T$ . La valeur d'énergie d'activation obtenue est de 239 kJ/mol  $H_2$  et est cohérente avec les valeurs reportées dans la littérature pour du  $\text{MgH}_2$  commercial [1].



[Figure 10](#) – (a) Analyses DSC du  $\text{MgH}_2$  commercial à différentes vitesses de chauffe et (b) graphique dit de Kissinger

– *Calcul de l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation –  $\Delta H^\circ$*

L'enthalpie d'une réaction est un paramètre thermodynamique illustrant la quantité d'énergie reçue (réaction endothermique) ou perdue (réaction exothermique) lors de la transformation d'un matériau. Dans le cas de la déshydrogénation de  $\text{MgH}_2$ , la réaction est endothermique.

Pour déterminer l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation avec un appareil DSC, il suffit d'intégrer le pic de décomposition et de convertir en conditions standard de pression et de température (STP, 1 atm et 25 °C). Pour plus de précision sur la valeur obtenue il est intéressant de coupler cette méthode avec une analyse DTP, afin de savoir très précisément la quantité d'hydrogène désorbé par l'échantillon. Les différentes étapes sont les suivantes :

1. Faire une analyse DTP de l'échantillon afin de déterminer la quantité d'hydrogène présente dans l'échantillon (intégration du pic de déshydrogénation obtenu, voir partie 2.2.1.2) => *mol d' $\text{H}_2$*
2. Intégrer le pic de décomposition de l'analyse DSC en fonction du temps => *valeur en J/g d'échantillon*
3. Rappporter à la quantité d'hydrogène libéré (en utilisant l'analyse DTP) => *valeur en J/mol  $\text{H}_2$  à la température de la réaction*
4. Convertir en conditions normales de pression et de température => *valeur en J/mol  $\text{H}_2$  STP*

Le calcul de l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation de  $\text{MgH}_2$  commercial, en utilisant les quatre analyses DSC de la [Figure 10](#), afin de pouvoir exprimer une incertitude, et l'analyse DTP de la [Figure 9](#), pour déterminer la capacité de stockage en hydrogène, sont présentés en [annexe 4](#). La valeur obtenue de  $74 \pm 5$  kJ/mol  $\text{H}_2$  STP est très proche de la valeur théorique d'enthalpie standard de formation de 74,7 kJ/mol  $\text{H}_2$  STP [[1,9](#)].

## 2.2.2. Propriétés d'hydrogénation – appareil volumétrique

Une fois la déshydrogénation des composites «  $\text{MgH}_2$  + additif » analysée par DTP et DSC, les propriétés d'hydrogénation des systèmes ont ensuite été étudiées. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir un appareil fonctionnant sous pression d'hydrogène, afin que l'hydrogénation puisse avoir lieu. Les instruments volumétriques dits de Sieverts sont beaucoup utilisés pour étudier les propriétés d'hydrogénation des composés à base de magnésium dans la littérature.

Dans un tel appareil ([Figure 11](#)), un volume de référence calibré ( $V_{\text{ref}}$ ) est rempli d'une pression donnée d' $\text{H}_2$  à une température donnée puis envoyé dans un réacteur au volume calibré rempli avec l'échantillon à étudier ( $V_{\text{cell}}$ ). Ce dernier est équipé d'un capteur de pression. En fonction de la nature de l'échantillon ainsi que des conditions de pression et de température, la pression en hydrogène va soit augmenter soit baisser dans le réacteur, signifiant que l'hydrogène est soit désorbé soit absorbé par l'échantillon, respectivement. La quantité d'hydrogène échangée est calculée via les changements de pression dans le réacteur, son volume étant calibré.

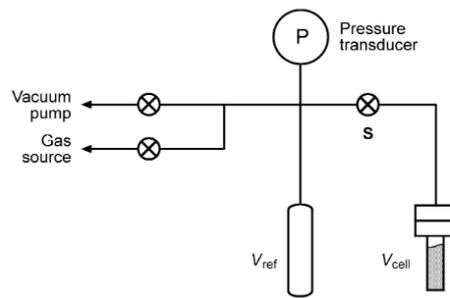


Figure 11 – Représentation schématique simplifiée d'un appareil dit de Sieverts [10]

Le laboratoire est équipé d'un HPVA-200 de chez Micromeritics qui permet de réaliser des isothermes d'absorption et de désorption d'hydrogène entre la température ambiante et 400 °C, jusqu'à des pressions en hydrogène de 200 bars. Le réacteur contenant l'échantillon peut être préparé et hermétiquement fermé dans la boîte-à-gants. L'appareil fonctionne en conditions isothermes et au moins une centaine de milligrammes d'échantillon est nécessaire pour faire les analyses. Dans le cadre de cette étude, il a essentiellement été utilisé pour étudier l'hydrogénation des composites, mais il peut également permettre de suivre leur déshydrogénation. L'HPVA permet de mesurer et calculer plusieurs paramètres :

- Les cinétiques d'hydrogénation en faisant des isothermes d'absorption à plusieurs températures,
- L'énergie d'activation apparente de la réaction d'hydrogénation en utilisant un modèle cinétique,
- L'enthalpie (et l'entropie) de la réaction d'hydrogénation en réalisant des isothermes PCT (Pression-Composition-Température) à différentes températures.

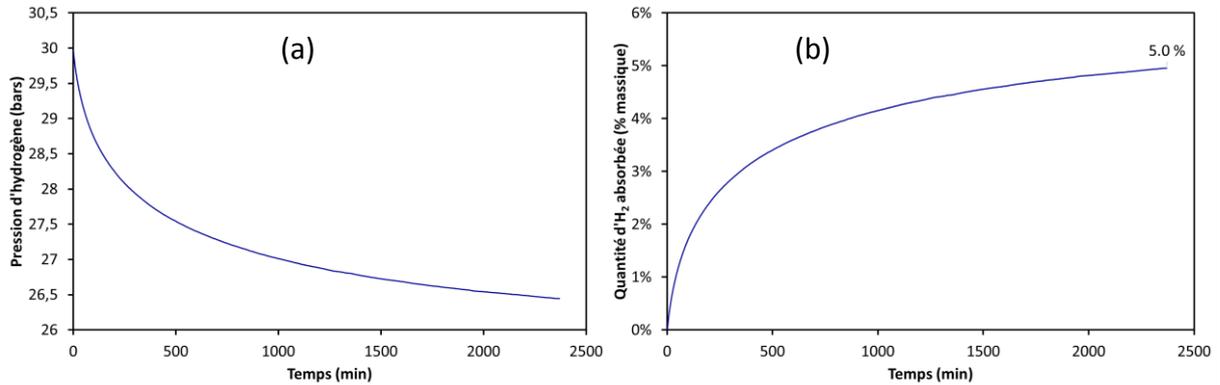
#### 2.2.2.1. Cinétiques de la réaction d'hydrogénation – isothermes d'absorption

Pour mesurer les cinétiques d'absorption en hydrogène d'un échantillon, il faut préalablement le déshydrogéner. Pour ce faire, le système (ou le composite) est chauffé sous vide jusqu'à ce qu'il libère tout son hydrogène. Les conditions de température varient en fonction des composites étudiés, entre 200 et 400 °C.

L'échantillon déshydrogéné est mis en contact avec une pression d'hydrogène à une température donnée et l'évolution de la pression dans le réacteur en fonction du temps donne un suivi direct de la cinétique globale de la réaction d'hydrogénation. Dans ce travail de thèse, une pression d'hydrogène de 30 bars a toujours été utilisée pour faire les isothermes d'absorption. Cette valeur a été choisie de manière arbitraire, afin d'être bien au-dessus des pressions d'équilibre des systèmes étudiés. Les températures utilisées ont varié entre la température ambiante et 350 °C, en fonction des échantillons étudiés.

La Figure 12 présente un exemple d'isotherme d'absorption à 300 °C sous 30 bars d'hydrogène réalisé avec le MgH<sub>2</sub> commercial, préalablement déshydrogéné à 400 °C sous

vide. L'évolution de la pression en fonction du temps est montrée dans la [Figure 12a](#), et celle de la quantité d'hydrogène absorbé, également en fonction du temps, dans la [Figure 12b](#). Les résultats montrent que l'échantillon est capable d'absorber 5 % en masse d'hydrogène à 300 °C mais en plus de 40 heures. La cinétique d'hydrogénation de MgH<sub>2</sub> commercial est donc extrêmement lente.



**Figure 12** – Isotherme d'absorption à 300 °C sous 30 bars d'H<sub>2</sub> pour MgH<sub>2</sub> commercial : (a) évolution de la pression en fonction du temps et (b) évolution de la quantité d'hydrogène absorbé en fonction du temps

#### 2.2.2.2. Energie d'activation de la réaction d'hydrogénation – modèle JMAK

Pour aller plus loin dans l'étude des cinétiques de la réaction d'hydrogénation des composites et ainsi déterminer l'ordre de la réaction, les cinétiques limitantes et/ou l'énergie d'activation, il est possible d'utiliser des modèles cinétiques. Le plus classiquement utilisé dans le cadre de l'étude du système Mg/MgH<sub>2</sub> est le modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov ou JMAK [11,12]. Il permet de décrire les transformations se déroulant dans un solide à température constante par l'équation linéarisée suivante (éqn. 2) :

$$(Eqn. 2) \quad \ln[\ln(1 - \alpha)] = n \ln(t) + n \ln(k)$$

avec  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha : \text{avancement de la réaction} \\ t : \text{temps} \\ k : \text{constante reliée à la vitesse de la réaction} \\ n : \text{coefficient d'Avrami} \end{array} \right.$

Selon Montone et al. [13,14], le coefficient  $n$  peut être exprimé par l'équation suivante :  $n = a + b \times c$ , où  $a$  est en lien avec la vitesse de nucléation ( $a = 0$  pour une nucléation instantanée,  $0 < a < 1$  pour une vitesse de nucléation décroissante,  $a = 1$  pour une vitesse de nucléation constante et  $a > 1$  pour une vitesse de nucléation croissante),  $b$  exprime la dimension de la croissance ( $b = 1, 2$  ou  $3$ ) et  $c$  indique si la réaction est contrôlée par la diffusion ( $c = 0,5$ ) ou l'interface ( $c = 1$ ). De nombreuses informations sur les cinétiques de la réaction d'hydrogénation des composites peuvent donc être obtenues avec un tel modèle.

Pour pouvoir utiliser le modèle JMAK, plusieurs isothermes d'absorption ont été réalisées (comme détaillé précédemment) à différentes températures et le graphique JMAK  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  vs  $\ln t$  a été tracé pour chaque température. La pente des droites obtenues permet de déterminer le coefficient d'Avrami  $n$ , tandis que l'ordonnée à l'origine donne  $n \ln(k)$ . L'équation d'Arrhénius (éqn. 3) doit ensuite être utilisée pour tracer  $\ln(k)$  vs  $1000/T$ . La pente de la droite obtenue permet de déterminer l'énergie d'activation.

$$(Eqn. 3) \quad k = Ae^{(-Ea/RT)}$$

avec  $\left\{ \begin{array}{l} Ea : \text{énergie d'activation apparente de la réaction} \\ R : \text{constante des gaz parfaits} \\ T : \text{température (K)} \\ A : \text{coefficient pré-exponentiel} \end{array} \right.$

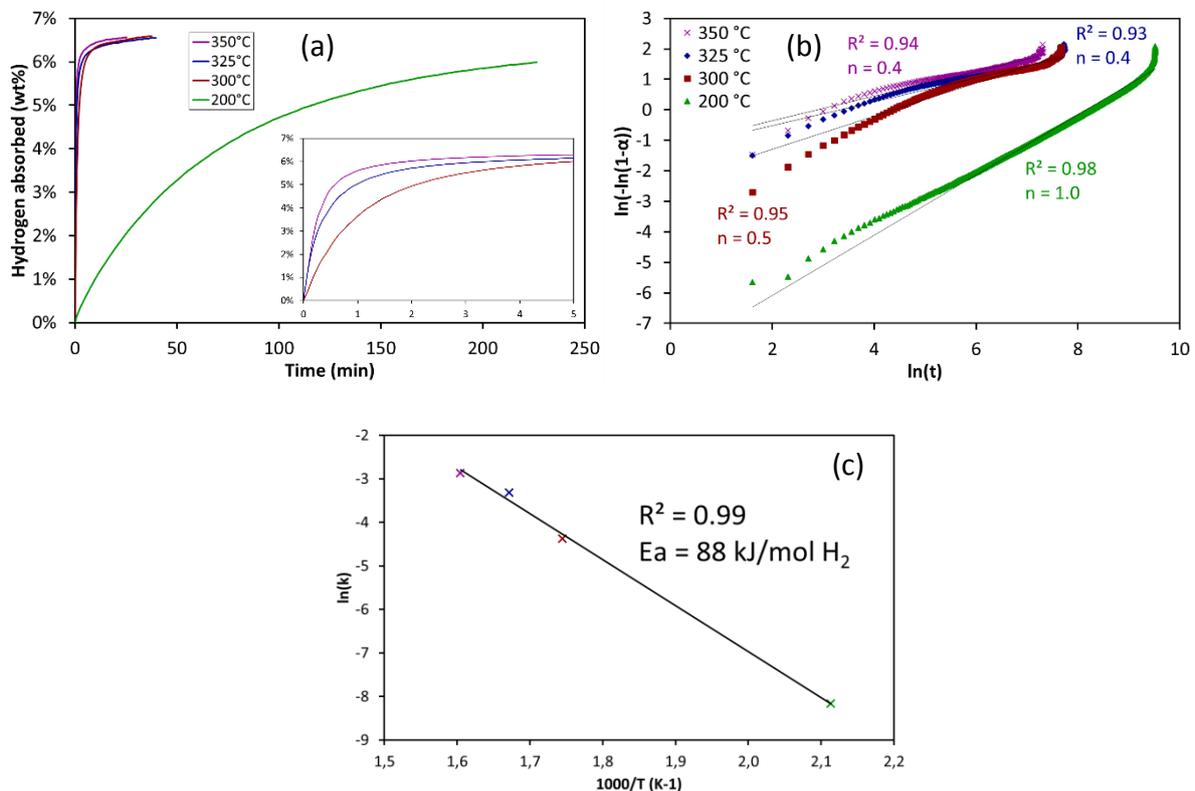


Figure 13 – (a) Isothermes d'absorption à 200, 300, 325 et 350 °C sous 30 bars d'H₂, (b) graphique JMAK et (c) graphique d'Arrhénius

La Figure 13 illustre l'utilisation du modèle JMAK pour étudier la réaction d'hydrogénation du magnésium. Les analyses présentées ont été réalisées sur du MgH₂ broyé et non sur MgH₂ commercial, car les cinétiques de ce dernier sont beaucoup trop lentes. L'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation du MgH₂ commercial est ainsi considérée comme étant entre 160 et 200 kJ/mol H₂ [1]. La Figure 13a, présente les isothermes d'absorption réalisées à 200, 300, 325 et 350 °C. La Figure 13b montre le graphique JMAK et la Figure 13c le graphique d'Arrhénius. D'après les résultats obtenus, le coefficient d'Avrami  $n$  change en fonction de la

température. Il est de 1 à 200 °C et d'environ 0,5 aux plus hautes températures. Pour  $n = 1$  ( $a = 0$ ,  $b = 1$  et  $c = 1$ ), il est donc probable que la réaction d'hydrogénation est contrôlée par l'interface Mg-H et donc l'absorption dissociative des atomes  $H_2$  à la surface des particules de magnésium. Pour  $n = 0,5$  ( $a = 0$ ,  $b = 1$  et  $c = 0,5$ ), il semblerait que la réaction soit plutôt contrôlée par le phénomène de diffusion des atomes d'hydrogène dans le magnésium. Enfin, la valeur d'énergie d'activation obtenue est de 88 kJ/mol  $H_2$  et indique une amélioration significative des cinétiques d'hydrogénation de Mg grâce au broyage, par rapport à  $MgH_2$  commercial.

### 2.2.2.3. Enthalpie de la réaction d'hydrogénation – isothermes PCT

Avec l'appareil HPVA, il est également possible d'étudier les propriétés thermodynamiques des composites «  $MgH_2$  + additif » formés. L'idée est de réaliser des isothermes PCT (pour pression-composition-température) à différentes températures et d'utiliser la méthode dite de Van't Hoff [15–17].

Pour faire une isotherme PCT, il faut tout d'abord déshydrogéner le système entièrement, sous vide à une température donnée. Ensuite, la pression en hydrogène est augmentée petit à petit dans le réacteur, par palier, comme présenté dans la Figure 14a. A chaque palier correspond une pression d'équilibre. Il est ainsi possible de construire une isotherme d'absorption (courbe rouge, Figure 14a). Pour la désorption, il faut procéder de même mais en diminuant cette-fois-ci la pression par palier (courbe bleue, Figure 14a). Il suffit alors de convertir la pression d'hydrogène en quantité d' $H_2$  absorbé ou désorbé par l'échantillon pour obtenir une isotherme PCT. La Figure 14b présente les deux isothermes PCT obtenues, en rouge pour l'absorption et en bleue pour la désorption. Elles ont été réalisées sur du  $MgH_2$  broyé, à 350 °C, la pression en hydrogène variant entre 0,1 et 14 bars (les cinétiques sont trop lentes et donc l'analyse est trop longue quand  $MgH_2$  commercial est utilisé).

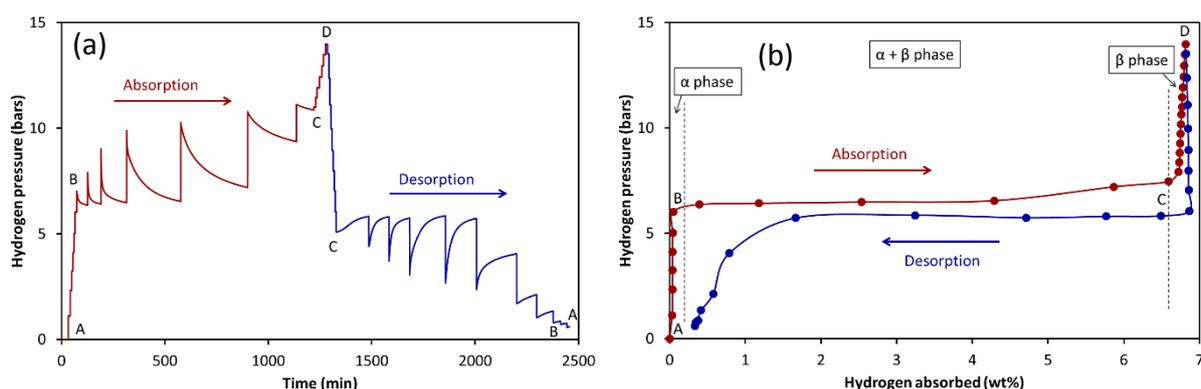


Figure 14 – Construction d'une isotherme PCT : (a) évolution de la pression en fonction du temps et (b) courbe PCT

Avec plusieurs isothermes PCT réalisées à différentes températures (au moins 3), il est possible de déterminer les propriétés thermodynamiques du système étudié en utilisant la méthode de Van't Hoff. Elle permet de déterminer l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  de la

réaction d'hydrogénation mais aussi de la réaction de déshydrogénation en utilisant l'équation suivante (éqn. 4) et en traçant la courbe  $\ln(P_{eq}/P_0)$  vs  $1/T$ .

$$(Eqn. 4) \quad \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

$$\text{avec} \begin{cases} P_{eq} : \text{pression d'équilibre (bars)} \\ P_0 : \text{pression atmosphérique (bars)} \\ T : \text{température (K)} \\ R : \text{constante des gaz parfaits} \end{cases}$$

La Figure 15 présente un exemple d'application de la méthode Van't Hoff réalisé avec du  $MgH_2$  broyé (les cinétiques sont trop lentes avec le  $MgH_2$  commercial). Trois isothermes PCT ont été réalisées à 300, 330 et 350 °C, Figure 15a, et ont permis de construire le graphique de Van't Hoff, Figure 15b. Les valeurs d'enthalpie et d'entropie des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation sont proches des valeurs théoriques :  $\Delta H^\circ = \pm 74,7$  kJ/mol  $H_2$  et  $\Delta S^\circ = 130$  kJ/K.mol  $H_2$ , même si une différence est visible entre l'hydrogénation et la déshydrogénation (hystérésis de la réaction [15–17]). Pour éviter ce phénomène, il sera préféré par la suite de déterminer l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation avec un appareil DSC (voir partie 3.2.1.3).

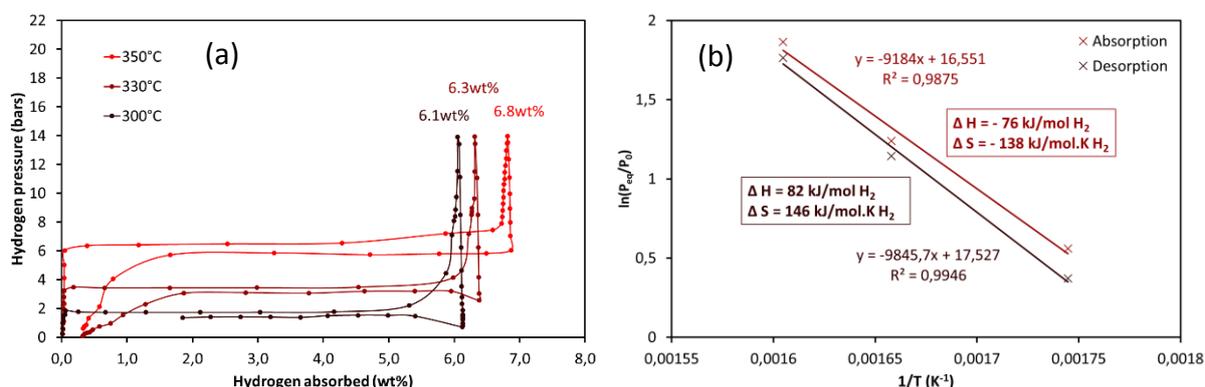


Figure 15 – (a) Isothermes PCT réalisées à 300, 330 et 350 °C sur du  $MgH_2$  broyé et (b) graphique de Van't Hoff correspondant

### 2.2.3. Comportement au cyclage des échantillons – TPD + PCT

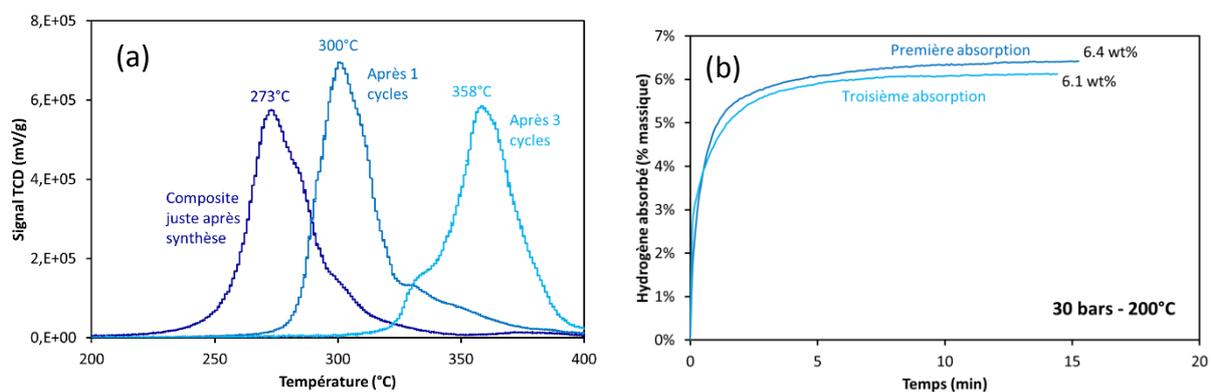
Pour finir d'étudier les propriétés de stockage des systèmes «  $MgH_2$  + additif », il faut pouvoir réaliser des cycles d'hydrogénation – déshydrogénation afin de voir si les composites formés sont stables en température ou s'ils évoluent durant le cyclage, voire se dégradent.

Pour étudier le comportement au cyclage de nos systèmes nous avons utilisé deux techniques : la DTP pour suivre la déshydrogénation et l'HPVA pour suivre l'hydrogénation. Il est important de noter qu'il n'est pas possible de récupérer suffisamment de poudre après une analyse DTP (utilisation de 2 mg seulement), alors qu'avec l'appareil HPVA il est possible

de la récupérer et de travailler avec environ 100 mg d'échantillon. Le protocole expérimental est le suivant :

- Après la synthèse d'un composite, l'échantillon est, dans un premier temps, déshydrogéné à une certaine température sous vide. En parallèle, l'échantillon est également caractérisé par DTP afin d'obtenir le profil de déshydrogénation du composite après sa préparation.
- Sur l'échantillon déshydrogéné, une isotherme d'absorption est réalisée afin d'étudier le processus d'hydrogénation du Mg.
- Une fraction de l'échantillon hydrogéné est caractérisée par DTP, ce qui permet d'obtenir le profil de déshydrogénation du composite après 1 cycle de désorption/absorption. Le reste de l'échantillon est à nouveau déshydrogéné sous vide et le cycle est répété le nombre de fois désiré.

La [Figure 16](#) présente un exemple de cyclage réalisé sur un système «  $MgH_2$  + complexe ». Les analyses DTP en fonction du nombre de cycles sont présentées dans la [Figure 16a](#) tandis que les isothermes d'absorption (200 °C – 30 bars  $H_2$ ) sont visibles dans la [Figure 16b](#).



[Figure 16](#) – Comportement au cyclage d'un système «  $MgH_2$  + complexe » (a) analyses DTP et (b) isothermes d'absorption sous 30 bars d' $H_2$  à 200 °C.

## 2.2.4. Tableau récapitulatif

Le **Tableau 9** résume les différentes méthodes expérimentales mises en place et les techniques d'analyse thermique utilisées dans ce travail de thèse pour étudier les propriétés de stockage en hydrogène des systèmes « MgH<sub>2</sub> + additif » préparés.

<b>Tableau 9 – Récapitulatif des méthodes expérimentales utilisées pour mesurer les propriétés de stockage en hydrogène des composites « MgH<sub>2</sub> + additif »</b>		
Propriétés étudiées	Techniques utilisés	Méthode expérimentale
Capacité de stockage	DTP	Intégration pic TCD
Hydrogénation	HPVA	Isothermes d'absorption
Température		Modèle JMAK
Energie d'activation		Méthode Van't Hoff
Enthalpie		
Déshydrogénation		
Température	DTP	Lecture directe
Energie d'activation	DSC	Méthode Kissinger
Enthalpie		Intégration pic DSC
Comportement au cyclage	DTP et HPVA	Déshydrogénation via DTP et isothermes d'absorption

## 2.3. Techniques de caractérisation physico-chimique

Afin de comprendre comment interagissent les différents additifs utilisés dans ce travail de thèse avec le système Mg/MgH<sub>2</sub>, plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées. Il est important de noter qu'il n'a pas toujours été possible de préparer les échantillons sous une atmosphère contrôlée. En fait, seules les analyses DRX (diffraction des rayons X) et RMN (résonance magnétique nucléaire) ont été réalisées sur des composites n'ayant pas été au contact de l'air.

Afin d'expliquer au mieux l'intérêt vis-à-vis du système Mg/MgH<sub>2</sub> des différentes techniques utilisées, la caractérisation physico-chimique du MgH<sub>2</sub> commercial de McPhy sera détaillée tout au long de cette partie.

### 2.3.1. Diffraction des rayons X – DRX

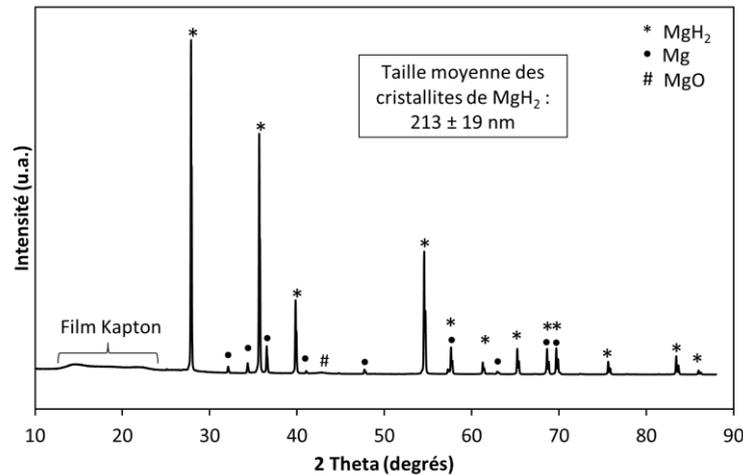
La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation physico-chimique non destructive basée sur l'étude de l'interaction entre un faisceau de rayons X et une matière cristallisée. A partir de la position angulaire des raies diffractées, il est possible de déterminer un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon comme les structures cristallines (paramètre et volume de maille par exemple), la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux... Une analyse DRX se caractérise par un diagramme ou diffractogramme composé d'une multitude de pics ou raies à différentes longueurs d'onde. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par une « empreinte » caractéristique [18].

Dans le cadre de ce travail de thèse, la diffraction des rayons X sur poudres a été utilisée pour (i) identifier les phases cristallines dans les composites « MgH<sub>2</sub> + additif » formés et (ii) suivre l'évolution de la taille des cristallites de MgH<sub>2</sub> en fonction des conditions de préparation et de cyclage. Toutes les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Advance A25-ray de chez Bruker, utilisant des radiations de type Cu-K $\alpha$ . Les analyses ont été réalisées de 10 à 88° avec une fréquence de 0,5 s/pas. Les échantillons ont été préparés dans la boîte à gants et, afin d'éviter le contact avec l'air lors du transport vers l'appareil de mesure, ils ont été protégés avec un film de polymère kapton, comme présenté dans le Figure 17. Pour déterminer la taille des cristallites de MgH<sub>2</sub> dans les différents composites, la méthode de Ritveld a été choisie, en utilisant le logiciel Topas. L'identification des phases a quant à elle été réalisée grâce aux bases de données du logiciel Diffrac Eva.



*Figure 17 – Porte échantillon utilisé pour les analyses DRX, mise en place d'un film de kapton pour éviter le contact du système avec l'atmosphère ambiante.*

La [Figure 18](#) présente l'analyse DRX du  $MgH_2$  commercial. Trois phases ont été détectées, l'hydruure de magnésium  $MgH_2$ , le magnésium métallique  $Mg$  et l'oxyde de magnésium  $MgO$ , en quantités relatives de 91, 5 et 4 % en masse respectivement. L'oxyde de magnésium est très faiblement cristallisé. La taille moyenne des cristallites de  $MgH_2$  est de  $213 \pm 19$  nm.



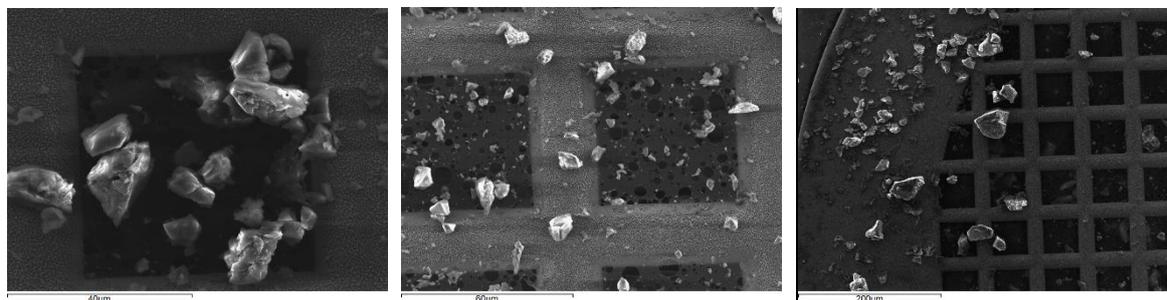
*Figure 18 – Analyse DRX du  $MgH_2$  commercial*

### 2.3.2. Microscopie électronique à balayage et à transmission – MEB et MET

La microscopie électronique est une technique d'analyse basée sur l'étude de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Elle est capable de produire des images morphologiques en haute résolution de la surface d'un échantillon en 2D ou en 3D. Il existe deux familles d'appareils fonctionnant selon des principes différents : (i) la microscopie électronique à balayage (MEB) qui étudie les électrons réfléchis par la matière et (ii) la microscopie électronique à transmission (MET) qui utilise les électrons ayant traversés l'échantillon [19,20].

Dans le cadre de ce travail de thèse, les deux types de microscope électronique ont été utilisés afin de (i) étudier la morphologie des particules de  $MgH_2$  et des complexes dans les composites «  $MgH_2$  + complexe », (ii) suivre l'évolution de la taille des particules de  $MgH_2$  en fonction des conditions de préparation et de cyclage (en utilisant le logiciel d'analyse ImageJ), (iii) déterminer les phases dans les échantillons à l'aide d'analyses dispersives en énergie (EDX) et (iv) effectuer la cartographie des différents éléments présents. Trois appareils différents ont été utilisés : (i) un MEB de type Philips 5800, (ii) un MET JEOL 2010 – 200 kV LaB6 équipé d'un analyseur EDX de type Link ISIS et (iii) un METB (microscope électronique en transmission à balayage) très haute résolution FEI TITAN ETEM G2 80–300 équipé d'un analyseur EDX de type SDD X-Max 80 m/m<sup>2</sup> de chez Oxford Instruments. Avant les analyses, les échantillons ont été dispersés dans de l'éthanol puis déposés sur des grilles en carbone/cuivre. Il n'a pas été possible de les préparer en boîte à gants. Ils ont donc été au contact de l'air pendant la préparation du porte échantillon et se sont partiellement oxydés en surface.

La [Figure 19](#) présente quelques images obtenues en microscopie électronique à balayage à différents grossissements pour le  $\text{MgH}_2$  commercial. La distribution de taille des particules est très large, avec une taille moyenne autour de 5-10  $\mu\text{m}$ .



*Figure 19 – Analyse MEB du  $\text{MgH}_2$  commercial (appareil Philips 5800)*

### 2.3.3. Résonance magnétique nucléaire – RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse basée sur la mesure de l'interaction entre un champ magnétique et la matière. En effet, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique, certains noyaux atomiques (possédant un spin nucléaire) peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie alors mise en jeu correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires tels que les liaisons chimiques environnantes, la nature des composés coordonnés... La spectroscopie RMN est ainsi largement utilisée en chimie organique pour déterminer la structure de nombreuses molécules, les types de liaisons mises en jeu et les propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide [21].

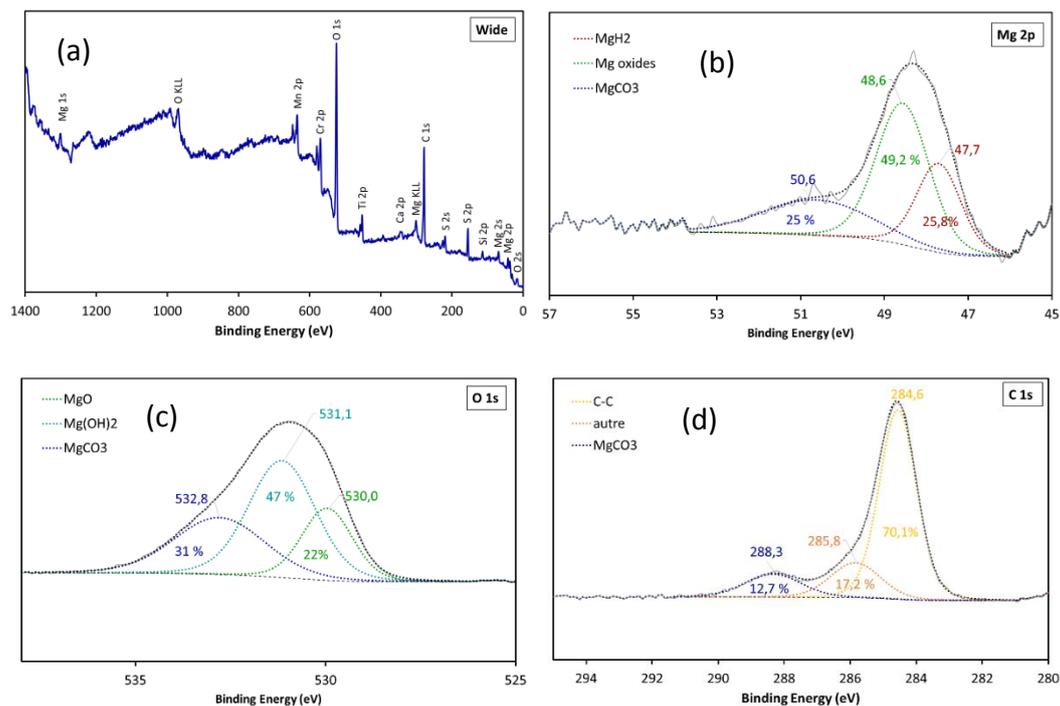
Dans le cadre de ce travail de thèse, la spectroscopie RMN a été utilisée pour (i) caractériser les différents complexes de métaux de transition étudiés comme additif au système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  et (ii) déterminer leurs structures après broyage avec  $\text{MgH}_2$ . Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Advance III 500WB équipé avec une sonde de 4 mm de fréquence 125,7 et 202,4 MHz. Les mesures ont été faites à l'état solide pour trois noyaux différents :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . Le rotor contenant l'échantillon a été rempli dans la boîte à gants puis fermé hermétiquement avant le transfert dans l'appareil de mesure. Il n'y a donc pas (ou très peu) de contact avec l'air avant les analyses. Cette technique n'a pas été utilisée pour caractériser le  $\text{MgH}_2$  commercial, mais uniquement les composites «  $\text{MgH}_2$  + complexe » et les complexes seuls.

### 2.3.4. Spectrométrie photoélectronique X – XPS

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique d'analyse de la surface d'un solide basée sur la mesure de l'interaction entre des photons issus de rayons X et la matière. L'idée est d'irradier l'échantillon en le plaçant sous un faisceau de rayons X et de mesurer simultanément l'énergie et les électrons émis par le matériau. Un spectre XPS est enregistré

en comptant les électrons éjectés en fonction de l'énergie. Des bandes apparaissent et correspondent à des niveaux d'énergie caractéristiques des atomes et de leurs états chimiques et électroniques. Une analyse XPS peut ainsi fournir la composition élémentaire, la formule chimique, l'état chimique et l'état électronique des différents éléments présents à la surface de l'échantillon étudié [22].

Dans le cadre de ce travail de thèse, la spectrométrie photoélectronique X a été utilisée afin de (i) étudier l'état de surface des composites «  $MgH_2$  + additif » et (ii) vérifier la présence des différents éléments impliqués dans les composites après synthèse et après cyclage. L'appareil utilisé est un Kratos Axis Ultra DLD fonctionnant sous ultra vide à  $5 \times 10^{-10}$  mbar. Les données ont été enregistrées en utilisant une source monochromatique de type Al  $K\alpha$  (1486,6 eV, 150 W) selon un angle normal. Les analyses ont été effectuées sous 160 eV pour le balayage et sous 20 eV pour acquérir des spectres haute résolution des différents éléments tels que Mg 1s, Mg 2p, Ni 2p, Ru 3d, Cl 2p, P 2p, C 1s et O 1s. Malheureusement, il n'a pas été possible de contrôler les conditions de préparation des échantillons et le transfert entre la boîte à gants et l'appareil a été fait à l'air. Les échantillons se sont donc partiellement oxydés en surface avant les analyses.



**Figure 20** – Analyse XPS du  $MgH_2$  broyé : (a) balayage et spectres haute résolution de (b) Mg 2p, (c) O 1s et (d) C 1s

La **Figure 20** présente les analyses XPS réalisées sur du  $MgH_2$  broyé. Les résultats montrent la présence d'impuretés comme le titane, le calcium, le carbone et le silicium dans le matériau de départ (le manganèse et le chrome viennent du porte échantillon utilisé). De plus la détection d'oxygène et de soufre indique que l'échantillon s'est oxydé à l'air et a réagi pendant son transport de la boîte à gants vers l'appareil. Les spectres haute résolution confirment la

présence d'oxydes et d'hydroxydes de magnésium de type MgO et Mg(OH)<sub>2</sub> à la surface des particules étudiées et aussi la présence de carbonate de magnésium (MgCO<sub>3</sub>). Malheureusement, en raison des conditions de préparation non contrôlées de l'échantillon, il est difficile de savoir en XPS si ces oxydes étaient présents dans le matériau de départ ou s'ils se sont formés pendant la préparation.

### 2.3.5. Tableau récapitulatif

Le [Tableau 10](#) résume les différentes techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans ce travail de thèse, les conditions de préparation des échantillons et les informations obtenues grâce aux analyses sur les systèmes « MgH<sub>2</sub> + additif » formés.

<b>Tableau 10 – Récapitulatif des appareils utilisés pour la caractérisation physico-chimique des échantillons</b>		
Techniques	Informations obtenues	Conditions de préparation
DRX	Phases cristallines dans les composites Taille des cristallites de MgH <sub>2</sub>	Contrôlée – film kapton
Microscopie électronique	Morphologie des particules de MgH <sub>2</sub> Morphologie du complexe après broyage Taille des particules de MgH <sub>2</sub> Cartographie des éléments	Non contrôlée – préparation à l'air et dispersion dans de l'éthanol
RMN	Caractérisation des complexes purs Etat des complexes après broyage	Contrôlée – préparation dans la boîte à gants
XPS	Etude de la surface des composites Eléments présents en surface	Non contrôlée – préparation à l'air

## Références bibliographiques

- [1] Ageuy-Zinsou K-F et al. Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores. *Energy & Environmental Science* **2010**;3:526–43. doi:10.1039/B921645F.
- [2] Romilliat E. Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker. *thesis*. Saint-Etienne, EMSE, **2006**.
- [3] Hanada N et al. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**;366:269–73. doi:10.1016/S0925-8388(03)00734-5.
- [4] Paik B et al. Evolution of microstructure in MgH<sub>2</sub> powder particles during high energy ball milling and hydrogen cycling. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**;492:515–20. doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.154.
- [5] Galey B et al. Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. *Sustainable Energy and Fuels* **2018**;2:2335–44. doi:10.1039/C8SE00170G.
- [6] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry* **1957**;29:1702–6. doi:10.1021/ac60131a045.
- [7] Farjas J et al. A simple kinetic method for the determination of the reaction model from non-isothermal experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**;102:615–25. doi:10.1007/s10973-010-0737-5.
- [8] Farjas J et al. Exact analytical solution for the Kissinger equation: Determination of the peak temperature and general properties of thermally activated transformations. *Thermochimica Acta* **2014**;598:51–8. doi:10.1016/j.tca.2014.10.024.
- [9] Bogdanović B et al. Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**;282:84–92. doi:10.1016/S0925-8388(98)00829-9.
- [10] Blach TP et al. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**;446–447:692–7. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.061.
- [11] Fanfoni M et al. The Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov model: A brief review. *Nouv Cim D* **1998**;20:1171–82. doi:10.1007/BF03185527.
- [12] Pang Y et al. A review on kinetic models and corresponding analysis method for hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**;41:18072–87. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.018.
- [13] Montone A et al. Effect of hydrogen pressure and temperature on the reaction kinetics between Fe-doped Mg and hydrogen gas. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**;509:S580–3. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.096.
- [14] Montone A et al. On the barriers limiting the reaction kinetics between catalysed Mg and hydrogen. *Scripta Materialia* **2010**;63:456–9. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.05.003.
- [15] Moretto P et al. A Round Robin Test exercise on hydrogen absorption/desorption properties of a magnesium hydride based material. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**;38:6704–17. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.118.
- [16] Flanagan TB et al. Hysteresis in solid state reactions. *Progress in Solid State Chemistry* **1995**;23:291–363. doi:10.1016/0079-6786(95)00006-G.
- [17] Bérubé V et al. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. *International Journal of Energy Research* **2007**;31:637–63. doi:10.1002/er.1284.
- [18] Broll N. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse” **1996**. <https://www-techniques-ingenieur-fr>.
- [19] Ruste J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse” **2013**. <https://www-techniques-ingenieur-fr>.
- [20] Louchet F et al. Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission. Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse” **1988**. <https://www-techniques-ingenieur-fr>.
- [21] Rousset J-C. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire. Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse” **1996**. <https://www-techniques-ingenieur-fr>.
- [22] Hollinger G. Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS. Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse” **1986**. <https://www-techniques-ingenieur-fr>

## Résultats et discussions

---



## Rappel des objectifs

Parmi les nombreux matériaux de stockage de l'hydrogène découverts et étudiés à ce jour, le potentiel du système Mg/MgH<sub>2</sub> pour des applications comme les réservoirs des futures voitures à hydrogène n'est plus à démontrer. Néanmoins, son utilisation est toujours limitée par sa stabilité thermodynamique (enthalpie d'hydruration élevée) et des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation lentes. Il reste donc un travail de recherche fondamental important à fournir pour obtenir un système de stockage de l'hydrogène applicable à l'échelle industrielle

Dans la littérature, de nombreux additifs ont été ajoutés au système Mg/MgH<sub>2</sub> afin d'améliorer ses propriétés de stockage (nanoparticules de métaux de transition, oxydes métalliques, autres hydrures...), mais une famille de matériaux n'a que très peu attiré l'attention des chercheurs, les complexes de métaux de transition. En effet, seul le groupe de S. Kumar en plus du nôtre travaille actuellement sur le développement de composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » pour des applications dans le stockage sous forme solide de l'hydrogène. L'objectif de ce travail de thèse est donc d'explorer leur potentiel comme activateurs catalytiques des réactions d'hydrogénation du magnésium et de déshydrogénation de l'hydrure de magnésium, le but ultime étant de concevoir un système de stockage de l'hydrogène réversible et fonctionnant à des températures proches de 100 °C, pour des applications de type voiture à pile à hydrogène (PEM).

Différents composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » ont été préparés par broyage mécanique et leurs propriétés de stockage en hydrogène ont été déterminées et discutées : (i) capacité de stockage en hydrogène, (ii) cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation (température et énergie d'activation apparente), (iii) stabilité thermodynamique (enthalpie et entropie) et (iv) comportement au cyclage (évolution des propriétés de stockage entre le composite juste après broyage et après un ou plusieurs cycles d'hydrogénation/déshydrogénation).



### 3.1. Impact de complexes poly-dihydrogène à base de ruthénium sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche plus global, le projet ANR « *Poly(dihydrogen) complexes and hydrogen transfer* » visant à étudier une famille bien particulière de complexes, les complexes poly-dihydrogène. Ces derniers permettent de coordonner des molécules de dihydrogène à un centre métallique et ce sans casser la liaison H-H. Les complexes poly-dihydrogènes sont particulièrement intéressants car la force de l'interaction entre les ligands H<sub>2</sub> et le centre métallique se situe à mi-chemin entre la physisorption et l'absorption. Pour cette raison, cette famille de matériaux pourrait être idéale pour concevoir des systèmes de stockage de l'hydrogène fonctionnant à des températures proches de celles nécessaires pour une application de type voiture à pile à hydrogène.

Deux complexes à base de ruthénium ont été choisis RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – RuCy<sub>3</sub> et RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – RuCyp<sub>3</sub> (Figure 4, partie expérimentale) car leur synthèse est bien maîtrisée par notre partenaire académique, le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC). Ils sont stables sous forme solide et se présentent sous forme de poudre (le complexe RuCyp<sub>3</sub> doit cependant être conservé au congélateur pour ne pas se dénaturer). Ils peuvent coordonner et donc stocker deux molécules de dihydrogène de manière réversible à des températures proches de la température ambiante pour RuCyp<sub>3</sub> et autour de 87 °C pour RuCy<sub>3</sub>. Il est intéressant de noter qu'ils sont composés du même centre métallique, le ruthénium, mais de deux types de ligands organiques différents, les tricyclohexylphosphines [P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>] et les tricyclopentylphosphines [P(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>], pour RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub> respectivement. Cependant, utilisés seuls, les capacités de stockage en hydrogène réversibles des deux complexes (correspondant aux deux molécules de dihydrogène coordonnées) ne sont que de 0,6 et 0,7 % en masse pour RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub> respectivement, bien loin des objectifs du DOE pour développer un réservoir de stockage de l'hydrogène pour des véhicules légers (au moins 6,5 % en masse, Tableau 1).

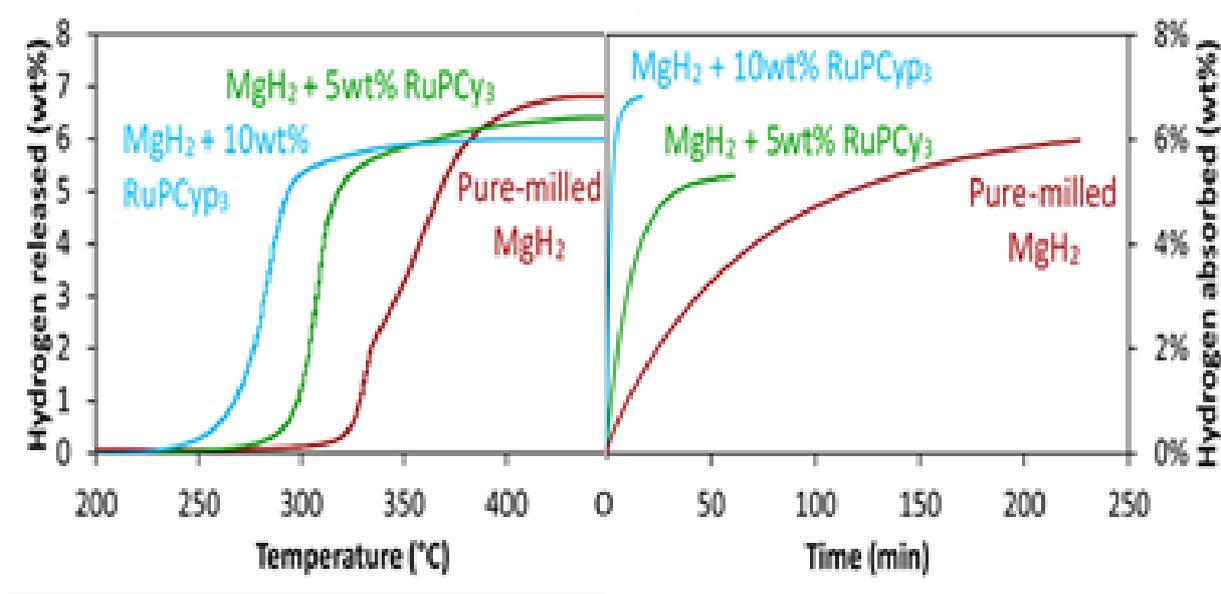
L'idée de départ était donc de voir si les complexes poly-dihydrogène pouvaient être utilisés comme additif à un système de stockage de l'hydrogène à forte capacité de stockage comme le système Mg/MgH<sub>2</sub> par exemple. Ils pourraient alors jouer le rôle d'activateurs catalytiques des réactions d'hydrogénation du magnésium et de déshydrogénation de l'hydrure de magnésium, tout en stockant eux-mêmes une faible quantité d'hydrogène. Pour étudier cela, les deux complexes ont été ajoutés au MgH<sub>2</sub> commercial par broyage mécanique en différentes quantités et les propriétés physico-chimiques ainsi que de stockage en hydrogène des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » obtenus ont été étudiées. Ce travail est décrit en détail dans la publication intitulée « *Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system* » parue dans le journal Sustainable Energy and Fuels, 2 (2018) 2335-2344 et donnée ci-après.



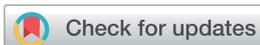
## Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system

Reproduced with permission from Sustainable Energy and Fuels Journal  
Copyright (2019) Royal Society of Chemistry  
DOI: 10.1039/C8SE00170G

Disponible en ligne sur:  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/se/c8se00170g>







Cite this: *Sustainable Energy Fuels*,  
2018, 2, 2335

# Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system†

Basile Galey,<sup>a</sup> Aline Auroux,<sup>a</sup> Sylviane Sabo-Etienne,<sup>a,b</sup> Mary Grellier,<sup>b</sup> Sameh Dhafer<sup>b</sup> and Georgeta Postole<sup>a</sup>

In order to improve the hydrogen storage properties of magnesium hydride, poly-dihydrogen ruthenium complexes have been synthesized in powder form and added to commercial MgH<sub>2</sub> by mechanically ball milling (5 h under argon). To reveal the influence of the complexes on the hydrogen absorption/desorption kinetics of the Mg/MgH<sub>2</sub> system, microstructural characterization of the prepared mixtures was performed by XRD, SEM, TEM-EDX, NMR and XPS and the hydrogen storage properties measured by TPD, DSC and PCT. The complexes used as additives are precursors to the active species and exhibit two different impacts on MgH<sub>2</sub>. First, during milling, the resulting coating at the surface of the MgH<sub>2</sub> particles prevents the aggregation of the powder. This leads, when compared with pure milled MgH<sub>2</sub>, to an important reduction of the hydrogen desorption temperature (74 °C) and apparent activation energy of MgH<sub>2</sub> decomposition (30%) with the addition of only 5 wt% of the complexes. Second, during sorption cycling, the ruthenium dispersed at the surface of the MgH<sub>2</sub> particles greatly impacts the hydriding rates. The hydrogen absorption kinetics of the prepared mixtures, which are able to absorb 6.0 wt% of hydrogen at 200 °C in less than 5 min, are significantly improved in comparison with those of the pure milled sample.

Received 11th April 2018  
Accepted 2nd August 2018

DOI: 10.1039/c8se00170g  
rsc.li/sustainable-energy

## 1. Introduction

Because of the collective awareness of the impact of fossil resources on global warming and the increasing worldwide demand, new technologies are needed to produce energy with less greenhouse gas emission.<sup>1</sup> Renewable sources such as sun and wind are very promising for producing environmentally friendly power but suffer from their fluctuating and intermittent nature. To globalize their utilization, improvement in energy storage and transportation technologies is essential. Batteries, compressed air, flywheels and capacitors can be used locally for short-term purposes but for the long-term storage of electricity a new energy vector is necessary.<sup>2</sup>

Hydrogen has been identified as a promising clean and renewable energy carrier for the future; it is one of the most abundant elements in the Universe, the lightest fuel and it can be easily and efficiently converted into electricity.<sup>3</sup> The amount of energy per mass unit of hydrogen is about three times higher

than the energy density of petroleum. The ideal combination is to use renewable sources of electricity to produce hydrogen, for example by electrolysis. Fuel cells can then generate electricity back from hydrogen, leaving water vapour as the only exhaust gas. A reliable and secure way to store hydrogen is therefore essential for the expansion of its utilization as an attractive alternative to fossil fuels for both mobile and stationary applications.<sup>4</sup>

Hydrogen can be stored as (i) pressurized gas, (ii) cryogenic liquid and (iii) solid fuel (by absorption as chemical compounds or by adsorption on carbon materials). For mobile applications, the ideal storage system should be a light-weight material able to store hydrogen in a compact and safe manner.<sup>5</sup> The targets given by the DOE for solid-state materials are (i) reversible storage capacity of at least 5.5 wt%, (ii) desorption temperature of 60–120 °C, (iii) low cost and (iv) low toxicity.<sup>6</sup> Chemical materials that can reversibly absorb hydrogen by means of chemical reactions are the most suitable to reach these targets.<sup>7</sup> Among them, light metals such as magnesium are a promising and safe option. Magnesium has the advantage of being abundant on the Earth, relatively cheap to extract and non-toxic. The metal reacts with hydrogen to form magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) which has a high reversible storage capacity of 7.65 wt%.<sup>8</sup> However, the use of the Mg/MgH<sub>2</sub> system at the industrial scale is limited by its high thermal stability, slow hydrogen absorption/desorption kinetics and high reactivity towards air and

<sup>a</sup>Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnement de Lyon, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France. E-mail: georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr

<sup>b</sup>LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 205 Route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France. E-mail: sylviane.sabo@lcc-toulouse.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8se00170g

oxygen. The approaches explored to overcome the drawbacks of  $\text{MgH}_2$  include transition metal addition,<sup>9–17</sup> surface and structural modification<sup>18–21</sup> and composite formation with some catalytic components and other hydrogen storage alloys.<sup>22–27</sup>

Several reviews<sup>28–32</sup> summarize the recent developments on Mg-based materials and their hydrogen-storage capacity, kinetics, cyclic behaviour and toxicity. Important advances have been made by using nano-structured magnesium hydride with additives to accelerate the dehydrogenation process. Temperatures of  $\text{H}_2$  release between 200 and 350 °C and hydrogen-storage capacities from 2.7 up to 7.6 wt% have been reported for different developed Mg-based materials.<sup>33</sup> In spite of these promising results, the progress made to date is not enough to meet the requirements for practical applications such as transportation and low temperature fuel cells. Further research work is thus needed and the present study is part of a search for catalysts for addition to  $\text{MgH}_2$  to overcome the limitations.

In the general area of metal hydrides there is one specific class of complexes which deserves special attention. Indeed, dihydrogen can coordinate transition metal centres without H–H bond breaking, forming the so-called dihydrogen complexes in which dihydrogen becomes a ligand characterized by a three-centre-two-electron interaction.<sup>34</sup> With respect to the problem of hydrogen storage, dihydrogen complexes might represent an ideal class of compounds in terms of binding strength, midway between metal hydrides and physisorption.<sup>35</sup> For this reason, they might be ideal candidates for hydrogen storage systems designed for room or close to room temperature applications.<sup>34–37</sup>

Since the pioneering work by Kubas, many dihydrogen complexes have been produced and studied. Complexes bearing the largest amount of  $\eta^2$ -dihydrogen coordinated at the molecular level are highly desirable to maintain good weight storage capacity for incorporation into hydrogen storage materials. So far, numerous complexes incorporating one dihydrogen ligand into the coordination sphere of a metal have been prepared but only few having two dihydrogen ligands can be handled under normal conditions of temperature and pressure.<sup>38,39</sup>

The use of two bis-dihydrogen ruthenium complexes as doping agents for  $\text{MgH}_2$  is reported for the first time in the present study. It is expected that these complexes will lower the desorption temperature and that the kinetic parameters of the hydrogenation/dehydrogenation process could be improved. These two complexes feature six hydrogen atoms around the metal centre: two as terminal hydrides and two dihydrogen ligands. The first additive used is the bis-dihydrogen complex stabilized by two tricyclohexylphosphine ligands  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ ,<sup>40</sup> while the second is stabilized by two tricyclopentylphosphines  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2]$ .<sup>41</sup> In solution, these two complexes can undergo easy and reversible hydrogen release processes.<sup>42–44</sup> Indeed, hydrogen thermal release from  $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$  solutions was reported to occur at a temperature of around 87 °C,<sup>45</sup> while only ambient temperature is needed for solutions of  $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2$  to start losing  $\text{H}_2$ .<sup>41</sup> In the solid state, their behaviour is also quite different, the tricyclohexylphosphine complex<sup>46</sup> being much more stable than the analogous tricyclopentylphosphine complex which needs to be kept at low temperatures for storage over long periods.

The main objective of this work is to evaluate the impact of the bis-dihydrogen ruthenium complex addition on the hydrogen storage properties of magnesium hydride. The mixtures “ $\text{MgH}_2$  + bis-dihydrogen ruthenium complexes” were prepared by grinding in a planetary ball mill under an inert atmosphere. The fractions of additives were small (5 to 20 wt%) in order to increase hydrogenation/dehydrogenation rates without critically decreasing the hydrogen storage capacity. Changes in the microstructure and hydrogen sorption properties of the prepared mixtures were studied in detail.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

To prevent the oxidation, all the handlings were performed in a glovebox under a protective argon atmosphere. The magnesium hydride powder used in this research was provided by McPhy Company (La Motte-Fanjas, France). The sample used as received is denoted as c- $\text{MgH}_2$ . The synthesis of the tricyclohexylphosphine ruthenium (Fig. 1a) and tricyclopentylphosphine ruthenium (Fig. 1b) complexes, namely  $\text{RuCy}_3$  and  $\text{RuCyp}_3$  here, respectively, was described previously.<sup>40,41</sup>

All “ $\text{MgH}_2$  + complex” mixtures were prepared by planetary ball milling using a PM100 apparatus from Retsch under an inert argon atmosphere. The milling bowl was hermetically closed inside the glovebox to prevent any oxidation of the powders. The mixtures of  $\text{MgH}_2$  and complexes were milled for 5 h using balls in zirconium dioxide of 1 mm diameter and a milling frequency of 300 revolutions per minute. The ball to powder mass ratio was 100 : 1. The rotation of the ball in the mill was paused every 2 min and inverted every 5 min to limit the temperature increase in the milling cell. For comparison,  $\text{MgH}_2$  was milled under the same conditions without any additive and the obtained powder is denoted as m- $\text{MgH}_2$ .

Two different amounts (5 and 10 wt%) of  $\text{RuCyp}_3$  were added before milling to the commercial  $\text{MgH}_2$ . For  $\text{RuCy}_3$ , mixtures with 5 and 20 wt% of the complex were prepared. The obtained composites were labelled in relation to the complex used as the additive and its amount as follows: 5- $\text{RuCy}_3$  and 10- $\text{RuCyp}_3$  for

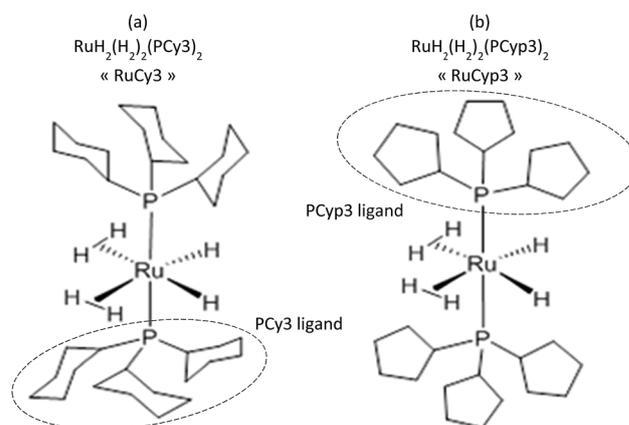


Fig. 1 Schematic representation of the bis-dihydrogen ruthenium complexes.

MgH<sub>2</sub> milled with 5 and 10 wt% of RuCyp3, respectively, 5-RuCy3 and 20-RuCy3 for the mixtures MgH<sub>2</sub>-RuCy3. Due to the highest amount of RuCy3 in the 20-RuCy3 mixture, this sample was used to investigate the complex structure before and after the hydrogen desorption step. For a better understanding of how the complexes can impact the desorption kinetics of MgH<sub>2</sub>, a sample of MgH<sub>2</sub> doped with 0.75 wt% of ruthenium nanoparticles from Sigma-Aldrich (Ru-MgH<sub>2</sub>) was prepared. The amount of nanoparticles corresponds to the amount of ruthenium present in 5 wt% of the RuCy3 complex. This experiment should help to clarify whether it is the complex or just the ruthenium in the complex that impacts the decomposition of MgH<sub>2</sub>.

## 2.2 Characterization

The powders were characterized by thermogravimetric measurements (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron (SEM) and transmission electron (TEM-EDX) microscopy, and X-ray photoelectron (XPS) and nuclear magnetic resonance (solid state NMR) spectroscopy. The details of the apparatus and procedures are available in the ESI.†

## 2.3 Storage properties

The hydrogen desorption properties of the samples were studied by Temperature Programmed Desorption (TPD) with a TPD/R/O-1100 apparatus from Thermo. The analyses were performed from ambient temperature to 450 °C under an argon flow of 20 mL min<sup>-1</sup> and at a heating rate of 2 °C min<sup>-1</sup>. The quartz tube and reactor were hermetically closed in the glovebox, which prevented the samples from being oxidized during preparation. A calibration curve obtained from the reduction of different masses of copper(II) oxide was used to determine the amount of hydrogen desorbed by the samples.

Calorimetric measurements were performed with a DSC Q100 from TA Instruments by using hermetic aluminium pans with a pin hole, sealed inside the glovebox. The measurements were carried out under a flow of high-purity argon (40 mL min<sup>-1</sup>) at different heating rates of 2, 5, 7.5 and 10 °C min<sup>-1</sup> from room temperature to 450 °C. The activation energy of the samples was determined using Kissinger's method as described in the ESI (eqn (S1)†).<sup>47,48</sup>

The thermodynamic properties of the samples were determined by PCT analysis with an HVPA-200 Sievert's apparatus from Micromeritics. Hydrogen absorption/desorption isotherms were recorded at 300, 330 and 350 °C. Formation enthalpies and entropies of both absorption and desorption were calculated using the Van't Hoff method (see the ESI, eqn (S2)†).<sup>49-51</sup> The apparatus was also used to study the absorption kinetics of the samples. The absorptions were performed at 200 and 325 °C under 30 bar H<sub>2</sub>.

Finally, in order to study the reversibility, hydrogen absorption/desorption cycles were performed. The absorptions were conducted under 30 bar H<sub>2</sub> at 325 °C and the desorptions at 300 °C under vacuum. In parallel, the hydrogen desorption was also followed by TPD analyses from ambient temperature to 450 °C (2 °C min<sup>-1</sup>). The results for the samples just after milling and after 1 absorption/desorption cycle were compared.

# 3. Results and discussion

## 3.1 Thermal stability of the complexes

Fig. 2 presents the results of thermogravimetric analysis of the RuCy3 and RuCyp3 complexes used as additives to MgH<sub>2</sub>. Mass loss and DTG signals are presented as a function of temperature. The RuCy3 complex starts to decompose at 120 °C in three major steps at 139, 212 and 289 °C. The RuCyp3 complex shows a similar profile of decomposition which starts also around 120 °C and takes place over three stages with the maximum weight loss at 139, 171 and 217 °C. The last two decomposition steps are observed at lower temperatures than for RuCy3. At 450 °C, both complexes are decomposed at 67 wt% and only ruthenium and a few carbon structures are remaining.

## 3.2 Microstructural characterization: XRD, SEM, TEM-EDX, NMR and XPS analysis

Fig. 3 presents the XRD patterns of the prepared samples. No new phase formation is observed after ball-milling. The samples are mostly composed of magnesium hydride but traces of metallic magnesium and magnesium oxide are also detected in all milled powders as well as in c-MgH<sub>2</sub>. The amount of ruthenium in the mixtures is expected to be close to that in the complexes used (0.76, 0.86, 1.73 and 3.04 wt% for 5-RuCp3,

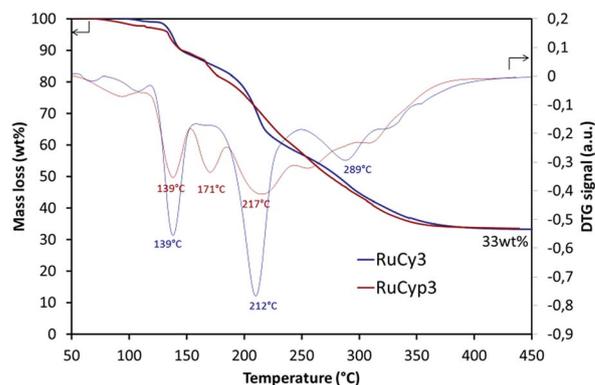


Fig. 2 Thermogravimetric analysis results: mass loss and DTG signal of the complexes heated under argon to 450 °C at 2 °C min<sup>-1</sup>.

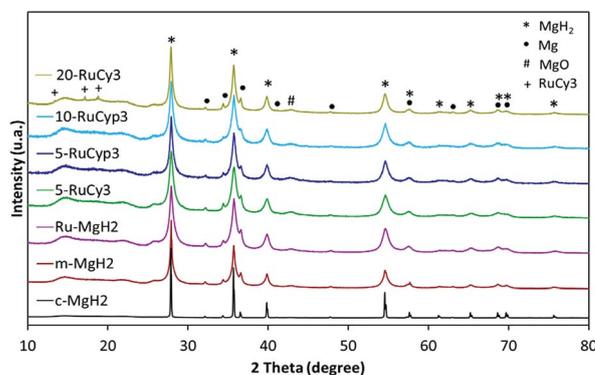


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the studied samples.

5-RuCyp3, 10-RuCyp3 and 20-RuCy3, respectively) taking into account the ball milling method of preparation. The absence of diffraction peaks characteristic of ruthenium could be due to the low amount of ruthenium and to its homogeneous dispersion on the  $\text{MgH}_2$  surface. For 20-RuCy3, peaks corresponding to carbon species are noticed at  $13.6$ ,  $17.1$  and  $18.8^\circ$ , unfortunately in the same range as that of the Kapton foil (used to protect the sample from oxidation).

The mean size of the  $\text{MgH}_2$  crystallites was determined by the Rietveld method and the results are shown in Table 1. 5 h of milling significantly reduces the mean  $\text{MgH}_2$  crystallite size from about 213 to 34 nm. When the complexes are added, the milling is even more effective with the mean particle size decreasing to around 15 nm. The difference observed with m- $\text{MgH}_2$  could be explained by a limitation of the powder aggregation in the presence of the complexes. They may reduce the cold welding of the particles during milling and prevent further aggregation after milling.

Addition of ruthenium nanoparticles to  $\text{MgH}_2$  (see the Ru- $\text{MgH}_2$  sample in Table 1) also reduces the mean crystallite size of magnesium hydride in comparison with m- $\text{MgH}_2$ , probably because of ductility differences between ruthenium nanoparticles and  $\text{MgH}_2$ .<sup>20</sup>

The microstructure and morphology of the samples were studied by SEM. Fig. 4 shows the SEM images of milled  $\text{MgH}_2$  and  $\text{MgH}_2$  doped with 5 wt% of RuCy3 and RuCyp3 complexes, respectively. The micrographs show a heterogeneous  $\text{MgH}_2$  particle size distribution for the three samples with a mean particle size of 0.65, 0.36 and 0.40  $\mu\text{m}$  for m- $\text{MgH}_2$ , 5-RuCy3 and 5-RuCyp3, respectively.

The largest particles are mostly aggregates of smaller ones. As also observed by XRD analysis, the mean particle size in the samples with complexes is around two times smaller than that in m- $\text{MgH}_2$ . Fig. S1† compares the  $\text{MgH}_2$  particle size distribution within the three samples. Powders doped with RuCy3 and RuCyp3 show a homogeneous dispersion of the complexes and fewer aggregates could be observed in comparison with the m- $\text{MgH}_2$  sample. Furthermore, a coating shell surrounding the  $\text{MgH}_2$  particles milled with the bis-dihydrogen complexes appears, modifying the morphology. No major visual differences could be noticed when using RuCy3 or RuCyp3 complexes.

The composition of the 5-RuCy3 mixture was investigated by TEM-EDX (Fig. S2†). In addition to magnesium and ruthenium, oxygen is present in the EDX spectrum as a result of the EDX

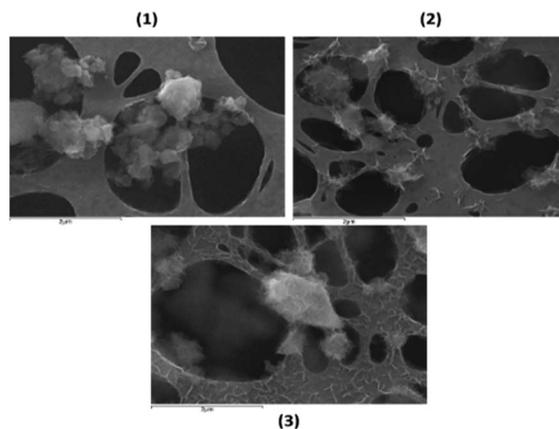


Fig. 4 SEM images of (1) m- $\text{MgH}_2$ ; (2) 5-RuCy3; and (3) 5-RuCyp3.

experimental conditions together with the presence of some  $\text{MgO}$  in the starting c- $\text{MgH}_2$  sample, as observed by XRD. The amount of ruthenium determined by EDX (0.64 wt%) is close to that of 5 wt% of the RuCy3 complex (0.76 wt%). The presence of the different elements of the complex in freshly prepared  $\text{MgH}_2$ -based mixtures is also confirmed by XPS analysis (Fig. S3†): ruthenium, phosphorus, carbon, oxygen and magnesium are detected.

To further investigate the complex structure after milling with  $\text{MgH}_2$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  solid-state NMR experiments were performed. Fig. S4† displays the main spectroscopic features of 20-RuCy3 (just after milling) and, for comparison, those of the RuCy3 complex and free  $\text{PCy}_3$ . In 20-RuCy3, the main signal detected appears in the same region as the resonance for free  $\text{PCy}_3$ . Similar behavior is expected for all samples doped with different amounts of the complexes. It is difficult to determine the exact nature of the coating shell surrounding the  $\text{MgH}_2$  particles. Most likely, free  $\text{PCy}_3$  (or  $\text{PCyp}_3$ ) is still present together with transformed ruthenium species resulting from partial elimination of benzene as previously reported<sup>46</sup> in the case of RuCy3 (or with cyclopentadienyl species in the case of RuCyp3). Nevertheless, the analyses indicate that the complexes are precursors to active ruthenium nanoparticle/phosphine derived species that have been dispersed on the storage material surface during milling.

### 3.3 Impact of the bis-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen desorption properties of $\text{MgH}_2$

The impact of the bis-dihydrogen ruthenium precursor complexes on  $\text{MgH}_2$  decomposition was studied by TPD analysis (Fig. 5 and Table 2). Fig. 5 displays the TPD plots while the evolution of the amount of hydrogen desorbed as a function of temperature is given in Fig. S5.† In Table 2, the onset and desorption peak maximum temperatures as well as the amount of hydrogen desorbed (the contribution of the decomposition of the complexes is negligible, Fig. S6†) are summarized together with the apparent activation energy of  $\text{MgH}_2$  decomposition. To calculate the apparent activation energy of hydrogen desorption in the samples, DSC analyses were performed at different

Table 1 Average crystal sizes of the prepared samples

Samples	Mean crystal size (nm)
20-RuCy3	$23 \pm 5$
10-RuCyp3	$12 \pm 7$
5-RuCyp3	$20 \pm 3$
5-RuCy3	$14 \pm 6$
Ru- $\text{MgH}_2$	$16 \pm 5$
m- $\text{MgH}_2$	$34 \pm 13$
c- $\text{MgH}_2$	$213 \pm 19$

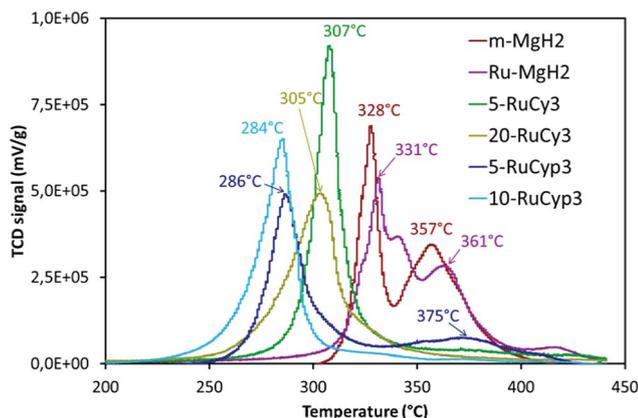


Fig. 5 Temperature programmed desorption profiles of  $\text{MgH}_2$  milled with and without the complexes. Experiments performed under argon from ambient temperature to  $450^\circ\text{C}$  with heating at  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ .

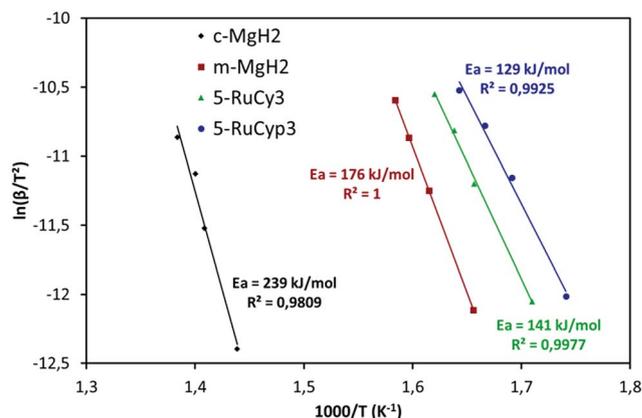


Fig. 6 Kissinger plots of the pure  $\text{MgH}_2$  and  $\text{MgH}_2$  doped with 5 wt% of  $\text{RuCy}_3$  and  $\text{RuCyp}_3$  complexes.

heating rates (Fig. S7†). The activation energy values were determined using Kissinger's method and the resultant Kissinger plots are shown in Fig. 6.

The obtained experimental data show that at a heating rate of  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ , milled  $\text{MgH}_2$  releases 6.8 wt% of hydrogen in a two-step process between 300 and  $400^\circ\text{C}$ . Such behaviour is the result of a large  $\text{MgH}_2$  particle size distribution within the sample (see Fig. S1†). The amount of hydrogen evolved is lower than that for the c- $\text{MgH}_2$  sample probably due to partial decomposition of  $\text{MgH}_2$  during ball-milling. Yet an important decrease in the desorption temperature and apparent activation energy can be noticed, because of the decreasing particle size.<sup>18–21</sup>

Addition of ruthenium nanoparticles to  $\text{MgH}_2$  does not have a significant influence on hydrogen desorption temperature. The Ru- $\text{MgH}_2$  and m- $\text{MgH}_2$  TPD curves display similar profiles in terms of peak shape and temperature range with the same amount of hydrogen released. The absence of a noticeable kinetic impact by the addition of ruthenium nanoparticles can be the result of a partial oxidation of Ru despite the well-controlled experimental conditions.

The samples doped with complexes 5- $\text{RuCy}_3$ , 20- $\text{RuCy}_3$ , 5- $\text{RuCyp}_3$  and 10- $\text{RuCyp}_3$  show an important decrease of the

decomposition temperature and apparent activation energy in comparison with pure milled  $\text{MgH}_2$ . In particular, 10- $\text{RuCyp}_3$  displays the lowest onset desorption temperature among all samples and starts to release hydrogen at  $236^\circ\text{C}$ , which is more than  $150^\circ\text{C}$  lower than the onset of commercial  $\text{MgH}_2$  decomposition ( $393^\circ\text{C}$ ) and  $74^\circ\text{C}$  lower than that of pure-milled  $\text{MgH}_2$  ( $310^\circ\text{C}$ ). The TPD peaks are thinner and show only one desorption step as the size distribution of the  $\text{MgH}_2$  particles is monomodal (see Fig. S1†) in the mixture with the complexes. It thus confirms the expected positive impact of the ruthenium precursor complexes on cold welding reduction in the powder during milling and on aggregation after milling. The amounts of hydrogen desorbed from  $\text{MgH}_2$  co-milled with complexes are 6.4 wt% for both 5- $\text{RuCy}_3$  and 5- $\text{RuCyp}_3$  mixtures, and 6.0 and 5.3 wt% for 10- $\text{RuCyp}_3$  and 20- $\text{RuCy}_3$ , respectively.

The microstructural characterization of the different " $\text{MgH}_2$  + ruthenium precursor complex" mixtures does not show major differences between the samples. The sizes of the particles and crystallites are almost the same and both ruthenium precursor complexes produce a coating around  $\text{MgH}_2$ . However, the hydrogen desorption properties of the resulting mixtures are different. The apparent activation energies of the samples doped with the  $\text{RuCyp}_3$  complex are found to be 10% lower than that of the mixture with  $\text{RuCy}_3$ . It is important to notice that, as

Table 2 Hydrogen desorption properties of the samples obtained by TPD and DSC

Samples	TPD				DSC
	Onset temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Peak temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Hydrogen released <sup>a</sup> (wt%)	Normalized hydrogen released <sup>b</sup> (wt%)	Activation energy (kJ per mol $\text{H}_2$ )
c- $\text{MgH}_2$	393	419	7.0	7.7	239
m- $\text{MgH}_2$	310	328–357	6.8	7.5	176
Ru- $\text{MgH}_2$	292	331–361	6.8	7.6	n.d. <sup>c</sup>
5- $\text{RuCy}_3$	279	307	6.4	7.5	141
20- $\text{RuCy}_3$	255	305	5.3	7.5	140
5- $\text{RuCyp}_3$	260	286–375	6.4	7.4	129
10- $\text{RuCyp}_3$	236	284	6.0	7.4	131

<sup>a</sup>  $g_{\text{H}_2}/g_{\text{sample}}$ . <sup>b</sup>  $g_{\text{H}_2}/g_{\text{MgH}_2}$ . <sup>c</sup> Not determined. The apparent activation energy of the Ru- $\text{MgH}_2$  sample is supposed to be the same as that of m- $\text{MgH}_2$ .

shown in Fig. 5, the TPD curve of the 5-RuCyp3 sample presents two decomposition peaks at 286 and 375 °C while only one is remaining when 10 wt% is used, at 284 °C. It seems that when using RuCyp3, a higher amount of the complex is needed in order to obtain a homogeneous mixture. For RuCy3, only 5 wt% is needed to have a single and thin desorption peak but this peak is shifted to a higher temperature of 307 °C. Indeed, when the quantity of RuCy3 is increased from 5 to 20 wt%, the apparent activation energy remains constant and hydrogen is released at a similar temperature with an important decrease of the storage capacity for 20-RuCy3 in comparison with 5-RuCy3.

These differences suggest that the limitation of aggregation is not the only impact of the ruthenium precursor complexes. Indeed, they also have a catalytic effect on hydrogen desorption and this second effect is higher with the PCyp3 ligand type complex. However it is difficult to non-ambiguously identify the origin of these differences, *i.e.* the dispersion of the ruthenium at the surface of MgH<sub>2</sub> particles or the influence of the ligands from the complexes. The major differences between the two ruthenium precursor complexes are the type of ligands (PCy3 or PCyp3) and the temperature of the coordinated dihydrogen release. The complex with PCyp3 ligands desorbs the two coordinated dihydrogen molecules at ambient temperature while the other complex desorbs them at temperatures higher than 60 °C. RuCyp3 is therefore more reactive than RuCy3 as also previously observed in catalysis,<sup>41,52</sup> and this is confirmed here by the faster hydrogen desorption when using it as an additive to MgH<sub>2</sub>. Being more sensitive to an increase of temperature during milling, PCyp<sub>3</sub> ligands may undergo a partial denaturation during sample preparation. This could explain why 10 wt% of RuCyp3 instead of only 5 wt% of the RuCy3 complex is needed to obtain a single and sharp hydrogen desorption peak. It was reported<sup>14,21</sup> that phosphorus can act as a catalyst for MgH<sub>2</sub> decomposition when combined with nickel nanoparticles. The partial decomposition of RuCyp3 during milling may therefore lead to easier interactions between MgH<sub>2</sub> and P in comparison with the RuCy3 complex, thus enhancing the hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub> and explaining the difference of desorption temperature observed in Fig. 5.

Table 3 compares the desorption temperature, storage capacity and activation energy of 5-RuCyp3 with data obtained

from the literature. Transition metal (TM) complexes<sup>9</sup> or carbon-coated transition metals<sup>11–13</sup> were targeted for comparison. The reported hydrogen storage properties were also compared with TM nanoparticles.<sup>10,16</sup> No major differences can be noticed between the hydrogen desorption properties of 5-RuCyp3 and those of MgH<sub>2</sub> doped with transition metal complexes or carbon-coated TM. The peak desorption temperature and storage capacity are in the same range. The activation energies are in the same order of magnitude, although being dependent on the analysis conditions<sup>48</sup> the obtained values are more difficult to compare. It is an interesting result considering that ruthenium is not known for enhancing the desorption kinetics of MgH<sub>2</sub><sup>53</sup> as much as nickel, cobalt or iron. Using pure nickel or iron nanoparticles gives better results mostly because the amount of catalytically active phase present in these samples is higher and/or more accessible than for example when the TMs are carbon-coated or bonded to organic ligands (5 wt% of Fe<sup>10</sup> against about 0.8 wt% of Ru in this work). In addition, MgH<sub>2</sub> samples with nanoparticle addition present poor cycling stability due to particles aggregation during absorption/desorption runs.<sup>16</sup> In comparison, the cycling stability of MgH<sub>2</sub> doped with carbon-coated TM is reported to be good after several cycles.<sup>11–13</sup>

Kumar *et al.*<sup>9</sup> reported that a nickel complex used as an additive decomposes during ball milling with MgH<sub>2</sub> and, consequently, the significant kinetic impact comes only from the dispersed nickel within the sample. To our knowledge, no information about the stability of the sample after absorption/desorption cycles was reported. The results obtained so far in this work show that the shell obtained after milling enhances the hydrogen desorption kinetics of MgH<sub>2</sub>, especially when the RuCyp3 complex is used as a precursor of the active species. The origin of the positive kinetic impact can be attributed to a synergetic effect of the phosphorus ligands and the homogeneous dispersion of ruthenium species at the surface of MgH<sub>2</sub> particles.

### 3.4 Impact of the dispersed ruthenium species on the hydrogen absorption and desorption properties of MgH<sub>2</sub>

The sorption cycling measurements were performed by using PCT and TPD devices. Before each experiment, the samples were pre-treated overnight at 300 °C under vacuum for total H<sub>2</sub>

**Table 3** Comparison of the hydrogen desorption properties of 5-RuCyp3 with data from the literature

Activation energy <sup>a</sup> (kJ per mol H <sub>2</sub> )	Storage capacity (wt%)	Peak desorption temperature <sup>b</sup> (°C)	Additive used	Reference
129	6.4	286	5 wt% RuCyp3	This paper
110	6.7	275	10 wt% Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	9
100	6.5	288	5 wt% Ni <sub>3</sub> N@NC	11
103	6.5	283	5 wt% Ni@C	12
115	6.1	292	10 wt% Co@C	13
74	6.3	215	5 wt% n-Fe	10
94	6.5	200	2% mol Ni <sup>hano</sup>	16

<sup>a</sup> Apparent activation energy for dehydrogenation given by DSC analysis. <sup>b</sup> Obtained by thermal analysis at 2 °C min<sup>-1</sup>.

release. The absorption kinetics were then studied at 325 °C under 30 bar H<sub>2</sub> by PCT. After hydrogen absorption experiments, the mixture desorption behaviour was studied by TPD and the results are shown in Fig. 7 and labelled “after 1 cycle”. The data obtained just after milling are also presented for comparison. In Fig. 7, the decompositions of 5-RuCy3 and 10-RuCyp3, showing the best hydrogen release properties, are compared with those of m-MgH<sub>2</sub>.

For all samples, the difference between desorption after milling and after only one absorption/desorption cycle is significant. For example, the decomposition temperature of m-MgH<sub>2</sub> after cycling is almost 30 °C higher than that just after milling. A shift between 40 and 66 °C towards higher temperatures is also observed for the hydrogen release from the “MgH<sub>2</sub> + ruthenium precursor complex” mixtures. Interestingly, the hydrogen desorption curves in Fig. 7 show no significant differences between m-MgH<sub>2</sub> and 5-RuCy3 after 1 sorption cycle. The TPD profiles present similarities in terms of peak shape but are shifted toward higher temperatures for m-MgH<sub>2</sub>. 10-RuCyp3 powder after 1 cycle presents a TPD curve slightly different from the other samples. The degradation of the hydrogen desorption kinetics after sorption cycling is not as high as for 5-RuCy3.

The changes in the hydrogen release properties after cycling must be related with the changes in the morphology and composition of the storage material. The absence of <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P signals in the NMR spectra (Fig. S4†) of the “MgH<sub>2</sub> + ruthenium precursor complex” mixtures after sorption cycling shows that the organic moieties of the complexes (PCy3 and PCyp3 ligands) have been decomposed, most probably during the pre-treatment step at 300 °C. Without the positive impact of the organic ligands, quite similar hydrogen desorption kinetics are observed in all MgH<sub>2</sub>-based materials. Ruthenium, although present after cycling in MgH<sub>2</sub> doped with ruthenium precursor complex samples (as confirmed by XPS analysis, Fig. S8†), does not show a significant catalytic effect on MgH<sub>2</sub> hydrogen desorption. However, the hydrogen release shifts towards slightly lower temperatures for the “MgH<sub>2</sub> + ruthenium precursor complex” mixtures can be explained by the presence

of ruthenium in different amounts (*e.g.* 1.7, 0.7 and 0 wt% Ru for 10-RuCyp3, 5-RuCy3 and m-MgH<sub>2</sub>). It is important to note that, during cycling, ruthenium is expected to be activated as the mixtures were treated under 30 bar hydrogen at 325 °C, a temperature higher than necessary for reduction of ruthenium oxides.<sup>54–56</sup>

The positive impact of ruthenium remains negligible in comparison with the degradation of the hydrogen release properties observed in the absence of the PCy3 and PCyp3 ligands. This may be related with the aggregation of MgH<sub>2</sub> particles during cycling without a protective organic coating. Fig. S9† compares the SEM images of m-MgH<sub>2</sub> and 5-RuCy3 just after milling and after sorption cycling. It is clear that MgH<sub>2</sub> particles aggregate during cycling and this observation is further confirmed by XRD (Fig. S10 and Table S1†). The crystallite sizes of the “MgH<sub>2</sub> + ruthenium precursor complex” mixtures are highly increased after cycling in comparison with those found for freshly milled samples, and are in the same range as m-MgH<sub>2</sub> after cycling. The sintering of MgH<sub>2</sub> particles during cycling, in the absence of a protective organic coating, can explain the observed degradation of the hydrogen desorption properties. It is actually reported as one of the major limitations of the MgH<sub>2</sub> nanostructuring for a high-performing hydrogen storage system.<sup>18,30,32,49</sup>

Several reviews<sup>8,29</sup> reported that the limiting kinetic step for MgH<sub>2</sub> decomposition is the nucleation and growth process, while chemisorption and H<sub>2</sub> dissociation at the surface of Mg are limiting factors for the hydrogen absorption process. Although no major kinetic enhancement was observed for MgH<sub>2</sub> decomposition in the presence of ruthenium, a positive impact on the hydrogen absorption properties of Mg was expected. The presence of Ru sites may allow dissociative adsorption of hydrogen, subsequent migration of hydrogen atoms onto the adjacent Mg surface *via* spillover and further surface diffusion. The ability of ruthenium to adsorb and dissociate H<sub>2</sub> molecules to hydrogen atoms was already reported in the literature when supported on high surface area carbon materials<sup>57</sup> or doped to magnesium.<sup>54</sup>

To verify this hypothesis, the hydrogen absorption properties were studied for 5-RuCy3 and 10-RuCyp3 samples and compared with m-MgH<sub>2</sub>. Fig. 8 presents the isothermal rate of hydrogen absorption at 325 and 200 °C for the three systems. The pure milled MgH<sub>2</sub> sample shows relatively slow absorption kinetics at 200 °C. Almost 4 hours is needed to absorb 6.0 wt% of hydrogen. The hydrogen absorption rate increases with temperature and 6.2 wt% of hydrogen is absorbed in 5 min at 325 °C. When ruthenium precursor complexes are added to MgH<sub>2</sub>, the hydrogen absorption rates increase and the best results are obtained for the 10-RuCyp3 sample. At 325 °C, 10-RuCyp3 absorbs 6.5 wt% of H<sub>2</sub> in less than 30 s while 90 s is needed for 5-RuCy3. At 200 °C, the difference is even more visible: 10-RuCyp3 absorbs 5 wt% of H<sub>2</sub> in only 3 min, a rate which is 10 times faster than that for 5-RuCy3 and 40 times faster than that for m-MgH<sub>2</sub>. The difference in absorption rate between 5-RuCy3 and 10-RuCyp3 may arise from the different amounts of ruthenium present in the mixtures: the presence of

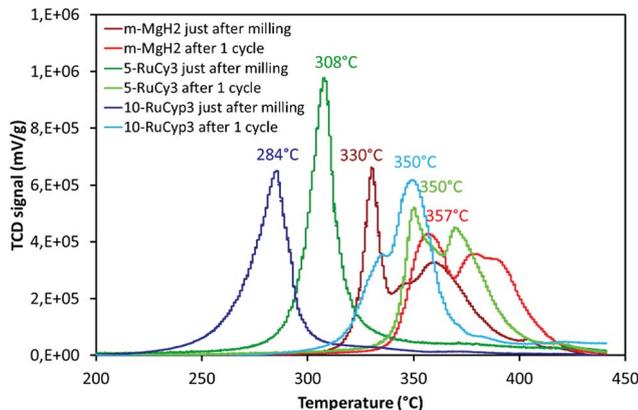


Fig. 7 TPD curves of milled MgH<sub>2</sub> with and without complexes before and after one sorption cycle. Experiments performed under argon from ambient temperature to 450 °C with a heating rate of 2 °C min<sup>-1</sup>.

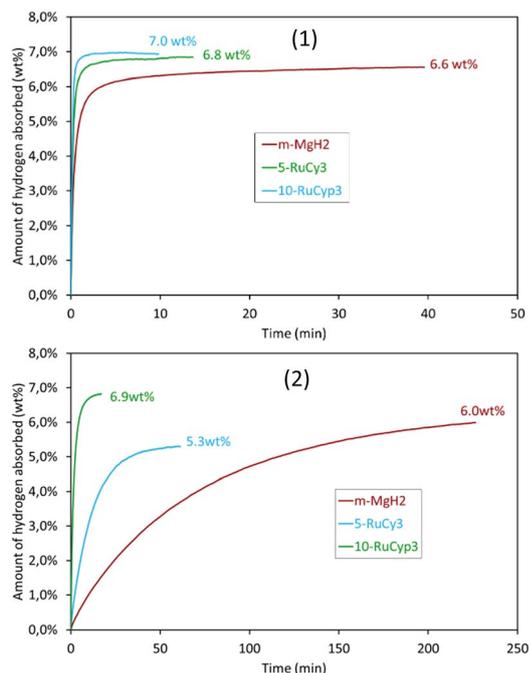


Fig. 8 The isothermal rate of hydrogen absorption at (1) 325 °C and (2) 200 °C.

a larger amount of ruthenium allows higher absorption rates at the temperatures used in this study.

Table 4 compares the absorption properties of the samples with data from the literature. The impact of ruthenium in the 5-RuCy3 mixture is in the same order of magnitude as those reported for carbon-coated TM.<sup>11–13</sup> 10-RuCyp3 shows absorption rates in the same range as TM nanoparticles such as iron,<sup>10</sup> titanium,<sup>17</sup> nickel<sup>9</sup> or vanadium.<sup>17</sup> The ability of ruthenium to act as a hydrogen dissociation source is thus confirmed.

### 3.5 Impact of the dispersed ruthenium species on the thermodynamic properties

The thermodynamic properties of the samples (pre-treated under vacuum at 300 °C overnight) were determined by PCT analyses. Hydrogen absorption/desorption isotherms were recorded at three different temperatures, 300, 330 and 350 °C.

Table 4 Comparison of the hydrogen absorption properties with data from the literature

Absorption conditions	Time to absorb 5 wt% of H <sub>2</sub> (min)	Additive used	Reference
200 °C – 30 bar	35	5 wt% RuCy3	This paper
200 °C – 30 bar	3	10 wt% RuCyp3	This paper
200 °C – 20 bar	40	5 wt% Ni <sub>3</sub> N@NC	11
200 °C – 20 bar	15	10 wt% Co@C	13
300 °C – 20 bar	10	5 wt% Ni@C	12
100 °C – 15 bar	2	10 wt% Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	9
20 °C – 20 bar	35	5 wt% n-Fe	10
200 °C – 10 bar	3	5 wt% Ti	17

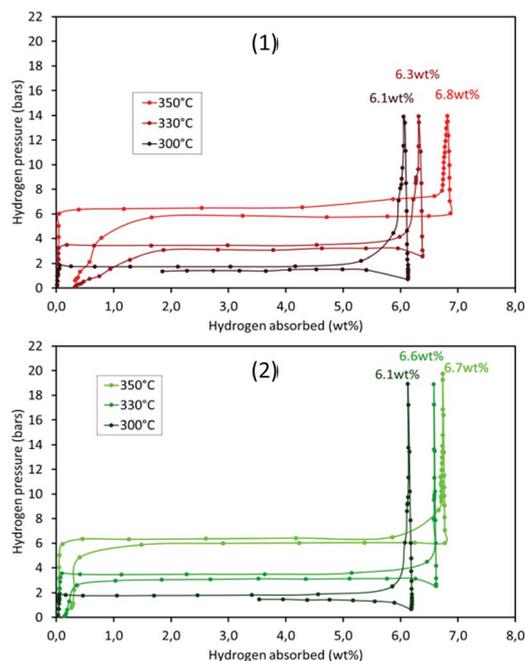


Fig. 9 High pressure volumetric isotherms of (1) m-MgH<sub>2</sub> and (2) 5-RuCy3 at different temperatures.

The results for m-MgH<sub>2</sub> and 5-RuCy3 are presented in Fig. 9. The absorption and desorption enthalpies and entropies were calculated using the Van't Hoff equation (eqn (S2)†). The Van't Hoff plots are given in Fig. S12† and the obtained values of enthalpy and entropy for absorption and desorption are reported in Table 5.

No major differences can be noticed when comparing the high pressure volumetric isotherms of m-MgH<sub>2</sub> and 5-RuCy3 in Fig. 9. The shape of the curves, the storage capacity and the equilibrium pressures are similar. The calculated enthalpies and entropies are in the same range and are higher for desorption than for absorption for both samples. This difference, often reported in the literature, can be caused by a certain degree of hysteresis, probably because of the observed powder sintering during hydrogen absorption at high temperature.<sup>50,51</sup> The obtained results show that dispersed ruthenium has no effect on the thermodynamic parameters of the Mg/MgH<sub>2</sub> system and therefore only acts as a catalyst for Mg hydriding (the effect of Ru on MgH<sub>2</sub> desorption is present but negligible).

Table 5 Thermodynamic properties of m-MgH<sub>2</sub> and 5-RuCy3 obtained from hydrogen absorption/desorption isotherms at 300, 330 and 350 °C

Samples	$\Delta H_0$ (kJ per mol H <sub>2</sub> )		$\Delta S_0$ (kJ per mol H <sub>2</sub> per K)	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
m-MgH <sub>2</sub>	−76.4	−81.9	−137.6	−145.7
5-RuCy3	−73.6	−83.3	−133.1	−148.2
MgH <sub>2</sub> (ref. 32)	−74.7		−130.0	

## 4. Conclusions

The impact of using two bis-dihydrogen ruthenium precursor complexes as doping agents for MgH<sub>2</sub> has been reported for the first time. The mixtures were prepared by planetary ball-milling under an argon atmosphere. Microstructural characterisation showed that the ruthenium precursor complexes give rise to a coating on the surface of MgH<sub>2</sub> particles during milling. The hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub> with added complexes were enhanced although it was shown that ruthenium did not have a significant impact on the decomposition kinetics. The best results were obtained with the RuCyp3 complex. Indeed, the MgH<sub>2</sub> + 10 wt% RuCyp3 mixture starts to release hydrogen at 236 °C and the apparent activation energy of MgH<sub>2</sub> decomposition is 30% lower than that with pure milled MgH<sub>2</sub>.

The improved desorption properties of MgH<sub>2</sub> were found to be dependent on the thermal stability of the starting complexes. When the organic part of the complexes is decomposed, the hydrogen release properties of MgH<sub>2</sub> are no longer enhanced. In contrast, significant improvements were observed in the hydrogen absorption kinetics by addition of the ruthenium precursor complexes. High absorption rates were obtained even after the decomposition of the complexes thanks to ruthenium dispersion within the sample and the spillover effect. For 10-RuCyp3, the absorption rate at 200 °C was found to be 40 times higher than that for pure milled MgH<sub>2</sub>, and 6.0 wt% of hydrogen was absorbed in less than 5 min.

The results obtained in this study show that mixing precursors such as dihydrogen complexes and metal hydrides such as MgH<sub>2</sub> offers promising prospects. By modifying the nature of ligands and/or metal, further reduction of the temperature of hydrogen release could be anticipated, thus approaching a range where reversibility could be feasible.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche [Projet ANR-15-CE29-0023-01]. The authors are thankful for the scientific services of IRCELYON, particularly Y. Aizac for the XRD analyses, L. Burel for the SEM and TEM analyses, C. Lorentz for the NMR analyses and C. Chabanier for the XPS analyses. Dr Y. Coppel is also acknowledged for solid state NMR analyses at LCC. Dr C. Dupuis from McPhy Company is acknowledged for fruitful discussions.

## Notes and references

- Ş. E. Can Şener, J. L. Sharp and A. Anctil, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, **81**, 2335–2342.
- F. Zhang, P. Zhao, M. Niu and J. Maddy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 14535–14552.
- A. Bakenne, W. Nuttall and N. Kazantzis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 7744–7753.
- D. J. Durbin and C. Malardier-Jugroot, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 14595–14617.
- J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe and S. Liao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 289–311.
- L. E. Klebanoff and J. O. Keller, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 4533–4576.
- N. A. A. Rusman and M. Dahari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 12108–12126.
- M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch and R. Bormann, *Scr. Mater.*, 2007, **56**, 841–846.
- S. Kumar, A. Jain, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 17178–17183.
- S. Kumar, A. Singh, G. P. Tiwari, Y. Kojima and V. Kain, *Thermochim. Acta*, 2017, **652**, 103–108.
- Q. Zhang, Y. Wang, L. Zang, X. Chang, L. Jiao, H. Yuan and Y. Wang, *J. Alloys Compd.*, 2017, **703**, 381–388.
- L. Li, Z. Zhang, L. Jiao, H. Yuan and Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 18121–18129.
- L. Li, G. Jiang, H. Tian and Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 28464–28472.
- Q. Zhang, L. Zang, Y. Huang, P. Gao, L. Jiao, H. Yuan and Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 24247–24255.
- H. Yu, S. Bennici and A. Auroux, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 11633–11641.
- N. Hanada, T. Ichikawa and H. Fujii, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7188–7194.
- G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, 1999, **292**, 247–252.
- N. Hanada, T. Ichikawa, S.-I. Orimo and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, 2004, **366**, 269–273.
- B. Paik, I. P. Jones, A. Walton, V. Mann, D. Book and I. R. Harris, *J. Alloys Compd.*, 2010, **492**, 515–520.
- B.-H. Chen, Y.-S. Chuang and C.-K. Chen, *J. Alloys Compd.*, 2016, **655**, 21–27.
- Q. Zhang, Y. Xu, Y. Wang, H. Zhang, Y. Wang, L. Jiao and H. Yuan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 17000–17007.
- K. Alsabawi, T. A. Webb, E. M. Gray and C. J. Webb, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 10508–10515.
- H. Y. Sohn and S. Emami, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 8344–8350.
- X. Chen, J. Zou, X. Zeng and W. Ding, *J. Alloys Compd.*, 2017, **701**, 208–214.
- L. Xie, J. Li, T. Zhang and H. Kou, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2017, **27**, 569–577.
- Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, H. Zhang, L. Jiao and H. Yuan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 17747–17753.
- X. Xiao, T. Qin, Y. Jiang, F. Jiang, M. Li, X. Fan, S. Li, H. Ge, Q. Wang and L. Chen, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2017, **27**, 112–120.
- Y. Wang and Y. Wang, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2017, **27**, 41–49.
- I. P. Jain, C. Lal and A. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 5133–5144.
- T. Sadhasivam, H.-T. Kim, S. Jung, S.-H. Roh, J.-H. Park and H.-Y. Jung, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2017, **72**, 523–534.

- 31 C. J. Webb, *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **84**, 96–106.
- 32 K.-F. Aguey-Zinsou and J.-R. Ares-Fernández, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 526.
- 33 B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim and M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 1121–1140.
- 34 G. J. Kubas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4152–4205.
- 35 T. K. A. Hoang and D. M. Antonelli, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1787–1800.
- 36 A. Hamaed, T. K. A. Hoang, G. Moula, R. Aroca, M. L. Trudeau and D. M. Antonelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15434–15443.
- 37 A. I. Cooper and M. Poliakoff, *Chem. Commun.*, 2007, 2965–2967.
- 38 S. Sabo-Etienne and B. Chaudret, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178**, 381–407.
- 39 M. A. Esteruelas, A. M. López and M. Oliván, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 8770–8847.
- 40 A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, M. L. Christ, B. Donnadiou and B. Chaudret, *Organometallics*, 1996, **15**, 1427–1434.
- 41 M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. Mason and S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17592–17593.
- 42 M. Grellier and S. Sabo-Etienne, *Chem. Commun.*, 2011, **48**, 34–42.
- 43 M. Grellier, L. Vendier and S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 2667–2669.
- 44 G. Alcaraz, M. Grellier and S. Sabo-Etienne, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1640–1649.
- 45 T. Arliguie, B. Chaudret, R. H. Morris and A. Sella, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 598–599.
- 46 B. Chaudret, P. Dagnac, D. Labroue and S. Sabo-Etienne, *New J. Chem.*, 1996, **20**, 1137–1141.
- 47 H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 1702–1706.
- 48 J. Farjas and P. Roura, *Thermochim. Acta*, 2014, **598**, 51–58.
- 49 V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus and G. Chen, *Int. J. Energy Res.*, 2007, **31**, 637–663.
- 50 P. Moretto, C. Zlotea, F. Dolci, A. Amieiro, J.-L. Bobet, A. Borgschulte, D. Chandra, H. Enoki, P. De Rango, D. Fruchart, J. Jepsen, M. Latroche, I. L. Jansa, D. Moser, S. Sartori, S. M. Wang and J. A. Zan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 6704–6717.
- 51 T. B. Flanagan, C.-N. Park and W. A. Oates, *Prog. Solid State Chem.*, 1995, **23**, 291–363.
- 52 R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier and S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7854–7855.
- 53 X. Xu and C. Song, *Appl. Catal., A*, 2006, **300**, 130–138.
- 54 S. Adjimi, J. M. García-Vargas, J. A. Díaz, L. Retailleau, S. Gil, M. Pera-Titus, Y. Guo and A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal., B*, 2017, **219**, 459–466.
- 55 L. Li, L. Qu, J. Cheng, J. Li and Z. Hao, *Appl. Catal., B*, 2009, **88**, 224–231.
- 56 L. Di, S. Yao, S. Song, G. Wu, W. Dai, N. Guan and L. Li, *Appl. Catal., B*, 2017, **201**, 137–149.
- 57 L. Wang and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 12486–12494.

## Supplementary data

### Experimental Section: Characterization

The additives temperature stability was analyzed by Thermogravimetric Analysis (TGA) with a TG Discovery from TA Instruments. The analyses were performed from ambient to 450 °C under an argon flow of 25 mL/min and at a heating rate of 2 °C/min. Hermetic aluminium pans with a pin hole, sealed inside the glove box, were used to prevent any oxidation.

The XRD structural characterization of the samples was carried out with a Bruker D8 Advance A25-ray diffractometer using Cu-K $\alpha$  radiation. The diffraction patterns were analysed by the Rietveld method using the Topas software allowing determination of the phase composition and crystallites mean size. X-ray sample holders were filled inside the glove box and covered with a kapton foil to minimize oxidation during X-ray measurements.

The sample morphology was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a Philips 5800 apparatus. Transmission Electron Microscopy (TEM) was also performed with a JEOL 2010 LaB6 apparatus. Ethanol dispersion of the powders on carbon grids was used to prepare the samples. The mean size and size distribution of the MgH<sub>2</sub> particles was determined with the SEM images by counting the particles using ImageJ software. Also, an Energy-dispersive X-ray (EDX) analysis was carried out in parallel with TEM measurements in order to determine the presence of different elements in the samples (e.g. Ru, O, Mg...).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out with a KRATOS AXIS Ultra DLD spectrometer equipped with a magnetic immersion lens, a hemispherical analyzer and a delay line detector. The base pressure in the analysis chamber was 5 10<sup>-10</sup> mbar. All the data were acquired using a monochromated Al K $\alpha$  X-ray source (1486.6 eV, 150 W) at a normal angle with respect to the surface. The analyzer was operated at 160 eV pass energy for acquisition of survey scans and at 20 eV pass energy for acquisition of high-resolution spectra of Ru 3d, P 2p, C 1s and O 1s core levels. Charge neutralization was used to compensate charging of the samples and the area analyzed was 700  $\mu$ m  $\times$  300  $\mu$ m.

The <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P solid NMR experiments were performed on a Bruker Avance III 500WB spectrometer at 125.7 and 202.4 MHz, respectively or on a Bruker Avance III 400 spectrometer at 100.48 and 161.76 MHz, respectively, equipped with a 3.2 or 4 mm probe. The chemical shifts of <sup>31</sup>P nuclei are given relative to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 0 ppm.

### Experimental Section: Storage properties

The Kissinger equation (S1) allows the determination of the activation energy for a decomposition reaction regardless to the reaction order. The linearization of the Kissinger equation in logarithmic form is reported as follows:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{T} + \ln\left(\frac{RC_0}{T^2 E_a}\right) \quad (S1)$$

with R the gas constant,  $\beta$  the heating rate,  $C_0$  the reaction order, and T the temperature of the DSC peak. The activation energy values are obtained from the slope of the straight lines interpolating the data obtained by plotting  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$  for each sample.

The absorption and desorption enthalpies and entropies were calculated using the Van't Hoff equation (S2):

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \quad (S2)$$

with R the gas constant,  $P_{eq}$  the pressure at the equilibrium plateau,  $P_0$  the atmospheric pressure, and T the temperature of the isotherm. The enthalpies and entropies values are obtained from the slope of the straight lines interpolating the data obtained by plotting  $\ln(P_{eq}/P_0)$  vs  $1/T$  for each sample.

Results Section:

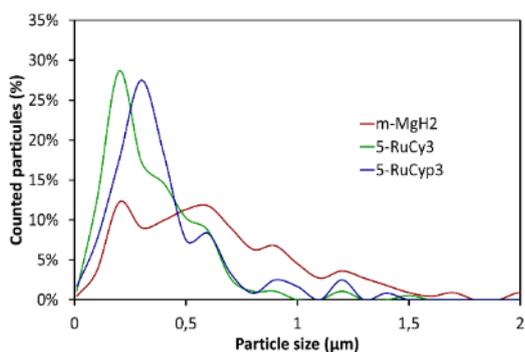


Fig. S1 Size distribution of MgH<sub>2</sub> particles within the samples, measured by SEM analyses

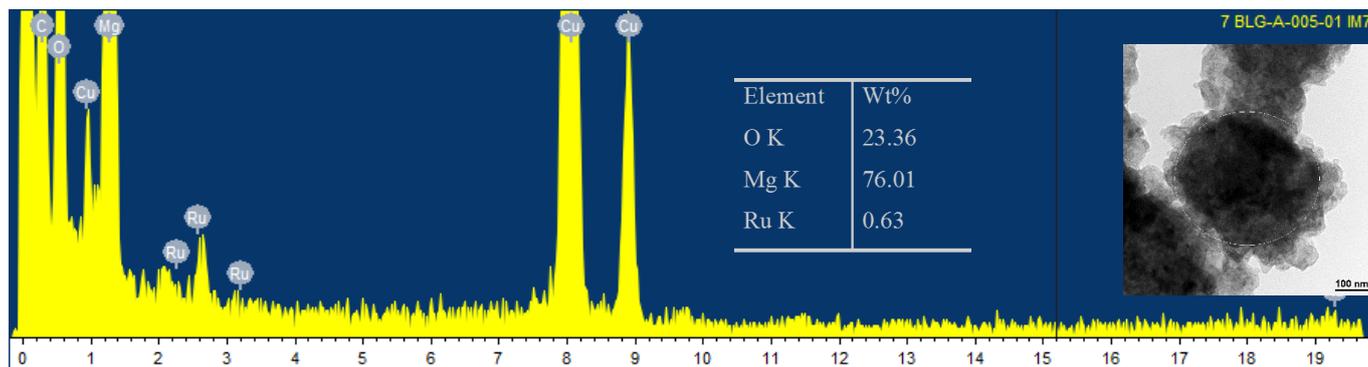


Fig. S2 EDX spectra of 5-RuCy<sub>3</sub> and corresponding TEM image

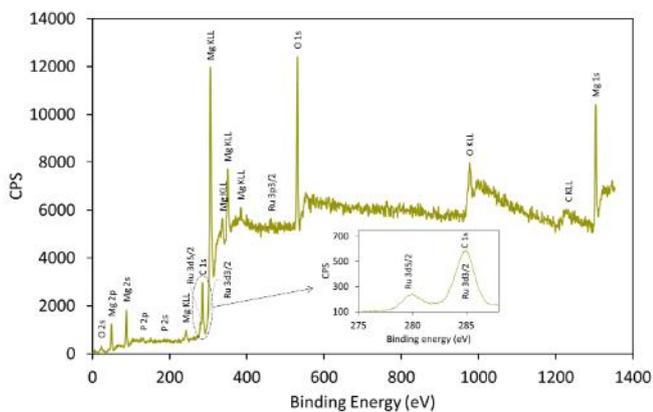


Fig. S3 XPS analysis of 20-RuCy<sub>3</sub> sample just after milling

The high resolution Ru 3d XPS spectrum given in Fig. S3 shows a band at 279.6 eV which can be assigned to Ru<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> by comparing with the value of ruthenium metal at 279.7 eV (D. J. Morgan, Surf. Interface Anal., 2015, 47, 1072–1079.). The Ru3d<sub>3/2</sub> peak overlaps with the C1s peak in the range of 282 - 288 eV and cannot, with certainty, be assigned to Ru<sup>0</sup> or to ruthenium in other oxidation states.

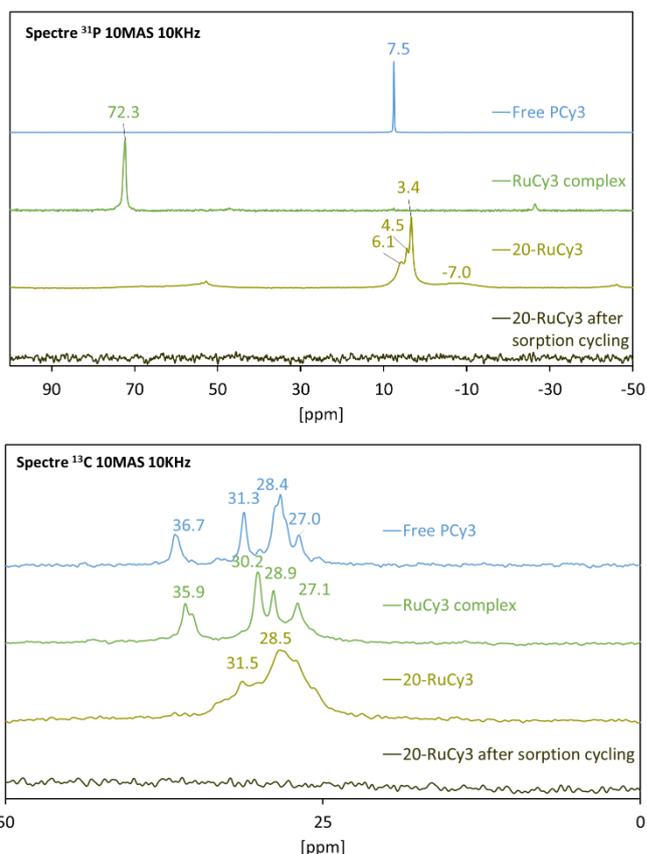


Fig. S4 <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectra of free PCy<sub>3</sub>, RuCy<sub>3</sub> complex and 20-RuCy<sub>3</sub> sample, comparison before and after sorption cycling

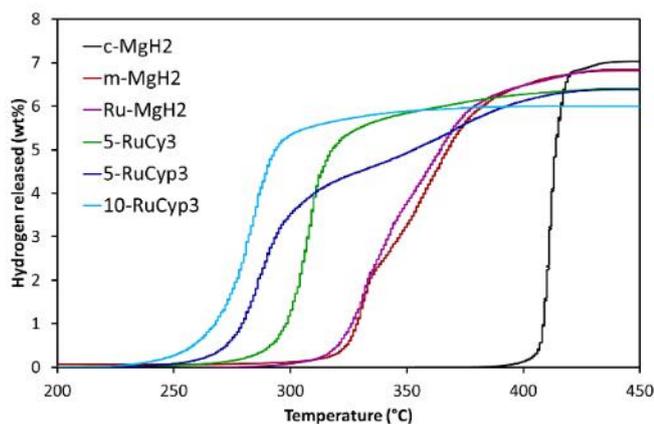


Fig. S5 Thermally programmed H<sub>2</sub> desorption capacities curves of studied MgH<sub>2</sub>-based powders

The curves in Fig. S5 are obtained by the integration of the TPD peaks (Fig. 5) using a calibration factor of  $5.29 \times 10^{-8}$  mmol H<sub>2</sub>/mV.s obtained with a reference and considering the contribution of the complex decomposition negligible. Indeed, although the decomposition of the complexes is observed to occur at similar temperatures as MgH<sub>2</sub> (see Figs. 2 and 5), Fig. S6 shows that the TCD signal of 5-RuCy3 is almost 70 times more intense than that obtained for RuCy3 complex alone.

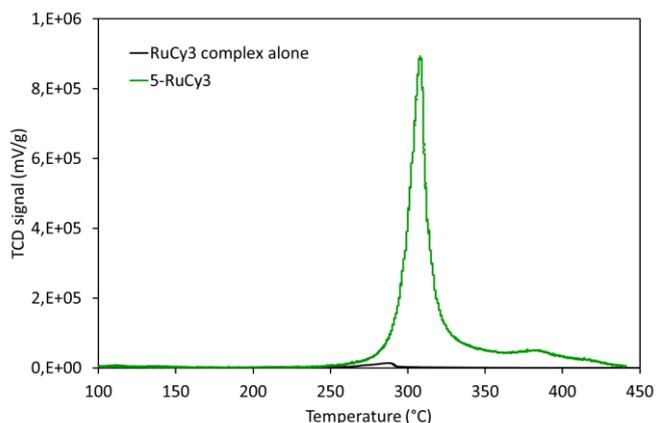


Fig. S6 Comparison of the TCD signal for 5-RuCy3 sample with RuCy3 complex alone, TPD analyses, 2 °C/min

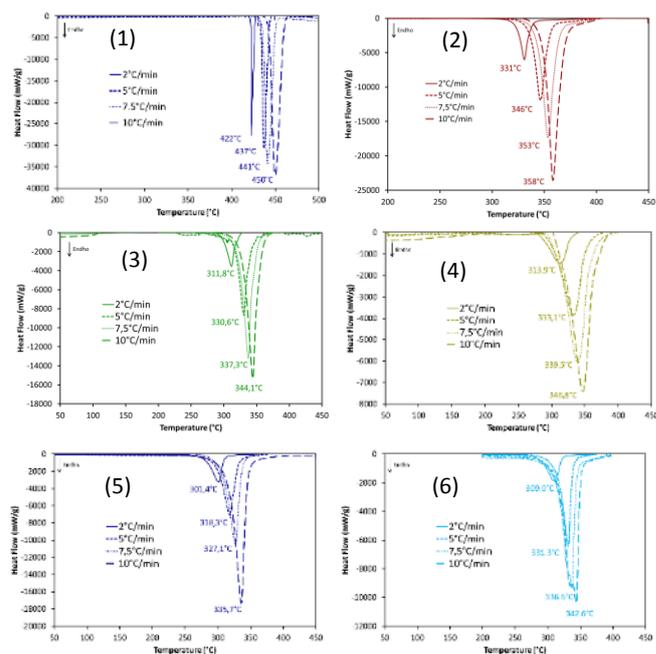


Fig. S7 DSC curves of (1) c-MgH<sub>2</sub>; (2) m-MgH<sub>2</sub>; (3) 5-RuCy3; (4) 20-RuCy3; (5) 5-RuCyp3 and (6) 10-RuCyp3 at different heating rates

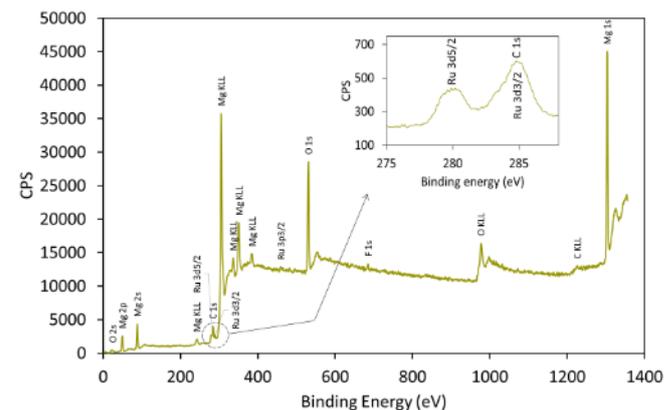


Fig. S8 XPS analysis of 20-RuCy3 sample after sorption cycling

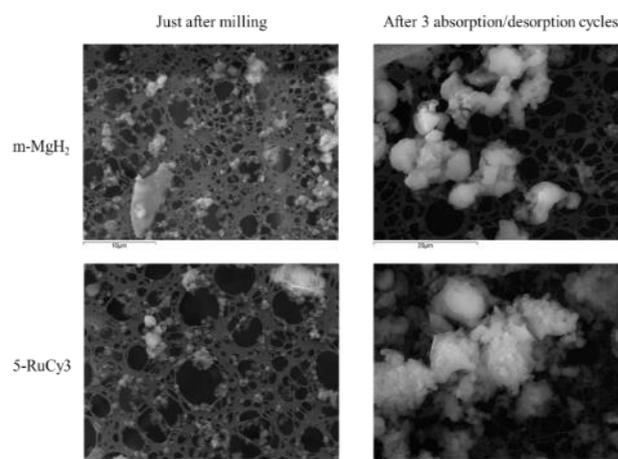


Fig. S9 SEM images before and after 3 absorption/desorption cycles at 300 °C

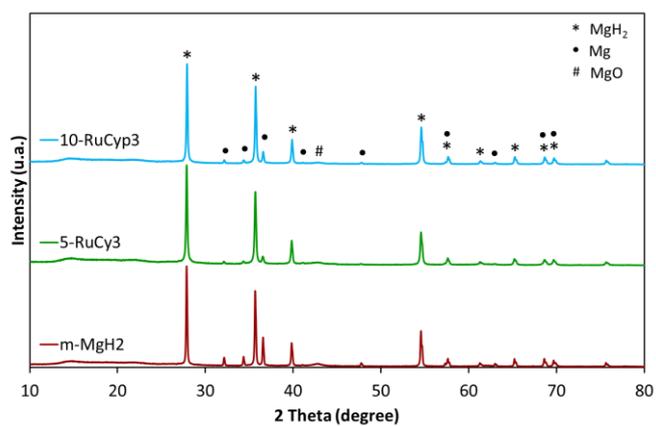


Fig. S10 X-ray diffraction patterns of the samples after sorption cycling

Table S1 Average crystal sizes of the samples after sorption cycling

Samples	Mean crystal size after milling (nm)	Mean crystal size after sorption cycling (nm)
10-RuCyp3	12 ± 7	84 ± 12
5-RuCy3	14 ± 6	64 ± 12
m-MgH <sub>2</sub>	34 ± 13	85 ± 6

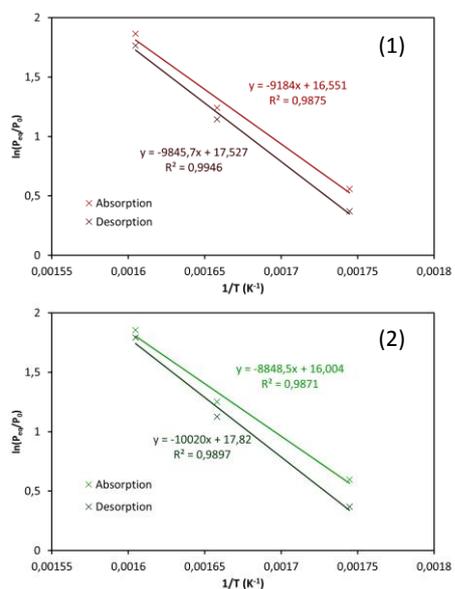


Fig. S11 Van't Hoff plots of (1) m-MgH<sub>2</sub> and (2) 5-RuCy3

## Conclusions - perspectives

Dans cet article, deux complexes bis-dihydrogène à base de ruthénium ont été testés comme additifs et ajoutés au système Mg/MgH<sub>2</sub>. Les résultats obtenus permettent de démontrer le fort potentiel de l'utilisation des complexes de métaux de transition pour améliorer les propriétés d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub>. En effet, ils combinent plusieurs impacts intéressants permettant d'améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> :

- Tout d'abord, les deux complexes utilisés améliorent l'efficacité du broyage mécanique en formant une couche protectrice autour de la surface des particules de MgH<sub>2</sub> (Figure 4). Cette dernière limite l'agglomération des particules pendant et après le broyage et permet de réduire significativement la taille moyenne des cristallites (Table 1 et Figure 3) et des particules (Figure S1) en comparaison avec du MgH<sub>2</sub> broyé seul.
- Ensuite, d'après les analyses DTP et DSC (Figures 5, 6 et Table 2), les propriétés de déshydrogénation de tous les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » sont améliorées en comparaison avec le MgH<sub>2</sub> broyé seul. Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'échantillon avec 10 % en masse du complexe RuCyp<sub>3</sub> (déshydrogénation de 6,0 % en masse d'H<sub>2</sub> entre 236 et 310 °C et Ea = 131 kJ/mol H<sub>2</sub>).
- De plus, des résultats différents sont obtenus pour les complexes RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub> (Figure 5), ce qui signifie que la nature des ligands organiques des complexes joue un rôle important sur les propriétés de déshydrogénation des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe ».
- Enfin, l'analyse DTP du composite Ru-MgH<sub>2</sub> (MgH<sub>2</sub> broyé avec du ruthénium sous forme de nanoparticules) montre un profil de désorption très proche de celui du MgH<sub>2</sub> broyé seul (Figure 4), ce qui signifie que l'amélioration des propriétés de déshydrogénation pour les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » est due aux complexes et non seulement au ruthénium contenu dans les complexes.

Les résultats obtenus présentent néanmoins plusieurs limites, notamment concernant la stabilité au cyclage des composites préparés. En effet, d'après les résultats de la Figure 7, les propriétés de déshydrogénation améliorées en présence des complexes ne sont pas préservées après 1 seul cycle d'hydrogénation/déshydrogénation. Ceci est dû à trois phénomènes combinés : (i) la perte de la partie organique des complexes qui se décompose pendant le cyclage (Figure S4), (ii) l'absence d'impact du ruthénium sur les propriétés de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> et/ou la trop faible quantité présente (Figure 4) et (iii) l'agrégation des particules de Mg/MgH<sub>2</sub> pendant le cyclage en température (Figures S9 et S10).

Ce [premier article](#) décrit la preuve de concept permettant de démontrer le potentiel des complexes de métaux de transition comme additifs au système Mg/MgH<sub>2</sub>. Certes les propriétés de stockage des composites préparés ne sont pas au niveau de ce qui se fait de mieux dans la littérature actuellement (notamment concernant le comportement au cyclage) mais les résultats obtenus permettent de tirer de nombreuses perspectives intéressantes. En effet, il est probable que de meilleures propriétés de stockage pourraient être obtenues en jouant (i) sur la stabilité thermique des complexes (pour éviter qu'ils ne se décomposent pendant le cyclage par exemple), (ii) sur la nature du centre métallique (pour que, contrairement au ruthénium, le centre métallique ait un impact sur les propriétés de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub>) et (iii) sur le type de ligand organique utilisé (pour un impact plus important sur la déshydrogénation des composites). Les questions qui découlent de ces premiers résultats sont donc les suivantes :

Comment optimiser les propriétés des complexes de métaux de transition pour un impact maximal sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> ?

Est-il possible d'éviter la décomposition de la partie organique des complexes lors du cyclage en température et ainsi préserver son impact sur les cinétiques de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> ?

### Manipulations complémentaires réalisées

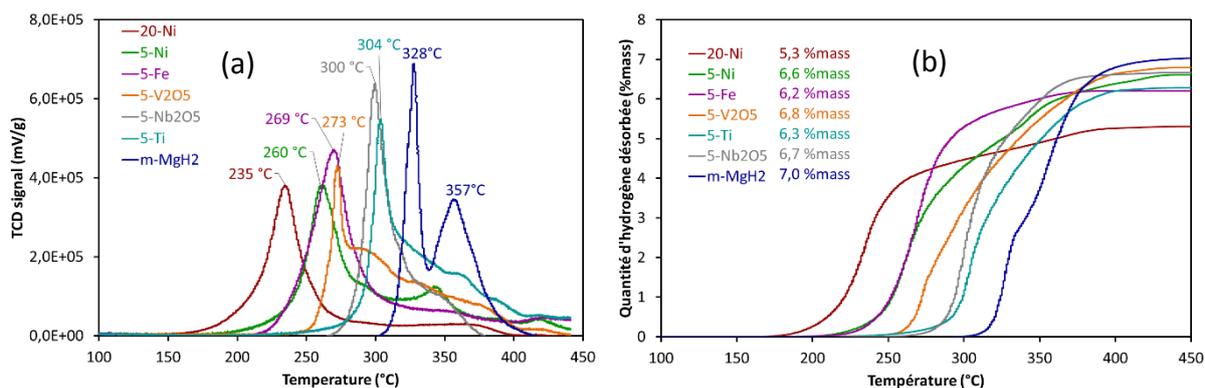
Pour essayer d'améliorer les propriétés de stockage des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe bis-dihydrogène », quelques manipulations complémentaires ont été réalisées, non présentées dans la publication : (i) passage d'un temps de broyage de 5 heures à 10 heures pour le composite 5-RuCy<sub>3</sub> et (ii) test d'un autre complexe de ruthénium, RuPPh<sub>3</sub>, composé d'une phosphine différente de PCy<sub>3</sub> et PCyp<sub>3</sub>. Les résultats sont présentés en [annexes 5](#) et [6](#) respectivement.

Concernant le temps de broyage, les résultats obtenus montrent qu'augmenter la durée de broyage de 5 à 10 heures ne permet pas d'améliorer les propriétés de stockage des composites « MgH<sub>2</sub> + RuCy<sub>3</sub> » ([Figure S2](#)). 5 heures de broyage est donc une durée suffisante et restera la durée standard pour la suite de ce travail. Pour le complexe RuPPh<sub>3</sub>, quand ajouté au système Mg/MgH<sub>2</sub>, les propriétés de déshydrogénation sont de l'ordre de celles des composites « MgH<sub>2</sub> + RuCy<sub>3</sub> » ([Figure S3](#)). Ce complexe ne permet donc pas d'améliorer les propriétés de stockage par rapport aux résultats de l'[article 1](#). Il n'a donc pas été étudié plus en détails.

### 3.2. Impact d'un complexe à base de nickel sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>

Tout d'abord, les résultats obtenus dans la première partie de ce travail ont montré que les ligands dihydrogène coordonnés dans les complexes RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub> n'impactent pas les propriétés de stockage des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » préparés. De plus, les complexes poly-dihydrogène étudiés ont montré des limites dont les deux principales sont : (i) le ruthénium n'est pas le centre métallique le plus indiqué pour améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> (en plus d'être un composé extrêmement cher, il ne présente pas un impact significatif sur les cinétiques de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub>) et (ii) la partie organique des complexes se décompose pendant le cyclage en température des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » préparés. Il est donc important d'optimiser les propriétés des complexes de métaux de transition, en jouant sur la nature des ligands organiques pour une meilleure stabilité thermique et celle du centre métallique pour un impact maximal sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>. L'étude a donc été ouverte aux complexes de métaux de transition en général et non plus aux seuls complexes poly-dihydrogène.

Dans un premier temps nous avons choisi un centre métallique plus actif que le ruthénium. Dans la littérature, des éléments comme le nickel, le fer, le vanadium, le titane et l'oxyde de niobium sont connus pour avoir un impact significatif sur les propriétés de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub>, lorsqu'ils sont ajoutés sous forme de nanoparticules, par broyage mécanique. Cependant, les résultats sont parfois contradictoires en fonction des études réalisées en raison de méthodes expérimentales, d'instruments de mesure et de matériaux de départ différents. Pour avoir une base de travail adaptée à cette étude et trouver l'élément le plus intéressant, plusieurs métaux de transition (et oxydes) sous forme de nanoparticules ont été testés comme additif (paragraphe 2.1.2, partie expérimentale). Du nickel, du fer, du titane, de l'oxyde de vanadium et de l'oxyde de niobium ont ainsi été ajoutés au MgH<sub>2</sub> commercial selon la procédure de broyage mécanique habituelle. Les composites formés (5-Ni, 20-Ni, 5-Fe, 5-Ti, 5-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 5-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sont répertoriés dans le [Tableau 8](#) de la partie expérimentale. La [Figure 23](#) présente les analyses DTP des différents échantillons préparés. Le profil de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> broyé seul (m-MgH<sub>2</sub>) est présenté, à titre de comparaison. Les résultats obtenus montrent que le métal permettant d'obtenir la température de déshydrogénation la plus basse est le nickel, puis le fer, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de niobium et le titane respectivement. De plus, augmenter la quantité de nickel dans le composite de 5 % (5-Ni) à 20 % en masse (20-Ni) permet de diminuer significativement la température de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> ([Figure 23](#)). Le nickel semble donc être l'additif le plus intéressant à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub>, selon les conditions de préparation des échantillons mises en place dans ce travail de thèse.



**Figure 23** – Analyse DTP du MgH<sub>2</sub> dopé avec des nanoparticules de métaux de transition et d'oxydes de métaux de transition : (a) signal TCD et (b) quantité d'hydrogène désorbé, en fonction de la température.

De nombreux complexes organiques à base de nickel existent, et, pour pouvoir comparer avec les complexes de ruthénium utilisés précédemment, nous avons décidé de nous concentrer sur les complexes composés de ligands de type phosphine. Les résultats déjà présentés (voir l'article 1) et les manipulations complémentaires effectuées et données dans l'annexe 6 ont montré que l'utilisation du complexe RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comme additif à MgH<sub>2</sub> permet d'obtenir la température de déshydrogénation la plus basse, en comparaison à RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Nous avons donc voulu tester un complexe de nickel composé de ligands tricyclopentylphosphine (PCyp<sub>3</sub>), mais cela n'a pas été possible ; sa synthèse n'a pas abouti et ce type de complexe n'est pas disponible dans le commerce. Ensuite, pour choisir entre les ligands PCy<sub>3</sub> et PPh<sub>3</sub>, un travail préliminaire a été réalisé en les testant comme additif au système Mg/MgH<sub>2</sub> (il n'a pas été possible de tester PCyp<sub>3</sub> car cette phosphine est liquide à température ambiante). Les résultats obtenus en DTP pour différentes quantités de PCy<sub>3</sub> et PPh<sub>3</sub> sont présentés dans la Figure 24. Parmi les deux phosphines, l'ajout de PCy<sub>3</sub> à MgH<sub>2</sub> par broyage permet d'obtenir les températures de déshydrogénation les plus basses, autour de 280 °C contre 300 °C lors de l'utilisation de PPh<sub>3</sub> comme additif. Les ligands tricyclohexylephosphine semblent donc plus intéressants pour former un composite « MgH<sub>2</sub> + complexe » avec des propriétés de stockage améliorées. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'augmenter la quantité de PCy<sub>3</sub> dans le système n'améliore pas de manière significative les propriétés de déshydrogénation des composites obtenus (comparaison 20-PCy<sub>3</sub>, 10-PCy<sub>3</sub> et 5-PCy<sub>3</sub>) et que 5 % en masse semble être la quantité optimale à ajouter pour avoir une température de décomposition basse (Figure 24a) et une capacité de stockage en hydrogène importante (Figure 24b).

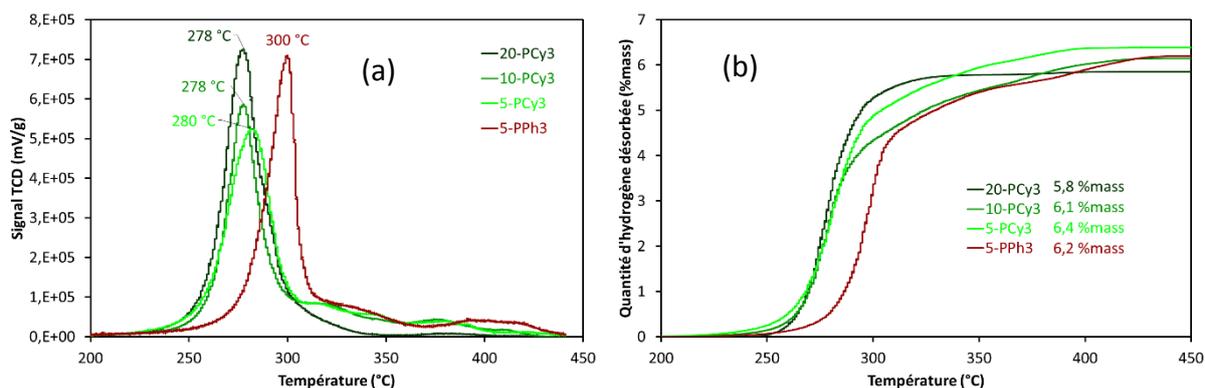


Figure 24 – Analyse DTP du  $MgH_2$  dopé avec différentes quantités de ligands  $PCy_3$  et  $PPh_3$  : (a) signal TCD et (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température.

Les résultats obtenus grâce à ces deux études préliminaires ont permis de choisir un complexe composé d'un centre métallique à base de nickel et de ligands  $PCy_3$ . Il s'agit du complexe bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II)dichlorure,  $NiCl_2(PCy_3)_2$  ou  $NiPCy_3$  fourni par Sigma-Aldrich sous forme de poudre (Figure 5, partie expérimentale). En plus de la présence de nickel plutôt que de ruthénium, ce complexe a le grand avantage d'être plus stable en température que les trois complexes testés précédemment ( $RuCp_3$ ,  $RuCy_3$  et  $RuPPh_3$ ), avec une température de décomposition autour de 280 °C, comme présenté dans la Figure 25. L'utilisation du complexe  $NiPCy_3$  comme additif au système  $Mg/MgH_2$  devrait donc permettre d'apporter de nouvelles réponses concernant : (i) l'impact d'un centre métallique différent du ruthénium sur les priorités de stockage du système  $Mg/MgH_2$  et (ii) le rôle de la stabilité thermique du complexe sur le comportement des composites «  $MgH_2$  + complexe » lors du cyclage en température.

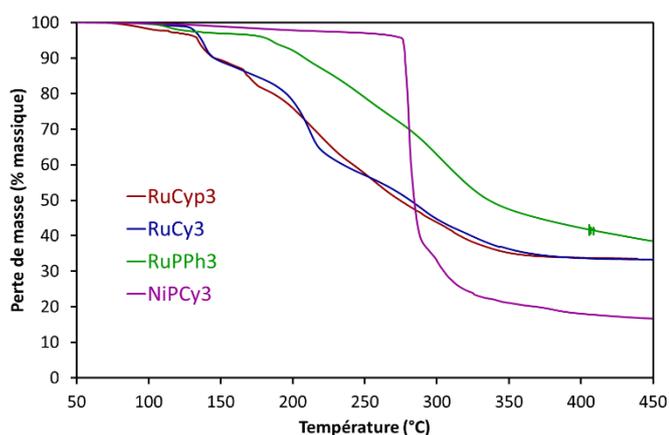


Figure 25 – Profils de décomposition des complexes  $RuCyp_3$ ,  $RuCy_3$ ,  $RuPPh_3$  et  $NiPCy_3$  seuls, obtenus en ATG

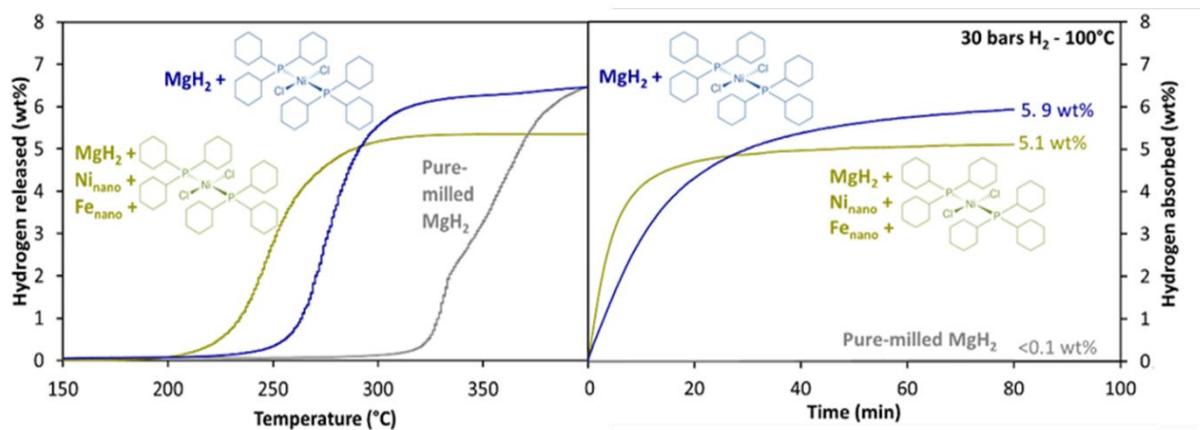
Ce travail est décrit en détail dans la publication intitulée « *Enhancing hydrogen storage properties of the  $Mg/MgH_2$  system by the addition of bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II) dichloride* » parue dans le journal International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019) 11939-11952 et donnée ci-après.



# Enhancing hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system by the addition of bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II) dichloride

Reproduced with permission from International Journal of Hydrogen Energy  
Copyright (2019) Elsevier

Disponible en ligne sur:  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.114>







ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# Enhancing hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system by the addition of bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II) dichloride

Basile Galey<sup>a</sup>, Aline Auroux<sup>a</sup>, Sylviane Sabo-Etienne<sup>b</sup>, Mary Grellier<sup>b</sup>, Georgeta Postole<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

<sup>b</sup> LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 205 Route de Narbonne, BP 44099, F-31077, Toulouse Cedex 4, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 16 January 2019

Received in revised form

12 March 2019

Accepted 15 March 2019

Available online 6 April 2019

### Keywords:

Hydrogen storage

MgH<sub>2</sub>

Bis(tricyclohexylphosphine)nickel(II) dichloride complex

Absorption

Desorption

Reversibility

## ABSTRACT

This is a first report on the use of the bis(tricyclohexylphosphine)nickel (II) dichloride complex (abbreviated as NiPCy3) into MgH<sub>2</sub> based hydrogen storage systems. Different composites were prepared by planetary ball-milling by doping MgH<sub>2</sub> with (i) free tricyclohexylphosphine (PCy3) without or with nickel nanoparticles, (ii) different NiPCy3 contents (5–20 wt%) and (iii) nickel and iron nanoparticles with/without NiPCy3. The microstructural characterization of these composites before/after dehydrogenation was performed by TGA, XRD, NMR and SEM-EDX. Their hydrogen absorption/desorption kinetics were measured by TPD, DSC and PCT. All MgH<sub>2</sub> composites showed much better dehydrogenation properties than the pure ball-milled MgH<sub>2</sub>. The hydrogen absorption/release kinetics of the Mg/MgH<sub>2</sub> system were significantly enhanced by doping with only 5 wt% of NiPCy3 (0.42 wt% Ni); the mixture desorbed H<sub>2</sub> starting at 220 °C and absorbed 6.2 wt% of H<sub>2</sub> in 5 min at 200 °C under 30 bars of hydrogen. This remarkable storage performance was not preserved upon cycling due to the complex decomposition during the dehydrogenation process. The hydrogen storage properties of NiPCy3-MgH<sub>2</sub> were improved and stabilized by the addition of Ni and Fe nanoparticles. The formed system released hydrogen at temperatures below 200 °C, absorbed 4 wt% of H<sub>2</sub> in less than 5 min at 100 °C, and presented good reversible hydriding/dehydriding cycles. A study of the different storage systems leads to the conclusion that the NiPCy3 complex acts by restricting the crystal size growth of Mg/MgH<sub>2</sub>, catalyzing the H<sub>2</sub> release, and homogeneously dispersing nickel over the Mg/MgH<sub>2</sub> surface.

© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Hydrogen has been widely identified as a promising and clean energy carrier for the future, as a way to store energy and also

as an attractive substitute to fossil fuels in the transportation area [1–5]. Storing hydrogen in a safe and efficient way is a key challenge for the large-scale use of hydrogen in both stationary and mobile applications [6,7]. Nowadays, it is mostly stored under pressure, but, hydrogen being the lightest

\* Corresponding author.

E-mail address: [georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr) (G. Postole).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.114>

0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

element, very high pressures are required to reduce the volume, which leads to safety and cost issues [8]. Liquid storage is hardly practicable as cryogenic temperatures are required to maintain hydrogen under this physical form. Hydrogen storage in solid-state materials like metal/metal hydride systems, stable compounds at moderate pressures and temperatures able to reversibly absorb large amounts of hydrogen, is highly desirable for the hydrogen sector development and especially for mobile applications [9].

Magnesium/magnesium hydride system has been under focus as a favorable hydrogen storage medium since the late 1960s [10]. Its advantages, potential applications and limitations have been discussed in different review articles [10–16]. In summary, magnesium is an abundant element, cheap, recyclable, lightweight and non toxic. Theoretically, it can reversibly absorb 7.65 wt% of hydrogen to form magnesium hydride,  $MgH_2$ , a stable compound under normal conditions of temperature and pressure.  $Mg/MgH_2$  systems have been extensively investigated as solid-state hydrogen storage material for mobile and stationary applications without [10–12,17] or in combination with a heat storage media (e.g. adiabatic tanks [18]) and as potential electrode materials in solid-state ion batteries [19,20]. However, challenges remain for large-scale implementation. Indeed, the systems based on  $MgH_2$  present significant net energy loss due to its high thermodynamic stability (decomposition enthalpy of 75 kJ/mol  $H_2$  [13,21]) necessitating temperatures exceeding 300 °C at 1 bar  $H_2$  for hydrogen release [14]. Furthermore, the system suffers from slow sorption kinetics limiting the rate at which hydrogen can be stored and released, and poor stability of hydrogen sorption performance during cyclic dehydrogenation/re-hydrogenation at high temperatures [10,15]. Additionally, because  $MgH_2$  has very low thermal conductivity and the absorption/desorption of hydrogen are exothermic and respectively endothermic reactions, heat transport in the material can affect the sorption properties of the system [22]. Consequently, the challenge for the use of  $Mg/MgH_2$  storage systems is to enhance the hydrogenation and

dehydrogenation kinetics in order to decrease the storage and delivery temperatures, without losing the high reversible hydrogen storage capacity.

To overcome the drawbacks of the  $Mg/MgH_2$  system, different approaches have been explored in the past decades including (i) surface and structure modification [23–26], (ii) addition of nano-scale transition metals or transition metal oxides as catalytic activators [10,16,27–38] and (iii) formation of composites with other metal hydrides or hydrogen storage materials [39–43]. The impact of these approaches on the hydrogen storage properties of  $MgH_2$  has been the subject of extensive studies [25,27–43] and the main findings have been widely reported in literature reviews [10–16,23,24,26]. Table 1 summarizes part of these reports chosen for the similar experimental conditions (e.g. high-energy milling, thermal analyses performed at a rate of 5 °C/min, apparent activation energy for dehydrogenation determined by DSC analyses) which makes the comparison of results possible.

The lowest hydrogen desorption temperatures are observed when  $MgH_2$  is doped with transition metal based additives (nanoparticles or oxides), but the resulting systems suffer generally from poor operational cycle lifespans because of sintering and oxidation issues [27]. However, the use of high amounts of catalytic phase allows better behavior upon cycling [29]. Metal hydride composites also allow to overcome the lifespan issue, but the storage capacities of the formed alloys are most of the time low [42,43]. The studies aimed at assessing the potential of  $Mg/MgH_2$  as a hydrogen storage system by doping with transition metal complexes are scarce. Kumar et al. [44] used bis(cyclopentadienyl) nickel II complex (10 wt%) as a precursor for homogeneous doping of nickel (3.1 wt%) over the  $MgH_2$  surface during ball milling. Both hydrogen absorption and desorption temperatures of  $Mg/MgH_2$  system were decreased by doping. However, the authors neither address in this study the reversibility issue after sorption cycling, nor the role of the organic derived species formed during milling, which can enhance the dehydrogenation properties as we have recently shown in Ref. [45]. In our

**Table 1 – Literature review of the approaches explored in the past decade to overcome the  $Mg/MgH_2$  system drawbacks – impact on the dehydrogenation properties.**

Explored Approach	Experimental conditions	Peak desorption temperature (°C)	Capacity (wt%)	Ea (kJ/mol $H_2$ )	Ref.
None – commercial $MgH_2$		≈ 420	7.1	n.d.	[31]
		437	7.0	239	[45]
Nanostructuring by grinding	1 h milling	≈ 370	7.2 <sup>a</sup>	167	[31]
	5 h milling	354	7.0 <sup>a</sup>	162	[36]
	5 h milling	346	6.8 <sup>a</sup>	176	[45]
Addition of transition metals	≈ 2.2 wt% Ni nano	≈ 210	6.5	94 <sup>b</sup>	[27]
	5 wt% Fe nano	≈ 225	6.3	74	[28]
Addition of metals oxides	10 wt% $TiVO_{3.5}$	≈ 250	6.8	62	[29]
	10 wt% Ni/ $TiO_2$	231	6.5	44	[30]
	≈ 18 wt% $Li_2TiO_3$	211	6.0	84	[38]
Formation of composites	$Mg_2NiH_4$	240	3.5	103	[42]
	$Mg-La-Fe-H$	250	5.5	100	[43]
Addition of complexes	10 wt% $Ni(C_5H_5)_2$	≈ 300	7.0	110	[44]
	5 wt% $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$	331	6.4	141	[45]

n.d. = not determined.

<sup>a</sup> The differences observed in the storage capacity are due to the purity of the starting  $MgH_2$ .

<sup>b</sup> Determined for ≈ 4.4 wt% Ni.

previous work, we studied the impact of two bis-dihydrogen ruthenium complexes on the hydrogen storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub>. We observed that during ball milling with MgH<sub>2</sub>, the complexes act as precursors to the ruthenium active species and give rise to an organic coating at the surface of the MgH<sub>2</sub> particles. The hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub>- + complexes mixtures were significantly enhanced compared to Mg/MgH<sub>2</sub>. The improved dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> were found to be related to the active organic species formed during milling preparation. The presence of ruthenium metallic centers coming from the complexes did not show a significant impact on the MgH<sub>2</sub> decomposition kinetics but considerably improved the Mg hydrogen absorption kinetics. Addressing the reversibility issue, we showed that the poor cycling stability was directly related with the low thermal stability of the complexes which decomposed around 150 °C. By modifying the nature of the ligands and/or the metallic center of such complexes, further reduction of the hydrogen release temperature can be anticipated, thus approaching a range where reversibility could be feasible.

The present study follows previous works [44,45] related to the use of transition metal complexes and shows the impact of the thermal stability of the complex and of the nature of the transition metal center on the storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. The addition of bis-(tricyclohexylphosphine)nickel (II) dichloride complex, (NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> labelled NiPCy<sub>3</sub> throughout the paper) as doping agent to MgH<sub>2</sub> is reported on for the first time. This family of complex is often used as catalyst in water oxidizing and cross-coupling reactions [46–49]. NiPCy<sub>3</sub> complex decomposes at 284 °C and is formed with a nickel center, a transition metal known for enhancing both formation and decomposition kinetics of MgH<sub>2</sub> [27,30,36,42,44]. The hydrogenation properties of the “MgH<sub>2</sub>- + bis(tricyclohexylphosphine)nickel (II) dichloride complex” mixture prepared by ball milling are investigated via volumetric measurements. The effect of the milling process on the microstructural properties of the obtained storage system is studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDX) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (solid-state NMR). The kinetic properties of MgH<sub>2</sub> decomposition are determined by Temperature Programmed Desorption (TPD) and calorimetric (DSC) measurements. For comparison, the effect on the storage properties of doping magnesium hydride with free tricyclohexylphosphines (PCy<sub>3</sub>) and metallic (Ni, Fe) nanoparticles is also investigated.

## Experimental

### Materials

The magnesium hydride powder was provided by McPhy Company (La Motte-Fanjas, France) and its physico-chemical and hydrogen storage properties are reported elsewhere [45]. XRD patterns revealed the presence of low amounts of Mg and MgO (5 and 4 wt%, respectively, as evaluated from Rietveld refinement) in as-received MgH<sub>2</sub> and a mean size of crystallites of about 200 nm. The hydrogen storage capacity of the Mg/MgH<sub>2</sub> system was measured to be 7 wt%, as expected given the powder purity. The MgH<sub>2</sub> decomposes at temperatures higher than 400 °C.

The organic additives (bis- (tricyclohexylphosphine) nickel (II) dichloride complex of 97% purity and free tricyclohexylphosphine of >94% purity) and the metallic nanoparticles (Ni and Fe/C of average particle sizes <100 nm and 25 nm, respectively) used in this study were purchased from Sigma-Aldrich. Fig. 1 shows the schematic representation of the organic species namely here NiPCy<sub>3</sub> for the nickel complex NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and PCy<sub>3</sub> for free tricyclohexylphosphine.

All the mixtures of MgH<sub>2</sub> with different additives (organic species and metallic nanoparticles) were prepared by planetary ball milling using a PM100 apparatus from Retsch under an inert argon atmosphere. The milling bowl was hermetically closed inside the glovebox to prevent any oxidation of the powders. The MgH<sub>2</sub> based storage systems were obtained by milling for 5 h using balls of zirconium dioxide of 1 mm diameter and a milling frequency of 300 revolutions per minute. The ball to powder mass ratio was 100:1. The rotation of the ball in the mill was paused every 2 min and inverted every 5 min to limit the temperature increase in the milling cell. For comparison, MgH<sub>2</sub> was milled under the same conditions without any additive and the obtained powder is denoted as m-MgH<sub>2</sub>. Table 2 shows the different MgH<sub>2</sub>-based mixtures studied in this work and the labels used further on for these storage systems.

Two composites have been prepared by milling MgH<sub>2</sub> with respectively 5 and 20 wt% of NiPCy<sub>3</sub> complex (5-NiPCy<sub>3</sub> and 20-NiPCy<sub>3</sub>, labelled in relation to the complex used as additive and its amount, Table 2). For a better understanding of how the complex can impact the absorption and desorption kinetics of the Mg/MgH<sub>2</sub> system, MgH<sub>2</sub> was also doped with free tricyclohexylphosphines (PCy<sub>3</sub>) and nickel nanoparticles

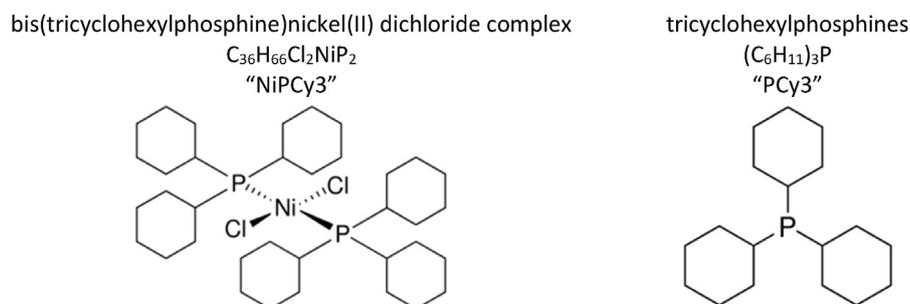


Fig. 1 – Schematic representation of the organic additives used in the study.

**Table 2 – Studied MgH<sub>2</sub>-based storage systems: label and composition.**

System label	Metallic nanoparticles (wt%)		Organic additives (wt%)		MgH <sub>2</sub> (wt%)
	Ni	Fe/C	NiPCy3	PCy3	
5-PCy3	–	–	–	5	95
5-NiPCy3	–	–	5	–	95
20-NiPCy3	–	–	20	–	80
20-(Ni + PCy3)	1.7	–	–	16.2	82.1
NiFe-NiPCy3	10	5	5	–	80
NiFe	10	5	–	–	85

(Ni<sub>nano</sub>). In order to achieve Ni and PCy3 contents similar to 20 wt% of Ni-complex, 1.7 wt% of Ni<sub>nano</sub> and 16.2 wt% of PCy3 were added to MgH<sub>2</sub> before milling and the system obtained was labelled 20-(Ni + PCy3). The effect of free tricyclohexylphosphines on the storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub> was also investigated by the preparing of a mixture “MgH<sub>2</sub> + 5 wt% of PCy3” (5-PCy3). Finally, based on literature reports claiming the benefic effects of nickel and iron on the storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub>, systems containing Ni and Fe nanoparticles were also prepared. For this, MgH<sub>2</sub> was co-milled with both Ni (10 wt%) and Fe (5 wt%) in the absence and in the presence of 5 wt% of NiPCy3 complex. The obtained mixtures were labelled NiFe (without NiPCy3 complex) and NiFe-NiPCy3 (with NiPCy3 complex).

### Characterization

The temperature stability of the additives was analyzed by Thermogravimetric Analysis (TGA) with a TG Discovery from TA Instruments. The analyses were performed from ambient to 450 °C (heating rate of 2 °C/min) under an argon flow of 25 mL/min. Hermetic aluminum pans with a pin hole, sealed inside the glove box, were used to prevent any oxidation.

The XRD structural characterization of the samples was carried out with a Bruker D8 Advance A25-ray diffractometer using Cu-K $\alpha$  radiation. The diffraction patterns were analyzed by the Rietveld method, using the Topas software to determine the phase composition and crystallites mean size. X-ray sample holders were filled inside the glove box and covered with a kapton foil to minimize air contact during X-ray measurements.

The sample morphology was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a Philips 5800 apparatus. The powders were dispersed on carbon grids using ethanol. The mean size and size distribution of the MgH<sub>2</sub> particles were determined from SEM images, using ImageJ software to count the particles. Energy-dispersive X-ray (EDX) analyses were carried out in parallel with SEM measurements in order to determine the presence of different elements in the samples (e.g. Ni, Fe, O, Mg ...).

<sup>31</sup>P solid-state NMR experiments were performed on a Bruker Advance III 500WB spectrometer equipped with a 4 mm probe at 202.4 MHz. The chemical shifts of <sup>31</sup>P nuclei are given relative to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 0 ppm.

### Storage properties

The hydrogen desorption properties of the different storage systems were studied by Temperature Programmed Desorption (TPD) with a TPD/R/O-1100 apparatus from Thermo. The analyses were performed from ambient temperature to 450 °C (2 °C/min) under an argon flow of 20 mL/min. A calibration curve obtained from the reduction of different masses of copper (II) oxide was used to determine the amount of hydrogen desorbed by the samples.

Calorimetric measurements were performed with a DSC Q100 from TA Instruments by using hermetic aluminum pans with a pin hole, sealed inside the glovebox. The measurements were carried out under a flow of high-purity argon (40 mL/min) at different heating rates (2, 5, 7.5 and 10 °C/min) from room temperature to 450 °C. The apparent activation energy of the samples was determined using Kissinger's method as described in the ESI (Eq. S1) [50,51].

The absorption kinetics were measured by a volumetric method with a HVPA-200 Sievert apparatus from Micro-meritics. The absorptions were performed at 100, 200 and 300 °C under 30 bar of H<sub>2</sub> and the absorption rates were calculated at 80% of the maximum capacity of the sample. Before the isotherms, the powders were outgassed under vacuum at temperatures between 200 and 300 °C (the lowest temperature possible based on the TPD data to ensure the complete desorption of hydrogen).

Finally, in order to study the reversibility of the formed storage systems, hydrogen absorption/desorption cycles were performed under three different temperature conditions:

- “Hard” conditions: desorption under vacuum at 300 °C and absorption under 30 bars of H<sub>2</sub> at 300 °C,
- “Medium” conditions: desorption under vacuum at 225 °C and absorption under 30 bars of H<sub>2</sub> at 200 °C,
- “Soft” conditions: desorption under vacuum at 200 °C and absorption under 30 bars of H<sub>2</sub> at 100 °C.

The evolution of the hydrogen release properties of the different storage systems was monitored by performing TPD analyses from ambient temperature to 450 °C (2 °C/min) under argon flow (20 mL/min) after each dehydrogenation/hydrogenation cycle. The results obtained were compared with the hydrogen desorption properties of the powders immediately after milling.

## Results and discussion

### Thermal stability of the organic additives: TGA analyses

Fig. 2 presents the thermogravimetric analyses for the two additives used in this study, the free phosphine PCy<sub>3</sub> and the nickel complex NiPCy<sub>3</sub>. Mass loss and DTG signals are presented as a function of temperature. The decomposition of free tricyclohexylphosphine starts around 100 °C, reaches its maximum rate at 231 °C, and is complete at 250 °C. The Ni-based complex shows a higher thermal stability compared to PCy<sub>3</sub>. The beginning of its decomposition is observed at around 270 °C with the maximum weight loss rate at 280 °C. At 450 °C, the complex is decomposed at 81.6 wt%, the remaining 18.4 wt% corresponding to the mass of the Ni and Cl atoms present in NiPCy<sub>3</sub> (theoretical value of 18.5 wt%). Therefore only the tricyclohexylphosphine ligands of NiPCy<sub>3</sub> decompose in this temperature range.

### Microstructural characterization of the mixtures: XRD, SEM and NMR analyses

Although reported elsewhere [45], the physico-chemical and storage properties of milled MgH<sub>2</sub> (m-MgH<sub>2</sub>) are also given for the sake of comparison with the new systems studied here.

Fig. 3 presents the XRD patterns of as-prepared powders. The samples are mostly composed of magnesium hydride with traces of metallic magnesium and magnesium oxide, as also detected in as-received MgH<sub>2</sub> [45]. For all samples, the amount of nickel in the mixtures is expected to be close to the theoretical one, taking into account the ball milling method of preparation and the thermal stability of the additives. The absence of characteristic nickel diffraction peaks in the samples doped with NiPCy<sub>3</sub> and (Ni + PCy<sub>3</sub>) could be due to the low amounts involved (0.4, 1.7 and 1.7 wt% for 5-NiPCy<sub>3</sub>, 20-NiPCy<sub>3</sub> and 20-(Ni + PCy<sub>3</sub>), respectively) and to its homogeneous dispersion on the MgH<sub>2</sub> surface. For 20-NiPCy<sub>3</sub>, peaks

corresponding to carbon-based species are noticed at 17.2 and 18.8°, which were not further analyzed due to their appearance in the Kapton foil 2 Theta region (used to protect the sample from oxidation). Characteristic diffraction lines of Ni and Fe are detected for NiFe-NiPCy<sub>3</sub> and NiFe systems containing much higher amounts of nickel (10 wt%) and iron (5 wt%) when compared with only complex-based powders.

Table 3 presents the mean sizes of MgH<sub>2</sub> crystallites for the prepared samples, as determined by the Rietveld method. Milling as received MgH<sub>2</sub> significantly reduces its mean crystallite size from ≈213 to ≈34 nm [45]. The grinding is even more effective in the presence of the organic additives with mean crystallite size decreasing to around 17 nm. The use of free tricyclohexylphosphine or Ni-based complex may reduce the cold welding of the MgH<sub>2</sub> particles during milling preventing further aggregation. For NiFe-NiPCy<sub>3</sub> and NiFe, further crystal size reduction is observed, probably because of ductility differences between the metallic nanoparticles and MgH<sub>2</sub> [52].

The MgH<sub>2</sub> particle size distributions within m-MgH<sub>2</sub>, 5-PCy<sub>3</sub>, 5-NiPCy<sub>3</sub> and 20-NiPCy<sub>3</sub> samples were obtained from SEM micrographs as presented in Fig. 4. It is observed that the particle size distribution is broader in m-MgH<sub>2</sub> than in the other samples. No major differences can be noticed between 5-PCy<sub>3</sub>, 5-NiPCy<sub>3</sub> and 20-NiPCy<sub>3</sub>, except a shift toward slightly larger particles for 20-NiPCy<sub>3</sub> as also observed by XRD (Table 3). This difference may be explained by the use of 20 wt% of complex in 20-NiPCy<sub>3</sub> mixture. Indeed, NiPCy<sub>3</sub> is a softer material than MgH<sub>2</sub> and its presence in high amount may reduce the milling efficiency. The MgH<sub>2</sub> particle size distributions confirm the limitation of the powder aggregation in presence of the organic additives.

The morphology of the samples was also studied by SEM imaging. Fig. 5 shows the obtained micrographs for m-MgH<sub>2</sub>, 5-PCy<sub>3</sub>, 5-NiPCy<sub>3</sub> and 20-NiPCy<sub>3</sub>. EDX analyses and corresponding SEM images for NiFe-NiPCy<sub>3</sub>, 20-NiPCy<sub>3</sub> and NiFe systems are given in Fig. S1. For the samples doped with

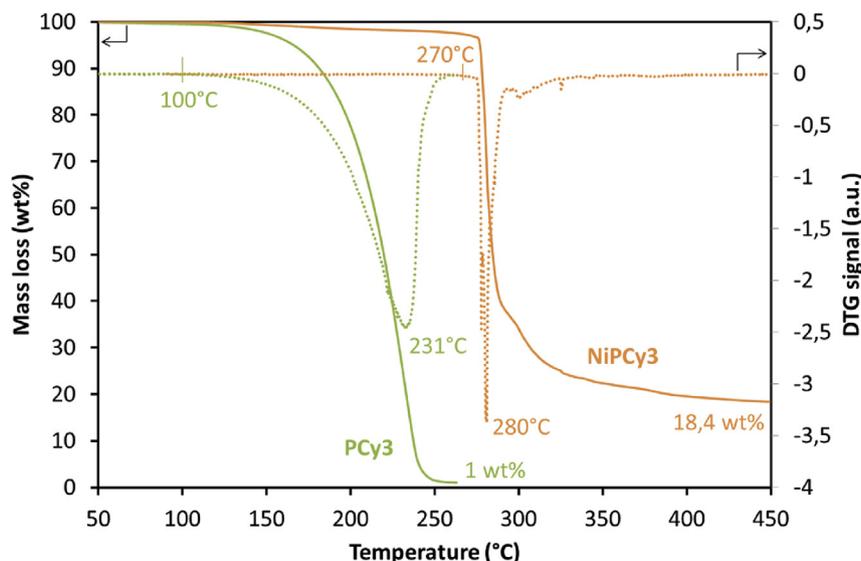


Fig. 2 – Thermogravimetric analyses: mass loss and DTG signal of the organic additives heated under argon to 450 °C at 2 °C/min.

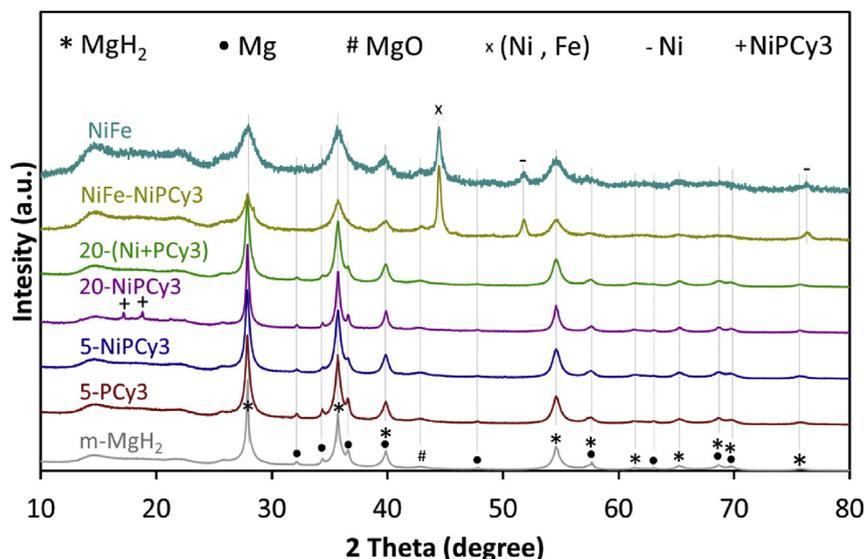


Fig. 3 – X-ray diffraction patterns of the studied samples.

NiPCy3 complex, an organic coating shell surrounding MgH<sub>2</sub> particles is observed, modifying their morphology (Fig. 5). Such coating is not visible in 5-PCy3 which can be explained by a possible partial decomposition of PCy3 during milling. The presence of a homogeneously dispersed organic phase in the systems containing NiPCy3 can be related to its higher stability compared to PCy3. No information can be given concerning this organic phase structure. The EDX analyses of these mixtures (see for example 20-NiPCy3 in Fig. S1) indicate the presence of phosphorus, chlorine and nickel together with magnesium. Oxygen is also detected due to both the EDX experimental conditions and the presence of some MgO in the starting MgH<sub>2</sub> powder, as observed by XRD. As expected, the amount of nickel determined by EDX is close to that in the additives (e.g. 1.5 wt% Ni in 20-NiPCy3 while 1.7 wt% Ni are present in 20 wt% of NiPCy3 complex). It is worth noticing that iron is also detected by EDX for NiFe-NiPCy3 and NiFe systems.

To further investigate if the structure of the NiPCy3 complex was preserved during ball-milling with MgH<sub>2</sub>, <sup>31</sup>P solid-state NMR experiments were performed. In Fig. 6 the main spectroscopic features of the starting complex NiPCy3 and of free PCy3 are compared with those of 5-PCy3, 5-NiPCy3, 20-NiPCy3 and 20-(Ni + PCy3) samples. Free PCy3 displays a <sup>31</sup>P NMR signal at 6.8 ppm shifted at 9.8 ppm in 5-PCy3. This result means that by milling free tricyclohexylphosphine with MgH<sub>2</sub> a new phosphorus based species is in situ formed.

Interestingly, 5-NiPCy3 presents a similar signal at 9.8 ppm. This signal is significantly shifted from that of the starting complex NiPCy3 which resonates at 1.9 ppm. Further, as seen in Fig. 6 for 20-NiPCy3, by increasing the amount of complex, the signal at 9.8 ppm is accompanied by a second signal at 6.8 ppm which corresponds to the signal of free PCy3. This indicates that in spite of the higher thermal stability of NiPCy3 in comparison with PCy3, the degradation of the complex takes place during milling, and the released PCy3 partly interacts with MgH<sub>2</sub> to form new phosphine based species. The presence of the signal corresponding to free phosphines with increasing amount of complex and/or PCy3 may be the result of a complete coverage of the MgH<sub>2</sub> surface by the new formed species. Indeed, 20-(Ni + PCy3) presents similar signals to those observed for 20-NiPCy3 as two main signals are detected by <sup>31</sup>P NMR at 9.8 and 6.8 ppm together with a minor one at 8.4 ppm. This suggests that nickel nanoparticles partly interact with free tricyclohexylphosphine to form Ni/phosphine derived species dispersed on the MgH<sub>2</sub> surface during milling.

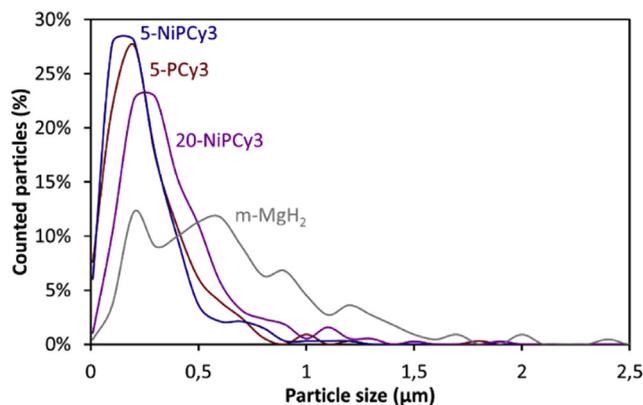


Fig. 4 – MgH<sub>2</sub> particles size distribution within the samples, measured by SEM analyses.

Table 3 – Average crystal sizes of the prepared samples.

Samples	Crystal size (nm)
NiFe	10 ± 3
NiFe-NiPCy3	12 ± 4
20-(Ni + PCy3)	17 ± 3
20-NiPCy3	23 ± 5
5-NiPCy3	17 ± 2
5-PCy3	17 ± 3
m-MgH <sub>2</sub>	34 ± 13

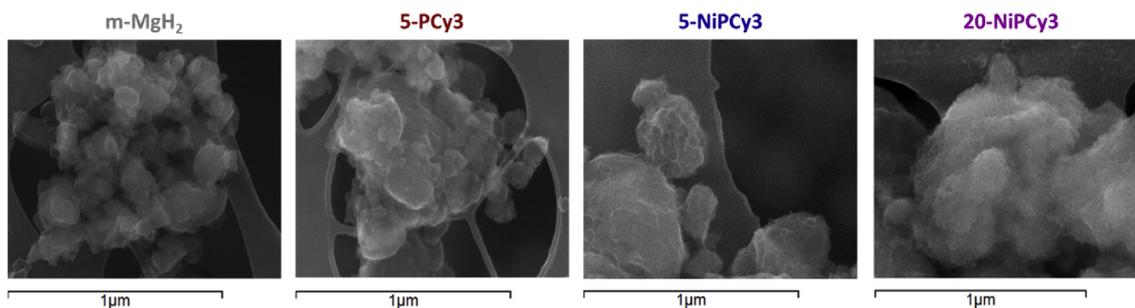


Fig. 5 – SEM images of the prepared samples.

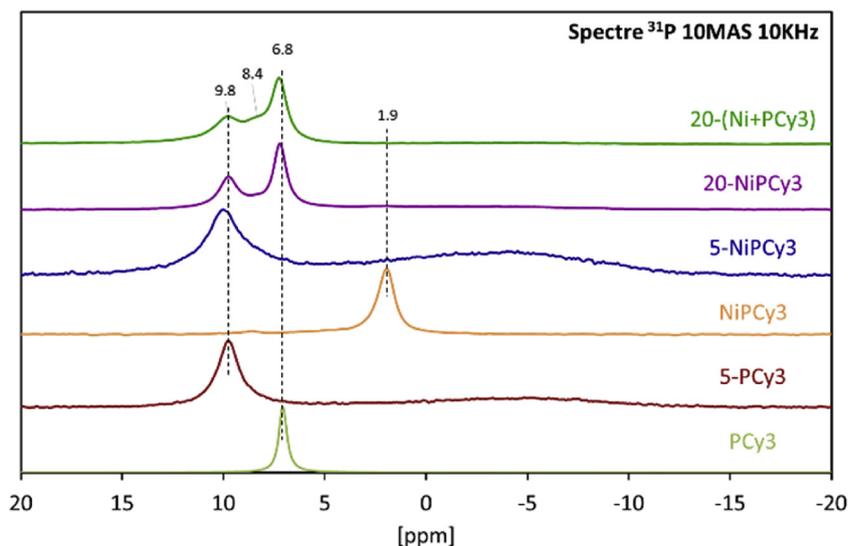
#### Hydrogen desorption properties: TPD and DSC analysis

The impact of the additives on  $\text{MgH}_2$  decomposition was studied by TPD analysis. Fig. 7a displays the TPD plots while the evolution of the amount of hydrogen desorbed as a function of temperature is given in Fig. 7b. In Table 4, the onset and desorption peak maximum temperatures as well as the amount of hydrogen released are summarized together with the apparent activation energy of  $\text{MgH}_2$  decomposition. To calculate the apparent activation energy, DSC analyses were performed at different heating rates (Fig. S2) and the values were determined using Kissinger's method (Fig. S3).

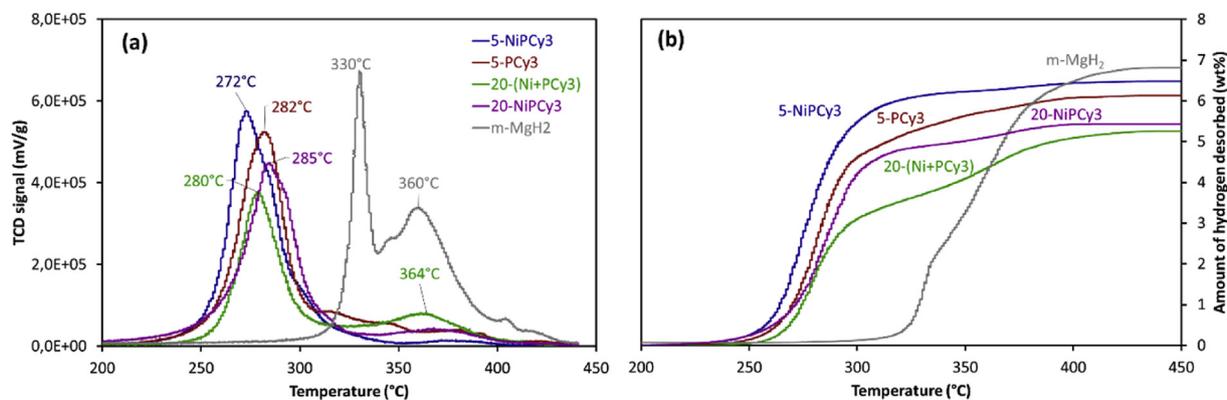
As shown on Fig. 7, m- $\text{MgH}_2$  desorbs 6.8 wt% of hydrogen within a broad temperature range (300–400 °C). The amount of hydrogen evolved is slightly lower than for as-received  $\text{MgH}_2$  [45], probably due to partial  $\text{MgH}_2$  decomposition during ball-milling. The  $\text{MgH}_2$  crystal size reduction during milling induced both a decrease of the hydrogen desorption temperature (by 81 °C) and of the apparent activation energy (by 36%) compared to as-received powder. The broad hydrogen desorption TPD profile presenting two maxima at 330 and 360 °C as observed in Fig. 7a are due to the large particle size distribution in m- $\text{MgH}_2$  (peaks at 200, 600, 900 and 1200 nm, Fig. 4).

The doped systems exhibit improved hydrogen desorption properties compared to pure milled  $\text{MgH}_2$  powder. The onset temperatures of hydrogen desorption are up to 100 °C lower than that of m- $\text{MgH}_2$ , most probably due to the synergetic effects of crystal size reduction and formation of catalytic active sites derived from the organic additives during milling. Generally, the TPD peaks are narrower and show only one desorption peak (Fig. 7a), consistent with the monomodal  $\text{MgH}_2$  particle size distribution within these samples (centered on 200 nm, Fig. 4). The amount of released hydrogen varies between 6.5 and 5.3 wt% depending on the quantity of added dopant.

5-NiPCy3 composite shows the best hydrogen release properties among all the presented systems, with the maximum of desorption at 272 °C and almost the same amount of  $\text{H}_2$  desorbed as in m- $\text{MgH}_2$ . A low quantity of complex containing only about 0.4 wt% of nickel is thus able to significantly improve the storage properties of  $\text{MgH}_2$  without reducing its high hydrogen capacity. Interestingly, the TPD experiments indicate that PCy3 also reduces the decomposition temperature of  $\text{MgH}_2$ . The thermodesorption curve of 5-PCy3, slightly shifted towards higher temperatures compared to 5-NiPCy3, presents a maximum of hydrogen release at 282 °C and small peaks in between 300 and 400 °C.



Figs. 6 –  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the studied systems. Comparison with PCy3 and NiPCy3.



**Fig. 7 – (a) TPD profiles and (b) corresponding thermally programmed H<sub>2</sub> desorption capacities curves of studied MgH<sub>2</sub>-based powders. Experiments performed under argon from 40 to 450 °C with a heating rate of 2 °C/min.**

No nickel is involved in this sample, and the better hydrogen storage properties of 5-PCy3 compared to m-MgH<sub>2</sub> cannot be only explained by the MgH<sub>2</sub> particle size difference (i.e. presence of particles around 200 nm in both samples as seen in Fig. 4, but different hydrogen release temperatures, Fig. 7a). Therefore the significant kinetic impact observed at temperatures below 300 °C must be related with the phosphorus-based species formed by the partial decomposition of PCy3 during milling as revealed by NMR. The enhancement of the dehydrogenation properties of nanoconfined MgH<sub>2</sub> by P-doping has already been reported [53] based on both theoretical and experimental investigations. He et al. [53] demonstrated by using density functional theory calculations that the reaction energy for the release of one H<sub>2</sub> can be reduced in the presence of phosphorus to 0.20 eV, versus 0.75 eV for bulk MgH<sub>2</sub>.

The shift toward lower MgH<sub>2</sub> decomposition temperatures for 5-NiPCy3 in comparison with 5-PCy3 may be explained by the presence of nickel and its important kinetic impact on H<sub>2</sub> desorption as widely reported in the literature [30,42,44]. Although the synergetic catalytic effect of Ni and in-situ formed phosphorus based active species is evident (decrease in the dehydrogenation peak temperature and increase of the dehydrogenation capacity in the presence of Ni) the nickel content is too low for a more pronounced kinetic impact.

Increasing the amount of nickel in the storage system should enhance the MgH<sub>2</sub> dehydrogenation kinetics [27,35,36].

MgH<sub>2</sub> milled with 20 wt% of NiPCy3 was therefore studied and the thermodesorption curve is also given in Fig. 7. It can be seen that 20-NiPCy3 releases hydrogen at higher temperatures than 5-NiPCy3, despite a content of nickel 4 times higher (Table 4). This surprising behavior can be explained by the presence of chlorine in NiPCy3 complex reported as kinetics inhibitor for MgH<sub>2</sub> decomposition [31,32,54]. The expected impact of Ni on kinetics in sample 20-NiPCy3 seems therefore to be overcome by the negative impact of chlorine and its increased amount.

The hydrogen release properties of 20-(Ni + PCy3) composite were further investigated. As shown in the experimental part, this system, free of chlorine, contains similar amounts of Ni (1.7 wt% added as nanoparticles) and PCy3 (16.2 wt%) as in 20 wt% of NiPCy3. 20-(Ni + PCy3) composite desorbs 5.3 wt% of H<sub>2</sub>, similar to 20-NiPCy3, but in a two-step process. The main hydrogen desorption takes place at 280 °C, followed by a small desorption peak at 364 °C (Fig. 7a). Surprisingly, the principal TPD peak is shifted towards higher temperatures compared to 5-NiPCy3 despite a higher content of nickel and no chlorine present. This may be caused by the larger size of the nickel nanoparticles and possibly their non-uniform distribution on MgH<sub>2</sub> surface when added in the presence of PCy3. Comparing these results with those obtained when doping MgH<sub>2</sub> with 5 wt% of NiPCy3 complex (only 0.4 wt% of Ni) it can be concluded that a small amount of catalyst is sufficient to improve the reaction kinetics when

**Table 4 – Hydrogen desorption properties of the samples obtained by TPD and DSC.**

Samples	TPD				DSC
	Onset temperature (°C)	Peak temperature (°C)	Hydrogen released <sup>a</sup> (wt%)	Normalized hydrogen released <sup>b</sup> (wt%)	Activation energy (kJ/mol)
m-MgH <sub>2</sub>	310	330–360	6.8	7.5	176
5-PCy3	232	282	6.1	7.1	126
5-NiPCy3	221	272	6.5	7.5	145
20-NiPCy3	208	285	5.4	7.7	196
20-(Ni + PCy3)	243	280–364	5.3	7.4	n.d. <sup>c</sup>

<sup>a</sup>  $g_{H_2} / g_{sample}$ .

<sup>b</sup>  $g_{H_2} / g_{MgH_2}$ .

<sup>c</sup> Not determined.

very small metal catalyst particles are uniformly distributed on the  $\text{MgH}_2$  surface (it is worth mentioning that in  $\text{NiPCy}_3$ , each complex molecule contains only one nickel atom.) This agrees with former research suggesting that the Ni particle size would influence its catalytic effect on the  $\text{MgH}_2$  decomposition [27,30].

The activation energies for hydrogen desorption of the different composites were determined and shown in Table 4. The apparent activation energy value for 5-PCy3 composite is 126 kJ/mol. This value is much lower than that of pure-milled  $\text{MgH}_2$  (176 kJ/mol) in agreement with the observed decrease of hydrogen release temperature upon doping with PCy3. The apparent activation energy of 5- $\text{NiPCy}_3$  decomposition is higher than in 5-PCy3 (145 kJ/mol vs. 126 kJ/mol). This result is unexpected as the temperature of hydrogen desorption is lower in 5- $\text{NiPCy}_3$  than in 5-PCy3. The apparent activation energy of 20- $\text{NiPCy}_3$  is even higher (196 kJ/mol). It is likely that the values obtained for the apparent activation energies do not correspond to  $\text{MgH}_2$  decomposition only, being in disagreement with the improved hydrogen desorption kinetics observed by TPD. To further verify this hypothesis, DSC experiments at different heating rates were performed for  $\text{NiPCy}_3$  complex (Fig. S4). An endothermic peak is present around 280–300 °C with an apparent activation energy of 368 kJ/mol. With a temperature range close to that of  $\text{MgH}_2$  decomposition in 5- $\text{NiPCy}_3$  and 20- $\text{NiPCy}_3$  samples, the contribution of  $\text{NiPCy}_3$  to the apparent activation energy of the mixtures is therefore significant and can explain the high values observed.

#### Reversibility of the systems: PCT and TPD analysis

Achieving reversibility of hydrogen absorption/desorption is a major step in the conception of an efficient hydrogen storage system. This point is addressed here for 5- $\text{NiPCy}_3$  composite, which shows the best hydrogen released properties between the different tested systems so far.

The hydrogen absorption properties were investigated at 200 °C under 30 bars of hydrogen by using a Sievert's apparatus. After each absorption step, the evolution of the hydrogen release properties was followed by TPD. The results obtained are presented in Fig. 8. The nickel complex

shows a significant positive impact on the hydrogen absorption kinetics, 5- $\text{NiPCy}_3$  composite adsorbing 6.1 wt% of hydrogen within 5 min (rate of 0.07 wt%/s). This rate is substantially faster than observed for dehydrogenated m- $\text{MgH}_2$  (6.0 wt%  $\text{H}_2$  in 225 min, 0.0006 wt%/s, as reported earlier [45]).

As observed in Fig. 8a, the absorption curve recorded after two dehydrogenation/hydrogenation cycles is very similar to the initial one, and the hydrogen absorption rate only slightly decreases (5.9 wt%  $\text{H}_2$  within 5 min, 0.06 wt%/s). The slight decrease in the capacity during cycling may be the result of particle growth of both  $\text{MgH}_2$  and Ni. Taking into account that the decomposition of the complex organic part is expected during the first dehydrogenation step with loss of the phosphorus based species [45], only the kinetic effect of dispersed nickel is observed during hydrogenation steps.

The evolution of the hydrogen desorption rates is presented in Fig. 8b where the TPD curve obtained for the fresh 5- $\text{NiPCy}_3$  composite is compared with those after 1 and 3 absorption/desorption cycles. A strong change in the hydrogen desorption behavior is observed after only one sorption cycle, and the sharp decrease in the kinetics of  $\text{MgH}_2$  decomposition accentuates with the following cycles. The same general trend of slower dehydrogenation kinetics with cycling was observed in Ref. [45] and for m- $\text{MgH}_2$  and 5-PCy3 systems (Fig. S5). This phenomenon can be attributed to the growth of  $\text{MgH}_2$  crystallites during cycling as confirmed by XRD analyses (Table S1, Fig. S6). The decomposition of the complex organic part during dehydrogenation step, and hence the loss of the protective coating around  $\text{MgH}_2$  particles, may accelerate the sintering process of 5- $\text{NiPCy}_3$ . Furthermore, the positive impact of the active phosphorus based species [53] on the release of hydrogen is also lost by their decomposition and desorption under vacuum in the experimental conditions used (no  $^{31}\text{P}$  signal visible after cycling, [45]). The low amount of nickel in the composite, although enough for preserving the absorption properties during cycling (Fig. 8a), is too low to maintain the desorption kinetics at high level. An increase in the amount of metallic active sites is expected to reduce the temperature of  $\text{H}_2$  release in  $\text{MgH}_2$  enough to limit the decomposition of the organic part of the complex.

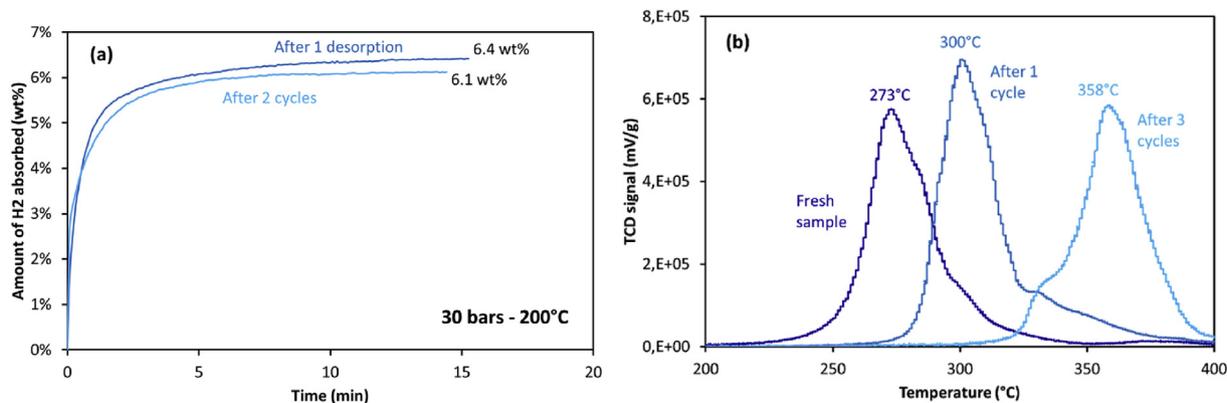


Fig. 8 – (a) The isothermal rates of hydrogen absorption and (b) TPD profiles, for 5- $\text{NiPCy}_3$  composite. Comparison between just after milling and after cycling under the “medium” temperature conditions (absorption 200 °C, desorption 225 °C).

### Optimization for a reversible storage system: NiFe-NiPCy3 composite

The hydrogen storage kinetics of nanostructured MgH<sub>2</sub> doped with different amounts of Ni nanoparticles was investigated by Xie et al. [37]. The authors reported interesting hydrogen storage properties for the 10 wt% Ni doped MgH<sub>2</sub> system, with 6.1 wt% hydrogen desorbed in 10 min at 250 °C under an initial pressure of 0.01 bar of H<sub>2</sub>. The enhanced desorption kinetics were mainly attributed to the accelerated combination process of hydrogen atoms by the Ni nanoparticles on the surface of MgH<sub>2</sub> [37]. When a similar storage system was tested for this study, temperatures higher than 200 °C were needed for complete dehydrogenation under vacuum. Such temperatures are too high for preserving the benefits of NiPCy3 complex which is the aim of this work. Kumar et al. [28] reported that the decomposition of MgH<sub>2</sub> started to occur below 150 °C, with maximum hydrogen desorption at 210 °C, upon the addition of only 5 wt% of iron nanoparticles (nFe). As seen in Fig. S7, such a remarkable behavior was not obtained during our test: MgH<sub>2</sub> catalyzed by 5 wt% of Fe started to decompose at 210 °C, with maximum dehydrogenation at 270 °C. The different behavior may come from the different materials and experimental conditions used. However, these results suggest that both Ni and Fe nanoparticles are effective dopants for catalyzing the dehydrogenation of MgH<sub>2</sub>, and by their combination a sufficient synergetic effect is expected on the sorption properties of Mg–MgH<sub>2</sub> system. With this in mind, NiFe-NiPCy3 and NiFe composites were prepared by the addition of nickel (10 wt%) and iron (5 wt%) nanoparticles to MgH<sub>2</sub> with/without 5 wt% of NiPCy3, respectively.

Fig. 9 presents the TPD profiles and corresponding amounts of H<sub>2</sub> desorbed for the two samples just after milling. Clearly, the lowest onset and peak temperatures are obtained for NiFe-NiPCy3 which starts to desorb hydrogen at 175 °C with the TPD peak at 245 °C. This may be explained by the presence of phosphorus-based species in NiFe-NiPCy3 which are not present in NiFe composite. Their kinetic impact on MgH<sub>2</sub> decomposition seems therefore to be combined with that of the Ni and Fe nanoparticles. However, the addition of

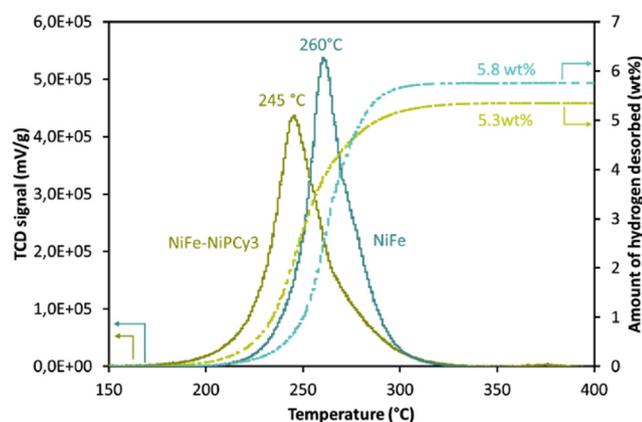


Fig. 9 – TPD profiles and corresponding thermally programmed H<sub>2</sub> desorption curves of NiFe-NiPCy3 and NiFe.

the complex decreases the overall hydrogen storage capacity to 5.3 wt% in comparison with 5.8 wt% for the NiFe sample.

Based on the TPD results, the reversibility of the NiFe-NiPCy3 system was studied under the “soft” temperature conditions: absorption under 30 bars of hydrogen at 100 °C and desorption under vacuum at 200 °C. One cycle under the “hard” temperature conditions was also performed for comparison. Fig. 10 compares the TPD profile of the fresh composite with those obtained after 1, 3 and 4 sorption cycles performed under “soft” conditions and 1 cycle performed under “hard” conditions. Fig. 11 presents the corresponding MgH<sub>2</sub> particles size distribution under different cycling conditions and the SEM image of NiFe-NiPCy3 after 1 “soft” cycle. As expected, the dehydrogenation properties of the composite are significantly degraded after only one cycle performed under the “hard” temperature conditions. The decomposition peak shifts towards higher temperatures by almost 30 °C and the sintering of MgH<sub>2</sub> particles is noticeable (Fig. 11). It is worth mentioning that the NiPCy3 complex is completely decomposed under these conditions and the kinetic effect of the phosphorus-based species is lost due to their desorption during the dehydrogenation process.

Promising results are obtained when cycling is performed under the “soft” temperature conditions. The decomposition profile splits into two maxima after 1 sorption cycle, with a main peak at 245 °C, similarly to that observed for NiFe-NiPCy3 just after milling. This agrees with SEM data (Fig. 11) showing no MgH<sub>2</sub> particles sintering after the first sorption cycle. The complex is therefore not fully decomposed during the first cycle as also confirmed by SEM analysis (micrograph in Fig. 11), where the organic coating is still visible. The presence of NiPCy3 may restrict the crystal size growth of Mg/MgH<sub>2</sub> and thus further preserve the improved dehydrogenation kinetics during cycling. However, the TPD profile of NiFe-NiPCy3 after 1 cycle shows a minor secondary peak at 262 °C. The presence of this second small peak at higher temperature suggests that (i) besides preventing the sintering of MgH<sub>2</sub> particles, the organic part of the complex has another effect on the dehydrogenation process which is partially lost during

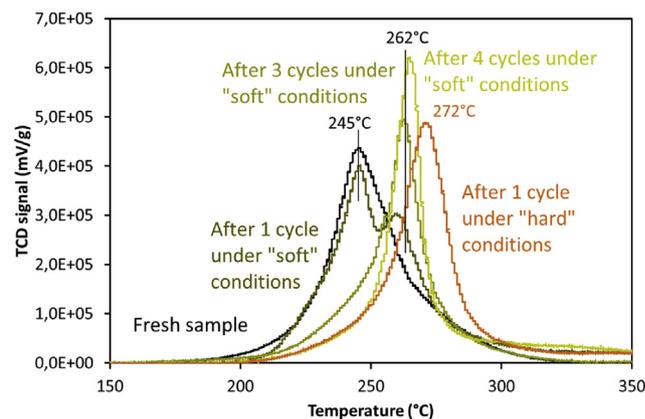
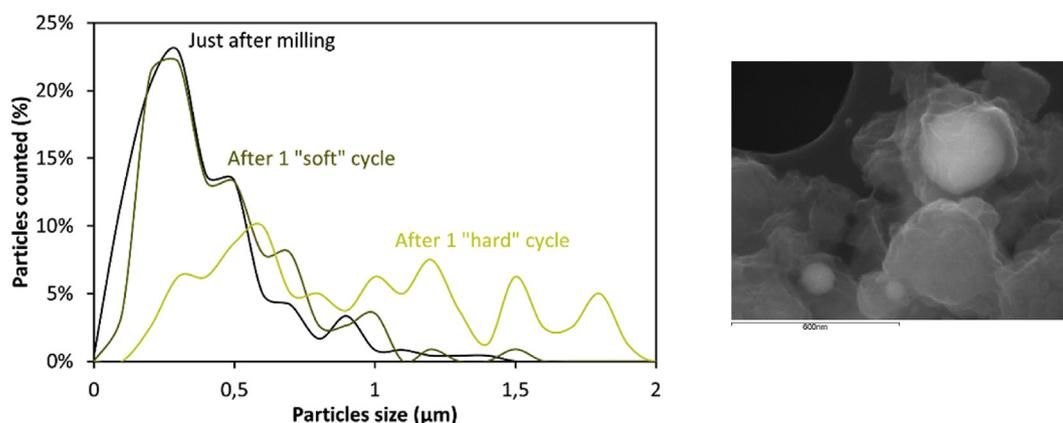


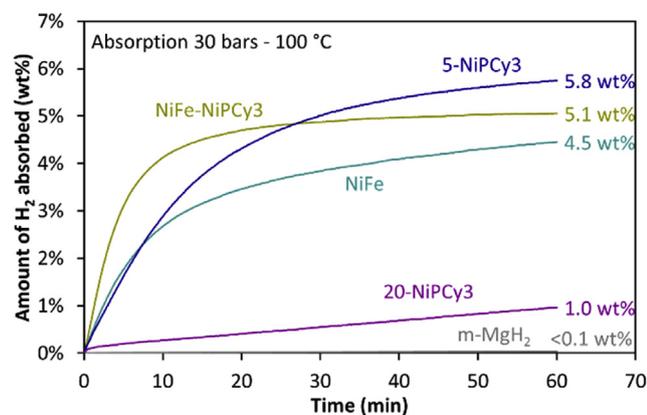
Fig. 10 – TPD profiles of NiFe-NiPCy3 under different cycling conditions. “Soft” conditions: absorption at 100 °C under 30 bars of H<sub>2</sub> and desorption under vacuum at 200 °C. “Hard” conditions: absorption at 300 °C under 30 bars of H<sub>2</sub> and desorption under vacuum at 300 °C.



**Fig. 11** –  $\text{MgH}_2$  particles size distribution within NiFe-NiPCy3 sample under different cycling conditions and corresponding SEM image of NiFe-NiPCy3 after 1 “soft” cycle.

cycling and/or (ii) there is a lack of homogeneity in the composite after cycling. Stable hydrogen desorption properties of NiFe-NiPCy3 are obtained after three sorption cycles as it can be seen in Fig. 10, with the maximum rate of dehydrogenation at around 265 °C. Comparing with m- $\text{MgH}_2$ , the hydrogen desorption kinetics are significantly improved and these are the best performances obtained for hydrogen release among all the studied composites.

Fig. 12 presents the hydrogen isothermal absorption rate at 100 °C (30 bars of  $\text{H}_2$ ) for NiFe-NiPCy3, NiFe, 5-NiPCy3, 20-NiPCy3 and m- $\text{MgH}_2$ . The pure-milled  $\text{MgH}_2$  sample shows poor absorption kinetics at 100 °C and less than 0.1 wt% of  $\text{H}_2$  is absorbed after 1 h (absorption rate of 0.00001 wt%/s). Several days would therefore be necessary for complete hydrogen storage. When the nickel complex is added to  $\text{MgH}_2$ , the  $\text{H}_2$  absorption rates increase. A stronger kinetics effect is observed for 5-NiPCy3 when comparing with 20-NiPCy3. At 100 °C, 5-NiPCy3 absorbs 5.8 wt% of  $\text{H}_2$  in 1 h (0.003 wt%/s), versus only 1 wt% for 20-NiPCy3 (0.0003 wt%/s). As for desorption, the addition of a larger amount of complex does not increase the absorption kinetics while the opposite is most of the time reported with increasing amount of catalysts [29,40]. This result is confirming the negative impact of



**Fig. 12** – The isothermal rates of hydrogen absorption at 100 °C and under 30 bars of  $\text{H}_2$ .

chlorine on the hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$ , as also reported in Refs. [31,32,54] and observed in section [Hydrogen desorption properties: TPD and DSC analysis](#). A remarkable absorption rate at 100 °C, 0.007 wt%/s, is obtained for NiFe-NiPCy3 presenting the best hydrogen absorption properties among all the studied systems. The composite is able to store 4 wt% of hydrogen in less than 10 min and 5 wt%  $\text{H}_2$  in less than 40 min at 100 °C. Interestingly, the absorption rate of NiFe, 0.003 wt%/s, is not as high as that of NiFe-NiPCy3 but rather of the same order as that of 5-NiPCy3.

Xie et al. [55] proposed the formation of a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  phase during dehydrogenation as an explanation for the degradation of hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$  during sorption cycling. The addition of the NiPCy3 complex in the NiFe-NiPCy3 composite may reduce the direct contact of Ni and  $\text{MgH}_2$ , which should be an effective method to obtain a performant storage system with improved cycling stability.

## Conclusions

The impact of the bis(tricyclohexylphosphine)nickel (II) dichloride complex (NiPCy3) on the hydrogen storage properties of the  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  system has been investigated. The role of NiPCy3 was evidenced by studying the effect of free tricyclohexylphosphine (PCy3) without/with nickel particles as well as that of Ni and Fe nanoparticles without/with nickel complex on  $\text{MgH}_2$  decomposition.

It was observed that the NiPCy3 complex is combining four significant impacts on the dehydrogenation kinetics of  $\text{MgH}_2$ :

- The complex forms a coating shell around the  $\text{MgH}_2$  particles, reducing the aggregation of the powder during and after milling.
- The in situ phosphorous based species resulting from NiPCy3 partial decomposition during milling have a major kinetic impact on  $\text{MgH}_2$  dehydrogenation.
- The complex allows to disperse nickel at the surface of  $\text{MgH}_2$  for a second kinetic impact, leading to further decrease of  $\text{MgH}_2$  decomposition temperature.

- Finally, the presence of chlorine in NiPCy<sub>3</sub> results on a negative impact on the decomposition kinetics of MgH<sub>2</sub>.

Even if highly enhanced hydrogen storage properties are obtained by doping MgH<sub>2</sub> with only 5 wt% of NiPCy<sub>3</sub> complex (absorption of 6.1 wt% of hydrogen within 5 min at 200 °C after cycling, desorption starting at 220 °C), the experiments showed that the improved dehydrogenation kinetics are not preserved during cycling. It is the result of the decomposition of the phosphorus based species, mostly catalyzing the decomposition kinetics of MgH<sub>2</sub>.

The composite obtained by milling MgH<sub>2</sub> with Ni (10 wt%) and Fe (5 wt%) nanoparticles together with the NiPCy<sub>3</sub> complex presented remarkable enhanced storage properties. 4 wt% of hydrogen is stored in less than 5 min at 100 °C while the hydrogen starts to be released below 200 °C. Minor changes in the hydrogen desorption behavior are observed during the first 3 sorption cycles before attaining complete reversibility. After 4 hydrogenation/dehydrogenation cycles, this storage system still presents the best performances among all the studied composites, with a maximum rate of hydrogen release at about 265 °C.

The results obtained in this study show that mixing thermally stable transition metal complexes and metal hydrides such as MgH<sub>2</sub> offers promising perspectives for obtaining a highly stable and performant storage system.

## Acknowledgements

This work was supported by the Agence Nationale de la Recherche (French National Research Agency) under the 3H2 project (Project ANR-15-CE29-0023-01). The authors are thankful for the scientific services of IRCELYON, particularly Y. Aizac for the XRD analyses, L. Burel for the SEM and TEM analyses and C. Lorentz for the NMR analyses. C. Dupuis from McPhy Company is acknowledged for fruitful discussions.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.114>.

## REFERENCES

- [1] Dutta S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J Ind Eng Chem* 2014;20:1148–56. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>.
- [2] Bakenne A, Nuttall W, Kazantzis N. Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:7744–53. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.216>.
- [3] Acar C, Dincer I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *J Clean Prod* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046>.
- [4] Parra D, Valverde L, Pino FJ, Patel MK. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;101:279–94. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.010>.
- [5] Voloshin RA, Rodionova MV, Zharmukhamedov SK, Nejat Veziroglu T, Allakhverdiev SI. Review: biofuel production from plant and algal biomass. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:17257–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.084>.
- [6] Zhang F, Zhao P, Niu M, Maddy J. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:14535–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>.
- [7] Ren J, Musyoka NM, Langmi HW, Mathe M, Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:289–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- [8] Dadashzadeh M, Kashkarov S, Makarov D, Molkov V. Risk assessment methodology for onboard hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:6462–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.195>.
- [9] Gurz M, Baltacioglu E, Hames Y, Kaya K. The meeting of hydrogen and automotive: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:23334–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.124>.
- [10] Yartys VA, Lototskyy MV, Akiba E, Albert R, Antonov VE, Ares JR, et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: past, present and future. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:7809–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>.
- [11] Jain IP, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: a most promising material. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5133–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>.
- [12] Crivello J-C, Denys RV, Dornheim M, Felderhoff M, Grant DM, Huot J, et al. Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Appl Phys A* 2016;122(1–17):85. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9601-1>.
- [13] Crivello J-C, Dam B, Denys RV, Dornheim M, Grant DM, Huot J, et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. *Appl Phys A* 2016;122(1–20):97. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9602-0>.
- [14] Zhang J, Yan S, Qu H. Stress/strain effects on thermodynamic properties of magnesium hydride: a brief review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:16603–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.174>.
- [15] Zhang J, Yan S, Qu H. Recent progress in magnesium hydride modified through catalysis and nanoconfinement. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:1545–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.135>.
- [16] Zhang J, Zhu Y, Yao L, Xu C, Liu Y, Li L. State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydrides for hydrogen storage. *J Alloy Comp* 2019;782:796–823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.217>.
- [17] Thongtan P, Dansirima P, Thiangviriyi S, Thaweelap N, Suthummapiwat A, Plerdsranoy P, et al. Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH<sub>2</sub> modified by TiF<sub>4</sub> and activated carbon. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:12260–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.171>.
- [18] Lutz M, Bhourri M, Linder M, Bürger I. Adiabatic magnesium hydride system for hydrogen storage based on thermochemical heat storage: numerical analysis of the dehydrogenation. *Appl Energy* 2019;236:1034–48. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.038>.
- [19] Liu Y, Cao Y, Huang L, Gao M, Pan H. Rare earth–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries. *J Alloy Comp* 2011;509:675–86. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.157>.
- [20] Xu Y, Mulder FM. TiF<sub>3</sub> catalyzed MgH<sub>2</sub> as a Li/Na ion battery anode. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:20033–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.003>.

- [21] Bogdanović B, Bohmhammel K, Christ B, Reiser A, Schlichte K, Vehlen R, et al. Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system. *J Alloy Comp* 1999;282:84–92. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00829-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00829-9).
- [22] Afzal M, Mane R, Sharma P. Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:30661–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.166>.
- [23] Bérubé V, Radtke G, Dresselhaus M, Chen G. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: a review. *Int J Energy Res* 2007;31:637–63. <https://doi.org/10.1002/er.1284>.
- [24] Callini E, Aguey-Zinsou K-F, Ahuja R, Ares JR, Bals S, Biliškov N, et al. Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: a review of the achievement of COST Action MP1103. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:14404–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.025>.
- [25] Zhang Q, Xu Y, Wang Y, Zhang H, Wang Y, Jiao L, et al. Enhanced hydrogen storage performance of MgH<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P/graphene nanosheets. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:17000–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.133>.
- [26] Sadhasivam T, Kim H-T, Jung S, Roh S-H, Park J-H, Jung H-Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:523–34. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
- [27] Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH<sub>2</sub> prepared by mechanical milling. *J Phys Chem B* 2005;109:7188–94. <https://doi.org/10.1021/jp044576c>.
- [28] Kumar S, Singh A, Tiwari GP, Kojima Y, Kain V. Thermodynamics and kinetics of nano-engineered Mg-MgH<sub>2</sub> system for reversible hydrogen storage application. *Thermochim Acta* 2017;652:103–8. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.021>.
- [29] Zhang X, Shen Z, Jian N, Hu J, Du F, Yao J, et al. A novel complex oxide TiVO<sub>3.5</sub> as a highly active catalytic precursor for improving the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:23327–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.216>.
- [30] Chen M, Xiao X, Zhang M, Liu M, Huang X, Zheng J, et al. Excellent synergistic catalytic mechanism of in-situ formed nanosized Mg<sub>2</sub>Ni and multiple valence titanium for improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:1750–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.118>.
- [31] Ismail M, Mustafa NS, Juahir N, Yap FAH. Catalytic effect of CeCl<sub>3</sub> on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Mater Chem Phys* 2016;170:77–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.021>.
- [32] Wang J, Du Y, Sun L, Li X. Effects of F and Cl on the stability of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:877–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.135>.
- [33] Sazelee NA, Idris NH, Md Din MF, Mustafa NS, Ali NA, Yahya MS, et al. Synthesis of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> by solid state method and its effect on hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:20853–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.125>.
- [34] Li L, Zhang Z, Jiao L, Yuan H, Wang Y. In situ preparation of nanocrystalline Ni@C and its effect on hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18121–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.170>.
- [35] Zhang Q, Wang Y, Zang L, Chang X, Jiao L, Yuan H, et al. Core-shell Ni<sub>3</sub>N@Nitrogen-doped carbon: synthesis and application in MgH<sub>2</sub>. *J Alloy Comp* 2017;703:381–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.224>.
- [36] Zhang Q, Zang L, Huang Y, Gao P, Jiao L, Yuan H, et al. Improved hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> with Ni-based compounds. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:24247–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.220>.
- [37] Xie L, Liu Y, Zhang X, Qu J, Wang Y, Li X. Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of MgH<sub>2</sub> nanoparticles. *J Alloy Comp* 2009;482:388–92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.028>.
- [38] Zhang T, Isobe S, Jain A, Wang Y, Yamaguchi S, Miyaoka H, et al. Enhancement of hydrogen desorption kinetics in magnesium hydride by doping with lithium metatitanate. *J Alloy Comp* 2017;711:400–5. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.361>.
- [39] Wang Y, Wang Y, Wang X, Zhang H, Jiao L, Yuan H. Destabilization effects of Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> on MgH<sub>2</sub>: improved desorption performances and its reaction mechanism. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:17747–53. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.117>.
- [40] Zhang B, Li W, Lv Y, Yan Y, Wu Y. Hydrogen storage properties of the mixtures MgH<sub>2</sub>–Li<sub>3</sub>N with different molar ratios. *J Alloy Comp* 2015;645(Supplement 1):S464–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.081>.
- [41] Puzskiel JA, Arneodo Larochette P, Gennari FC. Hydrogen storage properties of Mg<sub>x</sub>Fe (x: 2, 3 and 15) compounds produced by reactive ball milling. *J Power Sources* 2009;186:185–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.101>.
- [42] Atias-Adrian IC, Deorsola FA, Ortigoza-Villalba GA, DeBenedetti B, Baricco M. Development of nanostructured Mg<sub>2</sub>Ni alloys for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7897–901. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.047>.
- [43] Chen X, Zou J, Zeng X, Ding W. Hydrogen storage properties of a Mg-La-Fe-H nano-composite prepared through reactive ball milling. *J Alloy Comp* 2017;701:208–14. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.056>.
- [44] Kumar S, Jain A, Miyaoka H, Ichikawa T, Kojima Y. Catalytic effect of bis (cyclopentadienyl) nickel II on the improvement of the hydrogenation-dehydrogenation of Mg-MgH<sub>2</sub> system. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:17178–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.090>.
- [45] Galey B, Auroux A, Sabo-Etienne S, Grellier M, Dhaher S, Postole G. Impact of the addition of poly-dihydrogen ruthenium precursor complexes on the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. *Sustain Energy Fuels* 2018;2:2335–44. <https://doi.org/10.1039/C8SE00170G>.
- [46] Azadi G, Bagheri R, Bikas R, Mousazade Y, Cui J, Song Z, et al. A transparent electrode with water-oxidizing activity. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:22896–904. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.146>.
- [47] Najafpour MM, Renger G, Hołyńska M, Moghaddam AN, Aro E-M, Carpentier R, et al. Manganese compounds as water-oxidizing catalysts: from the natural water-oxidizing complex to nanosized manganese oxide structures. *Chem Rev* 2016;116:2886–936. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00340>.
- [48] Quasdorf KW, Tian X, Garg NK. Cross-coupling reactions of aryl pivalates with boronic acids. *J Am Chem Soc* 2008;130:14422–3. <https://doi.org/10.1021/ja806244b>.
- [49] Xiao J, Wu J, Zhao W, Cao S. NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-catalyzed hydrode fluorination of fluoroarenes with LiAl(O-t-Bu)3H. *J Fluorine Chem* 2013;146:76–9. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2012.12.002>.
- [50] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem* 1957;29:1702–6. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [51] Farjas J, Roura P. Exact analytical solution for the Kissinger equation: determination of the peak temperature and

- general properties of thermally activated transformations. *Thermochim Acta* 2014;598:51–8. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.10.024>.
- [52] Chen B-H, Chuang Y-S, Chen C-K. Improving the hydrogenation properties of  $\text{MgH}_2$  at room temperature by doping with nano-size  $\text{ZrO}_2$  catalyst. *J Alloy Comp* 2016;655:21–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.163>.
- [53] He D, Wang Y, Wu C, Li Q, Ding W, Sun C. Enhanced hydrogen desorption properties of magnesium hydride by coupling non-metal doping and nano-confinement. *Appl Phys Lett* 2015;107(1–5):243907. <https://doi.org/10.1063/1.4938245>.
- [54] Ma L-P, Kang X-D, Dai H-B, Liang Y, Fang Z-Z, Wang P-J, et al. Superior catalytic effect of  $\text{TiF}_3$  over  $\text{TiCl}_3$  in improving the hydrogen sorption kinetics of  $\text{MgH}_2$ : catalytic role of fluorine anion. *Acta Mater* 2009;57:2250–8. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.01.025>.
- [55] Xie L, Li J, Zhang T, Kou H. Role of milling time and Ni content on dehydrogenation behavior of  $\text{MgH}_2/\text{Ni}$  composite. *Trans Nonferrous Metals Soc China* 2017;27:569–77. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60063-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60063-3).

## Supplementary data

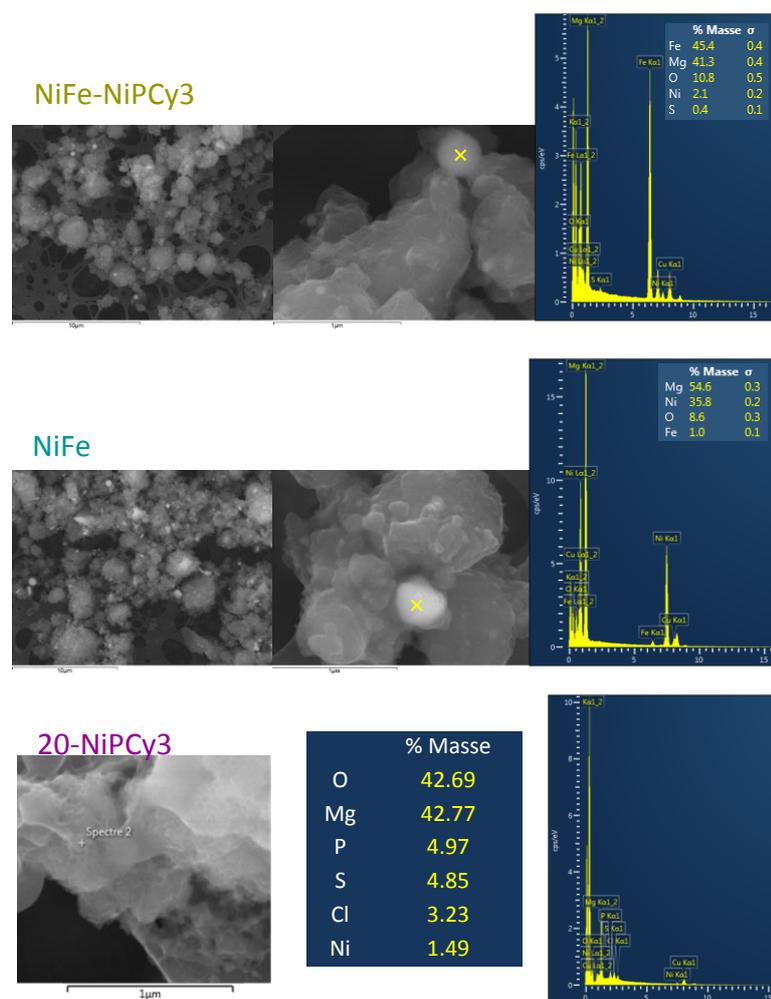
### Experimental Section: Storage properties

The Kissinger equation (eqn. S1) allows the determination of the activation energy for a decomposition reaction regardless to the reaction order. The linearization of the Kissinger equation in logarithmic form is reported as follows:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \frac{-E_a}{RT} + \ln\left(\frac{RC_0}{T^2 E_a}\right) \quad (\text{eqn. S1})$$

with R the gas constant,  $\beta$  the heating rate,  $C_0$  the reaction order, and T the temperature of the DSC peak. The activation energy values are obtained from the slope of the straight lines interpolating the data obtained by plotting  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$  for each sample.

Results Section:



**Fig. S1 – SEM images of NiFe-NiPCy3, NiFe and 20-NiPCy3, and corresponding EDX spectra.**

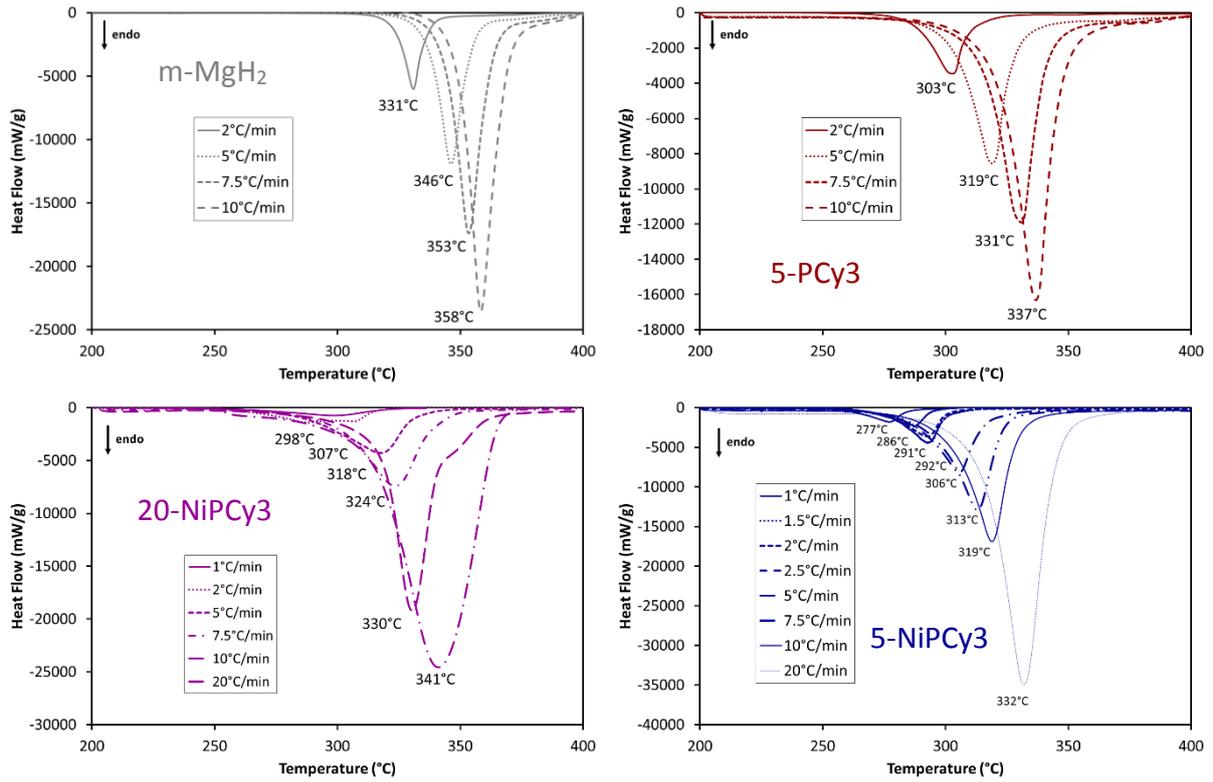


Fig. S2 – DSC curves of the studied samples at different heating rates.

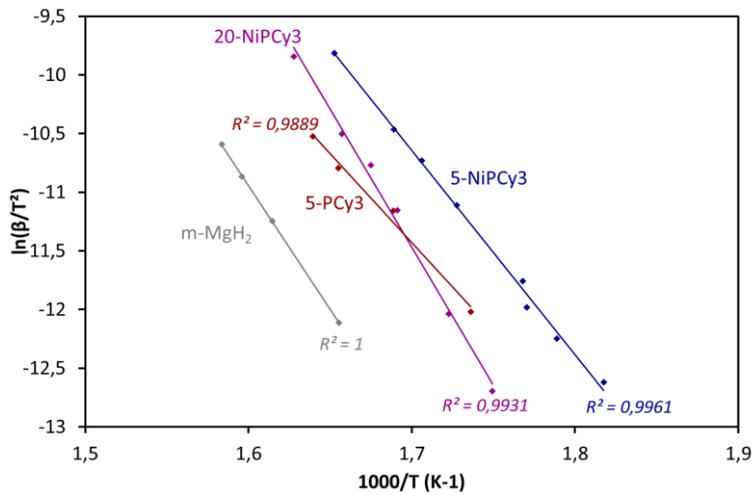


Fig. S3 – Kissinger plots of the pure MgH<sub>2</sub> and doped-MgH<sub>2</sub> samples.

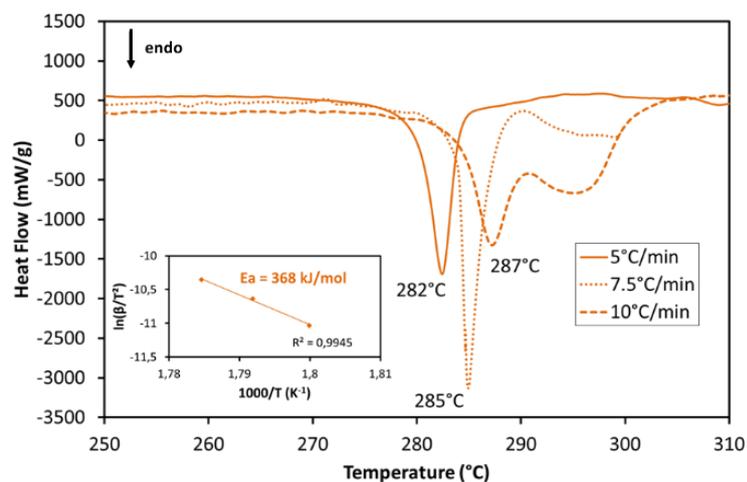


Fig. S4 – DSC curves and Kissinger plot of the NiPCy3 complex alone.

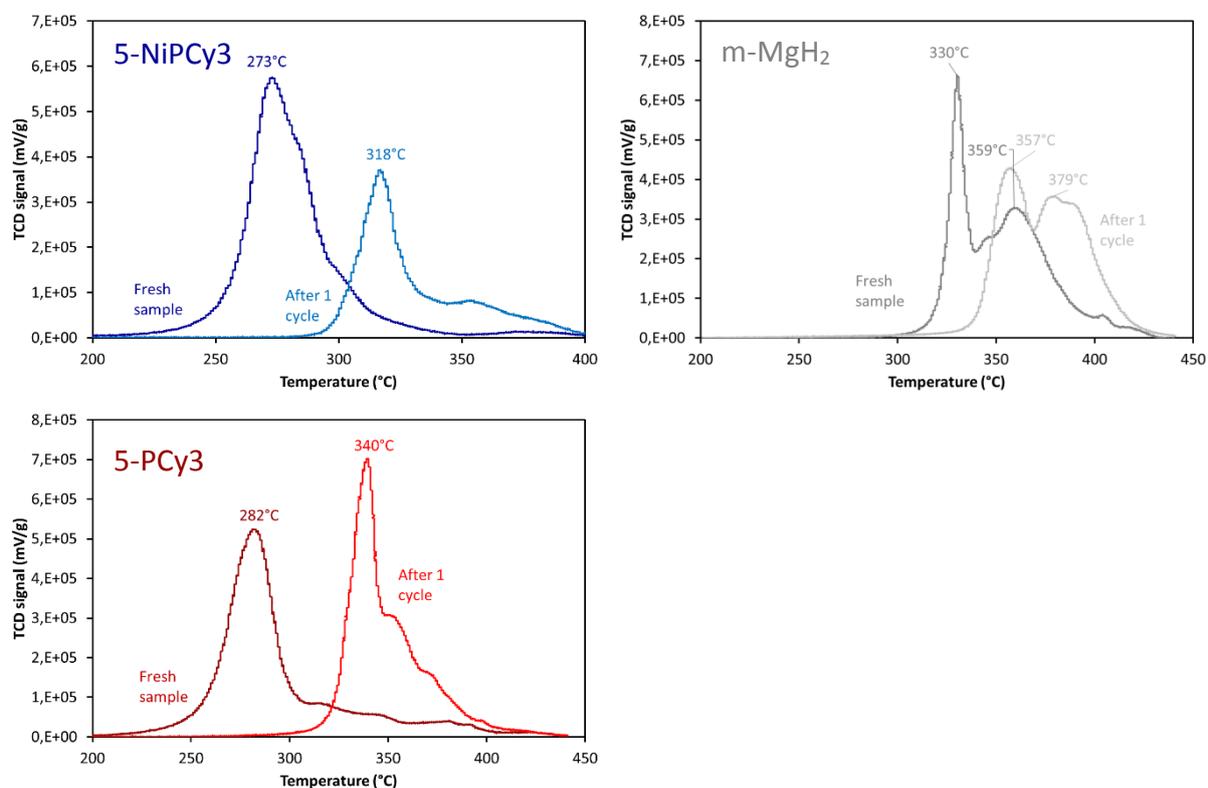
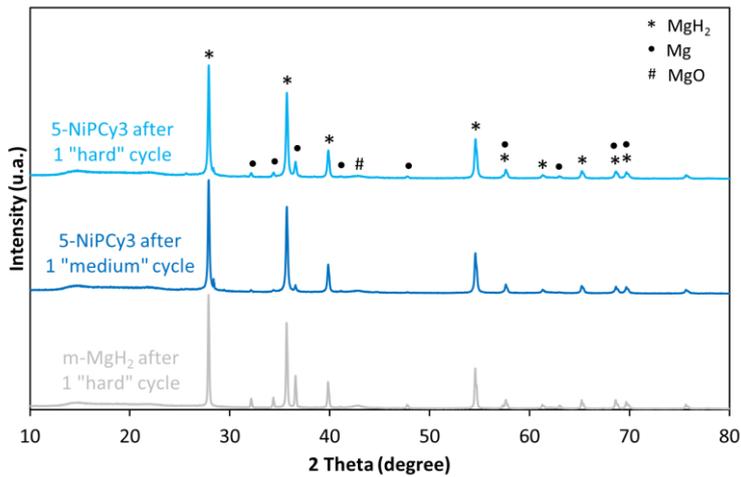


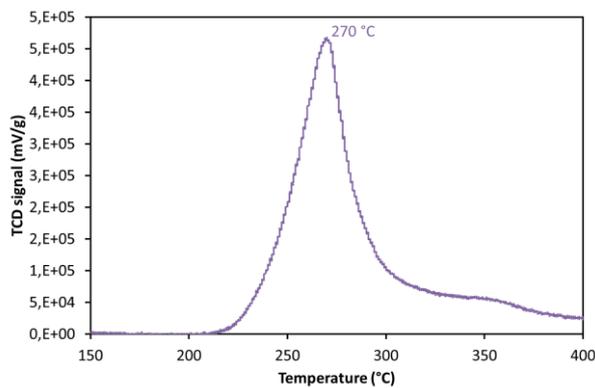
Fig. S5 – TPD profiles of 5-NiPCy3, 5-PCy3 and m-MgH<sub>2</sub> during cycling.

The desorption/absorption steps were performed at 300 °C under vacuum/30 bars of H<sub>2</sub>, respectively. The temperature used was chosen in order to fully dehydrogenate m-MgH<sub>2</sub> and so for comparison of storage properties in similar conditions.



**Fig. S6 – X-ray diffraction patterns of m-MgH<sub>2</sub> and 5-NiPCy<sub>3</sub> after sorption cycling under different temperature conditions.**

Table S1 – Average crystal sizes of the prepared samples			
Samples	After milling	After cycling	
		“Medium” conditions	“Hard” conditions
5-NiPCy <sub>3</sub>	17 ± 2	54 ± 6	57 ± 10
m-MgH <sub>2</sub>	34 ± 13	/	85 ± 6



**Fig. S7 – Temperature programmed desorption profiles of MgH<sub>2</sub> milled with 5wt% of Fe/C nanoparticles.**

## Conclusions – perspectives

Dans cette partie de mon travail de thèse, un complexe commercial à base de nickel et de ligands tricyclohexylphosphine a été testé comme additif au système Mg/MgH<sub>2</sub>. Les propriétés de déshydrogénation et d'hydrogénation des composites obtenus sont supérieures à celles observées en utilisant le complexe RuCy<sub>3</sub> (même ligands phosphines). Le composite 5-NiPCy<sub>3</sub> est ainsi capable de libérer son hydrogène dès 220 °C, contre 279 °C pour 5-RuCy<sub>3</sub> et d'absorber 5 % d'hydrogène en moins de 1 minute à 200 °C, contre plus de 35 minutes pour le composite avec le complexe de ruthénium. Le nickel est donc un composé plus adapté au dopage du système Mg/MgH<sub>2</sub> que le ruthénium. Les résultats obtenus dans cet article montrent que l'utilisation du complexe NiPCy<sub>3</sub> pour former des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » permet de combiner trois impacts intéressants :

- Tout d'abord, comme observé avec les complexes de ruthénium, le complexe NiPCy<sub>3</sub> forme également une couche protectrice à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> (Figure 5) avec des effets équivalents (réduction de la taille moyenne des cristallites et des particules). Il est important de noter que le même phénomène est observé lorsque la phosphine libre est ajoutée à MgH<sub>2</sub> (échantillon 5-PCy<sub>3</sub>), ce qui signifie que cet impact est directement lié aux ligands organiques composant les complexes.
- Ensuite, les analyses RMN de la Figure 6 montrent la formation in-situ pendant le broyage d'espèces à base de phosphore dérivées des ligands PCy<sub>3</sub>, pour les composites « MgH<sub>2</sub> + PCy<sub>3</sub> » et « MgH<sub>2</sub> + NiPCy<sub>3</sub> » (signaux RMN autour de 9,8 ppm). Ces espèces ont un impact significatif sur les cinétiques de déshydrogénation des composites (Figure 7 et Table 4).
- Enfin, la comparaison des propriétés de stockage des composites 5-NiPCy<sub>3</sub> et 5-PCy<sub>3</sub> (Figure 7 et Table 4) permet de comprendre que les espèces phosphorées dérivées des ligands (observable aussi pour 5-PCy<sub>3</sub>) présentent un effet majeur sur les cinétiques de déshydrogénation des composites et que le centre métallique à base de nickel (observable pour 5-NiPCy<sub>3</sub> seulement), dû à sa faible quantité, n'améliore que peu les propriétés de stockage d'hydrogène du système Mg/MgH<sub>2</sub>.

Les composites étudiés lors de cette deuxième partie du travail présentent néanmoins toujours des limites. Tout d'abord, le chlore contenu dans le complexe présente un effet négatif sur les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> (différence 5-NiPCy<sub>3</sub> et 20-NiPCy<sub>3</sub>, Figures 7 et 12). Ensuite, la quantité de nickel présente dans le composite 5-NiPCy<sub>3</sub> (0,4 % en masse) n'est pas suffisante pour préserver les propriétés de déshydrogénation améliorées pendant le cyclage en température et elles se dégradent rapidement avec les cycles de déshydrogénation/ hydrogénation (Figure 8). Pour éviter ce phénomène, seul l'ajout de respectivement 5 et 10 % en masse de nanoparticules de fer et de

nickel en plus de 5 % du complexe NiPCy<sub>3</sub> (20 % d'additif en tout) permet de former un composite, NiFe-NiPCy<sub>3</sub>, caractérisé par des températures d'hydrogénation et de déshydrogénation suffisamment basses pour préserver la partie organique du complexe pendant au moins un cycle (Figures 9, 10 et 11). Néanmoins, la quantité importante d'additif diminue significativement la capacité de stockage en hydrogène du système formé (5,3 % en masse, Figure 9).

Les résultats de ce travail offrent des perspectives intéressantes. Il est ainsi probable que de meilleurs résultats pourraient être obtenus en étant capable d'augmenter la quantité de complexe, et donc de nickel, dans les composites sans dégrader les propriétés de déshydrogénation. Pour ce faire, il faudrait substituer le chlore contenu dans le complexe NiPCy<sub>3</sub>, afin d'éviter son effet négatif sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Utiliser un complexe encore plus stable en température pourrait également être une voie de recherche, afin de ne pas avoir à ajouter des nanoparticules de métaux de transition en plus du complexe pour éviter la décomposition de sa partie organique pendant le cyclage en température.

### Manipulations complémentaires réalisées

Pour essayer d'améliorer les propriétés de stockage des composites « MgH<sub>2</sub> + NiPCy<sub>3</sub> », quelques manipulations complémentaires ont été réalisées, non présentées dans la publication. Ainsi, deux composites « MgH<sub>2</sub> + nanoparticules + NiPCy<sub>3</sub> » différents de NiFe-NiPCy<sub>3</sub> ont également été testés. 15 % en masse de nanoparticules de nickel et 5 % en masse du complexe NiPCy<sub>3</sub> ont été ajoutés par broyage au système MgH<sub>2</sub>, pour former le composite Ni-NiPCy<sub>3</sub>. Un échantillon avec 5% en masse (à chaque fois) de fer, cuivre, cobalt et NiPCy<sub>3</sub>, FeCuCo-NiPCy<sub>3</sub>, a également été préparé. Les résultats sont présentés en annexe 7.

Les propriétés de stockage des deux composites préparés ne sont pas aussi intéressantes que celles du composite NiFe-NiPCy<sub>3</sub>. Ainsi, FeCuCo-NiPCy<sub>3</sub> se décompose à 259 contre 245 °C pour NiFe-NiPCy<sub>3</sub> (Figure S4a) tandis que Ni-NiPCy<sub>3</sub> n'est pas aussi stable au cyclage en température que NiFe-NiPCy<sub>3</sub> (Figure S4c).



### 3.3. Utilisation des complexes comme précurseurs, pour déposer les espèces actives à la surface des particules de MgH<sub>2</sub>

Le travail détaillé dans la deuxième partie de cette étude est centré sur l'importance de la stabilité thermique du complexe. A cause de l'effet négatif du chlore sur les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub>, il n'a pas été possible d'ajouter plus de 5 % en masse du complexe à MgH<sub>2</sub> sans voir les propriétés de stockage des composites formés se dégrader. Or, une quantité plus importante de complexe implique une quantité plus importante de nickel dispersé à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> et donc une potentielle amélioration significative des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> grâce au nickel. Avec une quantité suffisamment importante de nickel dispersée, il pourrait même être possible de former un système stable au cyclage sans avoir besoin d'ajouter des nanoparticules en plus du complexe comme dans le cas du composite NiFe-NiPCy<sub>3</sub>.

Parmi de nombreux complexes contenant moins de chlore que NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> deux complexes de type hydruure de nickel NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (écriture simplifiée NiHCl) et NiH(BH<sub>4</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (écriture simplifiée NiH(BH<sub>4</sub>)) sont particulièrement intéressants. En effet, ils ont le grand avantage d'être très proches du complexe NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en terme de composition et de structure (centre métallique à base de nickel et ligands PCy<sub>3</sub>) tout en contenant moins et même pas de chlore pour NiH(BH<sub>4</sub>). Ces deux complexes ont donc été synthétisés par le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) et ajoutés au système Mg/MgH<sub>2</sub> selon la procédure standard de broyage mécanique.

Le chlore servant entre autres à stabiliser la structure des complexes, NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et NiH(BH<sub>4</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont une stabilité thermique différente de celle du complexe NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ils pourraient donc permettre d'explorer une nouvelle voie d'utilisation des complexes de métaux de transition, non plus centrée sur leur stabilité thermique mais sur leur capacité à disperser de façon homogène et ultrafine le nickel. Les complexes joueraient ainsi le rôle de précurseurs, pour déposer les centres métalliques à la surface des particules de MgH<sub>2</sub>.

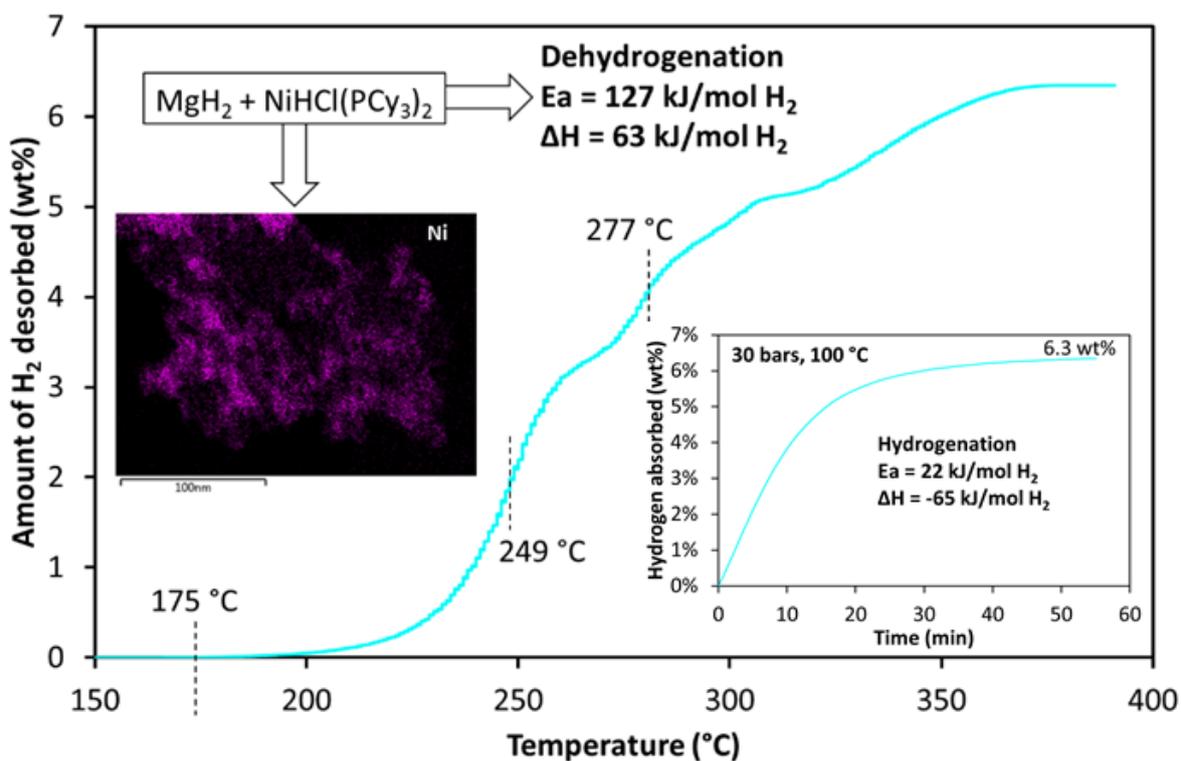
Les résultats de cette étude sont décrits en détail dans la publication intitulée « *Improved hydrogen storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub> thanks to the addition of nickel hydride complex precursors* » parue dans le journal International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019) 28848–62, et donnée ci-après.



## Improved hydrogen storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub> thanks to the addition of nickel hydride complex precursors

Reproduced with permission from International Journal of Hydrogen Energy  
Copyright (2019) Elsevier

Disponible en ligne sur:  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.127>





## Conclusions – perspectives

Dans cet article, deux complexes à base de nickel et de ligands tricyclohexylphosphine ont été testés comme additif au système Mg/MgH<sub>2</sub>. Le meilleur composite, 20-NiHCl, est capable de libérer son hydrogène à moins de 200 °C (Figure 3 et Table 3) et d'absorber 6,3 % en masse d'hydrogène en moins d'une heure à 100 °C (Figure 5). C'est également le premier système « MgH<sub>2</sub> + complexe » stable au cyclage en température (Figure 5), sans qu'il ne soit nécessaire d'ajouter des nanoparticules de nickel et de fer comme pour NiFe-NiPCy<sub>3</sub> (article 2). Les propriétés de stockage améliorées dans le composite 20-NiHCl sont dues à plusieurs phénomènes combinés :

- Tout d'abord, le complexe NiHCl sert de précurseur et permet de déposer pendant le broyage, de manière homogène, les centres métalliques de nickel à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> à l'échelle de l'atome ou du cluster (Figure 9).
- Cette dispersion ultrafine du nickel permet d'améliorer de manière significative les cinétiques de sorption du système Mg/MgH<sub>2</sub> (Figures 6 et 7). Les énergies d'activation apparentes des réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation obtenues sont ainsi de 127 et 22 kJ/mol H<sub>2</sub> respectivement, contre 176 et 88 kJ/mol H<sub>2</sub> pour le MgH<sub>2</sub> broyé seul.
- La présence de nickel hautement dispersé permet enfin de former un système avec des paramètres thermodynamiques différents du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Ainsi, une phase Mg<sub>0.992</sub>Ni<sub>0.008</sub> a été détectée par les analyses DRX (Figure 10) et le composite 20-NiHCl se caractérise par une enthalpie d'hydrogénation et de déshydrogénation de -65 et 63 kJ/mol H<sub>2</sub> respectivement, contre ± 74,7 kJ/mol H<sub>2</sub> pour Mg/MgH<sub>2</sub> (Figures 6 et 8). Il est important de noter que parmi tous les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » préparés dans ce travail de thèse, 20-NiHCl est le seul avec des enthalpies standard d'hydrogénation et de déshydrogénation inférieures à celle du système Mg/MgH<sub>2</sub>.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à substituer le dernier atome de chlore du complexe NiHCl pour le moment. En effet, les résultats obtenus avec le complexe NiH(BH<sub>4</sub>) (ne contenant pas de chlore) ne sont pas aussi intéressants, en raison de sa stabilité thermique très différente qui ne permet pas au nickel d'être disponible pour interagir avec les particules de MgH<sub>2</sub> (Figure 4). Par ailleurs, le composite 20-NiHCl n'est pas stable au cyclage à 100 %. En effet, si l'on regarde attentivement la Figure 5, il est possible d'observer des pics secondaires pour l'échantillon après cyclage, qui se déplacent vers les plus hautes températures avec le nombre de cycles (alors que le pic à 249 °C reste fixe). Ceci peut-être causé par deux phénomènes : (i) la faible quantité de nickel présente dans le système 20-NiHCl (1,79 % en masse), qui ne permet pas de doper tout l'échantillon et/ou (ii) la méthode de préparation par

broyage mécanique qui dépose le nickel à la surface des particules de  $\text{MgH}_2$  mais ne lui permet pas d'interagir avec le cœur du matériau.

Néanmoins, des perspectives intéressantes ressortent de ce travail. Tout d'abord, en trouvant la bonne substitution pour l'atome de chlore présent dans le complexe  $\text{NiHCl}$ , il serait possible d'augmenter la quantité de complexe et donc de nickel dans les composites, et s'affranchir de l'effet négatif du chlore. Avec une quantité dispersée de nickel plus importante, une parfaite réversibilité pourrait sans doute être atteinte lors du cyclage en température des composites. De plus, sans chlore dans le complexe, l'effet inhibiteur sur les cinétiques de déshydrogénation et d'hydrogénation du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  ne serait plus présent, ce qui pourrait permettre de réduire les énergies d'activation apparentes des deux réactions. Par ailleurs, en changeant de méthode de préparation et en utilisant du  $\text{MgH}_2$  sous forme de nanoparticules plutôt que le  $\text{MgH}_2$  commercial, il pourrait être possible pour le nickel dispersé grâce au complexe d'interagir avec le cœur des particules de  $\text{MgH}_2$ , si elles sont suffisamment petites, en non pas seulement avec leur surface comme cela semble être le cas pour le moment.

## Manipulations complémentaires réalisées

Pour essayer d'améliorer le comportement au cyclage du composite 20- $\text{NiHCl}$  et notamment permettre une réversibilité complète (disparition des pics secondaires, [Figure 5](#)), quelques manipulations complémentaires non publiées ont été réalisées. Les résultats sont présentés en [annexe 8](#).

Dans un premier temps, des nanoparticules de métaux de transition ont été ajoutées au système «  $\text{MgH}_2 + \text{NiHCl}$  » afin d'essayer de combiner l'impact du complexe et des nanoparticules. Deux métaux de transition différents ont été testés, le nickel et le fer ([Figure S5](#)). Néanmoins les composites formés ne sont pas stables au cyclage, très probablement car, pendant le cyclage, la présence de nanoparticules de fer ou de nickel entraîne l'agglomération du nickel dispersé par le complexe  $\text{NiHCl}$ , via des phénomènes d'interaction magnétique ([Figure S6](#)).

Dans un second temps, des combinaisons entre les différents complexes de métaux de transition étudiés dans ce travail ont été testés. Ainsi, deux composites, (15+5)-( $\text{NiHCl}+\text{NiPCy}_3$ ) et (15+5)-( $\text{NiHCl}+\text{NiHBH}_4$ ), formés de  $\text{MgH}_2$  avec 15 % en masse du complexe  $\text{NiHCl}$  et 5 % en masse des complexes  $\text{NiPCy}_3$  ou  $\text{NiH}(\text{BH}_4)$  respectivement, ont été préparés par broyage mécanique ([Figure S7](#)). Les composites formés ne sont également pas stables au cyclage ([Figure S8](#)). Les meilleures propriétés de stockage du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  ont donc été obtenues par l'ajout du complexe  $\text{NiHCl}$  seul.

## Conclusions générales et perspectives

---



L'objectif de ce travail de thèse était d'explorer le potentiel et l'efficacité des complexes de métaux de transition pour améliorer les propriétés d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> ; le but ultime étant de concevoir un système de stockage de l'hydrogène réversible et fonctionnant à des températures proches de 100 °C, pour des applications de type voiture à pile à hydrogène (PEM). Au travers de l'étude de différents complexes (trois à base de ruthénium et trois à base de nickel), certaines réponses aux nombreuses problématiques que l'ajout de complexes de métaux de transition au système Mg/MgH<sub>2</sub> pose ont pu être apportées :

*Comment se comportent les complexes de métaux de transition étudiés lors du broyage avec MgH<sub>2</sub> ? Préservent-ils leurs structures ? Ont-ils un impact sur la structure des particules de Mg et de MgH<sub>2</sub> ?*

Pour tous les échantillons étudiés, il a été observé la dégradation du complexe pendant la préparation par broyage mécanique des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe ». En effet, les caractérisations physico-chimiques réalisées par RMN et microscopie électronique ont mis en évidence :

- La formation *in-situ* pendant le broyage d'espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques et interagissant avec l'hydrure de magnésium (RMN, [article 2](#)),
- La dispersion à l'échelle atomique/cluster des centres métalliques à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> (microscopie, [article 3](#)).

Les liaisons entre le centre métallique et les ligands organiques se rompent donc et ces derniers forment une couche protectrice autour des particules de MgH<sub>2</sub>. La nature exacte de la couche formée n'a pas pu être déterminée mais sa présence permet d'améliorer l'efficacité du broyage, en réduisant la taille moyenne des cristallites et des particules de MgH<sub>2</sub>, en comparaison avec du MgH<sub>2</sub> broyé seul (17 contre 34 nm pour les cristallites et 250 contre 650 nm pour la taille moyenne des particules, comparaison 5-NiPCy<sub>3</sub> et m-MgH<sub>2</sub>, [article 2](#)).

*Quel est le rôle des complexes lors des processus d'hydrogénation et de déshydrogénation des composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » formés ?*

L'ajout de complexes de métaux de transition au système Mg/MgH<sub>2</sub> par broyage mécanique entraîne :

- Une meilleure efficacité du broyage, ce qui permet une légère amélioration des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation. Ce phénomène est possible grâce aux ligands organiques des complexes, qui forment une couche protectrice autour des particules de MgH<sub>2</sub> pendant le broyage.
- La formation *in-situ*, pendant le broyage, d'espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques. Ces espèces sont actives et leur interaction avec l'hydrure de magnésium améliore les cinétiques de déshydrogénation (diminution de l'énergie d'activation apparente de 176 kJ/mol H<sub>2</sub> pour le MgH<sub>2</sub> broyé seul à 130 kJ/mol H<sub>2</sub> pour le composite broyé avec 5 % en masse de phosphines PCy<sub>3</sub> libres, 5-PCy<sub>3</sub>, [article 2](#)).

Elles ne sont malheureusement pas stables en température et se décomposent pendant le cyclage des composites. Leur impact sur le processus d'hydrogénation du magnésium n'a donc pas pu être étudié.

- La dispersion à l'échelle atomique/cluster des centres métalliques à la surface des particules de  $MgH_2$ . Ces derniers sont également actifs (nickel > ruthénium) et améliorent à la fois les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système  $Mg/MgH_2$ . Leur dispersion par les complexes permet de réduire la quantité d'additif nécessaire par rapport à l'ajout direct de nanoparticules (moins de 2 % contre 5-10 % en masse), pour des propriétés de stockage comparables (énergie d'activation apparente de l'hydrogénation de 22 kJ/mol  $H_2$  pour le composite 20-NiHCl, [article 3](#), et de 30-40 kJ/mol  $H_2$  pour les composites « Mg + nanoparticules » répertoriés dans le [Tableau 4](#)).

### *Comment se comportent les composites « $MgH_2$ + complexe » lors des cycles d'hydrogénation et de déshydrogénation successifs ?*

De manière générale, la stabilité au cyclage d'un échantillon à base de  $MgH_2$  préparé par broyage mécanique est un point critique. En effet, les particules de Mg et de  $MgH_2$  ont tendance à s'agréger pendant les cycles d'hydrogénation/déshydrogénation, surtout quand la température est importante, ce qui se caractérise par une dégradation des propriétés de stockage avec le nombre de cycles. Cependant, dans le cas d'un composite «  $MgH_2$  + additif », si la quantité d'additif (nanoparticules de métaux de transition par exemple) dans le système formé est suffisamment importante (au moins 5-10 % en masse), le comportement au cyclage est le plus souvent satisfaisant. En effet, l'impact positif de l'additif sur les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système  $Mg/MgH_2$  est plus souvent prédominant par rapport à l'impact négatif qu'entraîne l'agrégation des particules de Mg et de  $MgH_2$  pendant le cyclage. Pour les composites «  $MgH_2$  + complexe », le comportement des complexes lors des cycles d'hydrogénation et de déshydrogénation en température est un point de travail clef.

Ainsi, pour les complexes de ruthénium ([article 1](#)) et le complexe  $NiCl_2(PCy_3)_2$  quand il est utilisé comme additif unique au système  $Mg/MgH_2$  (composite 5-NiPCy<sub>3</sub>, [article 2](#)), les études de stabilité au cyclage ont permis d'observer une dégradation des performances de déshydrogénation des composites lors des cycles de déshydrogénation/hydrogénation successifs. Les systèmes formés ne sont pas stables au cyclage pour trois raisons :

- La perte de l'impact des espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques sur les cinétiques de déshydrogénation en raison de leur décomposition lors du premier cycle,
- Le peu d'impact visible du ruthénium sur les cinétiques de déshydrogénation ([article 1](#)), ou la très faible quantité de nickel présente dans les différents composites de l'[article 2](#) (0,4 % en masse pour 5-NiPCy<sub>3</sub>),

- L'agrégation des particules de Mg/MgH<sub>2</sub> lors des cycles, en raison de la disparition de la couche protectrice de complexe présente après broyage à la surface des particules.

Le meilleur comportement au cyclage a été obtenu pour le composite à base du complexe NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (article 3). En raison de la quantité plus importante de nickel présente dans 20-NiHCl (1,8 % en masse) et de sa dispersion ultrafine à la surface des particules de MgH<sub>2</sub>, les propriétés d'hydrogénation et de déshydrogénation du système formé ne se dégradent que très peu avec le nombre de cycles, et ce malgré la décomposition de la partie organique du complexe pendant le premier cycle. En ce qui concerne le composite NiFe-NiPCy<sub>3</sub> (MgH<sub>2</sub> + 5 % Fe<sup>nano</sup> + 10 % Ni<sup>nano</sup> + 5 % NiPCy<sub>3</sub>, article 2), la stabilité au cyclage observée est majoritairement due à la quantité importante de nanoparticules utilisées (15 % en masse).

*Est-il possible de préserver la partie organique des complexes lors des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation successifs ?*

Les résultats obtenus ont montré que la partie organique des complexes présente un impact positif sur les cinétiques de déshydrogénation de MgH<sub>2</sub> mais se décompose pendant le cyclage en température. Pour éviter cela et ainsi préserver cet impact significatif, deux leviers d'action sont possibles :

- Jouer sur la stabilité thermique du complexe et utiliser des complexes de métaux de transition qui ne se décomposent qu'à des températures supérieures à celle du MgH<sub>2</sub> (modification des centres métalliques et/ou des ligands organiques),
- Ajouter un autre additif en plus du complexe, pour pouvoir faire les cycles d'hydrogénation/déshydrogénation à une température permettant d'éviter la décomposition de la partie organique du complexe, mais, en général, la capacité de stockage en hydrogène du système formé diminue en raison de la grande quantité d'additif utilisé (composite NiFe-NiPCy<sub>3</sub> article 2).

En ce qui concerne le choix d'utiliser un complexe avec une température de décomposition supérieure à celle du MgH<sub>2</sub>, d'autres questions risquent néanmoins de se poser. En effet, le complexe formant une couche autour des particules de MgH<sub>2</sub> pendant le broyage, si cette couche est stable en température, l'hydrogène va-t-il réussir à diffuser à travers ? Quel sera l'impact sur les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> ? En outre, comme observé pour les deux complexes NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la stabilité thermique plus importante de NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est liée dans ce cas précis à la présence de chlore en plus grande quantité. La question qui se pose est donc de savoir s'il est possible de concevoir un complexe stable en température sans avoir à ajouter des éléments avec des effets inhibiteurs sur les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub>.

### *Quelle est la quantité optimale de complexe à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub> en fonction de sa nature ?*

L'ajout des complexes de métaux de transition au système Mg/MgH<sub>2</sub> entraîne plusieurs effets positifs et négatifs combinés :

- La dispersion des sites actifs (dérivés des ligands organiques et des centres métalliques) à la surface des particules de MgH<sub>2</sub>,
- La diminution de la capacité de stockage en hydrogène du système formé (car le complexe ne stocke pas d'hydrogène, ou moins que le système Mg/MgH<sub>2</sub>),
- La dispersion de sites inhibant les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> (comme par exemple le chlore dans les complexes à base de nickel).

Par conséquent, la quantité optimale de complexe à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub> change en fonction des complexes utilisés et dépend de l'équilibre entre les effets positifs/négatifs induits par leur présence sur les propriétés de stockage.

Dans le cas des complexes de ruthénium, les résultats obtenus montrent que 5 et 10 % en masse sont les quantités optimales des complexes RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub>, respectivement ([article 1](#)). Une quantité plus importante du complexe RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est nécessaire en raison de sa plus faible stabilité thermique pouvant entraîner une dénaturation partielle des ligands PCyp<sub>3</sub> durant la préparation par broyage. Pour les complexes à base de nickel, 5 % en masse à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub> est la quantité optimale pour NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ([article 2](#)) contre 20 % en masse pour NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ([article 3](#)). La différence est directement liée à la présence de chlore en plus grande quantité dans le complexe NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, présentant un effet négatif sur les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Enfin, pour le complexe NiH(BH<sub>4</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la quantité optimale est 10 % en masse et s'explique par une stabilité thermique très différente des autres complexes ([article 3](#)).

### *Comment optimiser les propriétés des complexes de métaux de transition pour un impact maximal sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> ?*

Ce travail a démontré qu'en fonction de leur stabilité thermique, les complexes de métaux de transition peuvent être utilisés de deux façons bien distinctes :

- Comme précurseurs des sites métalliques actifs (cas des complexes peu stables en température – [article 1](#) et [article 3](#) – et qui se décomposent pendant le cyclage),
- Comme précurseurs des sites organiques actifs (cas des complexes stables en température et qui préservent les espèces à base de phosphore pendant le cyclage, [article 2](#)).

L'optimisation des propriétés des complexes dépend donc de leur rôle en tant qu'additif du système Mg/MgH<sub>2</sub>.

Pour les complexes jouant le rôle de précurseur des centres métalliques, les propriétés clefs sont :

- La nature du centre métallique et donc des espèces actives,
- La disponibilité du centre métallique à interagir avec les particules de Mg/MgH<sub>2</sub>,
- La capacité du complexe à les disperser de manière homogène et ultrafine à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> (grâce aux ligands organiques),
- Le ratio entre le poids du centre métallique et le poids des ligands organiques dans le complexe, qui doit être le plus grand possible pour pouvoir disperser une grande quantité d'espèces actives,
- L'absence d'éléments inhibant les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> (comme le chlore).

Le nickel s'avère être un centre métallique très actif ayant un impact à la fois sur les cinétiques de sorption et sur la stabilité thermodynamique du système Mg/MgH<sub>2</sub> (la formation d'une nouvelle phase Mg<sub>0.992</sub>Ni<sub>0.008</sub> a été mise en évidence, [article 3](#)). D'autres éléments connus comme le fer, le titane ou le vanadium pourraient également être utilisés et testés. Les ligands PCy<sub>3</sub>, quant à eux, permettent de bien disperser les centres métalliques lors du broyage avec MgH<sub>2</sub> (car ils ne se décomposent pas à ce moment) mais ont l'inconvénient d'être lourds, ce qui fait que la quantité de nickel dans le complexe NiHCl n'est que de 9 % en masse. En tant que précurseur des sites métalliques actifs, un complexe optimisé devra donc avoir un rapport massique nickel/ligands plus important que le complexe NiHCl, pour permettre la dispersion d'une quantité plus grande de phases actives, en plus de ne pas contenir de chlore ou d'autres éléments inhibant les cinétiques de sorption du système Mg/MgH<sub>2</sub>.

Pour les complexes jouant le rôle de précurseurs des sites organiques actifs et dont la partie organique doit être préservée pendant le cyclage en température, les propriétés clefs sont différentes :

- La partie organique du complexe doit être stable en température et ne se décomposer qu'à des températures supérieures à celle de MgH<sub>2</sub>.
- Elle doit également présenter un impact significatif sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>, tout comme le centre métallique du complexe (pour un effet synergique).
- Pendant le cyclage, l'hydrogène doit pouvoir diffuser au travers de la couche protectrice de complexe autour des particules de Mg et de MgH<sub>2</sub> formées pendant la préparation des composites par broyage.

Même si la présence de phosphore entraîne une amélioration des propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>, les ligands PCy<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> et PCyp<sub>3</sub> étudiés dans ce travail ne sont pas suffisamment stables en température. D'autres ligands permettant d'améliorer la stabilité thermique du complexe devront donc être testés.

Les complexes de métaux de transition sont-ils des additifs intéressants pour permettre d'améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> et ainsi pouvoir l'utiliser dans des applications comme les voitures à pile à hydrogène ?

Le [Tableau 11](#) répertorie et compare les propriétés de stockage des différents composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » préparés durant ce travail de thèse. Les objectifs techniques donnés par le DOE sont également présentés, pour pouvoir se situer par rapport à ces derniers.

D'une manière générale, en comparaison avec le MgH<sub>2</sub> commercial et le MgH<sub>2</sub> broyé seul, tous les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » formés montrent des propriétés de stockage améliorées. Ils permettent d'accélérer de manière significative les cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation du système Mg/MgH<sub>2</sub> grâce à l'impact des espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques, couplé avec celui du centre métallique dispersé à la surface des particules de Mg/MgH<sub>2</sub>. De plus, quand les complexes jouent le rôle de précurseur permettant de distribuer de façon homogène, contrôlée et ultrafine les centres métalliques à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> pendant le broyage, ils permettent de réduire significativement la quantité d'additif à ajouter au système Mg/MgH<sub>2</sub>, en comparaison avec l'utilisation directe de nanoparticules (1,7 % en masse nickel dans 20-NiHCl par exemple contre 5 à 10 % en masse de nanoparticules classiquement dans la littérature, pour des propriétés de stockage équivalentes, [Tableau 4](#)). Les composites formés ont ainsi des capacités de stockage en hydrogène importantes, surtout après cyclage et décomposition de la partie organique des complexes (cf. différence 20-NiHCl frais/cyclé, [article 3](#)).

Néanmoins, et c'est sans doute la principale limite des complexes de métaux de transition utilisés comme additif au système Mg/MgH<sub>2</sub>, les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » formés ne sont le plus souvent pas stables au cyclage en température et ce pour deux raisons : (i) la décomposition des ligands organiques et (ii) la faible quantité de centre métallique dispersée à la surface des particules de MgH<sub>2</sub>. Un travail important sur au moins un de ces deux points est donc toujours nécessaire pour obtenir un système de stockage parfaitement stable utilisant des complexes de métaux de transition.

Parmi tous les systèmes préparés, 20-NiHCl présente les meilleures propriétés de stockage en hydrogène (température de déshydrogénation de 249 °C, capacité de stockage de 6,3 % H<sub>2</sub> en masse, stabilité au cyclage, [Tableau 11](#)). En effet, en plus d'une amélioration significative des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation par rapport à MgH<sub>2</sub> commercial, c'est le seul système préparé avec des enthalpies standard d'hydrogénation et de déshydrogénation inférieures à celle du système Mg/MgH<sub>2</sub>. C'est un résultat particulièrement intéressant car ce phénomène n'est que très rarement observé dans la littérature, surtout en utilisant une méthode de préparation par broyage mécanique ([Tableau 4](#), partie contexte et objectifs). Le composite 20-NiHCl est également le premier système « MgH<sub>2</sub> + complexe » relativement stable au cyclage en température développé dans ce travail.

**Tableau 11 – Récapitulatif des propriétés de stockage en hydrogène des différents composites « MgH<sub>2</sub> + complexe » préparés durant ce travail de thèse, comparaison avec les objectifs finaux du DOE**

Echantillon	Capacité de stockage (% mass)	Déshydrogénation			Hydrogénation			Stabilité au cyclage ?	Article
		T (°C)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	T (°C)	Temps absorption 5% H <sub>2</sub> (min)	Ea (kJ/mol)		
<b>Objectifs de la DOE</b>									
2020	>4,5								
2025	>5,5	<85	/	/	<85	<5	/	/	Très bonne
Finaux	>6,5								
c-MgH <sub>2</sub>	7,0	419	239	74	300	2400	/	/	Très bonne
m-MgH <sub>2</sub>	6,8	330	176	72	200	120	88	-76,4	Mauvaise
5-RuCy <sub>3</sub>	6,4	307	141	73	200	35	/	-73,6	Mauvaise
10-RuCyp <sub>3</sub>	6,0	284	131	75	200	3	/	/	
5-RuPPh <sub>3</sub>	6,5	305	/	/	/	/	/	/	Probablement mauvaise
5-PPh <sub>3</sub>	6,2	300	/	/	/	/	/	/	/
5-PCy <sub>3</sub>	6,1	282	126	74	/	/	/	/	Mauvaise
5-NiPCy <sub>3</sub>	6,5	272	145	72	200	1	/	/	Moyenne
NiFe-NiPCy <sub>3</sub> frais	5,3	245	/	/	100	60	/	/	Bonne*
NiFe-NiPCy <sub>3</sub> cyclé	5,4	262	/	/					
20-NiHCl frais	5,2	255	132	65	100	20	22	-65	Bonne
20-NiHCl cyclé	6,3	249	127	63					
10-NiH(BH <sub>4</sub> )	6,0	295	/	/	/	/	/	/	/

\* La stabilité au cyclage de NiFe-NiPCy<sub>3</sub> est majoritairement due à la présence de 15 % en masse de nanoparticules dans le composite

Néanmoins, si l'on compare les résultats obtenus pour le meilleur composite (20-NiHCl, [Tableau 11](#)) avec les objectifs techniques donnés par le DOE pour des applications mobiles du stockage sous forme solide de l'hydrogène, les propriétés de stockage de ce dernier restent encore à améliorer, surtout concernant la température de déshydrogénation. Les complexes de métaux de transition sont donc des additifs efficaces pour permettre d'améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> mais pas encore suffisamment pour pouvoir l'utiliser dans des applications comme les voitures à pile à hydrogène. Les perspectives d'amélioration sont néanmoins nombreuses (jouer sur la stabilité thermique du complexe, sur le rapport massique métal/ligands pour pouvoir disperser plus d'espèces actives à la surface des particules de MgH<sub>2</sub>, sur l'absence d'éléments inhibant les cinétiques de sorption...) en raison de la multitude de complexes de métaux de transition différents existant. Néanmoins, une des limites actuelles est peut-être liée à la méthode de préparation utilisée pour former les composites « MgH<sub>2</sub> + complexe », le broyage mécanique. En effet, comme illustré dans le [Tableau 4](#) de la partie contexte, cette méthode de préparation ne permet que de petites améliorations mais pas d'avancées vraiment significatives qui permettraient de concevoir un système de stockage de l'hydrogène réversible et fonctionnant à des températures proches de 100 °C, pour des applications de type voiture à pile à hydrogène (PEM).

Vers une autre méthode de préparation ?

---



Les objectifs fixés au départ pour ce travail de thèse ont été atteints et les résultats obtenus ont été publiés dans des journaux internationaux. Cette recherche a démontré qu'il est possible d'envisager l'utilisation des complexes de métaux de transition dans le domaine du stockage de l'hydrogène. Optimiser la méthode de préparation des composites «  $\text{MgH}_2$  + complexe » peut constituer une avancée significative pour améliorer les propriétés de stockage du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ . Dans cette optique et pour finaliser ce travail de thèse, plusieurs essais ont été réalisés pour essayer de remplacer la méthode de préparation par broyage mécanique par une procédure d'imprégnation.

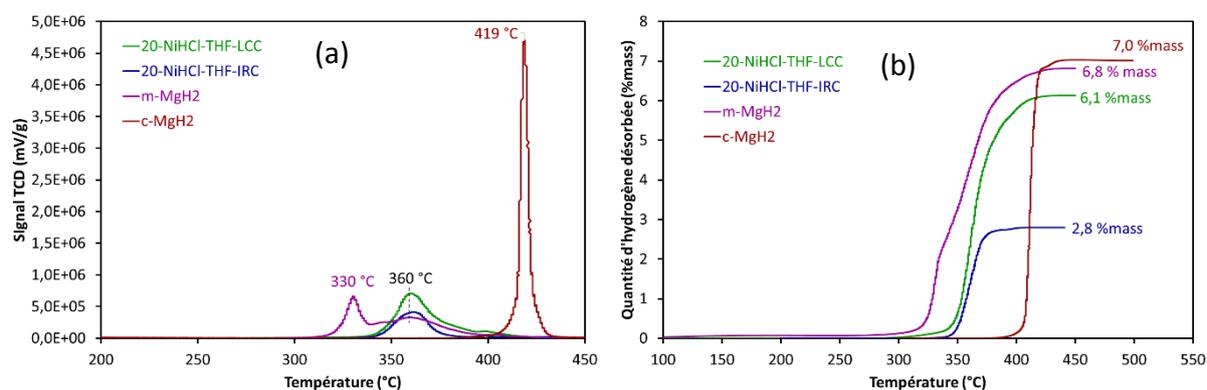
Même si le broyage mécanique de l'hydrure de magnésium avec des additifs permet d'améliorer de manière significative les propriétés de stockage du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ , cette méthode de préparation pose des problèmes industriellement. C'est un procédé coûteux en temps et en énergie et il serait particulièrement intéressant de pouvoir le substituer. Pour ce faire, les complexes de métaux de transition sont prometteurs car ils sont pour la plupart solubles dans des solvants. Il est ainsi relativement facile d'imaginer une procédure d'imprégnation pour venir déposer les complexes de métaux de transition à la surface des particules de  $\text{MgH}_2$ , afin d'en améliorer les propriétés de stockage en hydrogène.

L'ajout des complexes  $\text{RuCy}_3$ ,  $\text{RuCyp}_3$  et  $\text{NiH}(\text{BH}_4)$  au système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  par imprégnation a tout d'abord été testé et les résultats sont présentés en [annexe 9](#). Les propriétés de stockage des composites obtenus ne sont pas améliorées en présence des complexes et restent très proches de celles de  $\text{MgH}_2$  commercial ([Figure S9](#)). Ils n'ont donc pas d'impact visible sur les cinétiques de déshydrogénation de  $\text{MgH}_2$ , ce qui signifie que la méthode de préparation par imprégnation ne permet pas aux espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques d'interagir avec l'hydrure de magnésium comme lors de la préparation par broyage.

Une procédure d'imprégnation avec le complexe  $\text{NiHCl}$  a ensuite été testée, et, pour le solubiliser, deux solvants différents ont été choisis, le tétrahydrofurane (THF) et le toluène. Dans un premier temps, ces deux solvants ont été étudiés comme additifs au  $\text{MgH}_2$ , sans la présence du complexe, afin de savoir s'ils ont un impact sur les propriétés de stockage du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ . Les résultats obtenus sont détaillés dans la [Figure S10](#) de l'[annexe 10](#). Aucune différence significative n'est visible en DTP entre le  $\text{MgH}_2$  seul et le mélange «  $\text{MgH}_2$  + solvant ». Le toluène et le THF n'ont donc pas d'impact significatif sur la déshydrogénation du  $\text{MgH}_2$ . Dans un second temps, des composites «  $\text{MgH}_2$  + complexe » ont été préparés par imprégnation et la procédure mise en place est également détaillée dans l'[annexe 11](#).

Tout d'abord, deux échantillons de  $\text{MgH}_2$  commercial imprégné avec 20 % en masse du complexe  $\text{NiHCl}$  dissout dans du THF ont été préparés. Le premier composite, 20- $\text{NiHCl}$ -THF-IRC, a été réalisé au laboratoire IRCELYON tandis que le second composite 20- $\text{NiHCl}$ -THF-LCC a été préparé par notre partenaire académique, le LCC. La procédure mise en place est la même, avec un ratio massique  $\text{THF}/(\text{MgH}_2 + \text{NiHCl})$  proche de 10, sauf en ce qui concerne la qualité du THF utilisé. En effet, ce dernier est purifié avant analyse dans le cas de l'échantillon préparé au LCC tandis que ce n'est pas le cas pour le composite 20- $\text{NiHCl}$ -THF-IRC, faute d'un équipement adéquat dans la boîte à gants. La [Figure 26](#) présente les profils de

déshydrogénation obtenus en DTP des deux échantillons préparés, ainsi que celui de  $MgH_2$  commercial et de  $MgH_2$  broyé seul, pour comparaison.



**Figure 26** – Analyse DTP du  $MgH_2$  commercial imprégné avec 20 % massique du complexe  $NiHCl$ , comparaison avec le  $MgH_2$  commercial ( $c-MgH_2$ ) et le  $MgH_2$  broyé seul ( $m-MgH_2$ ) : (a) signal TCD et (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température.

La **Figure 26a** montre une réduction significative de la température de déshydrogénation pour les deux échantillons imprégnés, en comparaison avec le  $MgH_2$  commercial (pic TCD à 360 contre 419 °C). La méthode utilisée permet donc d'améliorer les propriétés de stockage du système  $Mg/MgH_2$ , probablement grâce à la présence de nickel dispersé à la surface des particules de  $MgH_2$  pendant la préparation. Néanmoins si l'on compare les deux échantillons imprégnés, des différences importantes sont visibles en ce qui concerne les capacités de stockage en hydrogène, **Figure 26b**. Ainsi 20-NiHCl-THF-LCC contient 6,1 % en masse d'hydrogène tandis que 20-NiHCl-THF-IRC n'en contient que 2,8 % massique. Cette différence majeure est probablement due à la qualité du THF. En effet, comme le solvant utilisé à l'IRCELYON n'est pas purifié avant imprégnation, il est probable qu'il contienne de l'eau, provoquant l'hydrolyse d'une partie du  $MgH_2$  pendant la préparation du composite et ainsi la perte d'une partie de l'hydrogène stocké. Le THF utilisé par le LCC est purifié avant chaque imprégnation, il ne contient donc pas d'eau, ce qui explique la capacité de stockage plus importante obtenue pour le composite 20-NiHCl-THF-LCC. Ces résultats montrent donc l'importance du choix du solvant ainsi que de sa qualité lors de la préparation de composites «  $MgH_2$  + complexe » par imprégnation.

Si l'on compare maintenant le profil de déshydrogénation de 20-NiHCl-THF-LCC avec celui de  $MgH_2$  broyé seul ( $m-MgH_2$ ), **Figure 26**, il paraît assez clair que la méthode d'imprégnation mise en place n'est pas aussi efficace que le broyage mécanique pour former un système avec des propriétés de stockage améliorées. Néanmoins, il est important de noter que les résultats d'imprégnation présentés ici ne sont que des résultats préliminaires, un gros travail serait nécessaire pour optimiser la procédure et ainsi former des composites «  $MgH_2$  + complexe » par imprégnation avec des propriétés de stockage encore améliorées.

Pour aller plus loin, la procédure d'imprégnation a été testée à IRCELYON, non plus sur le  $MgH_2$  commercial, mais sur du  $MgH_2$  préalablement broyé pendant 5 heures. Le solvant utilisé

n'est plus le THF mais du toluène, pour éviter le phénomène d'hydrolyse observé précédemment. Il est important de noter que le complexe NiHCl est moins soluble dans le toluène que dans le THF et a tendance à se dénaturer avec le temps (changement de couleur). Pour cette raison le rapport massique toluène/(MgH<sub>2</sub> + NiHCl) a été diminué à 2 (contre 10 précédemment). L'échantillon ainsi préparé est nommé 20-NiHCl-imprégné. La Figure 27 présente le profil de déshydrogénation obtenu en DTP, ainsi que celui du MgH<sub>2</sub> broyé seul et du composite 20-NiHCl-broyé, correspondant à l'échantillon 20-NiHCl de l'article 3 (MgH<sub>2</sub> broyé 5 heures avec 20 % massique du complexe NiHCl), pour comparaison.

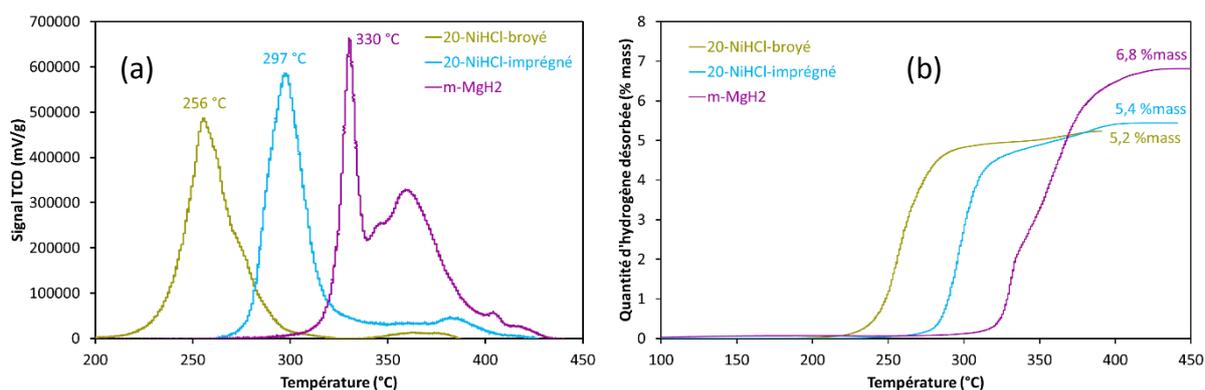


Figure 27 – Analyse DTP du MgH<sub>2</sub> préalablement broyé puis imprégné avec 20 % massique du complexe NiHCl (20-NiHCl-imprégné), comparaison avec le MgH<sub>2</sub> broyé seul (m-MgH<sub>2</sub>) et le composite 20-NiHCl préparé par broyage (20-NiHCl-broyé) : (a) signal TCD et (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température.

Tout d'abord, la Figure 27 montre une réduction significative des températures de déshydrogénation pour le composite imprégné (pic unique et fin à 297 °C) en comparaison avec le MgH<sub>2</sub> broyé seul (deux pics de décomposition à 330 et 360 °C), ainsi qu'une capacité de stockage de 5,4 % H<sub>2</sub> en masse. L'imprégnation du MgH<sub>2</sub> préalablement broyé avec 20 % en masse du complexe NiHCl permet donc d'améliorer de manière significative les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>, par rapport à un simple broyage mécanique. De plus, la température de déshydrogénation de 297 °C obtenue est réduite de plus de 60 °C par rapport à celle du MgH<sub>2</sub> commercial imprégné (360 °C, Figure 26a). Il est donc bien plus efficace de réaliser l'imprégnation sur du MgH<sub>2</sub> préalablement broyé que sur le MgH<sub>2</sub> commercial, afin de pouvoir coupler l'impact de la nanostructuration liée au broyage et celui du nickel déposé à la surface des particules de MgH<sub>2</sub> grâce à l'imprégnation. Le problème est que l'on perd alors l'intérêt majeur possible de l'imprégnation, à savoir remplacer le broyage mécanique.

Dans la Figure 27, le profil de déshydrogénation du composite 20-NiHCl préparé par broyage (article 3) est également présenté, afin de pouvoir comparer les deux méthodes de préparation. Les résultats obtenus montrent que le broyage direct du MgH<sub>2</sub> avec le complexe (20-NiHCl-broyé) permet d'obtenir une température de déshydrogénation plus basse que l'imprégnation du MgH<sub>2</sub> préalablement broyé (20-NiHCl-imprégné), 256 contre 297 °C respectivement, pour une capacité de stockage en hydrogène similaire, 5,2 et 5,4 % massique

respectivement. Le broyage mécanique direct est donc plus efficace pour former un composite «  $\text{MgH}_2$  + complexe » avec des propriétés de stockage améliorées. La différence est probablement due à contact plus fort entre le nickel dispersé par le complexe et les particules de  $\text{MgH}_2$ , lors de la préparation par broyage mécanique.

Ces premiers essais concernant l'imprégnation de l'hydruure de magnésium avec des complexes de métaux de transition ont permis de montrer le potentiel certain de cette méthode de préparation. Certes elle ne permet pas aux espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques d'interagir avec l'hydruure de magnésium comme lors de la préparation par broyage, mais, que ce soit lors de l'imprégnation du  $\text{MgH}_2$  commercial ou de  $\text{MgH}_2$  préalablement broyé, l'utilisation du complexe  $\text{NiHCl}$  permet une amélioration significative des propriétés de stockage en comparaison avec les matériaux bruts (les autres complexes étudiés n'ont pas d'impact). Il semblerait donc que la méthode de préparation par imprégnation de composites «  $\text{MgH}_2$  + complexe » s'inscrive plutôt dans le premier rôle des complexes, celui de précurseur des centres métalliques, permettant de les déposer de manière homogène et ultrafine à la surface des particules de  $\text{MgH}_2$ . Même si, en comparaison avec la méthode classique de préparation par broyage mécanique qui permet de lier intimement le complexe et le  $\text{MgH}_2$  pour un impact maximal sur les propriétés de stockage du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ , la préparation par imprégnation mise en place n'est pas aussi efficace, les résultats obtenus lors de cette étude préliminaire sont néanmoins prometteurs et ouvrent de nombreuses perspectives.

Un travail important est encore nécessaire pour optimiser la procédure d'imprégnation, trouver les solvants et les complexes les plus adaptés et ainsi former des composites avec des propriétés de stockage comparables avec celles obtenues par broyage. Par ailleurs, une des conclusions principales de l'article 3 concerne la méthode de préparation par broyage mécanique mise en place. En effet, elle permet de déposer le nickel à la surface des particules de  $\text{MgH}_2$  mais laisse le cœur du matériau non dopé car le broyage mécanique ne permet pas de réduire suffisamment la taille des particules de  $\text{MgH}_2$ , qui reste autour de 300 nm (pour des cristallites d'environ 15-20 nm). Pour continuer d'améliorer les propriétés de stockage il faudrait donc utiliser des nanoparticules de  $\text{MgH}_2$  supportées, produites par voie de synthèse et non par broyage mécanique. Une méthode d'imprégnation pourrait alors être mise en place pour venir déposer du nickel à la surface des nanoparticules de  $\text{MgH}_2$  de manière homogène et à l'échelle atomique et ainsi former un composite avec des propriétés de stockage inédites. Il est probable que le système obtenu aurait (i) un équilibre thermodynamique différent de celui du système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ , caractérisé par des enthalpies standard de réaction bien inférieures à  $\pm 74,7$  kJ/mol  $\text{H}_2$ , (ii) des cinétiques d'hydrogénation et de déshydrogénation significativement améliorées et (iii) une capacité de stockage en hydrogène élevée car l'utilisation des complexes comme précurseur permet de réduire significativement la quantité d'espèces actives à utiliser.

# Annexes

---



## Table des annexes

Annexe 1 : Chapitre de livre « Thermal Analysis and Solid-State Hydrogen Storage: Mg/MgH <sub>2</sub> System Case Study » .....	168
Annexe 2 : Calibration de l'appareil DTP.....	192
Annexe 3 : Protocole expérimental d'une analyse en DTP .....	193
Annexe 4 : Calcul de l'enthalpie de réaction par analyses DSC .....	194
Annexe 5 : Changement des conditions de broyage.....	195
Annexe 6 : Test du complexe RuPPH <sub>3</sub> .....	196
Annexe 7 : Test des composites « nanoparticules + NiPCy <sub>3</sub> » .....	197
Annexe 8 : Tests pour améliorer les propriétés de stockage du système « MgH <sub>2</sub> + NiHCl » .. .....	198
Annexe 9 : Tests d'imprégnation avec les complexes RuCy <sub>3</sub> , RuCyp <sub>3</sub> et NiH(BH <sub>4</sub> ) .....	201
Annexe 10 : Etude de l'impact des solvants sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH <sub>2</sub> .....	202
Annexe 11 : Procédure d'imprégnation .....	203

*Annexe 1 : Chapitre de livre « Thermal Analysis and Solid-State Hydrogen Storage: Mg/MgH<sub>2</sub> System Case Study »*

## Thermal Analysis and Solid-State Hydrogen Storage: Mg/MgH<sub>2</sub> System Case Study

*Basile Galey, Aline Auroux and Georgeta Postole*

**Abstract.** Through the Mg/MgH<sub>2</sub> system case study, this chapter presents the primary interest of thermal analysis and calorimetry to study in details the hydrogen storage properties of solid-state materials. The dehydrogenation temperature and the hydrogen storage capacity can be obtained by performing TPD (Temperature Programmed Desorption) and TGA (ThermoGravimetric Analysis) experiments. These two techniques allow fast experiments with only few milligrams of sample and are generally used in the literature to study the potential of a new additive, the influence of the preparation method or to test the performances of new storage systems. For a deeper characterization of the dehydrogenation properties, specifically the kinetics (apparent activation energy) and the thermodynamics (enthalpy), DSC (Differential Scanning Calorimetry) technique can be used. The Sieverts (volumetric) technique is a powerful tool to investigate the hydrogenation/dehydrogenation properties (kinetics and thermodynamics) and the reversibility of the storage system under isothermal conditions. Finally, HP-DSC (High Pressure DSC) technique is of particular interest as it allows to couple calorimetric experiments with a volumetric analysis and so to study all the important hydrogen storage properties (storage capacity, hydrogenation and dehydrogenation temperatures, apparent activation energies and enthalpies) by using only one technique. In this chapter, the strengths and weaknesses of the different instruments are highlighted as well as the working principles and the measured storage properties.

## Introduction

The world global development is directly related to the availability and consumption of energy <sup>1</sup>. The constant population growth and the living standards improvement induce an important increase in the global energy use rates <sup>2</sup>. Because of climate change <sup>3</sup> and fossil resources starvation <sup>4</sup>, one of the major challenges of the coming decades will be to decrease the greenhouse gases emissions and follow the growing energy demand simultaneously <sup>5</sup>. The existing energy system, mostly using oil for mobility and coal for electricity production, is not sustainable and a major transition through renewable resources is necessary <sup>6</sup>.

Sun and wind are universally recognized as promising renewable substitutes for electricity production <sup>7</sup>. However, their large-scale development is limited, among others, by their intermittent nature <sup>8,9</sup>. The coupling with an electricity storage system is mandatory to globalize their utilization for both stationary and mobile applications <sup>10</sup>. Batteries, compressed air, flywheels or capacitors can be used for short-term issues but for the long-term storage of electricity, a new system is necessary <sup>11</sup>. In many global sustainable energy scenarios, hydrogen has been identified as tomorrow's energy vector <sup>12-15</sup>. Indeed, worldwide production, development and utilization of hydrogen could overcome the renewable electricity storage issue but also limit the mobility sector reliance to fossil fuels <sup>16</sup>.

To be able to use hydrogen as tomorrow's energy vector, the development of a reliable, competitive and secure way for its storage is essential. For the mobile applications, the ideal storage system should be a light-weight material able to maintain hydrogen in a compact and safe manner <sup>17</sup>. Hydrogen can be stored as pressurized gas, liquid-state and solid-state. Liquid-state storage is hardly practicable as cryogenic temperatures are required to maintain hydrogen under this physical form <sup>18</sup>. For gas-state storage, very high pressures are necessary to reduce the volume (700 bars), increasing the cost and leading to safety issues <sup>19,20</sup>. Solid-state systems able to reversibly store a significant amount of hydrogen under moderate conditions of pressure and temperature are therefore highly desirable <sup>21</sup>. The key parameters of such systems are (i) the reversible hydrogen storage capacity, (ii) the hydrogenation/dehydrogenation temperatures (controlled by the thermodynamics and the kinetics), and (iii) the operational cycle lifespan <sup>22</sup>. [Table 1](#) shows the ultimate technical targets given by the DOE (U.S. Department of Energy) for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles <sup>23</sup>.

<b>Table 1 – Technical targets given by the DOE for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles</b>			
Hydrogen storage parameters	2020	2025	Ultimate
Reversible system gravimetric capacity (wt %)	4.5	5.5	6.5
Min/max delivery temperature (°C)	-40/80	-40/80	-40/80
Operational cycle lifespan (cycles)	1500	1500	1500
System fill time (min)	3-5	3-5	3-5
Fuel cost (\$/kg H <sub>2</sub> )	333	300	266

In most solid-state storage systems, hydrogen is either adsorbed on porous materials (MOF, carbon nanotubes...) or absorbed as a chemical compound (metal hydrides, chemical hydrides...) <sup>24,25</sup>. [Table 2](#) summarizes the hydrogen storage properties of the most reported solid-state systems, divided in five families: (1) microporous adsorbents, (2) intermetallic compounds, (3) simple metal hydrides, (4) complex hydrides and (5) chemical hydrides.

**Table 2: Literature review of the hydrogen storage properties of the main solid-state systems**

Solid-state hydrogen storage systems		H <sub>2</sub> capacity (wt%)	De-hydrogenation temperature (°C)	Hydrogenation conditions	$\Delta H_{\text{formation}}$ (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Reversibility (wt% of H <sub>2</sub> )	Main asset	Main limits	Ref	
Microporous adsorbents	Carbon nanotubes	5 – 10 <sup>x</sup>	/	-140 °C – 0.4 bars <sup>%</sup>	1 to 10	5 – 10 <sup>x</sup>	Thermodynamics, storage capacity	Temperature, pressure	25,26	
	MOF-5	7.1 <sup>%</sup>	/	-196 °C – 70 bars <sup>%</sup>	2 to 5 <sup>#</sup>	7.1 <sup>%</sup>			24,27	
Intermetallic compounds	AB <sub>5</sub> - LaNi <sub>5</sub>	1.37 <sup>%</sup>	73 <sup>#</sup>	28 – 10 bars <sup>%</sup>	- 30 <sup>%</sup>	1.37 <sup>#%</sup>	Temperature, reversibility	Storage capacity	28,29	
	AB - TiFe	1.89 <sup>%</sup>	27	20 – 10 bars <sup>%</sup>	- 30 <sup>%</sup>	1.89 <sup>%</sup>			30	
Metal hydrides	MgH <sub>2</sub>	7.67 <sup>+x%</sup>	> 400 <sup>+#x</sup>	>300 °C – 15 bars <sup>%#</sup>	- 74.7 <sup>#%</sup>	7.67 <sup>#%</sup>	Reversible storage capacity	Thermodynamics, kinetics	31,32	
Complex hydrides	Alanates	NaAlH <sub>4</sub>	7.5 <sup>x%</sup>	185 – 230 <sup>x</sup>	125 °C – 86 bars <sup>%</sup>	-113 <sup>%</sup>	5.5 <sup>%</sup>	Temperature, storage capacity	Re-hydrogenation pressure, safety	33,34
		LiAlH <sub>4</sub>	10.6 <sup>%</sup>	150 – 180 – 400 <sup>#</sup>	180 °C – 80 bars <sup>%</sup>	-119	1 <sup>%</sup>			35,36
Boro-hydrides	LiBH <sub>4</sub>	18.4 <sup>x+</sup>	> 500 <sup>x+</sup>	600 °C – 155 bars <sup>%</sup>	- 190 <sup>%</sup>	8.3 <sup>%</sup>	Storage capacity	Re-hydrogenation conditions	37,38	
		NaBH <sub>4</sub>	10.6 <sup>x%+</sup>	> 565 <sup>x+#</sup>	420 °C – 32 bars <sup>%</sup>	- 188 <sup>%</sup>			2.3 <sup>%x</sup>	39,40
Chemical hydrides	NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	19.6 <sup>+%</sup>	100 – 150 – 500 <sup>#+</sup>	Off-board	-21 <sup>#</sup>	Off-board	Storage capacity, temperature	Regeneration, H <sub>2</sub> purity	41	
	LiNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub>	10.6 <sup>x%</sup>	90 <sup>#x</sup>	regeneration	-3 to -5 <sup>%</sup>	regeneration			42	

Thermal analysis instruments used in the references to determine the hydrogen storage properties of the main solid-state systems:

+ TGA (ThermoGravimetric Analysis)

# DSC (Differential Scanning Calorimetry)

x TPD (Temperature Programmed Desorption)

% Sieverts (volumetric) apparatus

A simple comparison between the technical targets given by the DOE in [Table 1](#), and the hydrogen storage properties of the different materials presented in [Table 2](#), shows that no system reaches yet the targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles<sup>24,25</sup>. Either the storage capacity is too low (intermetallic compounds, microporous adsorbents at room temperature), or the hydrogenation/dehydrogenation conditions are too hard (borohydrides, microporous adsorbents, metal hydrides), or the systems suffer from reversibility issues (alanates, chemical hydrides)<sup>26-42</sup>. Intensive research work is thus still needed to achieve the DOE goals and develop a reliable, competitive and secure solid-state system to store hydrogen.

To study the hydrogen storage properties of the different solid-state systems, thermal analysis and calorimetry techniques are widely used<sup>43</sup>. Indeed, numerous information can be obtained with a simple TPD (Temperature Programmed Desorption) experiment, like the hydrogen storage capacity, the hydrogen release temperatures and the apparent activation energy for dehydrogenation<sup>44</sup>. Volumetric techniques like Sievert instruments are even more versatile and can give information about both hydrogen absorption/release temperatures, thermodynamics ( $\Delta H$  and  $\Delta S$  of hydrogenation and dehydrogenation) and kinetics (global) together with the cycle lifespan behavior<sup>45</sup>. The present chapter focuses on the use of these techniques for studying the hydrogen storage properties of the magnesium/magnesium hydride-based systems. Their strengths and weaknesses will be presented. Finally, the use of Differential Scanning Calorimetry technique coupled to volumetry (High-Pressure DSC) as a powerful tool able to supply all information related to the storage system performances will be highlighted.

## 1. Hydrogen storage in magnesium: mechanisms, interests and limits

Magnesium can reversibly absorb 7.67wt% of hydrogen to form a stable compound under moderate conditions of pressure and temperature, magnesium hydride, MgH<sub>2</sub>. The hydrogenation of Mg is exothermic and thermodynamically favorable at ambient temperature but kinetically unfavorable due to the slow diffusion process of hydrogen in magnesium. Increasing the temperature allows to overcome the energy barrier leading to higher kinetics. The steps of hydrogenation mechanism, as presented by Bérudé et al. in <sup>49</sup>, are the followings:

- 1) **H<sub>2</sub> adsorption** – at the surface of Mg,
- 2) **H<sub>2</sub> dissociation** – at the surface of Mg,
- 3) **H absorption** – at the surface of Mg,
- 4) **H diffusion in Mg** – the H atoms move to subsurface sites and diffuse through Mg. This solution of H in Mg is called  $\alpha$  phase,
- 5)  **$\beta$  phase nucleation and growth** – with the increase of H concentration in  $\alpha$  phase, H–H interactions become important and a more stable phase nucleates,  $\beta$  phase (hydride phase).

Dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> is endothermic and not thermodynamically possible at ambient temperature. Energy input is mandatory and temperatures higher than 350°C for bulk MgH<sub>2</sub> are required. The mechanisms of hydrogen desorption in MgH<sub>2</sub> are the followings, the reverse of Mg hydrogenation:

- 1) **Thermodynamic barrier** – input of energy necessary for Mg-H bond dissociation,
- 2)  **$\alpha$  phase nucleation and growth** – corresponding to the formation of the solution of H in Mg,
- 3) **H diffusion in Mg and MgH<sub>2</sub>** – the H atoms move to the surface of the material,
- 4) **H<sub>2</sub> recombination** – at the surface of Mg/MgH<sub>2</sub>,
- 5) **H<sub>2</sub> physi-desorption.**

A comparison of the hydrogen storage properties of bulk Mg/MgH<sub>2</sub> with the technical targets given by the DOE (Tables 1 and 2) shows that, despite an interestingly high reversible H<sub>2</sub> storage capacity, the system is limited by its thermodynamic properties ( $\Delta = \pm 74,7$  kJ/mol H<sub>2</sub>) and slow hydrogenation/ dehydrogenation kinetics. To overcome the drawbacks of Mg/MgH<sub>2</sub>, different approaches have been explored in the last decades (nanostructuration, catalytic activators addition and alloys formation), and the way they impact the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> is summarized in Table 3 <sup>50–56</sup>. The best systems so far, can reversibly store 5-6 wt% of hydrogen at temperatures as low as 200 °C <sup>57–60</sup>. However, the progresses made up to date are not enough to meet the requirements of the DOE concerning the dehydrogenation temperature and the cycle lifespan behavior of the hydrogen storage systems. One of the other main issue of the Mg/MgH<sub>2</sub> system, is its lack of stability in the air <sup>61</sup>. Indeed, magnesium can be easily oxidized by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and important care to avoid air contact must be taken.

**Table 3: impact of the approaches to overcome the drawbacks of Mg/MgH<sub>2</sub>, comparison with bulk MgH<sub>2</sub>.**

Approach explored	Storage capacity	H <sub>2</sub> Release T	Kinetics	$\Delta H$	Lifespan
Nanostructuration	No change	Decreased	Increased	No change	Highly decreased
Catalytic activators addition	Decreased <sup>+</sup>	Highly decreased	Highly increased	No change	Decreased
Alloys formation	Highly decreased <sup>*</sup>	Decreased <sup>*</sup>	Increased	Decreased <sup>*</sup>	Increased

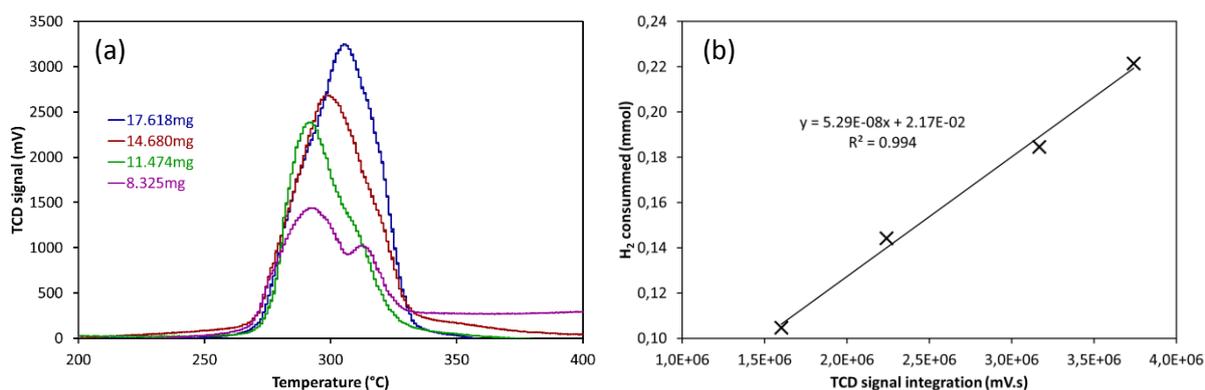
<sup>+</sup> depending on the amount of additive,

<sup>\*</sup>depending on the formed alloy.

## 2. Thermal analysis to perform screening processes: TPD and TGA

Dehydrogenation of  $\text{MgH}_2$  is most of the time the limiting step to design a system within the targets of DOE. It is therefore of primary interest to be able to quickly identify the impact of a material, an additive or a preparation method on the decomposition temperature of magnesium hydride, in order to see its potential. To do so, thermal analysis techniques like TPD, TGA and DSC are interesting. They can be used to make a screening process and select only a few systems for further characterization. Only few milligrams of sample are necessary, and the experiments can be performed under an inert atmosphere (nitrogen, helium or argon) to avoid oxidation. The principle of such techniques is to heat the sample at a controlled heating rate and follow either the mass change, or the hydrogen release signal, or the heat flow, as a function of the temperature for TGA, TPD and DSC respectively. Between, the three thermal analysis technics, TPD and TGA are more suitable to perform screening experiments as they can determine both the dehydrogenation temperature and the hydrogen storage capacity (only the temperature for DSC).

To obtain the hydrogen storage capacity with TPD, the use of a calibration factor is necessary. It can be obtained from the reduction under hydrogen of different masses of copper (II) oxide, Fig. 1a. The areas under the curves are correlated with the amount of hydrogen necessary to reduce copper (II) oxide into copper, and a calibration curve is obtained, Fig. 1b. Here, the calibration factor value is  $5.29 \times 10^{-8}$  mmol  $\text{H}_2/\text{mV}\cdot\text{s}$ . This factor allows to correlate the area under a dehydrogenation peak with the amount of hydrogen released (i.e. the  $\text{H}_2$  storage capacity of the sample).

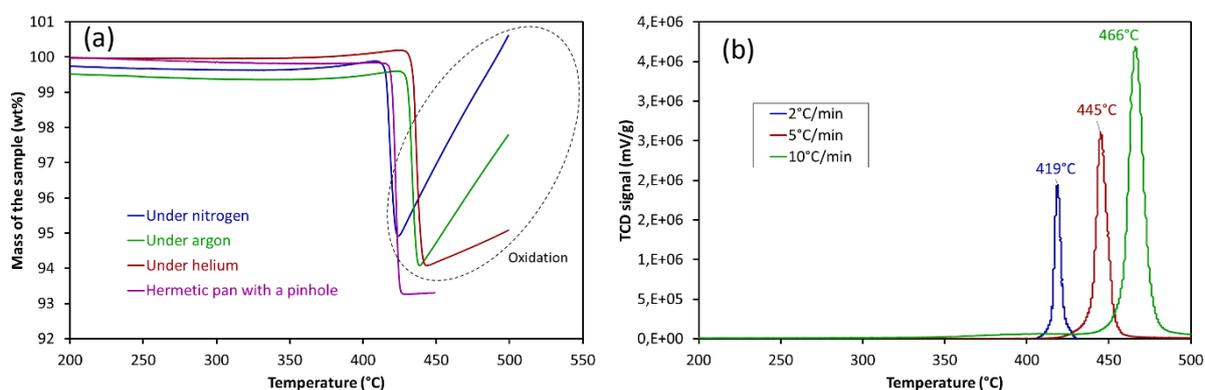


**Fig 1 – (a) TPR experiments performed with different masses of copper (II) oxide, and (b) example of calibration curve allowing to correlate the area under a dehydrogenation peak with the amount of  $\text{H}_2$  released.**

The first important thing in the design of a screening process with  $\text{MgH}_2$ -based samples is to be sure that the experiments are made under strictly the same conditions, to be able to compare the results with one other:

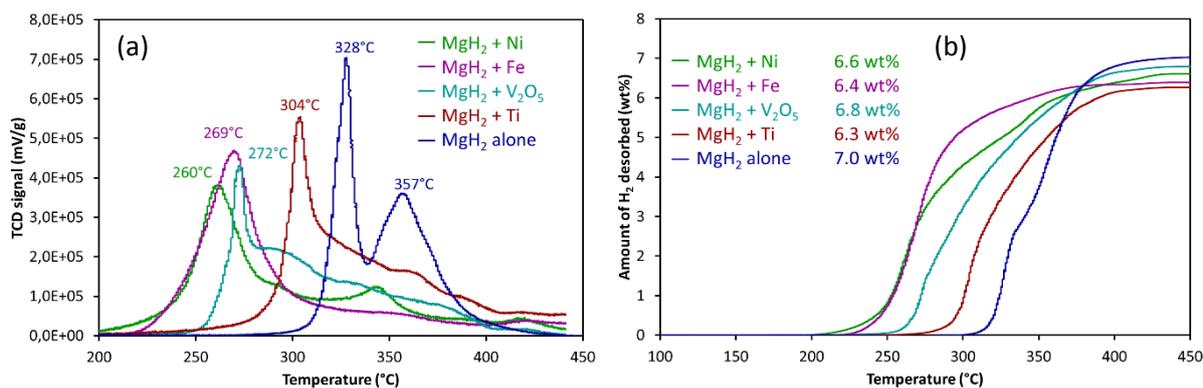
- Same thermal analysis instrument. It is hard to compare results obtained by TPD with TGA as it is not the same phenomena that is measured (change in the gas flow vs change in the mass),
- Same mass of sample (a different mass will change the dehydrogenation temperature),
- Same atmosphere and gas flow (a different atmosphere will change the dehydrogenation temperature),
- Same heating rate and thermal procedure (starting temperature, ramp, end temperature, presence of isotherms...),
- Same crucible.

Fig. 2, presents experiments performed for the same sample (commercial  $\text{MgH}_2$  from McPhy company), but under different conditions: (a) of atmosphere, and (b) of heating rate. The difference between the results is huge, highlighting the importance of the experimental conditions on the design of a screening process. In Fig. 2a, oxidation of magnesium at high temperature is noticeable, because of the presence of few ppm of  $\text{O}_2$  and/or  $\text{H}_2\text{O}$  in the gas used for the experiment (even in helium). Only the utilization of hermetic pans with a pinhole (to evacuate the desorbed  $\text{H}_2$  and see the mass loss) allows to avoid the contact between the sample and the gas, and thus the oxidation.



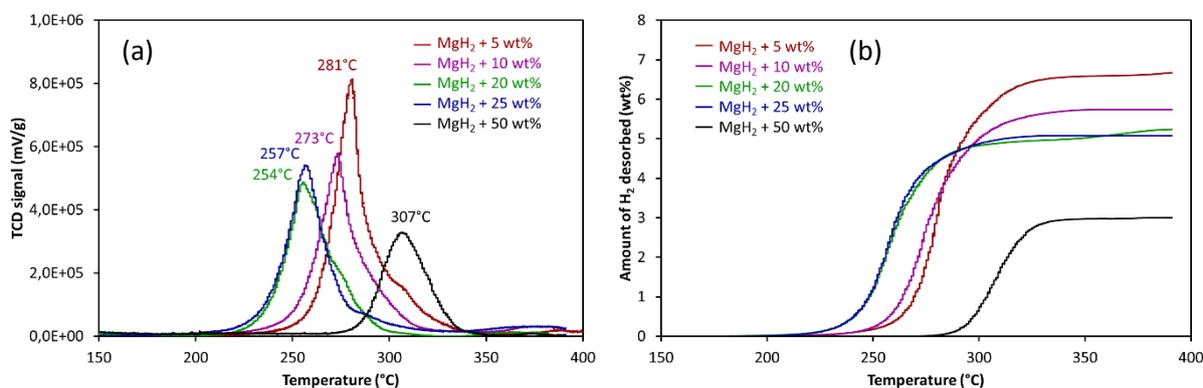
**Fig 2 – (a) TGA experiments performed with  $\approx 2$  mg of commercial  $\text{MgH}_2$ , from 20 to 500 °C, at a heating rate of 2 °C/min and under different atmosphere (gas flow = 20 ml/min) and (b) TPD experiments performed with  $\approx 2$  mg of commercial  $\text{MgH}_2$  heated from 20 to 500 °C, under 40 ml/min of argon and at different heating rates.**

Fig. 3 presents an example of screening process performed to study the impact on  $\text{MgH}_2$  of the addition of 5 wt% of different transition metal nanoparticles (nickel, titanium, iron, and vanadium oxide). The samples were prepared by planetary ball milling under argon for 5 h, using balls of zirconium dioxide of 1 mm diameter and a milling frequency of 300 revolutions per minute. The ball to powder mass ratio was 100:1. A sample of magnesium hydride milled under the same conditions without nanoparticles was also prepared for comparison. TPD experiments were carried out to perform the screening of the obtained systems. Around 2-3 mg of powder were heated from 40 to 450 °C, at a heating rate of 2 °C/min and under 40 ml/min of argon. The results show that nickel allows the lower dehydrogenation temperature (260 °C) followed by iron,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and titanium (Fig. 3a). With a high hydrogen storage capacity of 6.6 wt% (Fig. 3b), doping  $\text{MgH}_2$  with nickel nanoparticles seems therefore to be an interesting option and further characterization could be useful to understand how the nickel nanoparticles impact the dehydrogenation of magnesium hydride.



**Fig 3 – Screening process performed by TPD to study the impact of transition metal nanoparticles on the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>. (a) dehydrogenation profiles and (b) H<sub>2</sub> desorption capacity curves.**

Screening processes can also be used to find the best amount of additive in the design of an effective hydrogen storage system. Indeed, when a compound shows potential as doping agent to MgH<sub>2</sub>, the optimal quantity to add has to be found in order to have a low dehydrogenation temperature and a high hydrogen storage capacity. Fig. 4 presents the results obtained by TPD for the doping with a nickel-based complex, NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Different amounts (5, 10, 20, 25 and 50 wt%) were added to MgH<sub>2</sub> by planetary ball milling under the same conditions as presented earlier. The experiments show that when the amount of complex increases in the mixtures, the dehydrogenation temperature decreases until the optimal amount of 20 wt% of complex is reached. At higher amounts (25 and 50 wt%), the decomposition temperature shifted towards higher temperatures.



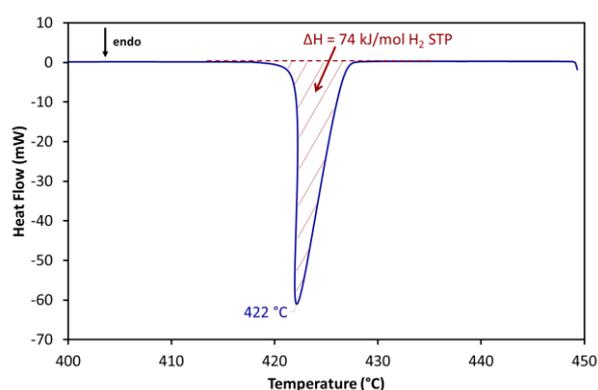
**Fig 4 – Screening process performed by TPD to study the impact of the amount of NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>. (a) Desorption profiles and (b) H<sub>2</sub> desorption capacity curves.**

Finally, screening processes are also widely used to determine the best preparation conditions, especially when ball-milling is used to obtain “MgH<sub>2</sub> + additive” mixtures. Xie et al.<sup>62</sup> studied the role of the milling time on the dehydrogenation behavior of MgH<sub>2</sub>/Ni composite by using DSC and TGA for the screening process. Hanada et al.<sup>63</sup> used TGA to study the correlation between structural characteristics and the amount of hydrogen desorbed in the mechanical milling process.

### 3. Thermal analysis to study in details the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>: DSC

The calorimetry techniques (DSC) are widely used to deeply characterize the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>-based systems. While TPD and TGA techniques allow to investigate the impact of additives on the MgH<sub>2</sub> decomposition temperature, by using DSC the enthalpy of the dehydrogenation reaction and the apparent activation energy can be additionally obtained. By DSC, the impact of additives on the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> can be studied from both thermodynamic and kinetic point of view. It is of particular interest to know if an alloy is formed during the composite preparation, leading to a change in the enthalpy of dehydrogenation. Same as for TPD or TGA, the experimental conditions (mass, heating rate, gas flow, crucible use...) have to be strictly controlled for repeatable and quantitative measurements.

The amount of heat involved during dehydrogenation can be obtained with a single DSC experiment by integrating the decomposition peak, Fig. 5. Decomposition of MgH<sub>2</sub> is an endothermic phenomenon, the heat involved is therefore consumed and corresponds to the enthalpy of reaction. As reported by Bogdanović et al.<sup>32</sup>, the theoretical value for the enthalpy of MgH<sub>2</sub> dehydrogenation is 74.7 kJ/mol H<sub>2</sub>. The value of 74 kJ/mol H<sub>2</sub> STP found in Fig. 5 is therefore in good agreement with the theoretical one.



**Fig 5 – DSC analysis performed on commercial MgH<sub>2</sub>. The powder (1.94 mg) was heated from 25 to 450 °C (heating rate of 2 °C/min) under argon flow (40 ml/min). A hermetic aluminum pan with a pinhole sealed inside a glove box was used to avoid the sample oxidation.**

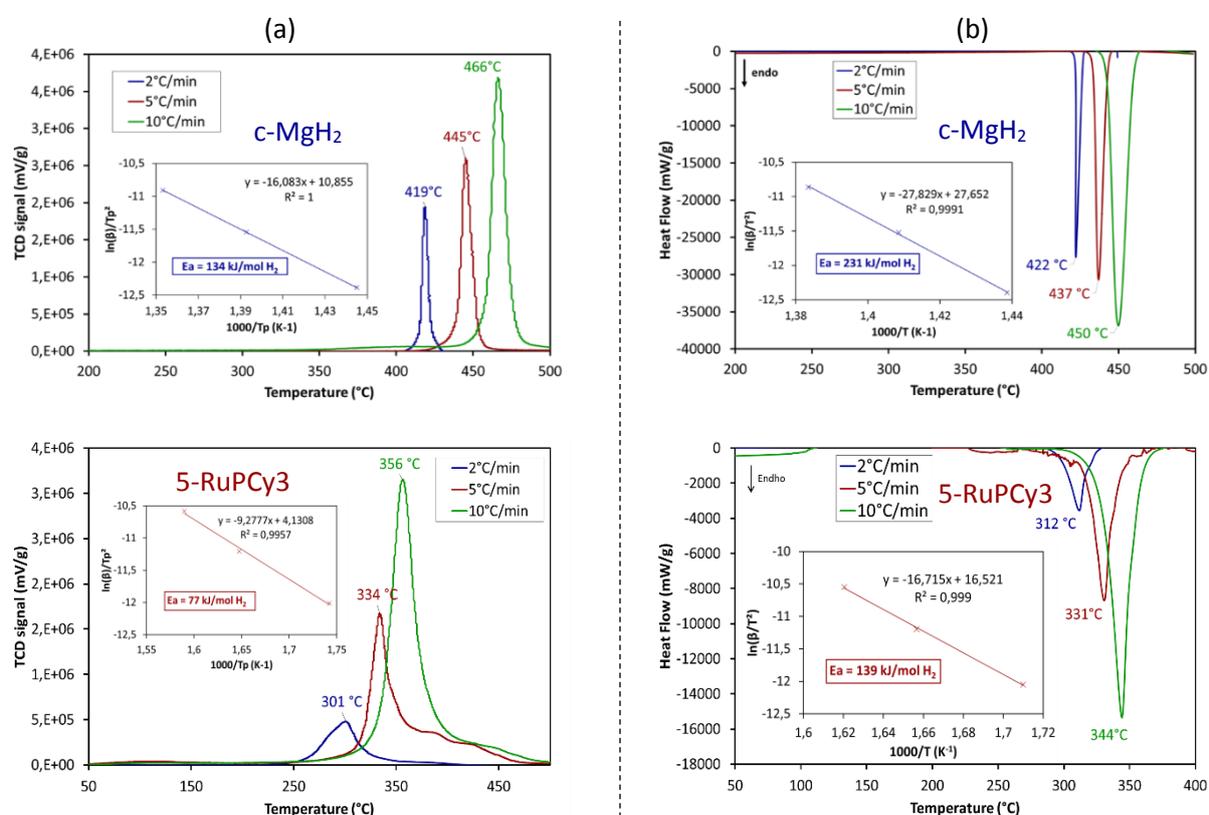
To calculate the dehydrogenation reaction apparent activation energy, the Kissinger method can be used. For this, 3 DSC experiments are enough although a higher accuracy is obtained with 4 or more analyses performed at different heating rates. It is worth nothing that the apparent activation energy can be also obtained by applying Kissinger method to TPD and TGA experiments. The Kissinger equation (eqn. 1) allows to determine the apparent activation energy for a decomposition reaction regardless to the reaction order. The linearization of the Kissinger equation in logarithmic form is reported as follows:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \frac{-E_a}{RT} + \ln\left(\frac{RC_0}{T^2 E_a}\right) \quad (\text{eqn. 1})$$

with R the gas constant,  $\beta$  the heating rate,  $C_0$  the reaction order, and T the temperature of the DSC peak. The apparent activation energy values are obtained from the slope of the straight lines interpolating the data obtained by plotting  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$  for each sample.

The calculated activation energy depends on the experimental set-up used, as shown in Fig. 7 where the data obtained by TPD and DSC techniques are presented and used to calculate the apparent activation energy of the dehydrogenation for the commercial MgH<sub>2</sub> (c-MgH<sub>2</sub>) and MgH<sub>2</sub> doped with 5 wt% of RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> complex (5-RuPCy<sub>3</sub>)<sup>47</sup>.

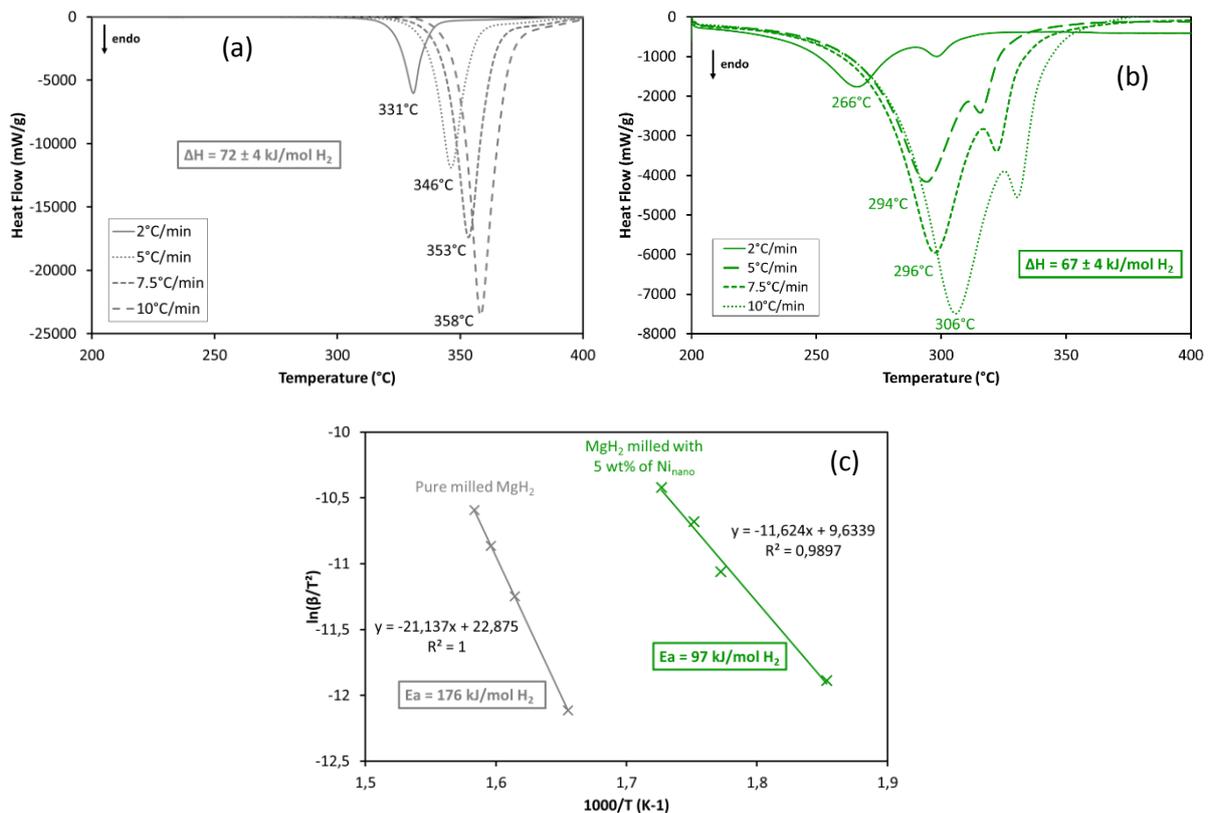
The values obtained are significantly different with 231 vs 134 kJ/mol H<sub>2</sub> and 139 vs 77 kJ/mol H<sub>2</sub> for c-MgH<sub>2</sub> and 5-RuPCy<sub>3</sub> respectively, with higher Ea when the DSC is used. These differences can be explained by different phenomenas measured: the. heat change for DSC and the gaz flow change for TPD. However, it is important to note that similar decrease in the activation energy was obtained by both techniques when MgH<sub>2</sub> was doped with Ru-based complex (60 and 57 % measured by DSC and TPD respectively for 5-RuPCy<sub>3</sub> when compared to m-MgH<sub>2</sub>). Regarding the results obtained in Fig. 7, care must be taken when comparing the apparant activation energies obtained with different thermal analysis techniques. In the literature, DSC is the mostly used technique for calculating Ea since it also mesure the enthalpy of the dehydrogenation reaction.



**Fig 7 – Determination of the dehydrogenation apparent activation energy for commercial MgH<sub>2</sub> (c-MgH<sub>2</sub>) and MgH<sub>2</sub> milled with 5 wt% of RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> complex (5-RuPCy<sub>3</sub>). (a) TPD and (b) DSC results.**

In Fig. 3, the results of the screening process showed that the addition of 5 wt% of nickel nanoparticles to MgH<sub>2</sub> by milling allows the lowest dehydrogenation temperature among the studied samples. However, by the use of only the TPD results, the impact of Ni nanoparticles on the dehydrogenation of magnesium hydride cannot be explained (i.e. the kinetics and/or the thermodynamics). DSC experiments performed at different heating rates (2, 5, 7.5 and 10 °C/min) for the pure milled MgH<sub>2</sub> and MgH<sub>2</sub> milled with 5 wt% of nickel nanoparticles provided new insights into the thermodynamic changes in the composite containing Ni. The results obtained are presented in Fig.

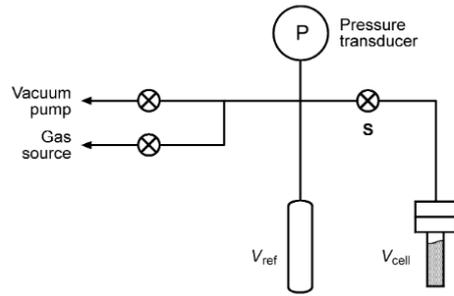
8a and 8b along with the Kissinger plots in Fig. 8c. Indeed, they are showing a slight change in the thermodynamics for the sample doped with Ni ( $67 \pm 4$  kJ/mol H<sub>2</sub> against  $72 \pm 4$  kJ/mol H<sub>2</sub> for pure milled MgH<sub>2</sub>). It is most likely due to the formation of a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> phase during the milling preparation. However, the highest difference is observed in the calculated apparent activation energy. As it can be seen in Fig. 8c the powder with nickel has an activation energy of 97 kJ/mol H<sub>2</sub> against 176 kJ/mol H<sub>2</sub> for pure-milled MgH<sub>2</sub>. The difference is significant and means that nickel greatly enhances the dehydrogenation kinetics of magnesium hydride.



**Fig. 8 – DSC analysis performed on (a) pure-milled MgH<sub>2</sub> and (b) MgH<sub>2</sub> milled with 5 wt% of nickel nanoparticles. Experimental conditions:  $\approx$  2 mg of sample, under argon flow (40 ml/min), from 25 to 450 °C, at different heating rates (2, 5, 7.5 and 10 °C/min), hermetic aluminum pans with a pinhole. (c) Kissinger plot,  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$**

#### 4. Volumetric technics to study the hydrogenation properties of Mg: Sieverts apparatus

The Sieverts (volumetric) technics are widely used to study the hydrogenation of magnesium<sup>43,47,48,64</sup>. In a Sievert instrument, Fig. 9, a calibrated reference volume is filled with H<sub>2</sub> up to a given pressure and then opened in the sample cell (whose volume is also calibrated). Depending on the system used, the pressure and temperature conditions, H<sub>2</sub> is either absorbed or desorbed by the sample and the amount involved is calculated from the change of gas pressure in the cell.

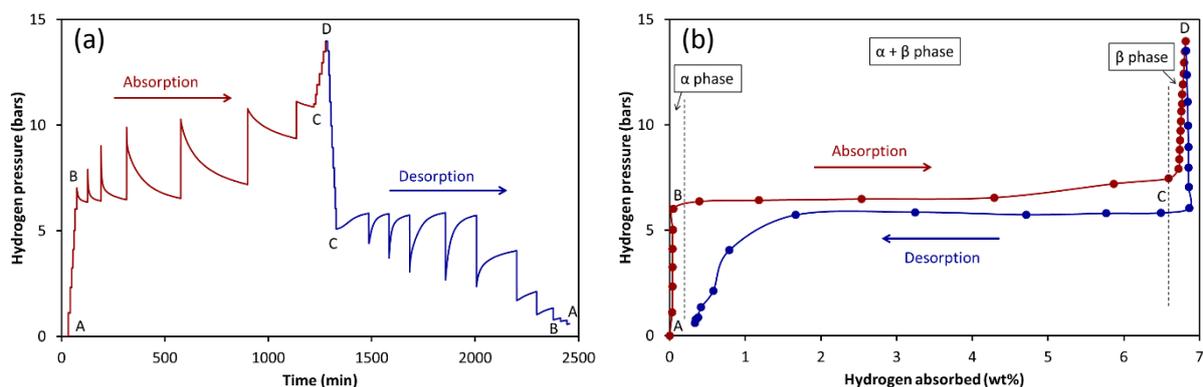


**Fig. 9 – Schematic representation of a simplified Sieverts apparatus** <sup>64</sup>

The Sievert instruments work most of the time under isothermal conditions. Around 100 mg of sample is necessary to perform the analyses. The main limit of these instruments is the duration of the experiments (between few hours and several weeks), but they are widely used due to their versatility. Indeed, with a volumetric technique, different investigations can be performed:

- The determination of hydrogenation and dehydrogenation thermodynamic parameters (and equilibrium pressure), by making pressure-composition isotherm, PCI – duration few days to a week,
- The hydrogenation and dehydrogenation global and direct kinetics thanks to absorption/desorption isotherms – duration few minutes to few days,
- The cycle lifespan behavior by performing hydrogenation/dehydrogenation cycles – duration several weeks.

For PCI (or PCT for pressure-composition-temperature) experiments, magnesium is placed in the sample chamber of the apparatus and the cell heated at a given temperature. By increasing the hydrogen pressure in the cell, step by step, until equilibrium is reached ( Fig. 10a) the PCI curve, Fig. 10b, can be built. The choice of the pressure steps depends on the properties of the sample used. The same kind of curve can be built for desorption, by decreasing the hydrogen pressure step by step instead of increasing.



**Fig. 10 – Building of a PCI curve obtained with pure-milled MgH<sub>2</sub> heated at 350 °C. (a) Equilibrium curve and (b) PCI curve.**

The PCI curves give a good insight onto the mechanisms of hydrogenation and dehydrogenation, Fig. 10b. As proposed by Wei et al. in <sup>43</sup>, in the A-B section, the hydrogen molecules firstly dissociate into hydrogen atoms at the Mg surface, and then diffuse into the sub-surface and occupy the

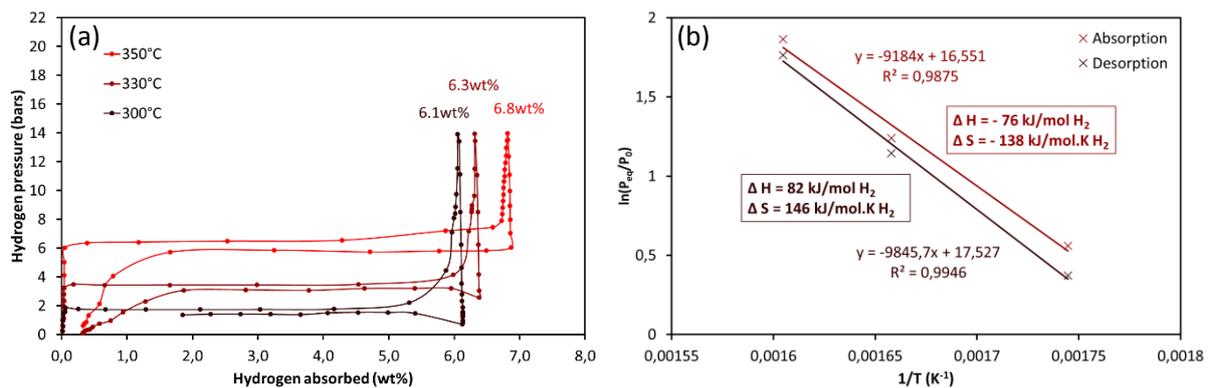
interstitial sites to form a solid solution, the  $\alpha$  phase. With the increasing hydrogen pressure, the hydrogen concentration in the interstitial site reaches a critical point (point B), where a hydride  $\beta$  phase with a larger interstitial concentration and a lower density form. A plateau can be found in section B-C, which shows the coexistence of  $\alpha$  and  $\beta$  phases, and the length of this plateau represents the reversible hydrogen storage capacity of the material. The pressure starts to rise again at point C and it signals the end of  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation. The metal hydride becomes a single hydride phase at section C-D and the maximum storage capacity of the host material is reached. The dehydrogenation of  $\text{MgH}_2$  follows a reverse pathway with, most of the time, a small hysteresis (difference of equilibrium pressure between hydrogenation and dehydrogenation, Fig. 10b).

With an absorption and a desorption PCI, two important storage properties are available. First, the reversible hydrogen storage capacity corresponding to the length of the equilibrium plateau, 6.8 wt% of  $\text{H}_2$  for the example given in Fig.10. Second, the equilibrium pressure for both absorption and desorption. At pressures higher than the equilibrium plateau for absorption, the hydrogenation process will be favorable and the other way around for desorption. In the case of pure milled  $\text{MgH}_2$  heated at 350 °C (Fig. 10b), pressures higher than 6.5 bars are needed for hydrogenation while pressures lower than 5.5 bars will favor the dehydrogenation. These equilibrium pressures depend on the chosen temperature and the storage material.

With minimum 3 PCI curves obtained at different temperatures, the thermodynamic parameters of the hydrogenation/dehydrogenation can be calculated thanks to the Van't Hoff method. It allows to determine the enthalpy and entropy for both  $\text{H}_2$  absorption and desorption based on the following equation (eqn.2):

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \quad (\text{eqn. 2})$$

with R the gas constant,  $P_{eq}$  the pressure at the equilibrium plateau,  $P_0$  the atmospheric pressure, and T the temperature of the isotherm. The enthalpies and entropies values are obtained from the slope of the straight lines interpolating the data obtained by plotting  $\ln(P_{eq}/P_0)$  vs  $1/T$  for each sample.



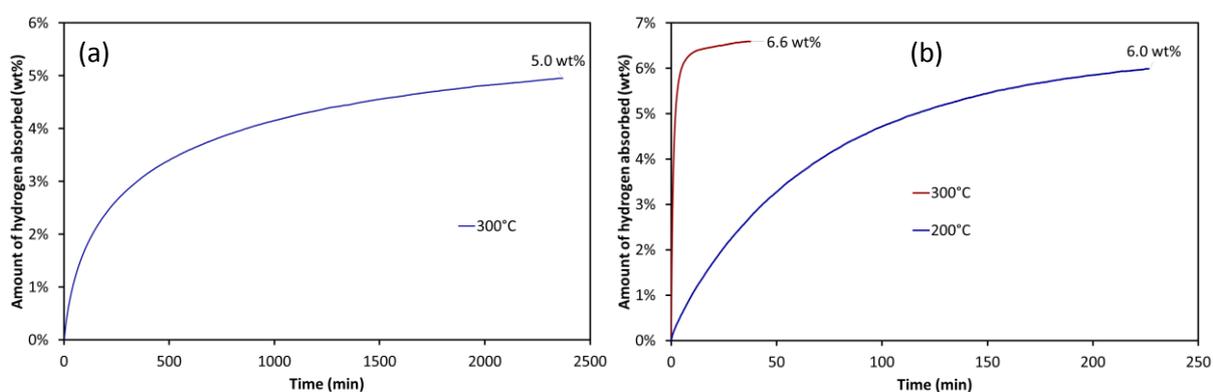
**Fig. 11 – (a) PCI curves at 300, 330 and 350 °C obtained for pure-milled  $\text{MgH}_2$  and (b) corresponding Van't Hoff plots.**

Fig. 11 presents the results obtained for pure-milled  $\text{MgH}_2$ . Three PCI at 300, 330 and 350 °C were performed ( Fig. 11a) and the corresponding Van't Hoff plots are given in Fig. 11b. According to Aguey-Zinsou et al. <sup>31</sup> the formation enthalpy and entropy of the  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  system are  $\pm 75$  kJ/mol  $\text{H}_2$  and  $\pm 130$  kJ/mol.K  $\text{H}_2$  respectively. The values obtained in Fig. 11 are close to the theoretical one for

hydrogenation but slightly higher for dehydrogenation. This difference, often reported in literature, can be caused by a certain degree of hysteresis, probably because of powder sintering during hydrogen absorption at high temperature<sup>47,65,66</sup>.

The main limit of the PCI curves and the Van't Hoff method is the duration of the experiments. For example, the PCI curve obtained is Fig. 10 was performed in almost 2 days. As 3 PCI are at least required, almost 1 week is needed to determine the thermodynamic properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system thanks to Van't Hoff method. However, the duration can be shortened if the hydrogenation and dehydrogenation kinetics are very high.

The Sieverts method can be also used to study the hydrogenation and dehydrogenation kinetics of Mg/MgH<sub>2</sub>. While several increasing or decreasing pressure steps are required for building a PCI, a single one is in this case necessary. The temperature must be firstly set at a desired value before sending a given hydrogen pressure in the sample cell and follow the evolution of the pressure versus time, until equilibrium. The evolution of the H<sub>2</sub> pressure can be related to the amount of hydrogen absorbed or desorbed by the sample, depending on if the pressure increases (dehydrogenation) or decreases (hydrogenation). Fig. 12 presents hydrogenation isotherms obtained for two samples, commercial MgH<sub>2</sub> (c-MgH<sub>2</sub>, Fig. 12a) and pure-milled MgH<sub>2</sub> (m-MgH<sub>2</sub>, Fig. 12b). The two powders were firstly dehydrogenated under vacuum at 350 °C. The isotherms were performed under 30 bars of H<sub>2</sub> at 300 °C for c-MgH<sub>2</sub> and at 200 and 300 °C for m-MgH<sub>2</sub>. For commercial MgH<sub>2</sub>, more than 40 hours is needed to absorb 5 wt% of H<sub>2</sub> at 300 °C, while it takes only 40 min for pure-milled MgH<sub>2</sub> to absorb 6.6 wt% of hydrogen at the same temperature. The impact of the milling preparation on the hydrogenation kinetics is therefore considerable. When the temperature is decreased, Fig. 12b, the kinetics are also decreased and m-MgH<sub>2</sub> sample is only able to absorb 6 wt% of H<sub>2</sub> in about 10 hours at 200 °C. The same kind of curve can be obtained for dehydrogenation, as presented by Aguey-Zinsou et al.<sup>67</sup>.

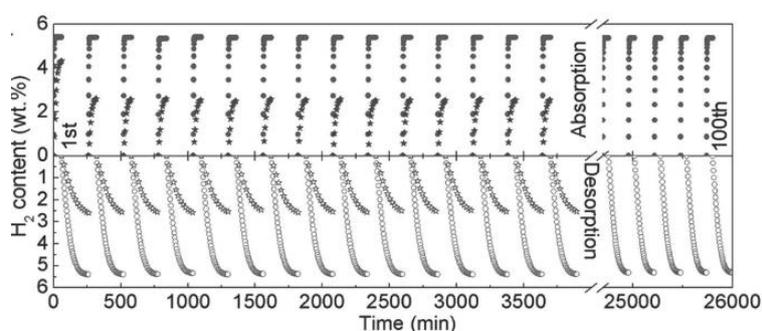


**Fig. 12 – Hydrogenation isotherms under 30 bars of H<sub>2</sub> at different temperatures, obtained for (a) commercial MgH<sub>2</sub> and (b) pure-milled MgH<sub>2</sub>.**

With hydrogenation or dehydrogenation isotherms obtained at different temperatures (minimum 3), kinetic models can be used allowing to calculate for example the apparent activation energy of the reaction. Numerous different models are available helping also to determine the limiting kinetic step of the hydrogenation or dehydrogenation process<sup>68</sup>. For example, Chen et al.<sup>69</sup> demonstrated that the rate limiting step for hydrogen absorption in MgH<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite is the diffusion of hydrogen in magnesium. A low value of 13 kJ/mol H<sub>2</sub> was obtained for the apparent activation energy of hydrogenation. Barkhordarian et al.<sup>70</sup> showed that the rate limiting step for hydrogen desorption in MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites changes with the temperature and the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content. An activation energy

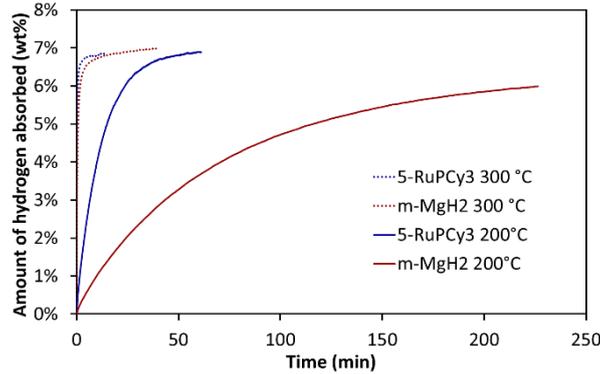
of 61 kJ/mol H<sub>2</sub> was obtained for a 0.2 mol% catalyst content. Finally, Milosevic et al.<sup>71</sup> used the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) nucleation and growth model and found that the dehydrogenation of MgH<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> composites is limited by the nucleation rate or the dimensionality of nuclei, depending on the catalyst content. An apparent activation energy of 54 kJ/mol H<sub>2</sub> was calculated. The use of kinetic models to study the hydrogen storage properties of Mg/MgH<sub>2</sub> is however difficult as the results can be considerably different depending on the samples, the temperature/pressure conditions and the chosen models<sup>31</sup>.

Finally, the Sieverts technique is interesting for studying the cycle lifespan behavior of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. For this, several following hydrogenation dehydrogenation isotherms at constant temperature must be performed. As presented in Fig. 13, Xia et al.<sup>72</sup> performed 100 hydrogenation-dehydrogenation cycles on Mg nanoparticles supported on graphene and doped with nickel nanoparticles. The results show a high cycle lifespan for the two samples studied. Crivello et al.<sup>73</sup> also investigated in detail the cycle lifespan of magnesium hydride by Sievert method. The authors<sup>73</sup> reported that MgH<sub>2</sub> under pellet form shows a better cycling stability than MgH<sub>2</sub> as a powder.



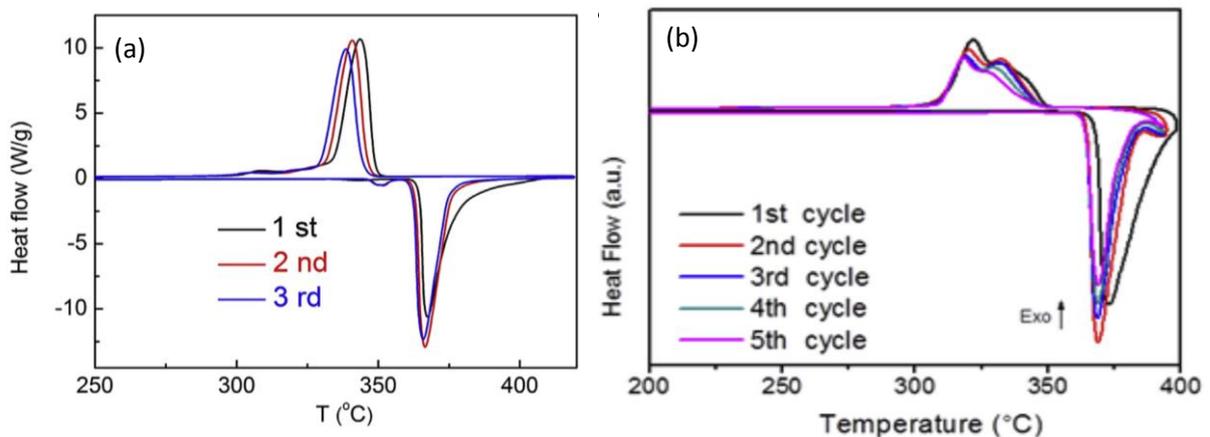
**Fig. 13 – Example of cycle lifespan study performed on Mg nanoparticles supported on graphene and doped with nickel nanoparticles with a Sievert apparatus<sup>72</sup>**

Such cycle lifespan studies are time consuming and several weeks are needed when the storage system behavior after extensive cycling is required<sup>74</sup>. A compromise between the temperature and the duration of the experiment is most of the time necessary (high temperature for higher kinetics). However, at high temperatures, the differences between the cycles is less visible than at a low temperature. As shown in Fig. 14, at 300 °C, the difference between the hydrogenation properties of pure-milled MgH<sub>2</sub> and MgH<sub>2</sub> doped with a ruthenium complex (RuPCy3<sup>47</sup>) is negligible, while at 200 °C this is significant. The choice of the temperature conditions for an accurate cycle lifespan study can therefore be difficult. If the temperature is too high, the difference of behavior during cycling will not be visible. If the temperature is too low, the kinetics will be too slow and the experiments will take too much time.



**Fig. 14 – Hydrogenation isotherms under 30 bars of H<sub>2</sub> at two temperatures 200 and 300 °C and for two samples pure-milled MgH<sub>2</sub> (m-Mg H<sub>2</sub>) and MgH<sub>2</sub> milled with 5 wt% of RuPCy3 complex (5-RuPCy3)<sup>47</sup>.**

To make a lifespan study under non-isothermal conditions and thus avoid the issue of the compromise between the temperature and the duration of the experiments, HP-DSC is a tool of particular interest. This technique allows to couple a volumetric line with a calorimeter. The Mg sample is heated under a controlled hydrogen pressure leading to its hydrogenation. Both the heat released and the hydrogen consumed are measured. The sample is then cooled under vacuum (or a given H<sub>2</sub> pressure) until its complete dehydrogenation. The heat consumed and the hydrogen released are once more measured. Several following hydrogenation-dehydrogenation cycles can be performed. Fig. 15 shows results obtained by Li et al.<sup>75</sup> and Zhang et al.<sup>76</sup>. They used an HP-DSC technique to study the lifespan behavior upon cycling of their samples. No major differences could be observed between the first and last cycle meaning that the systems formed are stable.



**Fig. 15 – Example of cycle lifespan study performed by HP-DSC by (a) Li et al.<sup>75</sup> and (b) Zhang et al.**

76

Although its use is scarce, the HP-DSC technique seems particularly versatile for studying all the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system:

- The hydrogenation and dehydrogenation temperatures by DSC,
- The hydrogenation and dehydrogenation kinetics thanks to the coupling with a volumetric line,

- The hydrogenation and dehydrogenation thermodynamics – volumetric line (Van't Hoff) and DSC (Kissinger, direct measurement of heat),
- The hydrogen storage capacity – volumetric line,
- The behavior after extensive cycling – coupling.

Regarding the difficulties exposed earlier when comes the moment to compare the results obtained with different instruments (see [Fig. 7](#)), the advantages of an all-in-one apparatus like HP-DSC are huge.

## 5. Conclusion

Many different solid-state hydrogen storage materials have been studied and reported in the literature but no one of the investigated systems is able to answer to the requirements for on-board applications yet. They still suffer from low reversible hydrogen storage capacity, low hydrogen uptake/release kinetics, high thermodynamic stability and/or safety issues. For an extensive use of these materials, it is of primary interest to be able to understand the thermal phenomena associated to the hydrogenation and dehydrogenation processes.

Through the case study of the Mg/MgH<sub>2</sub> system, the considerable interest of the use of thermal analysis techniques and calorimetry was detailed. [Table 4](#) presents an overview of the techniques used in the literature to study the hydrogen storage properties of solid-state systems. The strengths and weaknesses of these techniques are highlighted as well as the working principles and the measured storage properties. The duration of the experiments performed with the different techniques and the properties measured are also indicated. Between all the presented techniques, HP-DSC is the most versatile and can be used to study the hydrogenation and dehydrogenation kinetics and thermodynamics in details, as well as the hydrogen storage capacity and the cycle lifespan behavior of the different solid-state systems.

Table 4: overview of the thermal analysis apparatus used to study the hydrogen storage properties of the Mg/MgH <sub>2</sub> system												
Apparatus	Principle	H <sub>2</sub> capacity	Hydrogenation: Mg + H <sub>2</sub> -> MgH <sub>2</sub>			Dehydrogenation: MgH <sub>2</sub> -> Mg + H <sub>2</sub>			Cycle life	Strengths	Weaknesses	
			Conditions	Thermo	Kinetics	Conditions	Thermo	Kinetics				
Thermal analysis	DSC	Measure of heat	/	/	/	/	T	Ea, Q	Rate, model	/	Short experiments, 1-10 mg scale	Dehydrogenation only, no H <sub>2</sub> capacity
	ATG	Measure of mass loss	Direct value	/	/	/	T	Ea	Rate, model	/	Short experiments, 1-10 mg scale	Dehydrogenation only,
	TPD	Measure of H <sub>2</sub> released	Calibration	/	/	/	T	Ea	Rate, model	/	Short experiments, 1-10 mg scale	Dehydrogenation only
Sieverts technic	PCT	Measure of H <sub>2</sub> pressure	Calculation	T, P	ΔH, ΔS	Rate, model	T, P	ΔH, ΔS	Rate, model	Yes	Versatility	Isothermal conditions, long experiments, 100-500mg scale
Coupled apparatus	HP-DSC	Measure of heat and H <sub>2</sub> pressure	Calculation	T, P	ΔH, ΔS, Ea, Q	Rate, model	T	Ea, Q, ΔH, ΔS	Rate, model	Yes	All-in-one apparatus	Cost of the apparatus

**Green:** value obtained with a single experiment,  
**Yellow:** value obtained in more than one experiment, but in less than a day,  
**Orange:** value obtained in more than one day, but in less than a week  
**Red:** value obtained in more than one week,  
 /: value not available with the apparatus.

## References

- (1) Chow, J.; Kopp, R. J.; Portney, P. R. Energy Resources and Global Development. *Science* **2003**, *302* (5650), 1528–1531. <https://doi.org/10.1126/science.1091939>.
- (2) Arto, I.; Capellán-Pérez, I.; Lago, R.; Bueno, G.; Bermejo, R. The Energy Requirements of a Developed World. *Energy for Sustainable Development* **2016**, *33* (Supplement C), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2016.04.001>.
- (3) Graves, P. E. Implications of Global Warming: Two Eras. *World Development Perspectives* **2017**, *7–8*, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.wdp.2017.10.002>.
- (4) Bockris, J. O. Will Lack of Energy Lead to the Demise of High-Technology Countries in This Century? *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (2), 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.025>.
- (5) Kramer, G. J.; Haigh, M. No quick switch to low-carbon energy <http://www.nature.com/articles/462568a> (accessed Aug 1, 2018). <https://doi.org/10.1038/462568a>.
- (6) Bauer, C.; Treyer, K.; Heck, T.; Hirschberg, S. Greenhouse Gas Emissions from Energy Systems, Comparison, and Overview☆. In *Encyclopedia of the Anthropocene*; Dellasala, D. A., Goldstein, M. I., Eds.; Elsevier: Oxford, 2018; pp 473–484. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09276-4>.
- (7) Benson, S. M.; Orr, F. M. Sustainability and Energy Conversions. *MRS Bulletin* **2008**, *33* (4), 297–302. <https://doi.org/10.1557/mrs2008.257>.
- (8) Baranes, E.; Jacqmin, J.; Poudou, J.-C. Non-Renewable and Intermittent Renewable Energy Sources: Friends and Foes? *Energy Policy* **2017**, *111*, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.09.018>.
- (9) Can Şener, Ş. E.; Sharp, J. L.; Anctil, A. Factors Impacting Diverging Paths of Renewable Energy: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 2335–2342. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.042>.
- (10) Olabi, A. G. Renewable Energy and Energy Storage Systems. *Energy* **2017**, *136* (Supplement C), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.054>.
- (11) Dutta, S. A Review on Production, Storage of Hydrogen and Its Utilization as an Energy Resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (4), 1148–1156. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>.
- (12) Andrews, J.; Shabani, B. The Role of Hydrogen in a Global Sustainable Energy Strategy. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **2014**, *3* (5), 474–489. <https://doi.org/10.1002/wene.103>.
- (13) Barreto, L.; Makihiro, A.; Riahi, K. The Hydrogen Economy in the 21st Century: A Sustainable Development Scenario. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, *28* (3), 267–284. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00074-5).
- (14) Bakenne, A.; Nuttall, W.; Kazantzis, N. Sankey-Diagram-Based Insights into the Hydrogen Economy of Today. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (19), 7744–7753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.216>.
- (15) Winter, C.-J. Hydrogen Energy — Abundant, Efficient, Clean: A Debate over the Energy-System-of-Change. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (14, Supplement 1), S1–S52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.063>.
- (16) Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30* (7), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>.
- (17) Durbin, D. J.; Malardier-Jugroot, C. Review of Hydrogen Storage Techniques for on Board Vehicle Applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (34), 14595–14617. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.058>.

- (18) Zhang, F.; Zhao, P.; Niu, M.; Maddy, J. The Survey of Key Technologies in Hydrogen Energy Storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (33), 14535–14552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>.
- (19) Zhou, L. Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, *9* (4), 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.005>.
- (20) Shen, C.; Ma, L.; Huang, G.; Wu, Y.; Zheng, J.; Liu, Y.; Hu, J. Consequence Assessment of High-Pressure Hydrogen Storage Tank Rupture during Fire Test. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2018**, *55*, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.06.016>.
- (21) Ren, J.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Liao, S. Current Research Trends and Perspectives on Materials-Based Hydrogen Storage Solutions: A Critical Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (1), 289–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- (22) Klebanoff, L. E.; Keller, J. O. 5 Years of Hydrogen Storage Research in the U.S. DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoE). *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (11), 4533–4576. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.051>.
- (23) DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles | Department of Energy <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (accessed Oct 25, 2018).
- (24) Lototskyy, M.; Yartys, V. A. Comparative Analysis of the Efficiencies of Hydrogen Storage Systems Utilising Solid State H Storage Materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *645*, S365–S373. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.107>.
- (25) Lim K. L.; Kazemian H.; Yaakob Z.; Daud W. R. W. Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review. *Chemical Engineering & Technology* **2010**, *33* (2), 213–226. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900376>.
- (26) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nature* **1997**, *386* (6623), 377–379. <https://doi.org/10.1038/386377a0>.
- (27) Liu, D.; Purewal, J. J.; Yang, J.; Sudik, A.; Maurer, S.; Mueller, U.; Ni, J.; Siegel, D. J. MOF-5 Composites Exhibiting Improved Thermal Conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (7), 6109–6117. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.129>.
- (28) An, X. H.; Gu, Q. F.; Zhang, J. Y.; Chen, S. L.; Yu, X. B.; Li, Q. Experimental Investigation and Thermodynamic Reassessment of La–Ni and LaNi<sub>5</sub>–H Systems. *Calphad* **2013**, *40*, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.12.002>.
- (29) Liang, G.; Huot, J.; Schulz, R. Hydrogen Storage Properties of the Mechanically Alloyed LaNi<sub>5</sub>-Based Materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, *320* (1), 133–139. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00929-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00929-X).
- (30) Davids, M. W.; Lototskyy, M. Influence of Oxygen Introduced in TiFe-Based Hydride Forming Alloy on Its Morphology, Structural and Hydrogen Sorption Properties. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (23), 18155–18162. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.106>.
- (31) Aguey-Zinsou, K.-F.; Ares-Fernández, J.-R. Hydrogen in Magnesium: New Perspectives toward Functional Stores. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (5), 526–543. <https://doi.org/10.1039/B921645F>.
- (32) Bogdanović, B.; Bohmhammel, K.; Christ, B.; Reiser, A.; Schlichte, K.; Vehlen, R.; Wolf, U. Thermodynamic Investigation of the Magnesium–Hydrogen System. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *282* (1), 84–92. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00829-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00829-9).
- (33) Wang, J.; Ebner, A. D.; Ritter, J. A. Preparation of a New Ti Catalyst for Improved Performance of NaAlH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (16), 11650–11655. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.101>.
- (34) Shin-ichi Orimo, †; Yuko Nakamori, †; Jennifer R. Eliseo, ‡; Andreas Züttel, § and; Craig M. Jensen\*, ‡. Complex Hydrides for Hydrogen Storage <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0501846> (accessed Jan 18, 2019). <https://doi.org/10.1021/cr0501846>.

- (35) Xueping, Z.; Ping, L.; Xuanhui, Q. Effect of Additives on the Reversibility of Lithium Alanate (LiAlH<sub>4</sub>). *Rare Metal Materials and Engineering* **2009**, *38* (5), 766–769. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(10\)60034-3](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(10)60034-3).
- (36) Varin, R. A.; Zbroniec, L. Decomposition Behavior of Unmilled and Ball Milled Lithium Alanate (LiAlH<sub>4</sub>) Including Long-Term Storage and Moisture Effects. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *504* (1), 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.059>.
- (37) Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, Ph.; Emmenegger, Ch. LiBH<sub>4</sub> a New Hydrogen Storage Material. *Journal of Power Sources* **2003**, *118* (1), 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00054-5).
- (38) Mauron, P.; Buchter, F.; Friedrichs, O.; Remhof, A.; Biemann, M.; Zwicky, C. N.; Züttel, A. Stability and Reversibility of LiBH<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (3), 906–910. <https://doi.org/10.1021/jp077572r>.
- (39) Urganian, J.; Torres, F. J.; Palumbo, M.; Baricco, M. Hydrogen Release from Solid State NaBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (12), 3111–3115. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.031>.
- (40) Chong, L.; Zou, J.; Zeng, X.; Ding, W. Study on Reversible Hydrogen Sorption Behaviors of a 3NaBH<sub>4</sub>/HoF<sub>3</sub> Composite. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (26), 14275–14281. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.051>.
- (41) Wolf, G.; Baumann, J.; Baitalow, F.; Hoffmann, F. P. Calorimetric Process Monitoring of Thermal Decomposition of B–N–H Compounds. *Thermochimica Acta* **2000**, *343* (1), 19–25. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00365-2).
- (42) Xiong, Z.; Yong, C. K.; Wu, G.; Chen, P.; Shaw, W.; Karkamkar, A.; Autrey, T.; Jones, M. O.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P.; et al. High-Capacity Hydrogen Storage in Lithium and Sodium Amidoboranes. *Nature Materials* **2008**, *7* (2), 138–141. <https://doi.org/10.1038/nmat2081>.
- (43) Wei, T. Y.; Lim, K. L.; Tseng, Y. S.; Chan, S. L. I. A Review on the Characterization of Hydrogen in Hydrogen Storage Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79* (Supplement C), 1122–1133. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.132>.
- (44) Yu, H.; Bennici, S.; Auroux, A. Hydrogen Storage and Release: Kinetic and Thermodynamic Studies of MgH<sub>2</sub> Activated by Transition Metal Nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (22), 11633–11641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.069>.
- (45) Liang, G.; Huot, J.; Boily, S.; Van Neste, A.; Schulz, R. Catalytic Effect of Transition Metals on Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Ball Milled MgH<sub>2</sub>–Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) Systems. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *292* (1–2), 247–252. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00442-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00442-9).
- (46) Jain, I. P.; Lal, C.; Jain, A. Hydrogen Storage in Mg: A Most Promising Material. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (10), 5133–5144. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>.
- (47) Galey, B.; Auroux, A.; Sabo-Etienne, S.; Grellier, M.; Dhaher, S.; Postole, G. Impact of the Addition of Poly-Dihydrogen Ruthenium Precursor Complexes on the Hydrogen Storage Properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> System. *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2* (10), 2335–2344. <https://doi.org/10.1039/C8SE00170G>.
- (48) Galey, B.; Auroux, A.; Sabo-Etienne, S.; Grellier, M.; Postole, G. Enhancing Hydrogen Storage Properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> System by the Addition of Bis(Tricyclohexylphosphine)Nickel(II) Dichloride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (23), 11939–11952. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.114>.
- (49) Bérubé, V.; Radtke, G.; Dresselhaus, M.; Chen, G. Size Effects on the Hydrogen Storage Properties of Nanostructured Metal Hydrides: A Review. *Int. J. Energy Res.* **2007**, *31* (6–7), 637–663. <https://doi.org/10.1002/er.1284>.
- (50) Callini, E.; Aguey-Zinsou, K.-F.; Ahuja, R.; Ares, J. R.; Bals, S.; Biliškov, N.; Chakraborty, S.; Charalambopoulou, G.; Chaudhary, A.-L.; Cuevas, F.; et al. Nanostructured Materials for Solid-State Hydrogen Storage: A Review of the Achievement of COST Action MP1103. *International*

- Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (32), 14404–14428. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.025>.
- (51) Sadhasivam, T.; Kim, H.-T.; Jung, S.; Roh, S.-H.; Park, J.-H.; Jung, H.-Y. Dimensional Effects of Nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for Hydrogen Storage Applications: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
- (52) Schneemann, A.; White, J. L.; Kang, S.; Jeong, S.; Wan, L. F.; Cho, E. S.; Heo, T. W.; Prendergast, D.; Urban, J. J.; Wood, B. C.; et al. Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00313>.
- (53) Li, J.; Li, B.; Shao, H.; Li, W.; Lin, H. Catalysis and Downsizing in Mg-Based Hydrogen Storage Materials. *Catalysts* **2018**, *8*, 89. <https://doi.org/10.3390/catal8020089>.
- (54) Webb, C. J. A Review of Catalyst-Enhanced Magnesium Hydride as a Hydrogen Storage Material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, *84*, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.06.014>.
- (55) Wang, Y.; Wang, Y. Recent Advances in Additive-Enhanced Magnesium Hydride for Hydrogen Storage. *Progress in Natural Science: Materials International* **2017**, *27* (1), 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.016>.
- (56) Sun, Y.; Shen, C.; Lai, Q.; Liu, W.; Wang, D.-W.; Aguey-Zinsou, K.-F. Tailoring Magnesium Based Materials for Hydrogen Storage through Synthesis: Current State of the Art. *Energy Storage Materials* **2018**, *10*, 168–198. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>.
- (57) Kumar, S.; Singh, A.; Tiwari, G. P.; Kojima, Y.; Kain, V. Thermodynamics and Kinetics of Nano-Engineered Mg-MgH<sub>2</sub> System for Reversible Hydrogen Storage Application. *Thermochimica Acta* **2017**, *652*, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.021>.
- (58) Zhang, T.; Isobe, S.; Jain, A.; Wang, Y.; Yamaguchi, S.; Miyaoka, H.; Ichikawa, T.; Kojima, Y.; Hashimoto, N. Enhancement of Hydrogen Desorption Kinetics in Magnesium Hydride by Doping with Lithium Metatitanate. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *711* (Supplement C), 400–405. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.361>.
- (59) Zhang, J.; Zhu, Y.; Yao, L.; Xu, C.; Liu, Y.; Li, L. State of the Art Multi-Strategy Improvement of Mg-Based Hydrides for Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *782*, 796–823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.217>.
- (60) S. Shinde, S.; Kim, D.-H.; Yu, J.-Y.; Lee, J.-H. Self-Assembled Air-Stable Magnesium Hydride Embedded in 3-D Activated Carbon for Reversible Hydrogen Storage. *Nanoscale* **2017**, *9* (21), 7094–7103. <https://doi.org/10.1039/C7NR01699A>.
- (61) Vincent, S. D.; Huot, J. Effect of Air Contamination on Ball Milling and Cold Rolling of Magnesium Hydride. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509* (19), L175–L179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.147>.
- (62) Xie, L.; Li, J.; Zhang, T.; Kou, H. Role of Milling Time and Ni Content on Dehydrogenation Behavior of MgH<sub>2</sub>/Ni Composite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2017**, *27* (3), 569–577. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60063-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60063-3).
- (63) Hanada, N.; Ichikawa, T.; Orimo, S.-I.; Fujii, H. Correlation between Hydrogen Storage Properties and Structural Characteristics in Mechanically Milled Magnesium Hydride MgH<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *366* (1–2), 269–273. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00734-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00734-5).
- (64) Blach, T. P.; Gray, E. MacA. Sieverts Apparatus and Methodology for Accurate Determination of Hydrogen Uptake by Light-Atom Hosts. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, *446–447*, 692–697. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.061>.
- (65) Moretto, P.; Zlotea, C.; Dolci, F.; Amieiro, A.; Bobet, J.-L.; Borgschulte, A.; Chandra, D.; Enoki, H.; De Rango, P.; Fruchart, D.; et al. A Round Robin Test Exercise on Hydrogen Absorption/Desorption Properties of a Magnesium Hydride Based Material. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (16), 6704–6717. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.118>.
- (66) Flanagan, T. B.; Park, C.-N.; Oates, W. A. Hysteresis in Solid State Reactions. *Progress in Solid State Chemistry* **1995**, *23* (4), 291–363. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00006-G](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00006-G).

- (67) Ageyziinsou, K.; Aresfernandez, J.; Klassen, T.; Bormann, R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on MgH<sub>2</sub> Properties during Mechanical Milling. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (13), 2400–2407. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.068>.
- (68) Pang, Y.; Li, Q. A Review on Kinetic Models and Corresponding Analysis Methods for Hydrogen Storage Materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (40), 18072–18087. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.018>.
- (69) Chen, B.-H.; Chuang, Y.-S.; Chen, C.-K. Improving the Hydrogenation Properties of MgH<sub>2</sub> at Room Temperature by Doping with Nano-Size ZrO<sub>2</sub> Catalyst. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *655*, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.163>.
- (70) Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Bormann, R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Content on Hydrogen Reaction Kinetics of Mg. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *364* (1–2), 242–246. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00530-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00530-9).
- (71) Milošević, S.; Kurko, S.; Pasquini, L.; Matović, L.; Vujasin, R.; Novaković, N.; Novaković, J. G. Fast Hydrogen Sorption from MgH<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>(B) Composite Materials. *Journal of Power Sources* **2016**, *307*, 481–488. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.108>.
- (72) Xia, G.; Tan, Y.; Chen, X.; Sun, D.; Guo, Z.; Liu, H.; Ouyang, L.; Zhu, M.; Yu, X. Monodisperse Magnesium Hydride Nanoparticles Uniformly Self-Assembled on Graphene. *Advanced Materials* **2015**, *27* (39), 5981–5988. <https://doi.org/10.1002/adma.201502005>.
- (73) Crivello, J.-C.; Dam, B.; Denys, R. V.; Dornheim, M.; Grant, D. M.; Huot, J.; Jensen, T. R.; de Jongh, P.; Latroche, M.; Milanese, C.; et al. Review of Magnesium Hydride-Based Materials: Development and Optimisation. *Appl. Phys. A* **2016**, *122* (2), 97. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9602-0>.
- (74) El-Eskandarany, M. S.; Shaban, E.; Al-Halaili, B. Nanocrystalline β-γ-β Cyclic Phase Transformation in Reacted Ball Milled MgH<sub>2</sub> Powders. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (24), 12727–12740. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.097>.
- (75) Li, L.; Zhang, Z.; Jiao, L.; Yuan, H.; Wang, Y. In Situ Preparation of Nanocrystalline Ni@C and Its Effect on Hydrogen Storage Properties of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (40), 18121–18129. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.170>.
- (76) Zhang, Q.; Wang, Y.; Zang, L.; Chang, X.; Jiao, L.; Yuan, H.; Wang, Y. Core-Shell Ni<sub>3</sub>N@Nitrogen-Doped Carbon: Synthesis and Application in MgH<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *703*, 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.224>.

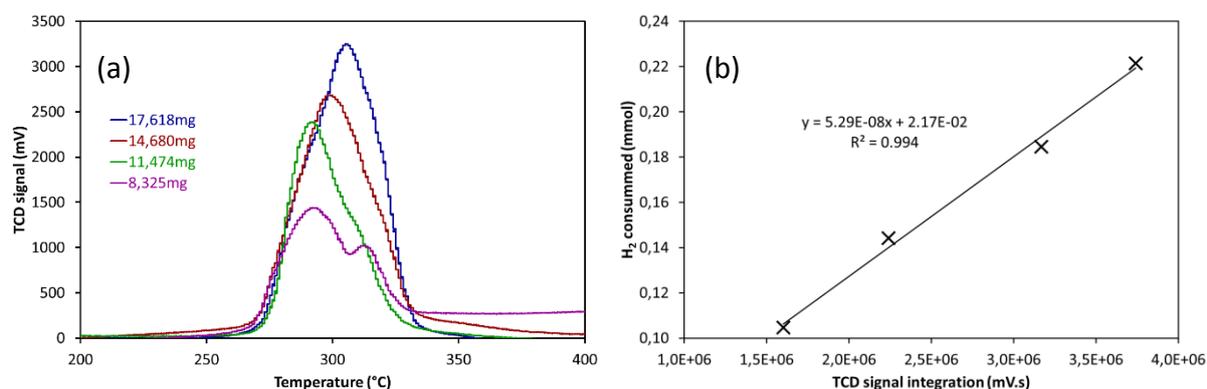
## Annexe 2 : Calibration de l'appareil DTP

Pour connaître la capacité de stockage en hydrogène d'un échantillon, il faut utiliser un facteur de calibration permettant de relier l'aire sous la courbe d'un pic de déshydrogénation à la quantité d'hydrogène correspondant. Ce dernier est obtenu en utilisant une réaction étalon, la réduction de l'oxyde de cuivre II. L'idée est de réaliser des réductions en température programmée sous hydrogène de différentes masses de CuO, **Figure 9a**. L'aire sous la courbe des pics de réduction est ensuite corrélée avec la quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire le CuO en Cu, ce qui permet d'obtenir une courbe de calibration, **Figure 9b**. Le facteur de calibration obtenu est de  $5.29 \times 10^{-8} \text{ mmol H}_2/\text{mV.s}$  et permet de convertir des mV.s (aire sous un pic de déshydrogénation) en mmol H<sub>2</sub> (quantité d'hydrogène désorbée). Il suffit enfin de convertir en pourcentage massique pour avoir la capacité de stockage en hydrogène de l'échantillon (éqn. 1).

$$(Eqn. 1) \quad \text{capacité de stockage (\% mass)} = \frac{A \times FC_{H_2} \times MM_{H_2}}{m_{initiale}} \times 100$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A : \text{Aire sous la courbe (mV.s)} \\ FC_{H_2} : \text{Facteur de calibration de DTP (mmol}_{H_2}. (\text{mV.s})^{-1}) = 5,29. 10^{-8} \\ MM_{H_2} : \text{Masse molaire de l'hydrogène (mg. mmol}^{-1}) \\ m_{initiale} : \text{Masse initiale de l'échantillon (mg)} \end{array} \right.$$



**Figure S1** – (a) analyses TPR réalisées avec différentes masses d'oxyde de cuivre II et (b) courbe de calibration permettant de relier l'aire sous la courbe à la quantité d'hydrogène consommée ou libérée, et facteur de calibration correspondant

### Annexe 3 : Protocole expérimental d'une analyse en DTP

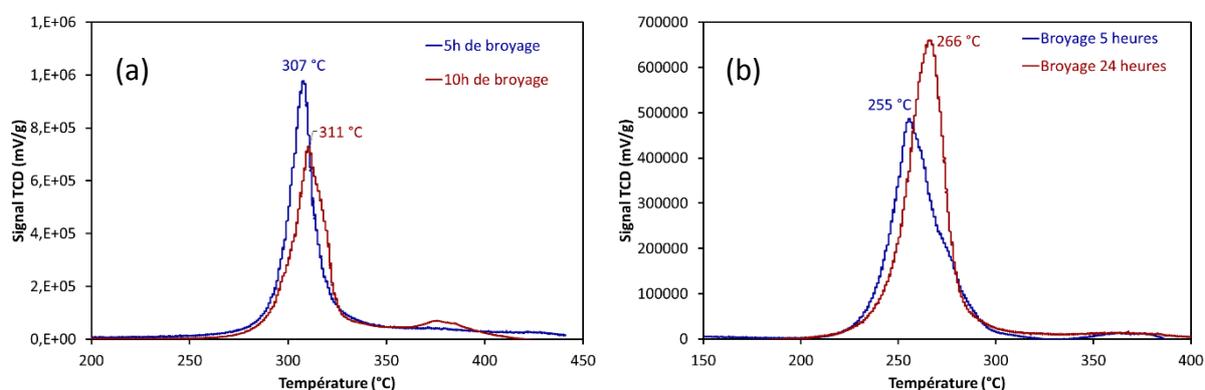
1. Tare du creuset vide par l'appareil ATG,
2. Remplissage du creuset dans la boîte-à-gants avec l'échantillon et sertissage,
3. Sortie du creuset de la boîte-à-gants et chargement sur la nacelle de l'ATG pour effectuer la pesée précise,
4. Retour du creuset dans la boîte-à-gants afin de faire des trous dans le couvercle avec une aiguille pour permettre aux gaz de décomposition de sortir du creuset hermétique pendant l'analyse,
5. Toujours dans la boîte-à-gants, mise en place du creuset troué dans le microréacteur, entre deux couches de laine de quartz et montage du dispositif expérimental (Figure 8),
6. Sortie du réacteur hermétiquement fermé de la boîte à gants et connexion à l'appareil d'analyse,
7. Mise en route de la procédure thermique :
  - Gaz porteur 40 ml/min d'argon,
  - Température initiale 40 °C,
  - Rampe de montée en température de 2 °C/min jusqu'à 450 °C,
  - Refroidissement à vitesse maximale pour finir la manipulation.

#### Annexe 4 : Calcul de l'enthalpie de réaction par analyses DSC

<b>Tableau S1 – calcul de l'enthalpie de la réaction de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> commercial</b>				
Etapes du calcul	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4
Capacité de stockage (mol H <sub>2</sub> )	7,67 E-5	5,98 E-5	5,59 E-5	5,74 E-5
Masse échantillon (mg)	2,205	1,718	1,607	1,649
Intégration pic (mJ/g)	5134	4182	3908	3458
Température réaction (°C)	422	437	441	450
Enthalpie à T réaction (kJ/mol H <sub>2</sub> )	66,90	69,95	69,88	60,26
Enthalpie STP (kJ/mol H <sub>2</sub> )	74,17	77,49	77,49	68,04
	<b>74 ± 5</b>			

## Annexe 5 : Changement des conditions de broyage

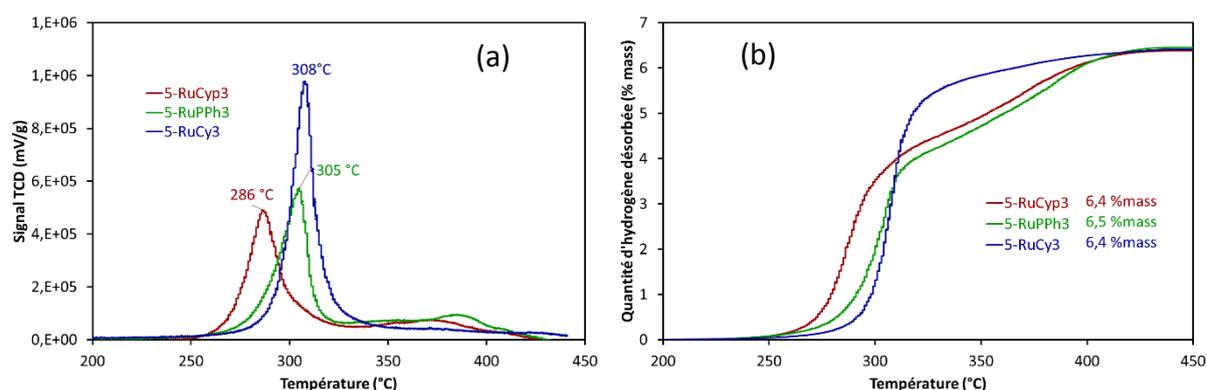
Afin de savoir si la durée de broyage a un impact sur les propriétés de stockage des composites «  $MgH_2$  + complexe », un échantillon de  $MgH_2$  dopé avec 5 % en masse du complexe  $RuCy_3$  a été broyé pendant 10 heures (contre 5 h habituellement). Le même type d'étude a été réalisé avec le complexe  $NiHCl$  et en broyant 24 heures au lieu de 5 heures. Les résultats obtenus en DTP sont présentés dans la [Figure S2](#). Les différences visibles entre les composites concernant les températures de déshydrogénation ne sont pas significatives. Augmenter la durée de broyage ne permet donc pas d'améliorer les propriétés de stockage des composites «  $MgH_2$  +  $RuCy_3$  » et «  $MgH_2$  +  $NiHCl$  ». 5 heures de broyage restera donc la durée standard pour la suite de ce travail.



*Figure S2 – Analyse DTP de  $MgH_2$  dopé (a) avec 5 % en masse du complexe  $RuCy_3$  et (b) avec 20 % en masse du complexe  $NiHCl$ , étude de l'impact du temps de broyage*

## Annexe 6 : Test du complexe RuPPh<sub>3</sub>

Un autre complexe à base de ruthénium a été testé, RuPPh<sub>3</sub> (structure présentée dans la Figure 4, partie expérimentale). Il est composé d'un autre type de ligand organique, les triphénylphosphine, PPh<sub>3</sub>. 5 % en masse de ce complexe a été ajouté par broyage au MgH<sub>2</sub> commercial (broyage standard). La Figure S3 présente les résultats DTP obtenus en comparaison avec ceux des composites 5-RuCyp<sub>3</sub> (MgH<sub>2</sub> + 5% du complexe RuCyp<sub>3</sub>) et 5-RuCy<sub>3</sub> (MgH<sub>2</sub> + 5% du complexe RuCy<sub>3</sub>). Les propriétés de déshydrogénation du MgH<sub>2</sub> dopé avec le complexe RuPPh<sub>3</sub> ne sont pas autant améliorées que quand le complexe RuCyp<sub>3</sub> est utilisé (pic DTP à 305 °C contre 286 °C), et se rapprochent plus de celles du composite 5-RuCyp<sub>3</sub>. Par ailleurs, le composite 5-RuPPh<sub>3</sub> formé n'est pas homogène et un pic secondaire contenant environ 2% en masse d'hydrogène est visible entre 350 et 400 °C (comme pour 5-RuCyp<sub>3</sub>). Il est donc probable que la quantité optimale du complexe RuPPh<sub>3</sub> à ajouter au MgH<sub>2</sub> soit supérieure à 5 % en masse, mais, devant le peu de potentiel de ce complexe, l'étude n'a pas été poursuivie.



*Figure S3 – Analyse DTP du MgH<sub>2</sub> dopé avec 5% en masse des complexe de ruthénium : (a) signal TCD et (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température.*

## Annexe 7 : Test des composites « nanoparticules + NiPCy<sub>3</sub> »

Avant de préparer le composite NiFe-NiPCy<sub>3</sub> présent dans l'article 2, plusieurs autres échantillons combinant des nanoparticules de métaux de transition et le complexe NiPCy<sub>3</sub> ont été testés (Tableau 8, partie expérimentale). Tout d'abord, 15 % en masse de nanoparticules de nickel et 5 % en masse du complexe NiPCy<sub>3</sub> ont été ajoutés par broyage au système MgH<sub>2</sub>, pour former le composite Ni-NiPCy<sub>3</sub>. Un échantillon avec 5% en masse (à chaque fois) de fer, cuivre, cobalt et NiPCy<sub>3</sub>, FeCuCo-NiPCy<sub>3</sub>, a également été préparé. Les résultats DTP de ces deux composites, avec le profil de déshydrogénation de NiFe-NiPCy<sub>3</sub> sont présentés dans la Figure S4.

Le système offrant les meilleures propriétés de déshydrogénation est Ni-NiPCy<sub>3</sub> (pic TCD à 237 °C et capacité en hydrogène de 5,6 % en masse). Néanmoins, le comportement du complexe lors des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation présenté dans la Figure S4c, montre que le composite n'est pas stable au cyclage et se dégrade avec le nombre de cycles en raison de la décomposition probable de la partie organique du complexe NiPCy<sub>3</sub>. Le composite NiFe-NiPCy<sub>3</sub> offre une meilleure stabilité au cyclage (Figure 10), paramètre très important pour l'application visée. En ce qui concerne FeCuCo-NiPCy<sub>3</sub>, la température de déshydrogénation obtenue est plus importante que celle de NiFe-NiPCy<sub>3</sub> (259 contre 245 °C), il n'a donc pas été étudié plus en détail.

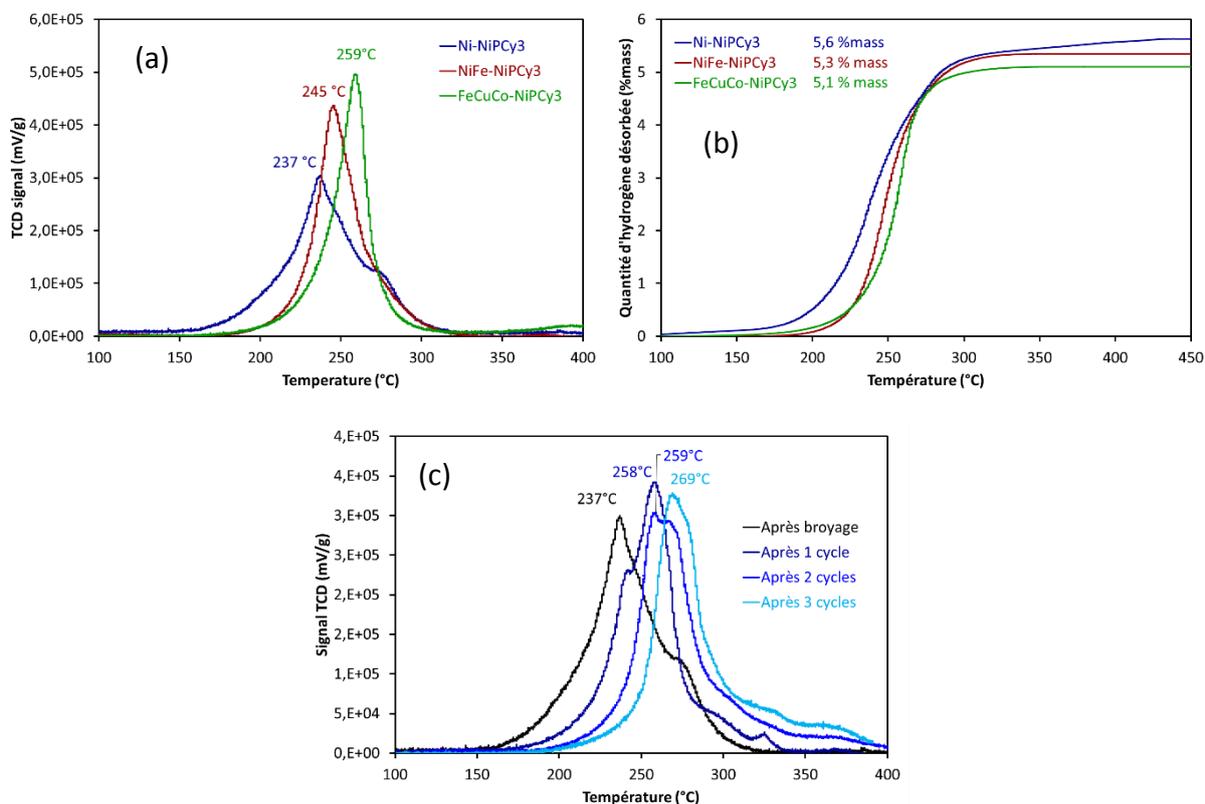


Figure S4 – Analyse DTP des composites « MgH<sub>2</sub> + nanoparticules + NiPCy<sub>3</sub> » : (a) signal TCD, (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température et (c) comportement du composite Ni-NiPCy<sub>3</sub> lors du cyclage en température

## Annexe 8 : Tests pour améliorer les propriétés de stockage du système « MgH<sub>2</sub> + NiHCl »

Dans un premier temps, des nanoparticules de métaux de transition ont été ajoutées au système « MgH<sub>2</sub> + NiHCl » afin d'essayer de combiner l'impact du complexe et des nanoparticules. Deux métaux de transition différents ont été testés, le nickel et le fer et les composites (20+3)-(NiHCl+Ni) et (20+3)-(NiHCl+Fe) ont été préparés par broyage mécanique (Tableau 8, partie expérimentale). Ils sont composés de MgH<sub>2</sub> dopé avec 20 % en masse du complexe NiHCl et 3 % en masse de nanoparticules de nickel et de fer, respectivement. Les profils de déshydrogénation obtenus par DTP des deux composites ainsi que celui de 20-NiHCl, pour comparaison, sont présentés dans la Figure S5.

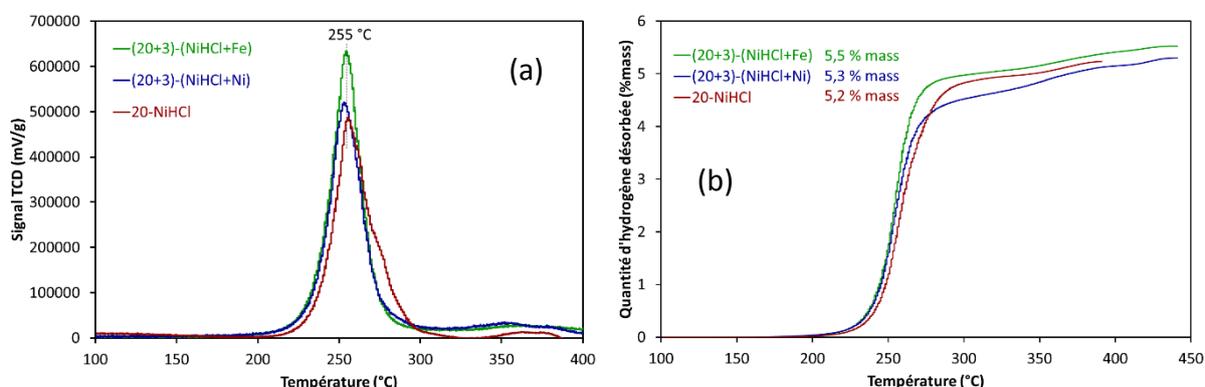


Figure S5 – Analyse DTP des composites « MgH<sub>2</sub> + nanoparticules + NiHCl » : (a) signal TCD, (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température

Peu de différences sont visibles entre les trois échantillons, ce qui signifie que leurs propriétés de déshydrogénation sont sensiblement les mêmes et que l'ajout de nanoparticules de métaux de transition en plus du complexe NiHCl ne permet pas de les améliorer. La Figure S6 présente le comportement au cyclage de (20+3)-(NiHCl+Ni) et (20+3)-(NiHCl+Fe) et montre que les deux systèmes ne sont pas stables au cyclage. Les propriétés de déshydrogénation se dégradent avec le nombre de cycles, même pour le pic TCD principal, contrairement au composite 20-NiHCl (Figure 5, article 3). Il est probable que, pendant le cyclage, la présence de nanoparticules de fer ou de nickel entraîne l'agglomération du nickel dispersé par le complexe NiHCl, par effet de masse et d'attraction, provoquant la dégradation des propriétés de déshydrogénation observée pour (20+3)-(NiHCl+Ni) et (20+3)-(NiHCl+Fe). Ajouter des nanoparticules au système « MgH<sub>2</sub> + NiHCl » ne semble donc pas être la solution pour améliorer le comportement au cyclage des composites.

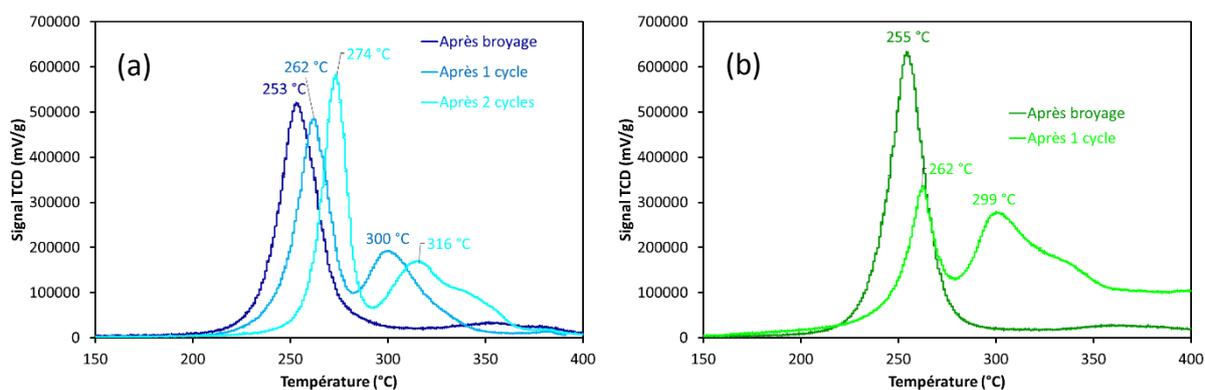


Figure S6 – Comportement au cyclage des composites «  $MgH_2$  + nanoparticules + NiHCl » : (a) (20+3)-(NiHCl+Ni) et (b) (20+3)-(NiHCl+Fe)

Dans un second temps, des combinaisons entre les différents complexes de métaux de transition étudiés dans ce travail ont été testés. Ainsi, deux composites, (15+5)-(NiHCl+NiPCy<sub>3</sub>) et (15+5)-(NiHCl+NiHBH<sub>4</sub>), formés de  $MgH_2$  avec 15 % en masse du complexe NiHCl et 5 % en masse des complexes NiPCy<sub>3</sub> ou NiH(BH<sub>4</sub>) respectivement, ont été préparés par broyage mécanique. Les profils de déshydrogénation obtenus en DTP pour les deux systèmes, ainsi que celui de 20-NiHCl pour comparaison, sont présentés dans la Figure S7. Peu de différences sont visibles entre les trois échantillons, ce qui signifie que leurs propriétés de déshydrogénation sont sensiblement les mêmes et que combiner les différents complexes de métaux de transition ne permet pas d'apporter une amélioration significative.

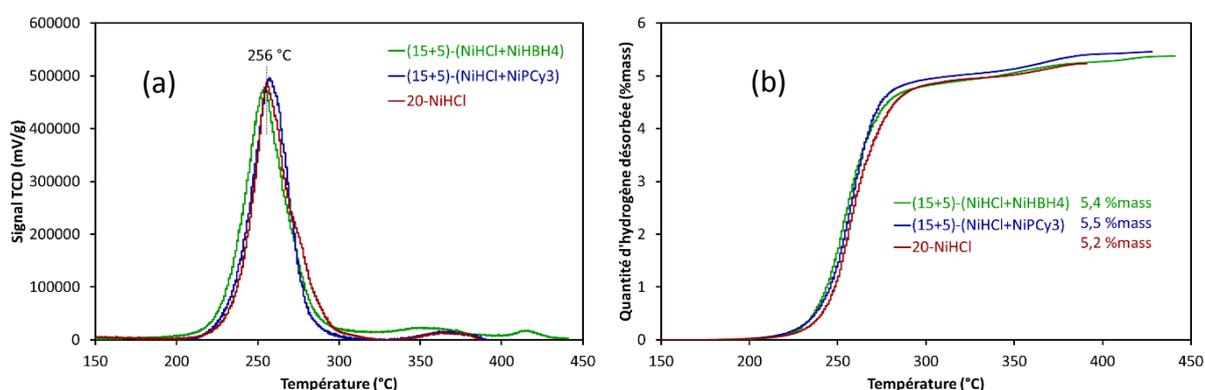


Figure S7 – Analyse DTP des composites «  $MgH_2$  + complexes » : (a) signal TCD, (b) quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température

La Figure S8 présente le comportement au cyclage de (15+5)-(NiHCl+NiPCy<sub>3</sub>) et (15+5)-(NiHCl+NiHBH<sub>4</sub>) et montre que les deux systèmes ne sont pas stables au cyclage. Les propriétés de déshydrogénation se dégradent avec le nombre de cycles, même pour le pic TCD principal, contrairement au composite 20-NiHCl. Combiner les différents complexes de métaux de transition ne permet pas d'améliorer le comportement au cyclage des composites «  $MgH_2$  + complexe ».

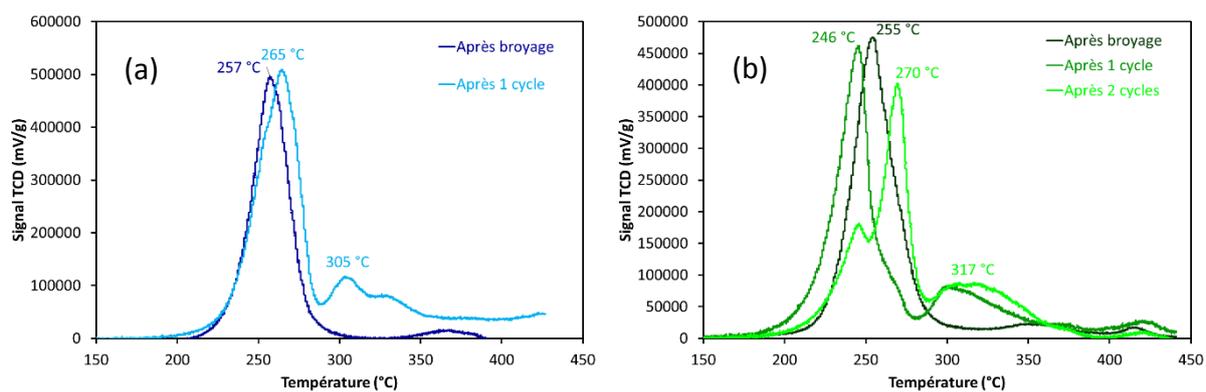


Figure S8 – Comportement au cyclage des composites « MgH<sub>2</sub> + complexes » : (a) (15+5)-(NiHCl+NiPCy<sub>3</sub>) et (b) (15+5)-(NiHCl+NiHBH<sub>4</sub>)

## Annexe 9 : Tests d'imprégnation avec les complexes RuCy<sub>3</sub>, RuCyp<sub>3</sub> et NiH(BH<sub>4</sub>)

Trois complexes ont été utilisés et ajoutés au MgH<sub>2</sub> par imprégnation : NiH(BH<sub>4</sub>), RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub>. Le complexe NiH(BH<sub>4</sub>) a été solubilité dans du Tétrahydrofurane (THF) tandis que du pentane a été choisi pour RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub>. 10 % en masse des différents complexes ont été ajoutés à du MgH<sub>2</sub> commercial. Les résultats obtenus en DTP sont présentés dans la Figure S9. Il est important de noter la différence de vitesse de chauffe entre les Figures S9a et S9b, qui passe de 2 °C/min à 10 °C/min.

Pour les trois complexes utilisés, les profils de déshydrogénation obtenus sont très proches de celui du MgH<sub>2</sub> commercial. Ce résultat signifie que ajoutés au MgH<sub>2</sub> par imprégnation, les complexes NiH(BH<sub>4</sub>), RuCy<sub>3</sub> et RuCyp<sub>3</sub> n'ont pas d'impact sur la déshydrogénation du MgH<sub>2</sub>. Cette méthode de préparation ne permet donc pas de former les espèces à base de phosphore dérivées des ligands organiques et interagissant avec l'hydruure de magnésium comme lors de la préparation par broyage.

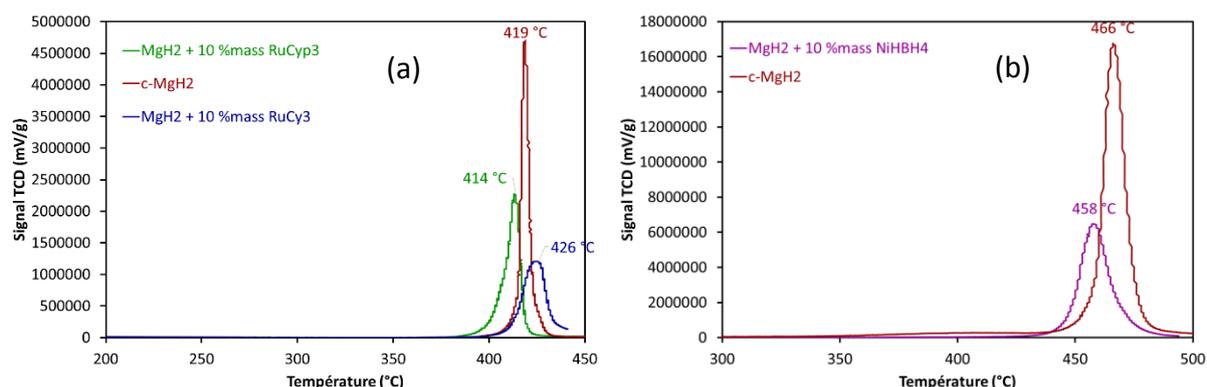


Figure S9 – Analyses DTP du MgH<sub>2</sub> commercial imprégné avec 10 % massique des complexes RuCy<sub>3</sub>, RuCyp<sub>3</sub> et NiH(BH<sub>4</sub>) : (a) vitesse de chauffe de 2 °C/min et (b) vitesse de chauffe de 10 °C/min

## Annexe 10 : Etude de l'impact des solvants sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>

Pour réaliser la procédure d'imprégnation, il est nécessaire d'utiliser des solvants pour solubiliser les complexes de métaux de transition utilisés. Or, ceux-ci peuvent avoir un impact sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> surtout s'ils contiennent de l'eau.

Dans le cadre des tests d'imprégnation avec le complexe NiHCl, deux solvants ont été sélectionnés, le toluène et le THF, pour leur capacité à solubiliser le NiHCl. Afin de voir si ces derniers ont un impact sur le système Mg/MgH<sub>2</sub>, du THF a été mélangé avec le MgH<sub>2</sub> commercial tandis que le toluène a été ajouté à du MgH<sub>2</sub> préalablement broyé selon un rapport massique solvant/MgH<sub>2</sub> de 2. Les résultats obtenus en DTP sont détaillés dans la Figure S10.

Pour l'ajout de THF au MgH<sub>2</sub> commercial (Figure S10a), le profil de déshydrogénation obtenu montre l'apparition d'un second pic à 455 °C, en comparaison avec la référence, c-MgH<sub>2</sub>. La différence est néanmoins très faible, ce qui signifie que l'impact du THF sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> est négligeable.

En ce qui concerne l'addition de toluène à du MgH<sub>2</sub> préalablement broyé (Figure S10b), le profil de déshydrogénation obtenu montre une dégradation des propriétés de stockage en présence du toluène. Ceci est probablement dû à l'agglomération des particules de MgH<sub>2</sub> broyé pendant la préparation. Ce résultat signifie néanmoins que l'impact du toluène sur les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub> est négligeable.

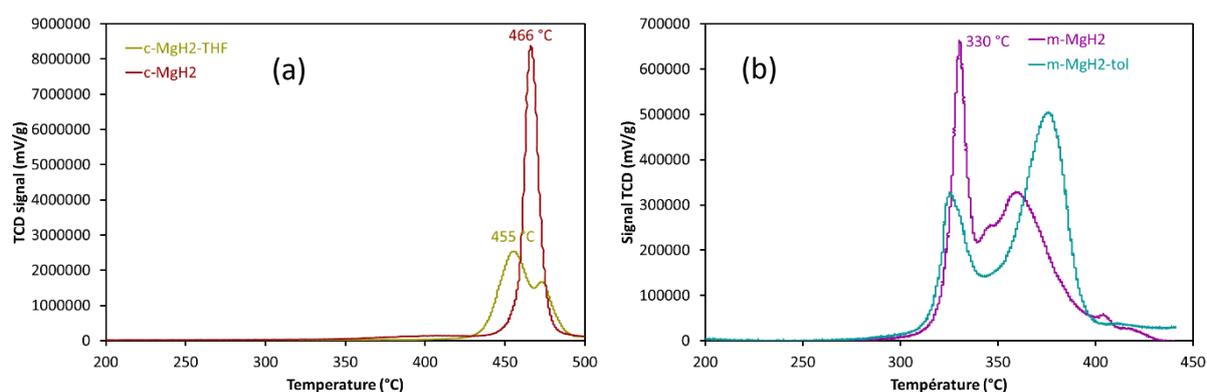
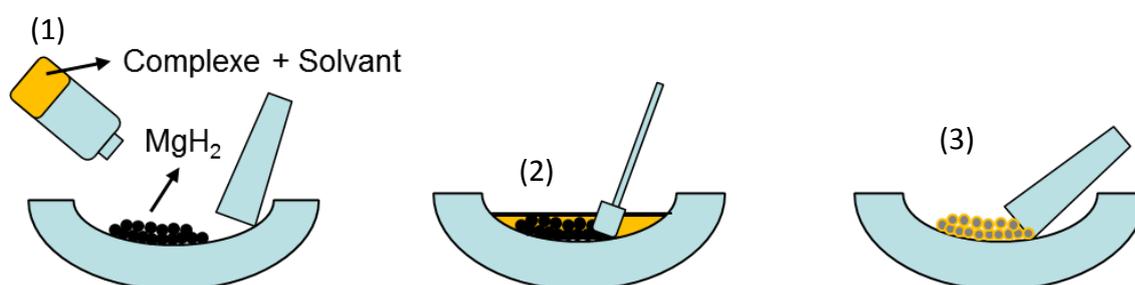


Figure S10 – Analyses DTP du MgH<sub>2</sub> imprégné avec les solvants seuls : (a) MgH<sub>2</sub> commercial + THF (10 °C/min) et (b) MgH<sub>2</sub> préalablement broyé + toluène (2 °C/min)

## Annexe 11 : Procédure d'imprégnation

La manipulation se fait dans la boîte-à-gants, sous argon, afin de contrôler l'atmosphère de travail et d'éviter le contact de l'hydrure magnésium avec l'air.

1. Solubiliser le complexe dans le solvant
2. Ajouter le mélange ainsi obtenu à la poudre de  $MgH_2$
3. Mélanger jusqu'à l'évaporation complète du solvant.







## Résumé

### *Développement de poudres à base de MgH<sub>2</sub> et de complexes de métaux de transition pour le stockage solide de l'hydrogène*

Le développement de l'hydrogène en tant que nouveau vecteur d'énergie demande de pouvoir le stocker à grande échelle, dans des conditions d'encombrement, de coût énergétique et de sécurité acceptables. Le stockage sous forme solide dans des hydrures métalliques réversibles, constitue une solution particulièrement sûre et intéressante pour des applications dans le secteur des transports. Parmi de nombreux matériaux possibles, le système Mg/MgH<sub>2</sub>, constitue l'un des meilleurs candidats : abondant, bon marché, capacité de stockage réversible et élevée (7,6 % H<sub>2</sub> en masse). Son utilisation à l'échelle industrielle est néanmoins limitée par les cinétiques de sorption très lentes et la stabilité thermodynamique importante (enthalpies de réaction élevées) nécessitant des températures de fonctionnement supérieures à 300 °C.

Ce projet vise au développement de composites à base de MgH<sub>2</sub> et d'additifs avec des propriétés de stockage améliorées. L'originalité des travaux menés repose sur le type d'additifs choisis, les complexes de métaux de transition (centre métallique : Ni ou Ru, ligands organiques : phosphines). En effet, ces derniers ne sont pour le moment que très peu utilisés dans la littérature. L'objectif de ce travail de thèse est donc d'explorer leur potentiel et leur efficacité pour améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH<sub>2</sub>. Différents composites "MgH<sub>2</sub> + complexe" ont été préparés par broyage et imprégnation et les cinétiques de sorption des systèmes obtenus ainsi que leurs paramètres thermodynamiques ont été déterminés par analyse thermique (DTP, DSC, PCT). Enfin, de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, RMN, XPS, MEB, MET) ont été utilisées afin de comprendre les phénomènes se déroulant lors de l'hydrogénation et la déshydrogénation des composites préparés.

Le meilleur système « MgH<sub>2</sub> + complexe » préparé durant ce travail (MgH<sub>2</sub> dopé avec 20 % du complexe NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) est capable d'absorber 6 % en masse d'H<sub>2</sub> à 100 °C en 30 min et de libérer son hydrogène sous vide à 200 °C. Les énergies d'activation apparentes et enthalpies de réaction de ce composite sont respectivement de 22 et -65 kJ/mol H<sub>2</sub> pour l'hydrogénation (contre 200 et -74,7 kJ/mol H<sub>2</sub> pour du Mg commercial) et de 127 et 63 kJ/mol H<sub>2</sub> pour la déshydrogénation (contre 239 et 74,7 kJ/mol H<sub>2</sub> pour du MgH<sub>2</sub> commercial).

**Mots clefs :** Stockage solide de l'hydrogène, système Mg/MgH<sub>2</sub>, complexes de métaux de transition, cinétiques de sorption, paramètres thermodynamique.

## Abstract

### *Development of MgH<sub>2</sub>-based powders doped with transition metal complexes for hydrogen storage applications*

Although hydrogen is widely recognized as a promising energy carrier, its widespread adoption as alternative to fossil fuels depends critically on the ability to store hydrogen at adequate densities, cost and security. Application devices are far from a valuable technology, and fundamental research is still required. In this regard, solid-state systems present the advantage of denser and safer hydrogen storage. Among them, Mg/MgH<sub>2</sub> is considered as a highly promising material in terms of reversibility, cost, gravimetric and volumetric capacity. However, high thermodynamic stability (high formation enthalpy) and slow hydrogen sorption kinetics limits its practical applications.

This project aims to develop Mg/MgH<sub>2</sub>-based systems with improved hydrogen storage properties thanks to the use of additives. The originality of this work is brought by the kind of additive chosen, transition metal complexes (Ni and Ru based, with phosphine ligands). Indeed, they are, for now, only very little used in the literature. The objective of this work is therefore to study their potential and their efficiency to improve the hydrogen storage properties of the Mg/MgH<sub>2</sub> system. Different "MgH<sub>2</sub> + complex" composites were prepared by ball milling and impregnation method and the sorption kinetics and thermodynamic parameters of the formed systems were studied by TPD, DSC and PCT analyses. Finally, XRD, NMR, XPS, SEM and TEM techniques were used to understand the phenomena taking place during the hydrogenation and the dehydrogenation of the prepared composites.

The best "MgH<sub>2</sub> + complex" system prepared during this work (MgH<sub>2</sub> doped with 20 wt% of NiHCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> complex) is able to absorb 6 wt% of H<sub>2</sub> at 100 °C in 30 min, and to release the stored hydrogen at 200 °C under vacuum. The apparent activation energies and the reaction enthalpies of the composite are respectively of 22 and -65 kJ/mol H<sub>2</sub> for the hydrogenation reaction (against 200 and -74,7 kJ/mol H<sub>2</sub> for commercial Mg) and of 127 and 63 kJ/mol H<sub>2</sub> for dehydrogenation (against 239 and 74,7 kJ/mol H<sub>2</sub> for commercial MgH<sub>2</sub>).

**Keywords:** Solid-state hydrogen storage, Mg/MgH<sub>2</sub> system, transition metal complexes, sorption kinetics, thermodynamic parameters.