



**HAL**  
open science

# Générateur d'Hydrogène “ vert ” pour mobilité légère ou de courte distance

Serge Al Bacha

► **To cite this version:**

Serge Al Bacha. Générateur d'Hydrogène “ vert ” pour mobilité légère ou de courte distance. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Libanaise, 2020. Français. NNT : 2020BORD0312 . tel-03430144

**HAL Id: tel-03430144**

**<https://theses.hal.science/tel-03430144>**

Submitted on 16 Nov 2021

**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.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

**ET DE L'UNIVERSITÉ LIBANAISE**

ÉCOLE DOCTORALE des Sciences Chimiques

ÉCOLE DOCTORALE des Sciences et Technologie

SPÉCIALITÉS Chimie des Matériaux / Sciences des Matériaux

Par Serge ALBACHA

## **Générateur d'Hydrogène « vert » pour mobilité légère ou de courte distance**

Sous la direction de Jean-Louis BOBET et Michel NAKHL  
Et la co-direction de Mirvat ZAKHOUR

Soutenue le 15/12/2020

Membres du jury :

M. Samir MATAR  
M. Vincent VIGNAL  
M. Antoine GEDEON  
M. Umit DEMIRCI  
Mme Isabelle AUBERT

Lebanese German University  
Université de Bourgogne  
Université La Sagesse  
Université de Montpellier  
Université de Bordeaux

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Invité



# Remerciements

La liste des personnes qui méritent mes remerciements pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de thèse est longue. Dresser cette liste aura été pour moi un moment particulier, marquant la fin d'un peu plus de trois ans de travail au sein de la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie (PR<sub>2</sub>N), du laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM) et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB UPR-9048).

Je voudrais tout d'abord remercier les professeurs Fawaz EL OMAR et Thierry TOUPANCE de m'avoir accepté en tant que doctorant en cotutelle entre l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie de l'Université Libanaise et l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université Bordeaux.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Pr. Michel NAKHL (directeur de la PR<sub>2</sub>N, Liban), Pr. Mirvat ZAKHOUR (directrice du LCPM, Liban) et Dr. Mario MAGLIONE (directeur de l'ICMCB, France) pour m'y avoir accueilli au cours de ces trois années de thèse. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier de l'association « AZM & SAADE » et de l'Université Libanaise, qui m'ont permis, grâce à une bourse d'excellence AZM-UL, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse. Par ailleurs, je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse : Pr. Samir MATAR pour m'avoir fait l'honneur de participer en tant que président et examinateur, Pr. Vincent VIGNAL et Pr. Antoine GEDEON pour avoir accepté les rôles de rapporteurs et Pr. Umit DEMIRCI pour avoir accepté le rôle d'examineur dans ce jury.

Bien évidemment, je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Pr. Jean-Louis BOBET et Pr. Michel NAKHL et ma co-directrice Pr. Mirvat ZAKHOUR pour m'avoir confié ce sujet de recherche qui m'a passionné même s'il m'a parfois conduit dans mes derniers retranchements. Je vous suis sincèrement reconnaissant de votre confiance et de l'autonomie que vous m'avez toujours accordées dans l'accomplissement de ces travaux. Vos immenses connaissances scientifiques envers mon sujet et dans bien d'autres domaines (bien moins scientifiques) ont



souvent été la source de discussions passionnantes. Malgré vos préoccupations, vous m'avez consacré le temps nécessaire pour me guider et ainsi bien développer mon sujet de thèse.

J'adresse mes sincères gratitudee au professeur Isabelle AUBERT pour m'avoir donné la chance de conduire une partie de mes travaux de thèse à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie – Bordeaux. Sa rigueur, sa passion pour la belle science et ses conseils précieux ont été autant de motivations à découvrir et à aimer l'électrochimie et ce n'était pas une tâche gagnée d'avance !

Je souhaiterais également remercier l'ensemble des collaborateurs qui ont été impliqués dans ces travaux de thèse. Leur disponibilité et leur expertise m'a permis d'élargir le spectre de mes compétences. Je tiens ainsi à remercier Dr. Arnaud DESMEDT et Dr. Dodzi ZIGAH pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Sciences Moléculaires – Bordeaux afin de réaliser des mesures de spectroscopie Raman et de microscopie électrochimique à balayage.

De la même façon, je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Dr. Facundo J. CASTRO, Dr. Guillermina URRETAVIZCAYA et Dr. Santiago PIGHIN pour m'avoir accueilli lors de mon séjour au Centre Atomique de Bariloche en Argentine et pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre le travail sur l'un de leurs projets, concernant la production d'hydrogène à partir des déchets à base du magnésium. A cet égard, je remercie l'association MINCYT-ECOS-SUD, la fondation Lisea Carbone et la fondation Bordeaux Université pour le financement de mon séjour en Argentine.

Par ailleurs, je présente mes remerciements à Pr. Fabrice MAUVY et Pr. Olivier DEVOS pour les discussions enrichissantes sur la spectroscopie d'impédance électrochimique et Pr. Samuel MARNE et Dr. Anne THIENPONT pour m'avoir initié à la chromatographie en phase gazeuse.

La richesse de la PR<sub>2</sub>N, du LCPM et de l'ICMCB réside sans aucun doute dans la diversité des personnalités et des parcours des chercheurs, techniciens et étudiants qui les composent. J'exprime mes remerciements à l'ensemble de ses membres, actuels ou passés, que j'ai pu côtoyer au cours de mes travaux et qui ont toujours su trouver le temps de me soutenir par leurs conseils. L'ensemble de l'équipe de l'ICMCB serait sans doute perdu sans Christophe CONA qui a bien favorisé le déroulement de ma thèse par ses compétences techniques exceptionnelles. Je lui en suis très reconnaissant.

Il m'est impossible de conclure ce paragraphe sans adresser un Grand Merci à ma famille dont l'affection, l'amour, le soutien et l'encouragement constants m'ont été d'un grand réconfort et ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Vous êtes ma boussole, et sans vous la barque ne serait peut-être pas arrivée à bon port.

# Communications scientifiques

## Publications internationales

1. **S. Al Bacha**, A.S. Awad, E. El Asmar, T. Tayeh, J.-L. Bobet, M. Nakhl et M. Zakhour. *Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, Volume 44, 17515 - 17524.

*Soumis le 19 Décembre 2018 et accepté le 15 Mai 2019. Facteur d'impact : 4,939.*

2. **S. Al Bacha**, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Effect of ball milling in presence of additives (Graphite, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> and NaCl) on the hydrolysis performances of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, Volume 45, 6102 - 6109.

*Soumis le 6 Novembre 2019 et accepté le 21 Décembre 2019. Facteur d'impact : 4,939.*

3. **S. Al Bacha**, I. Aubert, O. Devos, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Corrosion of pure and milled Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in "model" seawater solution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, Volume 45, 15805 - 15813.

*Soumis le 18 Février 2020 et accepté le 4 Avril 2020. Facteur d'impact : 4,939.*

4. **S. Al Bacha**, I. Aubert, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Hydrolysis properties, corrosion behavior and microhardness of AZ91 "model" alloys*. Journal of Alloys et Compounds, 2020, Volume 845, 156283.

*Soumis le 5 Mai 2020 et accepté le 2 Juillet 2020. Facteur d'impact : 4,650.*

5. **S. Al Bacha**, S.A. Pighin, G. Urretavizcaya, M. Zakhour, F.J. Castro, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, Volume 45, 20883-20893.

*Soumis le 23 Mars 2020 et accepté le 23 Mai 2020. Facteur d'impact : 4,939.*

6. **S. Al Bacha**, A. Desmedt, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>*. *Electrochemistry Communications*, 2020, Volume 119, 106813.

*Soumis le 28 Juillet 2020 et accepté le 13 Aout 2020. Facteur d'impact : 4,333.*

7. **S. Al Bacha**, S.A. Pighin, G. Urretavizcaya, M. Zakhour, F.J. Castro, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Hydrogen generation from ball milled AZ91 waste by hydrolysis reaction*. *Journal of Power Sources*, 2020, Volume 479, 228711.

*Soumis le 15 Mai 2020 et accepté le 21 Juillet 2020. Facteur d'impact : 8,247.*

8. **S. Al Bacha**, A. Thienpont, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Clean hydrogen production by the hydrolysis of Magnesium-based material: effect of the hydrolysis solution*. *Accepté dans Journal of Cleaner Production*, 2021, Volume 282, 124498.

*Soumis le 26 Juin 2020 et accepté le 16 Septembre 2020. Facteur d'impact : 9,297.*

9. **S. Al Bacha**, E. D. Farias, P. Garrigue, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet et D. Zigah. *Local enhancement of hydrogen production by the hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> with Mg "model" material*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Volume 895, 162560.

*Soumis le 24 Septembre 2021 et accepté le 28 Octobre 2021. Facteur d'impact : 5,316.*

10. **S. Al Bacha**, I. Aubert, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. *Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach)*. *Accepté dans Journal of Magnesium and Alloys*. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.12.007>

*Soumis le 17 Juin 2020 et accepté le 6 Décembre 2020. Facteur d'impact : 10,088.*

## Communications par affiche

1. **S. Al Bacha**, A.S. Awad, E. El Asmar, T. Tayeh, J.-L. Bobet, M. Nakhl et M. Zakhour. « Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste ».   
2<sup>nd</sup> National Workshop on Innovative Materials and Applications (NWIMA-2), Fanar (Liban), 02-03/05/2018.
2. **S. Al Bacha**, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. « Hydrogen generation via hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> - Effect of ball milling ».   
XXI<sup>ème</sup> journée scientifique de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Talence (France), 07/06/2019.
3. **S. Al Bacha**, E. D. Farias, D. Zigah, M. Zakhour, M. Nakhl et J.-L. Bobet. « Role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in the corrosion process of AZ91 magnesium alloy – effect of Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> contact ».   
Forum Doctorale de l'Ecole Doctorale en Sciences et de Technologie (EDST) de l'Université Libanaise, Hadath (Liban), 18/09/2019.

## Communications orales

1. Forum Doctorale de l'Ecole Doctorale en Sciences et de Technologie (EDST) de l'Université Libanaise, Hadath (Liban), 19/09/2018.
2. Réunion plénière du Groupe de Recherche 3652 « Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible », Le Croisic (France), 11-13/06/2019.
3. Cahier du chercheur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), Pessac (France), 28/06/2019.

# Générateur d'Hydrogène « vert » pour mobilité légère ou de courte distance

L'hydrolyse des déchets d'alliages de magnésium dans l'eau de mer (*i.e.* solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl) est une nouvelle approche qui permet à la fois la production de l'hydrogène *in-situ* et la valorisation de déchets *a priori* non recyclables. L'objectif de ce travail de thèse est d'optimiser la réactivité de ces déchets par broyage mécanique en présence d'additif(s). Nous avons donc investigué les principaux paramètres de broyage (*e.g.* atmosphère de broyage, vitesse de broyage, ordre d'ajout des additifs) sur la réactivité d'un alliage WE43 et des déchets d'alliages Mg–Al. Un « scale-up » du procédé de traitement des matériaux a été mené pour explorer la possibilité d'industrialisation du procédé. En outre, nous avons montré que le broyage sous argon est plus avantageux que celui sous hydrogène.

Les alliages Mg–Al (plus précisément AZ91) sont les plus utilisés. Dans ces alliages, l'aluminium forme avec le magnésium l'intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$ . Pour comprendre le mécanisme de production d'hydrogène à partir d'alliages Mg–Al biphasés (*i.e.* Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$ ), l'évaluation du comportement de chacun de leurs constituants et de leurs interactions est primordiale. A cet égard, les aspects chimique (*i.e.* hydrolyse) et électrochimique (*i.e.* corrosion) de la réaction de  $Mg_{17}Al_{12}$  avec une solution similaire à l'eau de mer et l'effet du broyage en présence d'additifs (*e.g.* graphite, NaCl,  $MgCl_2$  et  $AlCl_3$ ) ont été étudiés. L'évolution de la chimie de surface lors des tests de polarisation a prouvé expérimentalement (par spectroscopie Raman), pour la première fois, la formation d'intermédiaires réactionnels et nous a permis de proposer un mécanisme de formation de  $H_2$ .

L'interaction entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  a été explorée en comparant les propriétés de matériaux modèles « AZ91 » (Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$ ). Grâce à la microscopie électrochimique à balayage, l'effet du couplage galvanique est étudié à l'interface des deux composants du matériau. La contribution de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la corrosion des alliages AZ91 a ainsi été clarifiée. L'intermétallique est résistant à la corrosion et accélère la corrosion de Mg en raison du couplage galvanique. Les diverses stratégies de broyage adoptées dans ce travail ont été comparées en les appliquant sur un alliage commercial AZ91. Le matériau traité mécaniquement en présence de graphite et d' $AlCl_3$  présente les meilleures performances en hydrolyse.

Finalement, nous avons évalué semi-quantitativement la pureté de  $H_2$  (la composition du mélange gazeux et son humidité) produit. L'incidence de certaines conditions expérimentales (*e.g.* composition de la solution, température, rapport de la masse de poudre au volume de la solution) est reportée. Il a ainsi été montré qu'un réacteur d'hydrolyse de Mg opérant à température ambiante avec l'eau de mer produit de l'hydrogène « propre » *in-situ* et peut être considéré comme un générateur d'hydrogène « vert » à la demande.

**Mots-clés :** Hydrogène, Alliages de Mg,  $Mg_{17}Al_{12}$ , Hydrolyse, Corrosion, Broyage mécanique.

---

## « Green » hydrogen generator for light or short distance mobility

The hydrolysis of magnesium alloys wastes in seawater (*i.e.* 3.5 wt.% of NaCl aqueous solution) is a new approach which allows both *in-situ* hydrogen production and the valorization of *a priori* non-recyclable wastes. The objective of this research work is to optimize the reactivity of magnesium-based wastes by ball milling with additives. Therefore, we investigated the effects of the main milling parameters (*e.g.* milling atmosphere, milling rotation speed, order of the addition of additives) on the reactivity of WE43 alloys and Mg – Al alloys wastes. A « scale-up » of the materials treatment process was conducted to explore the possibility of industrializing the process. In addition, we have shown that milling under argon is more advantageous than under hydrogen.

Mg – Al alloys (more precisely AZ91) are the most widely used. In these alloys, Al forms with Mg the intermetallic  $Mg_{17}Al_{12}$ . To better understand the mechanism of hydrogen production from these binary Mg – Al alloys ( $Mg + Mg_{17}Al_{12}$ ), evaluating the behavior of each of their constituents and their interactions is essential. In this regard, the chemical (*i.e.* hydrolysis) and electrochemical (*i.e.* corrosion) aspects of the reaction of  $Mg_{17}Al_{12}$  with the model seawater solution and the effect of milling in the presence of additives (*e.g.* graphite, NaCl,  $MgCl_2$  and  $AlCl_3$ ) were studied. The evolution of the surface chemistry during polarization tests has proven experimentally (by Raman spectroscopy), for the first time, the formation of reaction intermediate and has allowed us to propose a mechanism of  $H_2$  formation.

The interaction between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  was explored by comparing the properties of model materials of « AZ91 » ( $Mg + Mg_{17}Al_{12}$ ). Using scanning electrochemical microscopy, the effect of galvanic coupling was studied at the interface of the two components of the material. In view of these studies, the contribution of  $Mg_{17}Al_{12}$  in the corrosion of AZ91 alloys was clarified. The intermetallic is corrosion resistant and accelerates the corrosion of Mg due to galvanic coupling. The various milling strategies adopted in this work were compared by applying them to a commercial AZ91 alloy. Mechanical treated materials with graphite and  $AlCl_3$  showed the highest hydrolysis performances.

Finally, we semi-quantitatively evaluated the purity of  $H_2$  (the composition of the gas mixture and its humidity) produced. The impact of few experimental conditions (*e.g.* composition of the solution, temperature, ratio of the mass of powder to the volume of solution) is reported. Thus, it has been shown that an Mg hydrolysis reactor operating at room temperature with seawater produces « clean » hydrogen *in-situ* and can be considered as a « green » hydrogen on demand generator.

**Keywords:** Hydrogen, Mg alloys,  $Mg_{17}Al_{12}$ , Hydrolysis, Corrosion, Ball milling.

---

**LCPM/PR2N (EDST)**, Université Libanaise, Faculté des Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Liban.  
**ICMCB**, Université de Bordeaux, 87 av. du Dr Albert Schweitzer – 33600 Pessac, France.

# Sommaire

Introduction Générale .....	23
Références bibliographiques de l'introduction générale .....	33
Chapitre I : État de l'art.....	35
I.1. Hydrogène et énergie.....	37
I.1.1. Historique.....	37
I.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	38
I.1.3. Vecteur énergétique .....	40
I.1.4. Actualités, activités et développements de la civilisation hydrogène .....	40
I.1.5. Enjeux scientifiques et technologiques : Production et Stockage ?.....	43
I.1.6. Production chimique d'hydrogène <i>in-situ</i> .....	44
I.1.6.1. Systèmes de production d'hydrogène à la demande.....	44
I.1.6.2. Hydrolyse des hydrures .....	46
I.1.6.3. Hydrolyse des métaux .....	49
I.2. Le magnésium et ses alliages .....	52
I.2.1. Du métal vers ses alliages .....	53
I.2.2. Nomenclature des alliages à base de Mg .....	54
I.3. « Magnésium + Eau » – Aspect chimique .....	55
I.3.1. Généralités.....	55
I.3.1.1. Aspect thermodynamique.....	56
I.3.1.2. Aspect électrochimique.....	56
I.3.1.3. Limitation de l'hydrolyse .....	57
I.3.2. Déstabilisation de l'hydroxyde du magnésium.....	58
I.3.2.1. Effet du pH du milieu.....	58
I.3.2.2. Effet de la température du milieu .....	60
I.3.2.3. Effet catalytique des chlorures.....	61
I.3.3. Réactivité de la poudre de Mg.....	63
I.3.3.1. Broyage mécanique.....	63



I.3.3.2.	Formation d'alliage.....	72
I.3.4.	Hydrolyse des déchets d'alliages à base du magnésium.....	75
I.3.4.1.	Modification de la solution d'hydrolyse.....	75
I.3.4.2.	Modification de la poudre des déchets à base de Mg.....	76
I.3.4.3.	Modifications des matériaux et de la solution de l'hydrolyse.....	77
I.4.	« Magnésium + Eau » – Aspect électrochimique.....	78
I.4.1.	Généralités sur la corrosion.....	78
I.4.2.	Caractérisation électrochimique de la corrosion.....	81
I.4.2.1.	La chronopotentiométrie.....	81
I.4.2.2.	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	82
I.4.2.3.	La voltampérométrie.....	86
I.4.3.	Corrosion du magnésium et de ses alliages.....	87
I.5.	Vers mes travaux de thèse.....	88
	Références bibliographiques du chapitre I.....	91
Chapitre II : Production d'hydrogène par hydrolyse des déchets à base de Mg.....		104
II.1.	Hydrolyse des déchets de WE43.....	106
II.1.1.	Résumé des résultats.....	106
II.1.2.	Publication.....	107
II.1.3.	Analyse du cycle de vie.....	123
II.2.	Production d'hydrogène à partir des déchets Mg–Al.....	123
II.2.1.	Broyage à l'échelle de laboratoire.....	124
II.2.1.1.	Broyage sous hydrogène.....	125
II.2.1.2.	Publication.....	125
II.2.1.3.	Broyage sous argon.....	150
II.2.2.	Broyage à l'échelle industrielle.....	150
II.2.2.1.	Broyage sous argon.....	151
II.2.2.2.	Publication.....	151
II.2.2.3.	Complément d'étude.....	171
II.3.	Conclusions.....	174

Références bibliographiques du chapitre II .....	177
Chapitre III : Production d'hydrogène à partir de Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> .....	184
III.1.  Hydrolyse de Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> .....	186
III.1.1.  Résumé des résultats .....	187
III.1.2.  Publication .....	189
III.1.3.  Énergie d'activation .....	205
III.2.  Corrosion de Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> .....	207
III.2.1.  Résumé des résultats .....	207
III.2.2.  Publication .....	209
III.2.3.  Comparaison des résultats .....	222
III.3.  Passivité de Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> .....	222
III.3.1.  Spectroscopie Raman .....	223
III.3.2.  Résumé des résultats .....	225
III.3.3.  Publication .....	226
III.4.  Conclusions .....	239
Références bibliographiques du chapitre III .....	241
Chapitre IV : Interaction entre Mg et Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> dans les alliages AZ91.....	250
IV.1.  Interaction Mg – Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> .....	252
IV.1.1.  Dureté Vickers .....	253
IV.1.2.  Résumé des résultats .....	254
IV.1.3.  Publication.....	255
IV.2.  Interface Mg – Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> .....	275
IV.2.1.  Microscopie électrochimique à balayage .....	275
IV.2.1.1.  Fonctionnement .....	275
IV.2.1.2.  Aspect expérimental.....	277
IV.2.2.  Résumé des résultats .....	278
IV.2.3.  Publication.....	280
IV.3.  Production d'hydrogène à partir d'AZ91.....	302
IV.3.1.  Résumé des résultats .....	303

IV.3.2. Publication.....	304
IV.4. Conclusions.....	330
Références bibliographiques du chapitre IV.....	332
Chapitre V : Réflexions réalisées.....	343
V.1. Pureté de l'hydrogène.....	345
V.1.1. Méthodes et techniques expérimentales.....	346
V.1.1.1. Chromatographie en phase gazeuse.....	346
V.1.1.2. Psychrométrie.....	348
V.1.2. Résumé des résultats.....	349
V.1.3. Publication.....	350
V.1.4. Complément d'étude.....	369
V.2. Valorisation du produit secondaire de l'hydrolyse.....	374
V.2.1. Aspect théorique.....	374
V.2.2. Comportement thermique de $Mg(OH)_2$ et $Mg(OH)_2 + G$ .....	375
V.2.3. Essais de réduction.....	378
V.2.3.1. Réduction sous pression réduite.....	378
V.2.3.2. Réduction par frittage flash.....	379
Références bibliographiques du chapitre V.....	382
Conclusion générale.....	388
Références bibliographiques de la conclusion générale.....	394
Annexes.....	395
Annexe I : Production d'énergie à partir de l'hydrogène.....	397
Annexe II : Méthodes de production d'hydrogène.....	402
Références bibliographiques des annexes.....	409

# Index des figures

Figure 1: Photographies de la ville de Milan (Italie) prises le 8 Janvier 2020 avant le confinement (gauche) et le 17 Avril 2020 après plus qu'un mois de confinement (droite) [3]. .....	27
Figure 2: Variation de la concentration de dioxyde d'azote en France entre Mars 2019 (gauche) et 2020 (droite). Les images ont été construites en se référant au données du satellite Copernicus Sentinel-5P [4].....	27
Figure 3: Rapport carbone/hydrogène dans certains carburants de transport courants [6, 7]. Les dates sont approximatives.....	29
Figure I.1: Chronologie des événements les plus importants dans l'histoire de l'utilisation de l'hydrogène [1-4]. .....	38
Figure I.2: Budgets gouvernementaux de Recherche et de Développement sur l'hydrogène et les piles à combustible [18].....	42
Figure I.3: Carte de l'Europe montrant le nombre de : projets, associations nationales, instituts de recherche et industries impliqués dans la civilisation de l'hydrogène, dans quelques pays de l'Union Européenne [19].....	42
Figure I.4 : Nombre d'articles scientifiques consacrés à la production et au stockage de l'hydrogène pour l'énergie de 1877-2019 [22].....	43
Figure I.5: Schéma d'un générateur d'hydrogène à la demande [37]. Légende : 1) réservoir d'eau, 2) pompe, 3) capsule contenant la poudre réactive, 4) système de refroidissement, 5) buse pour injecter l'eau et 6) soupape pour évacuer l'hydrogène produit. ....	45
Figure I.6: Taux d'hydrogène maximal produit par l'hydrolyse ou la thermolyse de certains hydrures [43].....	47

Figure I.7: Développement des alliages à base de Mg adopté de la référence [83].	53
Figure I.8 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système magnésium-eau à 25°C [92]. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau où la droite (a) représente la réduction de l'eau en H <sub>2</sub> et (b) l'oxydation de l'eau en O <sub>2</sub> . Les droites indiquées par 0, -2, -4 et -6 ont été calculées pour des concentrations en ions Mg <sup>2+</sup> de 10 <sup>0</sup> mol/l, 10 <sup>-2</sup> mol/l, 10 <sup>-4</sup> mol/l et 10 <sup>-6</sup> mol/l respectivement.	57
Figure I.9 : Variation du rendement de l'hydrolyse du magnésium dans une solution d'AlCl <sub>3</sub> en fonction de la température du milieu [95].	61
Figure I.10: Production d'hydrogène par l'hydrolyse de Mg broyé avec 10% en masse de Ni dans KCl (a), et dans l'eau pure (b), et de MgH <sub>2</sub> broyé avec 10% en masse de Ni dans KCl (c), et dans l'eau pure (d) pour différents temps de broyage [117].	66
Figure I.11 : Variation du rendement de l'hydrolyse de Mg broyé pendant 30 minutes en présence de 3% molaire de sel ( <i>e.g.</i> KCl, NaCl, LiCl et MgCl <sub>2</sub> ) avec l'enthalpie de dissolution du sel correspondant dans l'eau pure [8, 124].	68
Figure I.12: Micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) de : a) Mg non broyé, Mg broyé en présence de 10% en masse de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pendant b) 1h et c) 5h, et Mg broyé en présence de 10% en masse de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pendant e) 1h et f) 5h [105].	69
Figure I.13: a) Générateur d'hydrogène basé sur l'hydrolyse du mélange Mg broyé en présence de 5% en masse de graphite expansé (Mg – 5% <i>m.</i> EG) et (b) Variation du volume de H <sub>2</sub> produit et sa vitesse de génération par l'hydrolyse du matériau Mg - EG dans le générateur de la figure I.13.a [132].	71
Figure I.14: Micrographies MEB de : a) Mg <sub>2</sub> Cu, b) Mg <sub>2</sub> Sn, et c) le schéma montrant l'effet de Mg <sub>2</sub> X (X = Cu ou Sn) sur l'hydrolyse du mélange Mg – Mg <sub>2</sub> X (Cu, Sn) dans une solution aqueuse de NaCl [138].	73
Figure I.15 : Mécanisme de la corrosion par piqûres adopté de la référence [154].	80

Figure I.16: a) Circuit électrique équivalent utilisé pour interpréter les données d'impédance expérimentales de Mg, b) représentation de Nyquist et représentation de Bode c) du module et d) de la phase de l'impédance [161].	83
Figure I.17: Détermination de la densité de courant de corrosion par la méthode d'extrapolation de Tafel [174].	87
Figure I.18: Représentation schématique de la capacité des éléments d'alliage dans le Mg à modifier la cinétique des réactions anodiques et/ou cathodiques. $C_s$ représente la solubilité de l'élément correspondant dans le Mg [82, 83].	88
Figure II.1: Broyeur Fritsch Pulverisette 6 (P6).	124
Figure II.2: Broyeur Uni-Ball-II (UB).	150
Figure II.3: Diffractogrammes des alliages Mg–Al broyés sous $H_2$ avec le broyeur Uni-Ball-II.	171
Figure II.4: Micrographies MEB des alliages a) Mg–Al + G 20h, b) Mg–Al + G 50h, c) Mg–Al + G 20h + $AlCl_3$ 20h et d) Mg–Al + G 50h + $AlCl_3$ 20h broyés sous $H_2$ .	172
Figure II.5: a) Hydrogène produit par hydrolyse des alliages Mg–Al broyés sous $H_2$ avec UB et b) le rendement correspondant. La quantité d'hydrogène produit après l'addition de HCl (correspondant à la capacité totale de génération de $H_2$ ) est indiquée par la flèche sur la figure II.5.a.	173
Figure II.6: Aspect de l'alliage Mg–Al broyé en présence du graphite pendant 20 h avec UB : a) sous $H_2$ et b) sous Ar.	174
Figure III.1: Diffractogramme de rayons X de $Mg_{17}Al_{12}$ synthétisé.	187

Figure III.2: Effet de la température du milieu sur la production d'hydrogène par hydrolyse de $Mg_{17}Al_{12}$ pur dans l'eau à 3,5% en masse de NaCl. ....	206
Figure III.3: Schéma du principe de l'effet Raman et exemple de spectre enregistré. ....	223
Figure III.4: Schéma du couplage de la voltampérométrie avec la spectroscopie Raman <i>in-situ</i> pour l'étude de la passivité de $Mg_{17}Al_{12}$ . ....	224
Figure IV.1: Schéma de principe de la mesure de dureté Vickers. ....	253
Figure IV.2: Principe du SECM en mode a) feedback sur une surface inerte (feedback négatif), b) feedback sur une surface conductrice (feedback positif), c) Substrate–Generation / Tip–Collection (SG/TC) et d) Tip–Generation / Substrate–Collection (TG/SC) [74]. ....	276
Figure IV.3: Schéma simplifié d'un microscope électrochimique à balayage [77]. ....	277
Figure V.1: Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse standard [14]. ....	347
Figure V.2: Profil du pic chromatographique. ....	347
Figure V.3: Psychromètre DO 9861T. ....	348
Figure V.4: Variation de l'humidité absolue de l'hydrogène produit en fonction de la température de la solution ( <i>e.g.</i> 25°C, 35°C, 45°C) dans les deux solutions NaCl et HCl. La mesure de l'humidité absolue n'a pas été possible dans HCl à 60°C et la valeur présentée a été déduite par extrapolation des données aux plus faibles températures. ....	373
Figure V.5: Diagramme d'Ellingham pour le magnésium et le carbone reproduit de la référence [77]. ....	375
Figure V.6: a) Perte de masse (ATG) et b) thermogramme de $Mg(OH)_2$ (DSC). ....	376

Figure V.7: a) Perte de masse et b) thermogramme de $Mg(OH)_2 + G$ .....	377
Figure V.8: Programme de pression–température lors de l’essai de réduction. ....	378
Figure V.9: Diffractogramme des rayons X de $MgO + G$ après l'essai de réduction.....	379
Figure V.10: Variation de la pression et de la température en fonction du temps au cours des essais de SPS. ....	380
Figure V.11: Micrographie MEB d’un grain de $MgO$ après traitement. ....	380
Figure C.1: Photographies du vélo à assistance électrique (a) et du même vélo équipé par le générateur d’hydrogène et développé au sein de l’IUT (b).....	393
Figure A.1: La voiture « Hydrogen 7 » de BMW propulsée par la combustion de l’hydrogène [14]. .....	399
Figure A.2: Schéma reproduit de la référence [19] montrant le principe de fonctionnement d’une pile à combustible à électrolyte acide. ....	400
Figure A.3: Schéma de fonctionnement d’un électrolyseur alcalin [31]. ....	403
Figure A.4: Représentation schématique de : a) la formation d’une paire électron-trou et b) la réaction de photolyse de l’eau à la surface d’une particule d’un photocatalyseur [29].....	405



# Index des tables

Tableau I.1: Quelques propriétés de l'hydrogène moléculaire H <sub>2</sub> [2, 3, 7].	39
Tableau I.2: Concentrations limites des impuretés dans l'hydrogène pour diverses utilisations [16].	41
Tableau I.3: Potentiels d'électrode standards pour certains couples M/M <sup>n+</sup> dans l'eau par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et à l'électrode au calomel saturé en KCl (ECS) [63]. Par la suite, tous les potentiels seront rapportés à l'ECS.	50
Tableau I.4: Propriétés du magnésium pur [79].	52
Tableau I.5 : Codification ASTM des éléments d'addition pour les alliages de magnésium [88].	55
Tableau V. 1: Composition élémentaire à chaque point d'analyse de la figure V.11.	381
Tableau A.1: Propriétés des principaux carburants (à 27°C et sous pression atmosphérique) [3-7].	398

# Liste des abréviations

°C : degré Celsius.

ASTM : American society for testing material (société américaine pour les essais des matériaux).

av. J.-C. : avant Jésus-Christ.

C : Capacité d'un condensateur.

CCNUCC : Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques.

CEOG : Centrale Electrique de l'Ouest Guyanais.

*Cf* : *confer* qui signifie « comparer cela à ».

COP : Conférence des Parties.

E : Énergie.

*e.g.* : *exempli gratia* qui signifie « par exemple ».

ECS : Électrode au calomel saturé en KCl.

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique.

EDX : Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X.

ESH : Électrode standard à hydrogène.

*et al.* : *et alia* qui signifie « et d'autres ».

Fc(MeOH)<sub>2</sub> : Ferrocène diméthanol.

FDA : Food and Drug Agency (Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux).

G : Graphite.

g : Gramme.

GC : Chromatographie en phase gazeuse.

h : Heure.

HOD : Hydrogen On Demand (Hydrogène à la demande).

Hz: Hertz.

*i.e.* : *id est* qui signifie « c'est-à-dire ».

IAHE : International Association for Hydrogen Energy (Association Internationale de l'Énergie Hydrogène).

ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

IEA : International Energy Agency (Agence Internationale de l'Énergie).

$i_{\max}$  : intensité du courant maximale.

ISO : International Organization for Standardization (Organisation Internationale de Normalisation).

IUT : Institut Universitaire de Technologie de Bordeaux.

J : Joule

K : Kelvin.

l : Litre.

L : Inductance d'une bobine.  
LGMS : Low Grade Magnesium Scraps.  
LGMS/S.S : LGMS + AISI 304.  
M : mol/l.  
MEB : Microscopie électronique à balayage.  
min : Minute.  
mol: mole.  
*N.B.* : *Nota Bene* qui signifie « Noter Bien ».  
OCP : Open Circuit Potentiel (Potentiel libre).  
ONU : Organisation des Nations Unies.  
Ox : Oxydant.  
P6 : Broyeur Fritsch Pulverisette 6 (utilisé à Bariloche – Argentine et à Bordeaux).  
Pa : Pascal.  
PàC : Pile à combustible.  
PEMFC : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons.  
R : Résistance.  
RE : Terres-rares.  
Red : Réducteur.  
s : Seconde.  
SECM : Scanning electrochemical microscopy (Microscopie électrochimique à balayage).  
SG/TC : Substrate–Generation / Tip–Collection.  
SPS : Frittage flash (Spark Plasma Sintering).  
T : Température.  
TCD : Détecteur de conductivité thermique.  
TG/SC : Tip–Generation / Substrate–Collection.  
UB : Broyeur Uni-Ball-II (utilisé à Bariloche – Argentine).  
UME : Ultramicroélectrode.  
V : Volt.  
 $V_L$  : Volume des cristallites.  
 $V_p$  : Volume des particules.  
*vs.* : *versus* qui signifie « contre ».  
W/Mg  $\alpha$  : déchet à base de Mg broyé pendant une durée  $\alpha$  en heure.  
W: Watt.

# **Introduction Générale**



Afin de réduire les efforts humains et le surusage des animaux, l'exploitation des sources d'énergie fossile a constitué la pierre angulaire de la révolution industrielle initiée au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle : une période de développement technologique, économique et social sans précédent. Le siècle suivant a connu un fort accroissement de la population mondiale et par conséquent de la demande énergétique. Actuellement, l'énergie fait partie intégrante de notre vie quotidienne et est devenue indispensable pour effectuer pratiquement toutes les activités humaines. L'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) publie, dans son dernier rapport « Key world energy statistics 2019 », que les combustibles fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon fournissent 81,3% (*i.e.* pétrole 32,0%, charbon 27,1% et gaz naturel 22,2%) de l'énergie primaire mondiale et que 64,8% de l'électricité est produite par la combustion de ces mêmes ressources [1]. La dépendance excessive à l'égard des combustibles fossiles, même pour les principales économies du monde d'aujourd'hui, est devenue un défi mondial critique du point de vue économique et environnemental.

La combustion des ressources fossiles est responsable de l'émission de gaz à effet de serre notamment les oxydes d'azote et de carbone (*i.e.* CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ...). L'augmentation de la concentration de ces différents gaz engendre le réchauffement planétaire, l'acidification des océans et le smog<sup>1</sup>. Le changement climatique entraîne des bouleversements en chaîne tels que l'élévation des températures moyennes de plus de 2°C d'ici 2100, la hausse du niveau des mers et des événements climatiques extrêmes (sécheresses, tempêtes, ...) plus violents et plus fréquents.

En résumé, nous atteignons une ère où nous devons agir rapidement pour sauver notre planète. La nécessité de réévaluer notre dépendance actuelle aux combustibles fossiles est désormais reconnue. Les scientifiques s'entendent sur le fait que l'approvisionnement en énergie propre, bon marché et durable pour remplacer le système de combustible fossile existant pourrait résoudre ces problèmes énergétiques mondiaux. L'Organisation des Nations Unies (ONU) organise, depuis 1995, des conférences annuelles (connues sous le nom des « Conférence des

---

<sup>1</sup> mélange de brouillard et de fumée constitué essentiellement des oxydes d'azote.

Parties (COP) ») pour tenter de trouver des solutions face au changement climatique. Lors de la COP21 à Paris (en 2015), les Parties à la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) sont parvenues à un accord historique pour lutter contre le changement climatique et pour intensifier les actions nécessaires à un avenir durable à plus faible émission de carbone [2]. « L'Accord de Paris » a rassemblé, pour la première fois, toutes les nations autour d'une cause commune pour entreprendre des efforts ambitieux afin de combattre les changements climatiques et de s'adapter aux conséquences, avec un soutien accru pour aider les pays en développement à le faire. En tant que tel, cet accord trace une nouvelle voie dans l'effort mondial en matière de climat. En 2017, les 159 signataires, représentant 86% des émissions de CO<sub>2</sub> dans le monde, ont déclaré publiquement que le climat mondial changeait en raison de l'activité humaine et se sont accordés à maintenir l'augmentation de la température mondiale inférieure à 2°C d'ici 2050. En outre, l'accord vise à accroître la capacité des pays à faire face aux impacts du changement climatique et à rendre les flux financiers compatibles avec un faible niveau d'émissions des gaz à effet de serre et une voie résiliente au climat.

Le 30 Janvier 2020, l'Organisation Mondiale de la Santé a déclaré l'état d'urgence de santé publique de portée internationale suite à la propagation du virus SARS-CoV-2. Cette nouvelle pandémie de la COVID-19 bouleverse le monde entier où les activités humaines ont été considérablement réduites voire arrêtées et plus de 90% de la population mondiale a été mise en confinement afin de ralentir la propagation du virus. Le blocage et/ou la réduction du trafic qui en a résulté, a eu un effet quasi immédiat sur l'économie mondiale mais aussi sur la qualité de l'air des grandes villes. Les zones qui auraient normalement vu le plus de trafic ont vu également les plus grandes améliorations (figure 1).



Figure 1: Photographies de la ville de Milan (Italie) prises le 8 Janvier 2020 avant le confinement (gauche) et le 17 Avril 2020 après plus qu'un mois de confinement (droite) [3].

A titre d'exemple, la concentration du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  en France a diminué suite à l'interdiction de déplacement appliquée le 17 mars 2020 (figure 2) démontrant ainsi que l'amélioration de la qualité de l'air est directement liée à notre mode de vie.

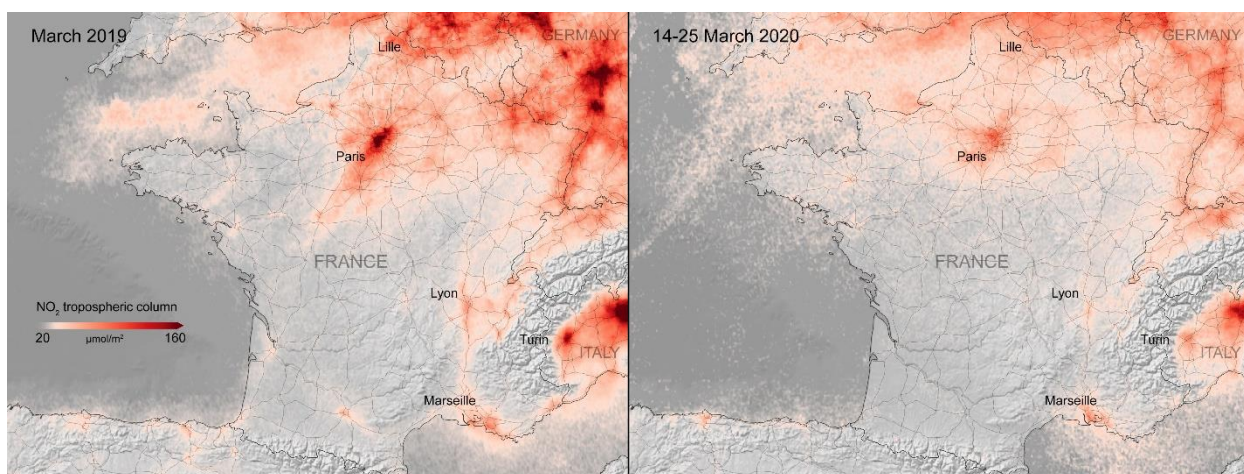


Figure 2: Variation de la concentration de dioxyde d'azote en France entre Mars 2019 (gauche) et 2020 (droite). Les images ont été construites en se référant au données du satellite Copernicus Sentinel-5P [4].



Les décisions prises pour faire face à la pandémie de la COVID-19 ont prouvé que les émissions mondiales pouvaient être réduites. Toutefois, l'analyse de l'évolution des émissions de CO<sub>2</sub> depuis 1960 montre que la concentration augmente après chaque crise mondiale (e.g. chocs pétroliers dans les années 1970, crise économique mondiale en 2008, ...) [5]. Ceci pourrait ne pas être applicable quant à la pandémie de la COVID-19 si on agit rapidement : il est temps pour une transformation majeure dans la façon dont nous produisons, livrons et consommons l'énergie.

Il y a plusieurs milliers de siècles, la biomasse, principalement le bois, était utilisée comme source d'énergie ; les moulins à eau et les moulins à vent étaient connus quelques siècles avant Jésus-Christ (av. J.-C.). Une transition vers l'ère des combustibles fossiles a été faite avec l'utilisation du charbon et de la machine à vapeur et a caractérisé la révolution industrielle du XIX<sup>ème</sup> siècle [6]. Le développement historique<sup>2</sup> des transitions de carburant mène à conclure que l'hydrogène devrait être le vecteur énergétique du futur :

<b>C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (bois)</b>	<b>C (charbon)</b>	<b>-CH<sub>2</sub>- (pétrole)</b>	<b>CH<sub>4</sub> (gaz naturel)</b>	<b>H<sub>2</sub> (dihydrogène)</b>
20,6 MJ/Kg	→ 23,9 MJ/kg	→ 45,5 MJ/kg	→ 52,2 MJ/kg	→ 142,2 MJ/kg
400000 av. J.-C.	1850	1900	1990	2040

Le bois est chimiquement plus complexe et a une énergie spécifique plus faible (20,6 MJ/kg) que le charbon (23,9 MJ/kg). En revanche, le charbon est également chimiquement plus complexe et a une énergie spécifique plus basse que le pétrole (45,5 MJ/kg), qui, à son tour, possède cette même tendance avec le gaz naturel (52,2 MJ/kg).

La figure 3 montre la variation du rapport carbone/hydrogène pour les carburants sélectionnés. Ceci démontre la décarbonisation en cours où notre société recherche de nouveaux carburants moins concentrés en carbone [7]. La teneur en carbone diminue du bois, au charbon, au pétrole, au gaz naturel montrant une décarbonisation progressive et continue alors que la teneur en hydrogène augmente continuellement du bois au gaz naturel, pour atteindre le carburant ultime,

---

<sup>2</sup> les dates indiquées sont approximatives.

pérenne et sans carbone, le dihydrogène, pour lequel l'énergie spécifique est égale à 142,2 MJ/kg [6]. Cela reflète une tendance dans « l'hydrogénation » de l'approvisionnement énergétique mondial, qui traduit une évolution vers l'utilisation mondiale de l'hydrogène comme vecteur d'énergie.

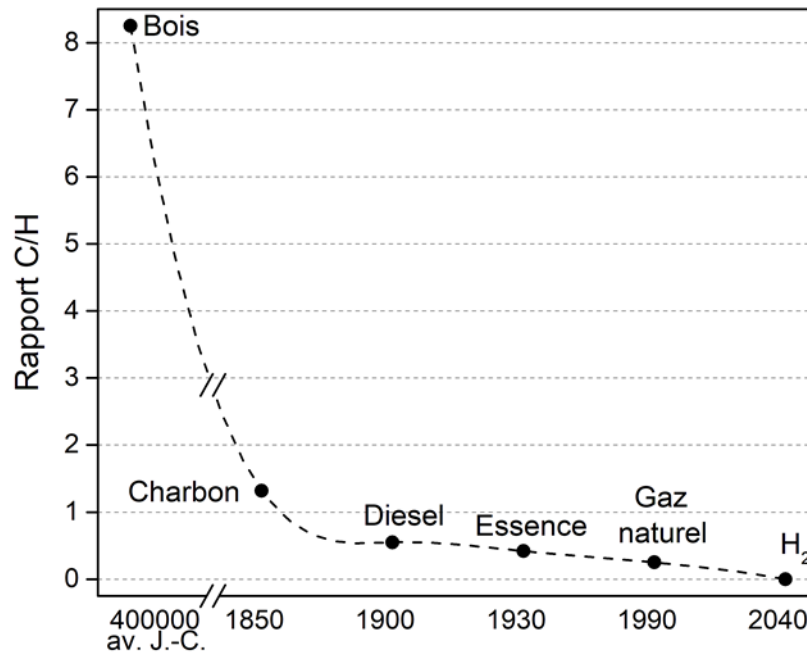


Figure 3: Rapport carbone/hydrogène dans certains carburants de transport courants [6, 7]. Les dates sont approximatives.

L'hydrogène constitue une réelle piste d'avenir pour la transition énergétique en permettant le développement des énergies renouvelables décentralisées (e.g. projet « Centrale Électrique de l'Ouest Guyanais CEOG » [8]). Il pourrait répondre aux enjeux essentiels de la transition énergétique : la décarbonisation du secteur des transports et une valorisation des énergies renouvelables, dans un contexte de meilleure intégration au réseau électrique. L'hydrogène sera principalement utilisé comme carburant dans le secteur des transports selon deux modes principaux: la combustion directe dans les moteurs à combustion interne et la conversion électrochimique dans une pile à combustible [9]. La production d'énergie à partir de l'hydrogène est *a priori* non polluante surtout que sa combustion ne produit que de l'eau.

Ainsi, les avancées observées sur la technologie de l'hydrogène permettent d'espérer une solution optimale pour assurer une transition énergétique rapide qui permettrait de réduire les émissions importantes de CO<sub>2</sub> qui pourraient accompagner la fin du confinement. En plus de l'aspect environnemental de l'énergie « hydrogène », sa production ne serait pas monopolisée par quelques états étant donné qu'il est inépuisable et présent quasi partout sous la forme combinée H<sub>2</sub>O ce qui résout (ou au moins réduit) les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays.

Parmi les diverses méthodes, l'hydrolyse des métaux, notamment le magnésium (Mg), est une technique prometteuse pour une production « verte » de l'hydrogène : une réaction d'oxydoréduction où le magnésium s'oxyde (*i.e.* se corrode) et l'eau se réduit. Toutefois, cette réaction est interrompue par la formation d'une couche de passivation d'oxyde et d'hydroxyde du magnésium. Récemment, plusieurs équipes de recherche ont démontré que l'hydrolyse du magnésium peut être remplacée par celle avec des alliages et des déchets à base du magnésium [10-15]. Cela permettra de réduire le coût de génération d'hydrogène *a priori* pur par la réaction d'hydrolyse et de valoriser ainsi des déchets non recyclables.

Les travaux de cette thèse portent sur l'exploitation de diverses stratégies pour améliorer les performances d'hydrolyse des déchets à base de Mg. Parmi les différents alliages du magnésium, les alliages magnésium-aluminium sont les plus couramment utilisés en raison de leurs propriétés mécaniques et de leurs résistances à la corrosion [16, 17]. L'aluminium forme avec le magnésium un composé intermétallique Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dont le comportement en hydrolyse est inconnu. Ainsi, pour atteindre un maximum de production d'hydrogène à partir des déchets des alliages magnésium-aluminium, nous avons étudié le comportement de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> pur (le comportement du magnésium pur a été assez largement reporté dans la littérature) et l'interaction entre le magnésium et l'intermétallique. Étant donné que la réaction d'hydrolyse est une réaction d'oxydoréduction, les aspects chimiques (*i.e.* hydrolyse) et physiques (*i.e.* corrosion) ont été étudiés. Les résultats obtenus nous ont permis de comprendre comment améliorer les performances d'hydrolyse de l'alliage du magnésium le plus utilisé industriellement (*e.g.* AZ91 : alliage à base de magnésium contenant 9% en masse d'aluminium et 1% en masse de zinc).

Ce manuscrit est divisé en six parties :

La première partie présente un état de l'art (*i.e.* une revue bibliographique) sur (i) les méthodes de production d'hydrogène et ses propriétés, (ii) le magnésium et ses alliages et (iii) l'hydrolyse des alliages à base de Mg tout en se focalisant sur les aspects chimiques et physiques de la réaction.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de la production d'hydrogène par l'hydrolyse des déchets à base de Mg dans de l'eau à 3,5% en masse de NaCl (*i.e.* concentration moyenne de l'eau de mer), notamment des déchets des alliages WE43 et Mg-Al.

La troisième partie présente les résultats de l'hydrolyse et de la corrosion de l'intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$  et démontre l'effet bénéfique du broyage. Le mécanisme de formation de  $H_2$  lors de la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  sera discuté à la fin de cette partie.

Dans le quatrième chapitre nous discutons dans un premier temps de l'effet du couplage galvanique, entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$ , sur le comportement de chacun des deux composés lors de l'hydrolyse. Ce chapitre se termine par une étude comparative de l'effet des diverses stratégies de broyage sur le comportement d'un alliage typique d'AZ91.

Le dernier chapitre montre l'évaluation de la pureté de l'hydrogène produit par l'hydrolyse du magnésium. Enfin, quelques résultats préliminaires sur le recyclage du produit issu de l'hydrolyse (*i.e.* l'hydroxyde du magnésium), en réactif réutilisable (*i.e.* magnésium) par réduction carbothermale seront présentés.

Finalement, une conclusion fera ressortir les principaux apports de ce travail (les points forts) ainsi que les perspectives envisagées et/ou envisageables (les points de progrès).

Les méthodes expérimentales usuelles en chimie du solide (au laboratoire) ne seront pas décrites dans ce manuscrit (mais on les trouvera facilement dans les thèses soutenues précédemment dans le groupe [18-20]). Toutefois, les méthodes originales pour nous (*e.g.* spectroscopie Raman, spectroscopie d'impédance électrochimique, microscopie

électrochimique à balayage, chromatographie en phase gazeuse, ...) seront détaillées lorsqu'elles seront utilisées.

## Références bibliographiques de l'introduction générale

1. International Energy Agency, "Key World Energy Statistics 2019", Key World Energy Statistics, 2019.
2. Nations Unies. "Accord de Paris" dans 21ème Conférence des Parties, France, 2015, 1-18.
3. Chris Robertson, "Coronavirus: Before and after - How lockdown has changed smog-filled skylines". Sky News, 2020. Disponible depuis: <https://news.sky.com/story/coronavirus-before-and-after-how-lockdown-has-changed-smog-filled-skylines-11976473>.
4. The European Space Agency, "Coronavirus lockdown leading to drop in pollution across Europe". Disponible depuis: [https://www.esa.int/Applications/Observing\\_the\\_Earth/Copernicus/Sentinel-5P/Coronavirus lockdown leading to drop in pollution across Europe](https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Copernicus/Sentinel-5P/Coronavirus_lockdown_leading_to_drop_in_pollution_across_Europe). Consulté le 16 décembre 2020.
5. Glen P. Peters *et al.*, "Rapid growth in CO<sub>2</sub> emissions after the 2008–2009 global financial crisis". Nature Climate Change, 2012, 2, 2-4.
6. Paulo Emílio V. de Miranda, "Hydrogen Energy" dans Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies, 2019, Academic Press, 1-38.
7. Ibrahim Dincer *et al.*, "Hydrogen and Its Production" dans Sustainable Hydrogen Production, 2016, Elsevier, 65-97.
8. HDF ENERGY, "Projet CEOG: Centrale Electrique de l'Ouest Guyanais". Disponible depuis: <https://www.ceog.fr/>. Consulté le 16 décembre 2020.
9. Sonja Studer *et al.*, "Hydrogen as a Fuel" dans Hydrogen as a Future Energy Carrier, 2008, 23-69.
10. Jun-Yen Uan *et al.*, "Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 2337-2343.
11. Jun-Yen Uan *et al.*, "Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 1677-1687.
12. Jun-Yen Uan *et al.*, "Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 6137-6142.
13. Shih-Hao Yu *et al.*, "Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap". International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 3033-3040.
14. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>)". International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40, 7483-7489.

15. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 16169-16177.
16. Ying-Chao Zhao *et al.*, "Formation and characteristic corrosion behavior of alternately lamellar arranged  $\alpha$  and  $\beta$  in as-cast AZ91 Mg alloy". *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770, 549-558.
17. E. Rocca *et al.*, "Corrosion behaviour of chemical conversion treatments on as-cast Mg–Al alloys: Electrochemical and non-electrochemical methods". *Corrosion Science*, 2010, 52, 2172-2178.
18. Toufic Tayeh, "Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2014.
19. Abdel Salam Awad, "Nouveaux composés ternaires à base de magnésium : structure, propriétés de sorption d'hydrogène et propriétés physiques". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2015.
20. Eliane Alasmar, "Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2018.

# Chapitre I : État de l'art





Dans ce premier chapitre, nous présentons des généralités sur le dihydrogène ( $H_2$ ) en illustrant les principaux enjeux et défis pour son utilisation en tant que vecteur énergétique. Les diverses méthodes de production de l'hydrogène seront développées en insistant sur la réaction d'hydrolyse qui constitue la base de ce travail de thèse. De plus, cette partie comporte une revue bibliographique sur la réaction d'hydrolyse et la corrosion du magnésium et de ses alliages. Finalement, nous montrons les avantages potentiels du remplacement du magnésium par les alliages à base de Mg pour la production d'hydrogène.

## **I.1. Hydrogène et énergie**

L'un des principaux défis auxquels la société moderne doit faire face concerne le développement des sources d'énergie renouvelables qui minimisent la pollution en produisant et/ou fournissant de l'énergie sans émission de gaz à effet de serre. Afin de mieux comprendre le vecteur énergétique hydrogène, un historique met la lumière sur l'évolution de notre connaissance sur cet élément. Ensuite, les propriétés de l'hydrogène seront exposées en montrant les manières dont nous en tirons parti pour la production d'énergie. Cette partie comportera également une revue sur les enjeux techniques et environnementaux liés au développement de cette technologie.

### **I.1.1. Historique**

L'hydrogène s'est avéré être un élément extrêmement utile dans un large éventail de disciplines. Le rôle de l'hydrogène évolue constamment depuis ses modestes débuts dans le domaine de la chimie en tant que mystérieux gaz inflammable, jusqu'à ses applications aéronautiques et son rôle émergent en tant que vecteur énergétique. La figure I.1 résume quelques-uns des principaux événements dans l'histoire de l'hydrogène : depuis sa découverte jusqu'à son utilisation en tant que vecteur d'énergie.

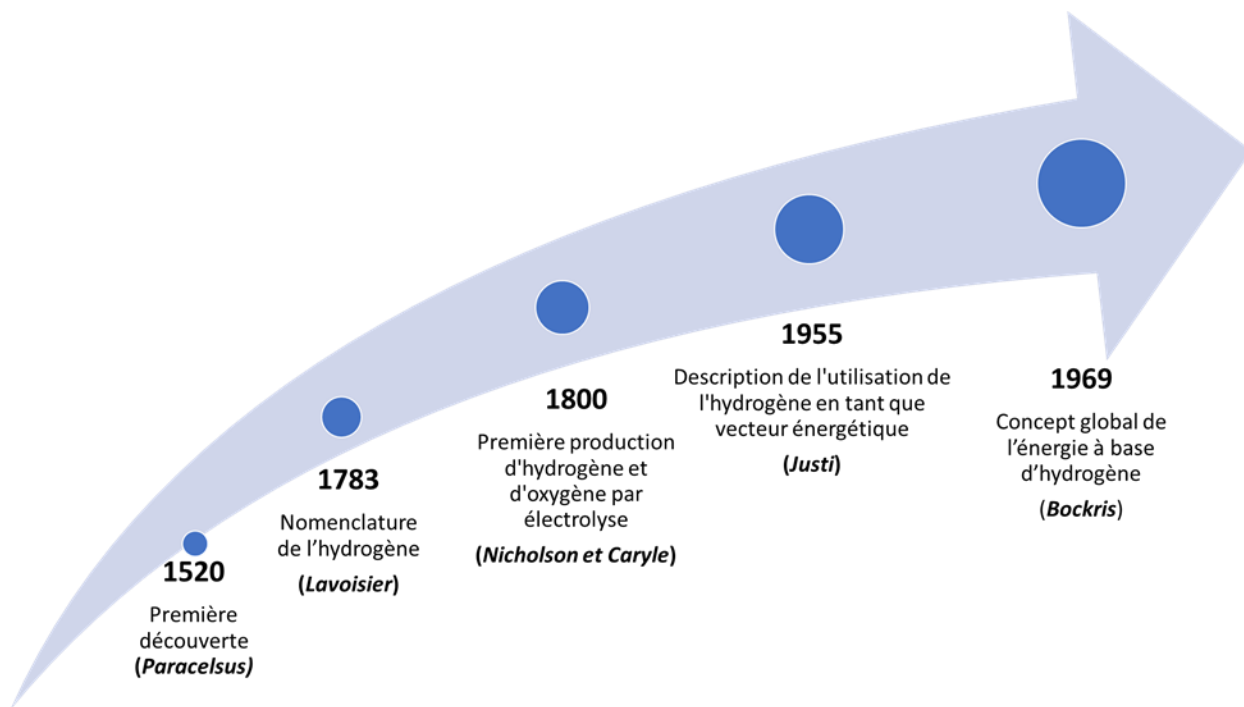


Figure I.1: Chronologie des événements les plus importants dans l'histoire de l'utilisation de l'hydrogène [1-4].

Actuellement, l'hydrogène sert de réactif principal pour l'industrie chimique et pétrochimique (*e.g.* traitement du pétrole brut, production du méthanol, ...), le transport (*e.g.* voitures à hydrogène, carburant à faible teneur en carbone pour le transport maritime et aérien, ...), le stockage d'énergie renouvelable et la production d'électricité (*e.g.* par l'intermédiaire des piles à combustibles, des turbines à gaz, ...) [5, 6].

### I.1.2. Propriétés physico-chimiques

L'hydrogène est l'élément le plus abondant et le plus léger dans l'univers. Etant formé d'un proton et d'un électron, il est le premier élément dans la classification périodique. L'hydrogène H (Protium) (ainsi que ces 2 isotopes stables : Deutérium D et Tritium T), se combinent avec lui-même pour former la molécule la plus simple : H<sub>2</sub> (ainsi que D<sub>2</sub> et T<sub>2</sub>). L'énergie chimique stockée dans les liaisons covalentes peut être transformée en chaleur ou en énergie électrique (discutée dans la partie I.1.3).

Tableau I.1: Quelques propriétés de l'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> [2, 3, 7].

Poids moléculaire	2,016 g/mol
Longueur de liaison H–H	0,7416 Å
Energie de dissociation de la liaison H–H	435,93 kJ/mol à 25°C
<b>Point Triple</b>	
Température	-259,19°C
Pression	7,2 kPa
<b>Point Critique</b>	
Température	-240°C
Pression	1296,4 kPa
<b>Densité</b>	
Densité en phase solide à P <sub>atm</sub>	86,71 kg/m <sup>3</sup>
Densité en phase liquide à P <sub>atm</sub>	70,99 kg/m <sup>3</sup>
Densité en phase gaz à P <sub>atm</sub>	0,089 kg/m <sup>3</sup>
<b>Transition de phase</b>	
Température d'ébullition à P <sub>atm</sub>	-252,78°C
Température de fusion à P <sub>atm</sub>	-259,20°C
<b>Données thermodynamiques</b>	
Enthalpie de fusion	117,15 J/mol
Enthalpie de vaporisation	903,744 J/mol
Chaleur de combustion	-241,82 kJ/mol

Le tableau I.1 présente certaines propriétés de l'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> [2, 3, 7]. Les points de fusion et d'ébullition extrêmement bas résultent des faibles forces d'attraction entre les molécules [3]. Le dihydrogène gazeux est incolore, non toxique, inodore et insipide. En raison de son faible poids moléculaire (*i.e.* 2,016 g/mol), il diffuse rapidement dans le milieu et par conséquent, l'énergie cinétique sera distribuée plus rapidement en comparaison avec d'autres gaz [2, 3]. Ceci explique sa conductivité thermique élevée de 186,9 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (la conductivité thermique de l'hélium est 156,7 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, celle de l'air est 26,2 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, celle de la vapeur d'eau est 18,7 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) [8]. Dans la suite, la nomenclature « hydrogène » désignera le dihydrogène H<sub>2</sub> à l'état gazeux (abus de langage communément admis).

La solubilité de l'hydrogène dans l'eau augmente en augmentant la température alors que la présence d'électrolytes réduit sa solubilité [3]. Toutefois, H<sub>2</sub> est le gaz le moins soluble dans les solutions aqueuses [9]. D'autre part, H<sub>2</sub> peut être dissous dans des composés solides pour former des hydrures métalliques [10, 11].

### **I.1.3. Vecteur énergétique**

La crise énergétique du début des années 1970 a probablement accéléré la transition vers une économie de l'hydrogène comme solution globale potentielle. La promotion de ce concept a commencé depuis la création de l'Association Internationale de l'Énergie Hydrogène (IAHE) à Miami, en Floride en 1974. Depuis 2005, de nombreux pays se sont engagés dans le protocole de Kyoto afin de développer un système énergétique plus propre où la technologie hydrogène est l'un des objectifs primordiaux [12].

L'hydrogène, en tant que vecteur d'énergie, est polyvalent, propre, transportable, stockable, et durable [13, 14]. Il peut être utilisé pour produire de l'électricité et de la chaleur (en plus de ses nombreuses applications comme matière première pour l'industrie) [15]. L'hydrogène pourrait être utilisé directement comme carburant dans le secteur des transports où la dépendance aux combustibles fossiles est la plus élevée. Plus généralement, l'hydrogène peut être utilisé selon deux modes principaux :

1. Par combustion directe avec de l'air dans les moteurs à combustion interne.
2. Par conversion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène ( $O_2$ )/air en énergie électrique dans une pile à combustible (PàC).

La production d'énergie à partir de l'hydrogène selon les deux voies énoncées ci-dessus est détaillée dans l'annexe I.

### **I.1.4. Actualités, activités et développements de la civilisation hydrogène**

Ces dernières années, les technologies des piles à combustible alimentées par l'hydrogène ont progressé considérablement : réduction de la quantité relative de platine, fonctionnement à haute densité du courant et sous faible humidité, ... Ce développement nécessite une qualité d'hydrogène particulière. L'organisation internationale de normalisation a spécifié, dans sa dernière norme ISO 14687:2019, les tolérances des impuretés de l'hydrogène gazeux (type I) utilisé comme carburant pour les moteurs à combustion interne (classe A) et comme comburant

pour les piles à combustible utilisées dans les véhicules routiers (classe D) et pour des applications stationnaires (classe E3) [16]. Ces tolérances sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Concentrations limites des impuretés dans l'hydrogène pour diverses utilisations [16].

Contaminant	Utilisation de l'hydrogène gazeux	
	Moteur à combustion interne et PàC pour les véhicules routiers	PàC des applications stationnaires
Ar	300 µmol/mol	*
CH <sub>4</sub>	100 µmol/mol	100 µmol/mol
CO	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
CO <sub>2</sub>	2 µmol/mol	2 µmol/mol
Hydrocarbures sauf CH <sub>4</sub>	2 µmol/mol	2 µmol/mol
H <sub>2</sub> O	5 µmol/mol	Sans condensation dans les conditions ambiantes
He	300 µmol/mol	*
N <sub>2</sub>	300 µmol/mol	*
NH <sub>3</sub>	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol
O <sub>2</sub>	5 µmol/mol	50 µmol/mol
Sulfures	0,004 µmol/mol	0,004 µmol/mol
Halogénures	0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol
Particules	1mg/kg	1mg/kg

\* La concentration maximale de N<sub>2</sub>, Ar et He est 1000 µmol/mol soit 0,1% molaire.

Les technologies de « l'hydrogène – énergie » commencent actuellement à jouer un rôle clé dans la transition vers un avenir énergétique durable, renouvelable, bon marché et à faible émission de carbone. Cela ouvre des perspectives pour les nouvelles sciences et technologies, les nouvelles innovations, les nouvelles entreprises et les nouveaux produits [17]. La figure I.2 montre les investissements des principaux pays dans le secteur de l'hydrogène et des piles à combustibles.

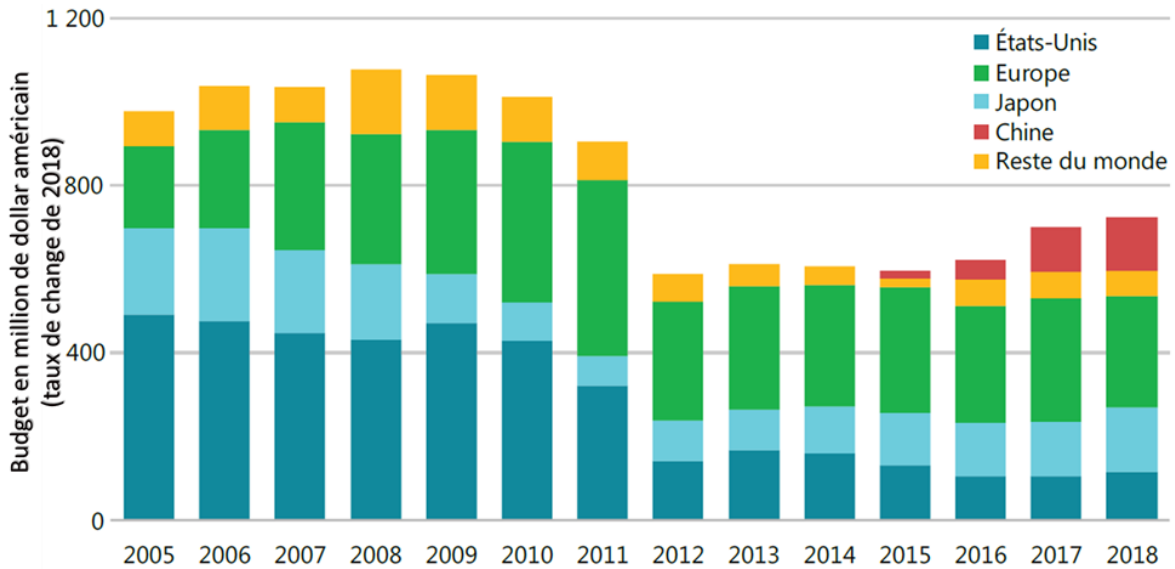


Figure I.2: Budgets gouvernementaux de Recherche et de Développement sur l'hydrogène et les piles à combustible [18].

En d'autres termes, le nombre de pays s'engageant dans le développement de la production d'énergie à base d'hydrogène s'accroît au fur et à mesure. La figure I.3 illustre, à titre d'exemple, les efforts des membres de l'union européenne pour assurer la transition vers la civilisation d'hydrogène en soutenant des projets sur le développement de l'« Hydrogène – Énergie ».



Figure I.3: Carte de l'Europe montrant le nombre de : projets, associations nationales, instituts de recherche et industries impliqués dans la civilisation de l'hydrogène, dans quelques pays de l'Union Européenne [19].

### I.1.5. Enjeux scientifiques et technologiques : Production et Stockage ?

L'hydrogène est faiblement disponible sous sa forme moléculaire  $H_2$  ; il se trouve généralement combiné à d'autres éléments principalement du carbone et de l'oxygène [20]. L'avenir de l'industrie "hydrogène" dépend donc de la réussite du développement de méthodes efficaces pour sa production et son stockage [21]. La figure I.4 montre l'évolution du nombre de publications scientifiques sur la production et le stockage de l'hydrogène.

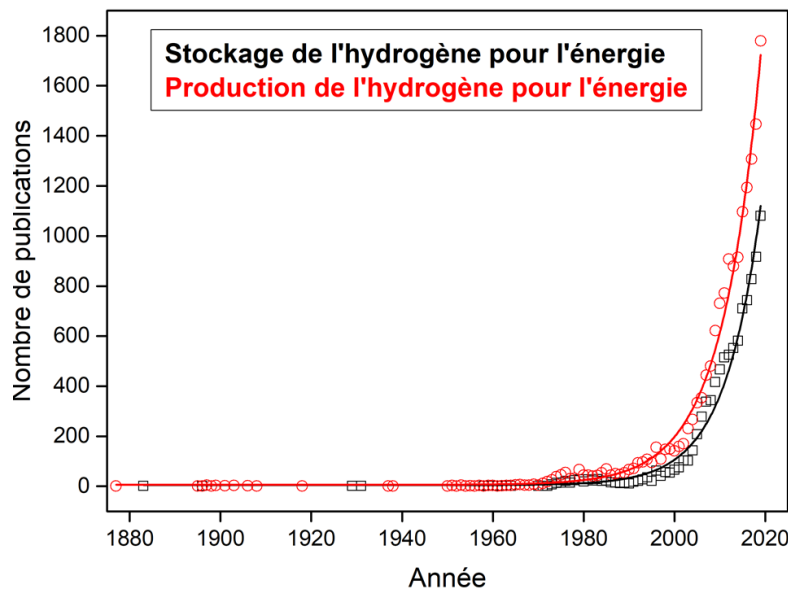


Figure I.4 : Nombre d'articles scientifiques consacrés à la production et au stockage de l'hydrogène pour l'énergie de 1877-2019 [22].

L'hydrogène gazeux occupe un volume considérable dans les conditions standards de température et de pression (*i.e.* à température ambiante à pression atmosphérique) où 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 11200 litres [23]. Ainsi, la transition vers l'économie de l'hydrogène nécessite un développement d'un système de stockage sûr, compact, léger et peu coûteux [24].  $H_2$  peut être stocké à l'état gazeux (sous forme comprimée dans des bouteilles haute pression), liquide (dans des réservoirs cryogéniques adaptés), ou solide (dans des matériaux aptes à le retenir). Le stockage à l'état gazeux ou liquide pose des problèmes de sécurité, de coût, de réfrigération, de manipulation et de pertes par évaporation. Le stockage solide dans des matériaux susceptibles à capter l'hydrogène surmonte les enjeux cités précédemment mais présente une capacité de stockage plus faible. L'hydrogène peut être



adsorbé (i) physiquement dans des métaux et des adsorbants à grande surface spécifique et (ii) chimiquement dans des hydrures ( $MH_x$ , où M symbolise un métal), des alanates ( $MAIH_4$ ) et des borohydrures ( $MBH_4$ ), des amides et des transporteurs d'hydrogène organique liquide [25, 26]. La physisorption de l'hydrogène nécessite des températures relativement basses ou des pressions élevées alors que la libération de l'hydrogène chimisorbé nécessite des températures potentiellement plus élevées [25]. Le stockage de l'hydrogène ne sera plus développé dans la suite car cela ne correspond pas à l'objectif majeur de la thèse.

Quant à sa production, l'hydrogène est extrait à partir d'une multitude de composés existant en abondance sur terre et facilement accessibles tels que l'eau, les combustibles fossiles, la biomasse naturelle, l'ammoniaque ( $NH_3$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) [27-30]. L'énergie requise pour couper les liaisons H-X (X = C, N, O, S) et former la liaison H-H est éventuellement assurée par des traitements électrochimiques, photochimiques, biochimiques, thermochimiques et radiochimiques [15, 31]. Toutefois, des méthodes hybrides peuvent être envisageables telles que la photo-électrochimie, la photo-biochimie, ... [32, 33]. Les voies principales de production d'hydrogène (*i.e.* craquage de l'eau, craquage des hydrocarbures et génération à partir de la biomasse) sont développées dans l'annexe 2.

### **I.1.6. Production chimique d'hydrogène *in-situ***

La transition vers la civilisation de l'hydrogène nécessite un investissement important dans l'infrastructure requise pour sa production, son transport, son stockage et sa distribution. Toutefois, il apparaît que le développement de l'utilisation de l'hydrogène dans le grand public se heurte à deux problématiques majeures : la production et le stockage. Une solution pour résoudre simultanément ces deux problématiques est la production *in-situ* à la demande.

#### **I.1.6.1. Systèmes de production d'hydrogène à la demande**

Le stockage de l'hydrogène est l'un des défis primordiaux limitant le développement des systèmes d'énergie à base d'hydrogène car ils doivent répondre à certaines exigences, en particulier une pression et une température de fonctionnement faibles, une réversibilité multi-

cyclique, une cinétique rapide de sorption d'hydrogène, une stabilité à l'air et à l'humidité et un faible coût d'infrastructure [10, 34-36]. Le système de génération d'hydrogène à la demande (Hydrogen On-Demand « HOD ») est une solution prometteuse pour éviter le transport de l'hydrogène, son stockage et sa distribution [37-39] où H<sub>2</sub> produit *in-situ* est directement délivré à une pile à combustible ou à un moteur à combustion interne (Cf Annexe I). Ceci résout à la fois les problèmes d'approvisionnement et de stockage de l'hydrogène, offrant un système approprié pour les applications de faible puissance ainsi que pour les applications de mobilité légère ou à courte distance. L'hydrogène est produit dans les HOD par une réaction chimique (hydrolyse) entre des alliages, métaux ou hydrures avec l'eau. L'hydrolyse est une méthode simple et efficace pour la génération d'hydrogène sans émission, *a priori*, de gaz polluants. La figure I.5 schématise l'un des prototypes développés par la communauté scientifique pour la production d'hydrogène *in-situ*.

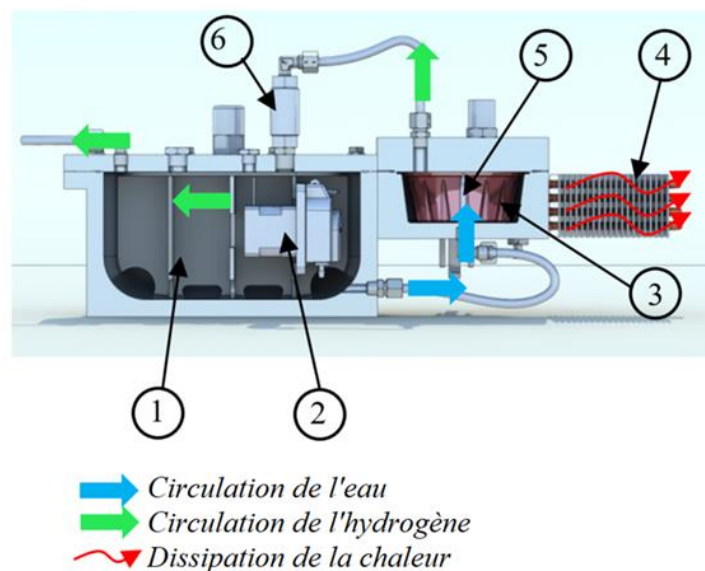


Figure I.5: Schéma d'un générateur d'hydrogène à la demande [37]. Légende : 1) réservoir d'eau, 2) pompe, 3) capsule contenant la poudre réactive, 4) système de refroidissement, 5) buse pour injecter l'eau et 6) soupape pour évacuer l'hydrogène produit.

Le fonctionnement d'un tel système est comme suit [37, 38] :

- Le réservoir d'eau (plus communément de l'eau de mer) est équipé d'une pompe permettant un débit d'eau proportionnel à la tension à délivrer par la PàC. En effet, la quantité d'hydrogène produit dépend de la quantité d'eau versée sur la poudre.
- La réaction est déclenchée par l'arrivée de l'eau sur la poudre se trouvant à l'intérieur de la capsule.
- L'hydrogène produit n'est pas directement délivré à la PàC. Il est temporairement stocké dans le réservoir d'eau où il se refroidit.
- Le système de refroidissement permet la gestion thermique de la réaction d'hydrolyse.

La conception des HOD dépend de la nature du matériau réactif et de la solution d'hydrolyse utilisés.

#### I.1.6.2. Hydrolyse des hydrures

Les hydrures chimiques ont été largement reconnus comme matériaux prometteurs de stockage de l'hydrogène pour le fournir à la demande. Les hydrures métalliques génèrent de l'hydrogène par trois voies : la décomposition thermique (*i.e.* thermolyse), la décomposition chimique (*i.e.* hydrolyse) et la combinaison des deux méthodes [40-42]. Le défi majeur pour leur utilisation est la libération de l'hydrogène déjà stocké. La figure I.6 illustre la capacité maximale de production de H<sub>2</sub> maximale par l'hydrolyse et la thermolyse de certains hydrures. À l'exception de LiBH<sub>4</sub> et de LiH, l'hydrolyse présente un avantage pour la génération de H<sub>2</sub> par rapport à la thermolyse. En effet, la réaction des hydrures avec l'eau (*i.e.* hydrolyse) réduit H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub>. Pour LiBH<sub>4</sub> et LiH, la thermolyse est potentiellement plus efficace en raison de la faible masse des atomes de lithium [43]. Il apparaît, d'après la figure I.6, que LiBH<sub>4</sub> est la solution la plus adéquate pour la production d'hydrogène avec une capacité gravimétrique de génération de H<sub>2</sub> de 18,5 %.

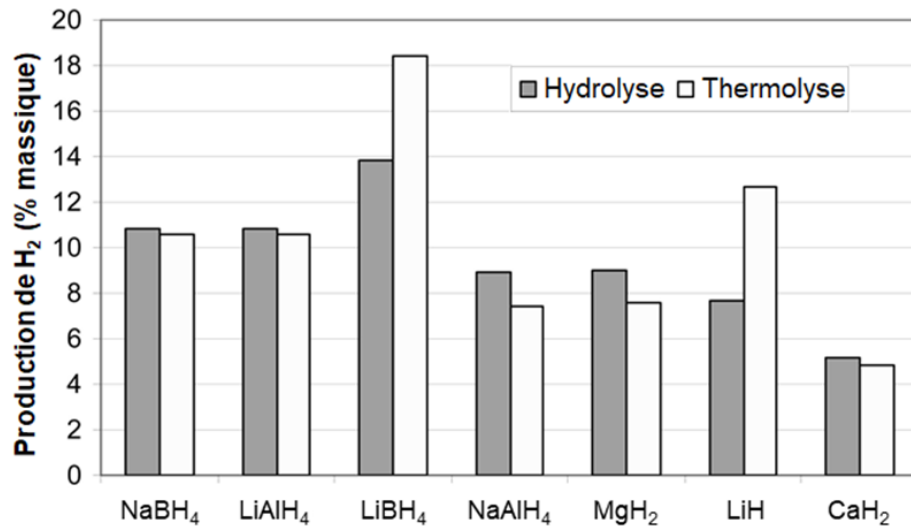


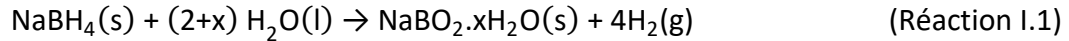
Figure I.6: Taux d'hydrogène maximal produit par l'hydrolyse ou la thermolyse de certains hydrides [43]<sup>3</sup>.

L'hydrolyse de LiBH<sub>4</sub> ne se produit pas dans les conditions standards de température et de pression et le produit solide issu de la réaction forme une couche imperméable à la surface limitant la réaction totale de l'hydride [44]. De ce fait, un rendement maximal de 50% de la capacité de production théorique a été reporté [45]. Ces performances d'hydrolyse ont été améliorées en broyant LiBH<sub>4</sub> en présence de nanotubes de carbone multi-feuillets qui empêchent l'adhésion des produits secondaires de l'hydrolyse [46]. Les inconvénients de l'utilisation de LiBH<sub>4</sub> ont conduit la communauté scientifique à rechercher d'autres candidats plus sûrs et moins coûteux. Le tétraborohydride de sodium NaBH<sub>4</sub> répond à ces derniers critères.

H<sub>2</sub> est généré à partir de NaBH<sub>4</sub> suivant les trois méthodes indiquées précédemment (*e.g.* la thermolyse, l'hydrolyse et leur combinaison). Cependant, seule l'approche d'hydrolyse a été mise en œuvre dans des systèmes pratiques de génération d'hydrogène [43, 47]. Bien que la décomposition thermique (*i.e.* thermolyse) se produit en une seule étape, la température de thermolyse élevée (534 ± 10°C à 1 bar de H<sub>2</sub>) limite la production de H<sub>2</sub> par cette méthode [48]. En revanche, la génération de H<sub>2</sub> par hydrolyse présente de nombreux avantages : les solutions de NaBH<sub>4</sub> sont ininflammables, le produit de réaction (NaBO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O) est recyclable même si le

<sup>3</sup> Certaines de ces valeurs sont approximatives.

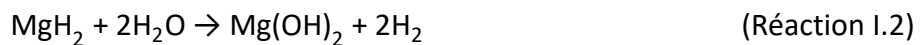
processus est énergivore, le taux de génération de H<sub>2</sub> est facilement contrôlé même à basse température [49]. Le pourcentage d'hydrogène théorique libéré est de 10,8% en masse (figure I.6) par l'hydrolyse de NaBH<sub>4</sub> où la moitié de l'hydrogène produit provient de H<sub>2</sub>O selon la réaction I.1 [50]:



Plusieurs tentatives ont été menées afin de faciliter la régénération de NaBH<sub>4</sub> à partir du produit hydrolytique en utilisant soit H<sup>0</sup> ou H<sup>-</sup> comme agent réducteur. Ces techniques souffrent des températures d'opération élevées (> 500°C) [51, 52], des hautes pressions de H<sub>2</sub> (e.g. 2,5 MPa [51]) et des catalyseurs coûteux (e.g. MgH<sub>2</sub> [53, 54]). Récemment, Zhu *et al.* [49] ont développé une nouvelle méthode facile pour régénérer NaBH<sub>4</sub> avec un rendement élevé à température ambiante et à faible coût en évitant (i) les agents réducteurs coûteux tels que MgH<sub>2</sub>, (ii) la déshydratation énergivore pour sécher le produit secondaire de la réaction et (iii) l'utilisation des hautes pressions de H<sub>2</sub>. Cette nouvelle approche devrait fermer efficacement la boucle de régénération et d'hydrolyse de NaBH<sub>4</sub>, permettant son large déploiement pour le stockage et la production de l'hydrogène [49]. En effet, le produit secondaire de l'hydrolyse de NaBH<sub>4</sub> (i.e. NaBO<sub>2</sub>) dissous dans la solution aqueuse réagit avec le CO<sub>2</sub>, formant Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ces derniers, broyés avec du magnésium à température ambiante, régénèrent NaBH<sub>4</sub> avec un rendement près de 80%. NaBH<sub>4</sub> ainsi recyclé a montré de bonnes performances d'hydrolyse (i.e. rendements et cinétiques) avec une production de 2317 mL/g en 2 minutes de réaction dans une solution aqueuse à 2% en masse de CoCl<sub>2</sub>.

Lors de l'hydrolyse de l'hydrure de calcium (CaH<sub>2</sub>), deux régimes de débit de production de H<sub>2</sub> ont été identifiés : le premier durant les 30 premières secondes où CaH<sub>2</sub> réagit brusquement avec l'eau générant 72% du rendement théorique et le second correspond à une réduction de la vitesse et à une production supplémentaire de 14% du rendement (soit 86% en total) [55]. Ceci a été attribué à la formation de la couche de passivation de Ca(OH)<sub>2</sub> qui empêche la diffusion de l'eau vers CaH<sub>2</sub> qui n'a pas réagi. La manipulation de l'hydrure de calcium n'est pas envisageable pour des applications usuelles de production d'hydrogène compte tenu de son coût élevé et de son inflammabilité possible [56].

L'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) est le plus prometteur parmi les hydrures métalliques pour la génération de l'hydrogène par l'hydrolyse en raison de sa capacité de stockage théorique relativement élevée (7,6% en masse vs. 10,7% en masse pour  $NaBH_4$ , Cf Figure I.6) [43, 57] et son coût relativement faible par rapport aux autres hydrures métalliques [58]. Le rendement théorique en hydrogène de l'hydrolyse de  $MgH_2$  augmente de 6,45% en masse, si l'eau est apportée d'une source extérieure, à 15,2% en masse lorsque, l'eau produite dans la pile à combustible est récupérée et utilisée dans la réaction d'hydrolyse [59]. L'hydrure de magnésium s'hydrolyse selon la réaction I.2 :



L'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ , le seul produit secondaire de l'hydrolyse de  $MgH_2$ , n'est pas nocif et peut être régénéré en  $MgH_2$  par des méthodes commerciales [60, 61] mais énergivores. Cependant, l'hydrolyse est ralentie jusqu'à son arrêt en raison de la formation d'une couche de passivation de  $Mg(OH)_2$  à la surface du matériau [62].

### I.1.6.3. Hydrolyse des métaux

Récemment, l'hydrolyse des métaux en vue de produire de l'hydrogène est devenue une préoccupation croissante dans le domaine de l'énergie. Dans ces réactions, l'eau est la source d'hydrogène qui sera chimiquement décomposée à l'aide des métaux. Le principe de l'hydrolyse des métaux est différent de celui des hydrures : pour les hydrures c'est une décomposition chimique (Partie I.1.6.2) alors que pour les métaux, c'est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle le métal s'oxyde (se corrode) formant le site anodique (réaction I.3) alors que la solution impliquée dans le milieu se réduit formant le site cathodique (réactions I.4). La demi-réaction à la cathode dépend du pH du milieu où la réduction de l'eau dans un électrolyte acide s'écrit selon la réaction I.4.a alors que la réaction I.4.b présente la demi-réaction dans un milieu alcalin.



Ainsi, l'équation-bilan de l'hydrolyse ou de la corrosion des métaux s'écrit :



L'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) d'une réaction d'oxydoréduction est directement liée à la différence des potentiels d'électrode des couples cathodique et anodique [63]:

$$\Delta G = -n \times F \times (E_C - E_A) \quad (\text{Équation I.1})$$

avec  $n$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $E_C$  et  $E_A$  étant les potentiels des réactions cathodique et anodique respectivement. Par conséquent, pour la réaction d'hydrolyse des métaux, il faut que le potentiel ( $E$ ) du métal soit inférieur à celui de l'eau pour que la réaction soit thermodynamiquement possible. Le tableau I.3 montre, à titre d'exemple, les potentiels d'électrode pour certaines réactions électrochimiques partielles sélectionnées.

Tableau I.3: Potentiels d'électrode standards pour certains couples  $M/M^{n+}$  dans l'eau par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et à l'électrode au calomel saturé en KCl (ECS) [63]<sup>4</sup>. Par la suite, tous les potentiels seront rapportés à l'ECS.

Couple Ox/Red	E (V/ESH)	E (V/ECS)
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0,00	-0,244
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,257	-0,501
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,447	-0,691
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,762	-1,006
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1,63	-1,874
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,67	-1,914
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,37	-2,614

De toute évidence, pour les métaux avec des potentiels standard inférieurs à celui du couple H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>, l'hydrolyse (sous-entendue la corrosion) aura lieu car l'énergie de Gibbs calculée pour chacune de ses réactions selon l'équation I.1 est négatif.

Les matériaux à base d'aluminium ont une bonne résistance à la corrosion en raison de la formation d'une couche d'oxyde protectrice en surface. Si cela constitue un avantage pour leur

<sup>4</sup> Les potentiels sont convertis selon :  $E_{ECS} (V) = E_{ESH} (V) - 0,244$ .

utilisation comme matériaux de structure, il constitue le principal inconvénient pour la production d'hydrogène.

Les stratégies adoptées dans un but d'augmenter les performances d'hydrolyse des matériaux à base d'aluminium peuvent être groupées selon deux voies :

- (i) Le broyage de l'Al en absence et en présence d'additifs (*e.g.*  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64],  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64], TiO<sub>2</sub> [64], des matériaux carbonés [65-67]) afin de réduire la taille des particules [68] et d'améliorer la réactivité du métal ;
- (ii) L'hydrolyse dans des solutions alcalines, notamment NaOH, même à température ambiante où les ions hydroxydes (HO<sup>-</sup>) déstabilise la couche d'oxyde protectrice à la surface de l'aluminium en formant Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> [69-71].

Les produits issus de l'hydrolyse (*e.g.* Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont utilisables dans le traitement de l'eau, la fabrication du papier et les inhibiteurs de flammes [70]. Le recyclage des produits solides issus de l'hydrolyse de l'aluminium (réduction d'Al<sup>III</sup> en Al<sup>0</sup>) suivant le procédé Hall – Héroult [72] est possible mais ce procédé est économiquement défavorable [70].

Un certain nombre de prototypes pour la génération d'hydrogène par hydrolyse des matériaux à base d'Al dans des solutions alcalines de NaOH, a été développé [73]. Néanmoins, cette méthode de production d'hydrogène présente l'inconvénient de l'utilisation de NaOH qui est extrêmement corrosif et est difficilement conciliable avec une utilisation dans des véhicules ou dans des systèmes d'alimentation domestiques [69]. Si l'hydrolyse des matériaux à base d'aluminium présente certains inconvénients majeurs, celle des matériaux à base de magnésium nécessite des conditions plus « douces » et mieux adaptées aux applications usuelles. Avant d'introduire l'analyse bibliographique de la production de H<sub>2</sub> par la réaction d'hydrolyse, les propriétés du magnésium et de ses alliages seront le sujet de la partie suivante.



## I.2. Le magnésium et ses alliages

Le magnésium (du latin *magnesia*, un district de Thessalie (Grèce) où le minéral *magnesia alba* (*i.e.* magnésium blanc c'est-à-dire l'oxyde de magnésium) a été découvert pour la première fois) est le huitième élément le plus abondant de la croûte terrestre ( $\approx 2,5\%$ ) et le troisième métal de structure le plus abondant après l'aluminium et le fer. A l'état naturel, il se présente sous forme de carbonates (la magnésite  $MgCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ ), de silicates (le talc  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , le forstérite ( $Mg_2SiO_4$ )), d'hydroxyde (brucite  $Mg(OH)_2$ ), de chlorures (carnallite  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ) et de sulfate (kiesérite  $MgSO_4 \cdot H_2O$ ). Depuis sa découverte en 1775 par *Joseph Black*, le magnésium et ses alliages ont été considérés comme ayant de grandes potentialités d'application dans les domaines de l'aérospatiale, du transport, de l'électronique et des secteurs biomédicaux et énergétiques en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques [74-78]. Le tableau I.4 montre les principales caractéristiques physico-chimiques du magnésium qui justifient la diversité de ses applications [79].

Tableau I.4: Propriétés du magnésium pur [79].

Propriété	Valeur
Aspect visuel	Blanc argenté
Etat d'oxydation	2 <sup>5</sup>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	24,304
Masse volumique à 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	1,738
Structure cristalline	Hexagonale compacte
Diamètre atomique (Å)	3,2
Point de fusion (°C) à P <sub>atm</sub>	649,5
Point d'ébullition (°C) à P <sub>atm</sub>	1091
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	155
Résistivité électrique (nΩ.cm <sup>-1</sup> )	44,6

---

<sup>5</sup> Divers auteurs ont suggéré la présence de Mg<sup>+</sup>, Cf Partie I.4.2.3.

### I.2.1. Du métal vers ses alliages

Les applications du magnésium ont été considérablement limitées par ses faibles propriétés mécaniques et sa mauvaise résistance à la corrosion. A noter que pour certaines applications (*e.g.* anode sacrificielle), la corrosion du magnésium est un avantage [80, 81]. Une alternative est l'utilisation d'alliages de magnésium, qui se sont largement développés depuis quelques années, principalement avec l'aluminium [82], afin de renforcer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Ces alliages de magnésium sont particulièrement caractérisés par un excellent rapport résistance mécanique / masse. La figure I.7 illustre les principales voies de développement des alliages de Mg pour différentes applications [83]. Ces alliages sont typiquement des matériaux multi-phasés, constitués d'une dispersion de particules de phases secondaires (*e.g.* intermétalliques).

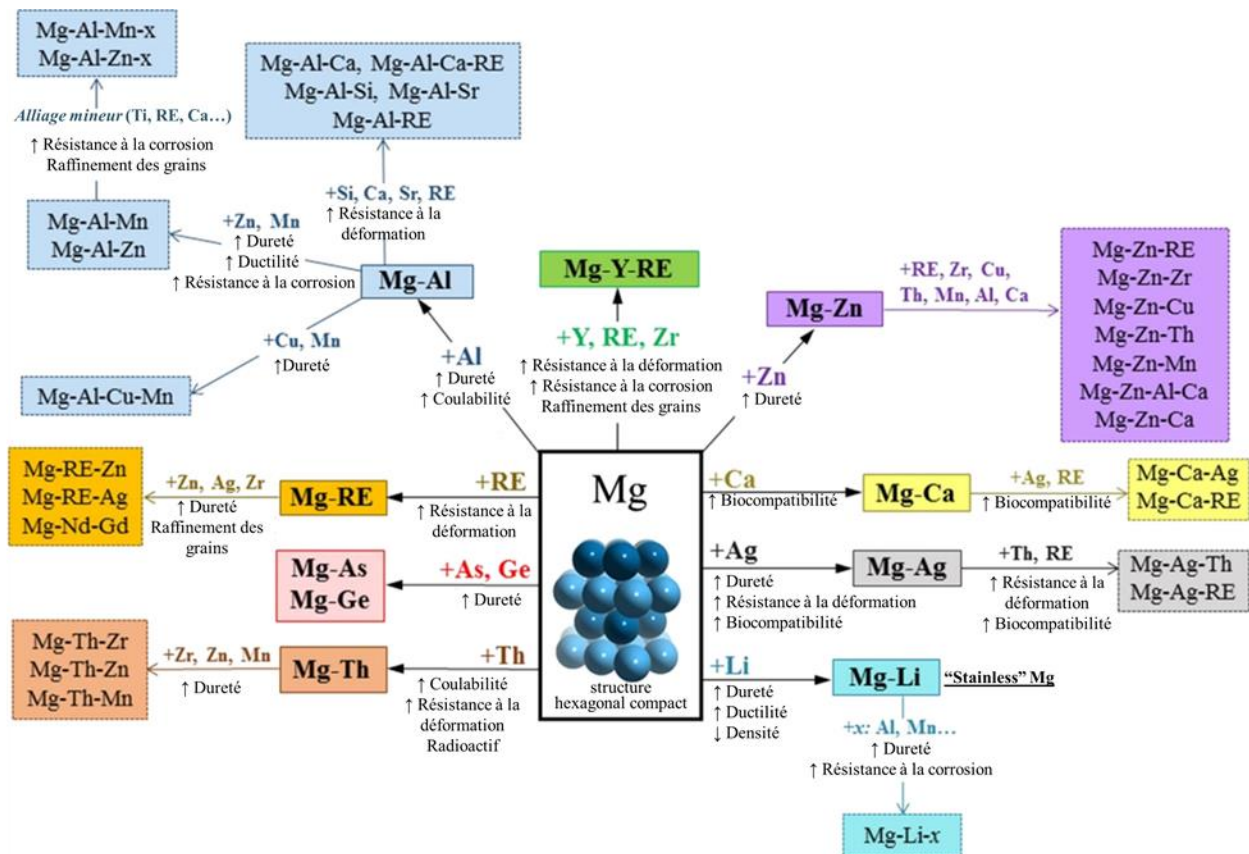


Figure I.7: Développement des alliages à base de Mg adopté de la référence [83].

L'accroissement continu de la production conduit à une importante accumulation de déchets ; d'où l'importance de leur recyclage [84, 85]. Ces déchets sont classés en 8 catégories selon leur teneur en Mg et en impuretés (*i.e.* éléments d'alliage) [86, 87]. Actuellement, les déchets d'alliages à base de magnésium des classes 1 et 2 (*i.e.* de haute pureté) sont recyclés en produits secondaires alors que la majorité des déchets des classes 3 à 8 (*i.e.* de plus faible pureté), ne le sont pas en raison de critères économiques (les voies de recyclage actuelles : (i) électrolytique (à partir de  $MgCl_2$ ) et (ii) métallo-thermique (réduction de  $MgO$  en utilisant de Si ou Al) sont énergivores) [86, 87].

### **I.2.2. Nomenclature des alliages à base de Mg**

Les alliages à base de Mg commerciaux sont identifiés selon la norme ASTM B275-05, qui est établie en fonction de la composition et l'historique de l'élaboration de l'alliage. La nomenclature des alliages de magnésium (*e.g.* **AZ91E-T6**) est comme suit [88]:

- La première lettre représente l'élément majeur d'addition selon la nomenclature métallurgique (Tableau I.5),
- La deuxième lettre représente l'élément secondaire d'addition,
- Le premier chiffre indique le pourcentage moyen arrondi de l'élément majeur,
- Le second chiffre indique le pourcentage moyen arrondi de l'élément secondaire,
- La lettre qui suit le second chiffre montre l'ordre du développement de l'alliage où la lettre « A » indique qu'il s'agit du premier alliage dont la composition a été qualifiée selon les normes ASTM alors que d'autres lettres (B, C, ...) correspondent à des alliages développés ultérieurement dont les compositions ne diffèrent pas suffisamment pour effectuer un changement dans la désignation de base.
- La dernière lettre (ou lettre + chiffre) indique les traitements post-production effectués à l'alliage où F signale que l'alliage est brut, T4 signifie un traitement à chaud suivi d'un vieillissement naturel, T5 indique une maturation artificielle et T6 désigne un traitement à chaud suivi d'une maturation artificielle (*i.e.* T4 + T5).

Tableau I.5 : Codification ASTM des éléments d'addition pour les alliages de magnésium [88].

<b>Elément</b>	Aluminium	Strontium	Manganèse	Silicium	Zinc	Terres-rares
<b>Code</b>	A	J	M	S	Z	E
<b>Elément</b>	Zirconium	Lithium	Argent	Etain	Yttrium	Gadolinium
<b>Code</b>	K	L	Q	T	W	V

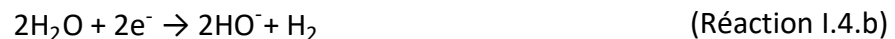
L'attention portée aux alliages de Mg a été relancée au tournant du millénaire en raison de l'intérêt récent pour l'utilisation de matériaux légers pour diverses applications (*e.g.* aéronautique, roues automobiles, équipements de sport, ordinateurs portables, ...).

### I.3. « Magnésium + Eau » – Aspect chimique

Parmi les diverses utilisations de ce métal et de ses alliages, leur hydrolyse est apparue récemment comme une méthode prometteuse pour leur donner une seconde vie en tant qu'agent d'hydrolyse pour la production d'hydrogène.

#### I.3.1. Généralités

L'hydrolyse du magnésium est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle la solution impliquée joue le rôle de site cathodique (réactions I.4) et Mg joue le rôle de site anodique (réaction I.6) [89].



L'équation bilan de la réaction d'hydrolyse (ou de corrosion) est :



### I.3.1.1. Aspect thermodynamique

La variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  de la réaction I.7, à une température  $T$ , est donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (\text{Équation I.2})$$

avec  $\Delta H$  la variation de l'enthalpie ( $-353 \text{ KJ.mol}^{-1}$  à 298K),  $\Delta S$  la variation de l'entropie ( $21,29 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 298K) et  $T$  la température (en K). Les données thermodynamiques ont été calculées selon les valeurs publiées par Chase *et al.* [90] dans les conditions standards de température et de pression (sous une pression d'1 bar à 25°C) en considérant les variations d'enthalpie et d'entropie avec la température négligeables.

L'hydrolyse n'est thermodynamiquement favorable que lorsque l'enthalpie libre  $\Delta G$  est négatif. La température minimale pour que l'hydrolyse soit possible est ainsi définie par :

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T \times \Delta S < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S}, \text{ «}\Rightarrow\text{» pour implique.}$$

Ainsi, une température minimale de  $-16,6 \text{ K}$  indique que la réaction d'hydrolyse est déplacée spontanément vers le sens de la production de  $\text{H}_2$  sans aucun apport extérieur d'énergie<sup>6</sup>. La production d'hydrogène par l'hydrolyse du magnésium s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme de chaleur (réaction fortement exothermique avec  $\Delta H = -353 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) et la formation de son hydroxyde solide peu soluble dans l'eau [91] (la solubilité de  $\text{Mg(OH)}_2$  dans l'eau est  $6,5 \text{ mg/L}$  à 25°C pour une constante de solubilité  $K_s = 5,61 \times 10^{-12} \text{ mol}^3.\text{L}^{-3}$  [8]).

### I.3.1.2. Aspect électrochimique

Le diagramme de Pourbaix relatif au magnésium (diagramme E-pH, Cf Figure I.8) montre que l'ensemble du domaine de stabilité du magnésium est inférieur à celui de l'eau [92]. Ainsi, le magnésium apparaît comme un métal peu noble et très réactif en milieu aqueux quel que soit le pH considéré où il présente une très grande affinité à réduire l'eau en  $\text{H}_2$  en s'oxydant en  $\text{Mg}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (*i.e.* zone de corrosion, Cf Figure I.8) [80, 92].

---

<sup>6</sup> Cette température négative (qui n'existe pas) montre que la réaction I. est toujours déplacée vers la droite.

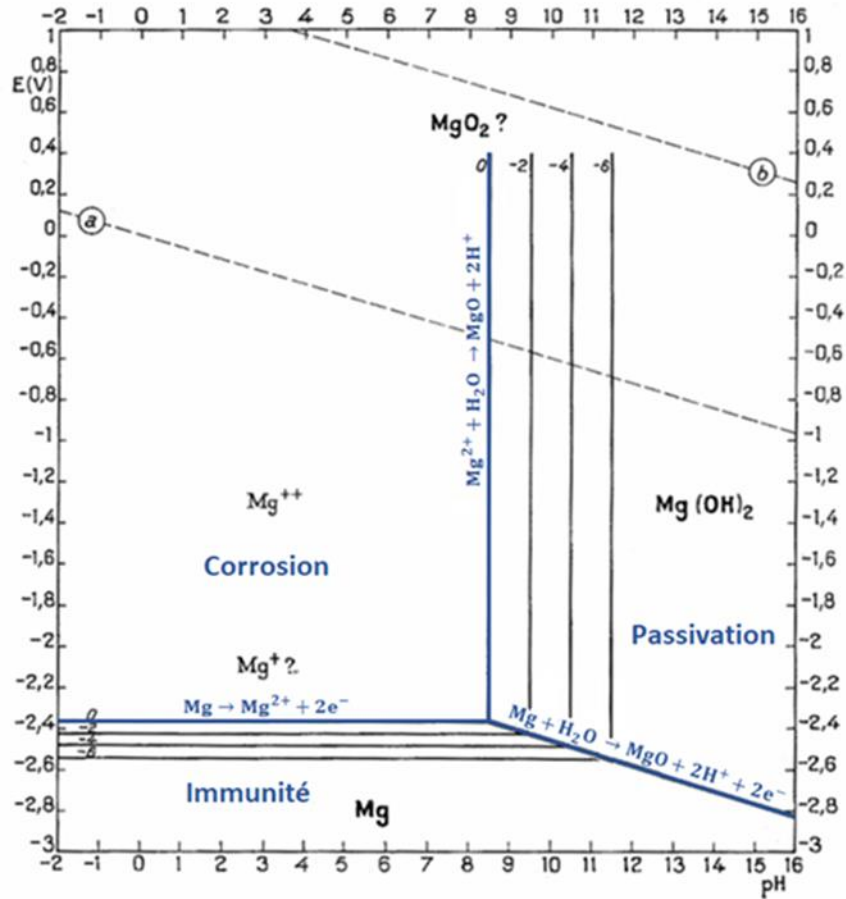


Figure I.8 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système magnésium-eau à 25°C [92]. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau où la droite (a) représente la réduction de l'eau en H<sub>2</sub> et (b) l'oxydation de l'eau en O<sub>2</sub>. Les droites indiquées par 0, -2, -4 et -6 ont été calculées pour des concentrations en ions Mg<sup>2+</sup> de 10<sup>0</sup> mol/l, 10<sup>-2</sup> mol/l, 10<sup>-4</sup> mol/l et 10<sup>-6</sup> mol/l respectivement.

La figure I.8 montre également la zone d'immunité (*i.e.* magnésium métallique) et la zone de passivation (*i.e.* hydroxyde de Mg, la forme thermodynamiquement la plus stable en présence d'eau). Mg<sup>+</sup> et MgO<sub>2</sub> n'ont pas été considérés par Pourbaix [92], mais il avait envisagé leur existence en les faisant apparaître avec le symbole "?". Notons que Perrault a modifié ce diagramme en prenant en compte deux des espèces non considérées par Pourbaix (l'ion Mg<sup>+</sup> et l'hydrure MgH<sub>2</sub>) [93].

### I.3.1.3. Limitation de l'hydrolyse

Dans un milieu acide, neutre et peu alcalin, le magnésium se corrode (s'hydrolyse) facilement avec une vitesse décroissante au fur et à mesure que le pH augmente en raison de la formation

des ions  $\text{HO}^-$ . Dans un milieu suffisamment alcalin ( $11 < \text{pH} < 14$ ), l'effet de la nature de la solution et des impuretés du métal est caché par la prédominance de la formation d'une couche d'hydroxyde du magnésium (figure 1.8). En conséquence, même si la réaction est thermodynamiquement possible, elle est cinétiquement limitée par l'apport des réactifs, *i.e.* la diffusion de l'eau à travers la couche de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pour réagir avec le magnésium. Les méthodes utilisées pour surmonter ce défi cinétique de la réaction d'hydrolyse peuvent être résumées ainsi :

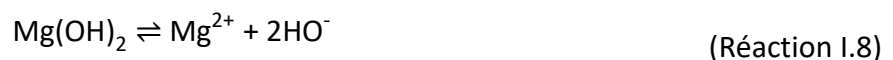
- (i) La réalisation de l'hydrolyse dans un milieu plus agressif que l'eau pure à la température ambiante (*e.g.* hydrolyse dans des solutions acides ou contenant des chlorures, augmentation de la température) pour perturber la formation de l'hydroxyde ;
- (ii) La modification des propriétés structurales et microstructurales de la poudre de Mg (*e.g.* broyage mécanique avec ou sans l'utilisation d'additifs) pour améliorer la réaction ;
- (iii) La combinaison des deux précédentes méthodes.

### **1.3.2. Déstabilisation de l'hydroxyde du magnésium**

Comme nous l'avons énoncé ci-dessus, les performances d'hydrolyse du magnésium seront améliorées en déstabilisant et/ou en brisant la couche de passivation peu soluble de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . En effet, la modification des propriétés de la solution d'hydrolyse (*e.g.* pH et température) ou la formation de composés solubles dans l'eau (*e.g.*  $\text{MgCl}_2$ ), pourraient déstabiliser cette couche de passivation

#### **1.3.2.1. Effet du pH du milieu**

L'hydroxyde du magnésium est une base faible ( $\text{pK}_a = 11,35$ ) qui, dissous dans l'eau, relâche des ions  $\text{HO}^-$  dans le milieu selon la réaction :



Le pH de la solution peut être calculé en suivant l'équation de Henderson-Hasselbalch pour une base faible (*e.g.* Mg(OH)<sub>2</sub>) :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{S_0}{S - S_0}\right) \quad (\text{Équation I.3})$$

avec S<sub>0</sub> la solubilité de Mg(OH)<sub>2</sub> dans la solution (*i.e.* la concentration maximale de Mg(OH)<sub>2</sub> dans le milieu, à une température donnée), S la concentration molaire de Mg(OH)<sub>2</sub> dissous dans le milieu et pKa la constante de dissociation du couple Mg<sup>2+</sup>/Mg(OH)<sub>2</sub>. L'équation I.3 peut se réécrire :

$$S = S_0 \times (1 + 10^{(\text{pKa} - \text{pH})}) \quad (\text{Équation I.4})$$

Ainsi, il apparaît clairement que la diminution du pH du milieu (pH < pKa) augmente la solubilité de Mg(OH)<sub>2</sub> en solution et par conséquent améliore les performances d'hydrolyse de Mg. Diverses solutions acides (*e.g.* NiCl<sub>2</sub> [94], MgCl<sub>2</sub> [95-97], AlCl<sub>3</sub> [95], acide citrique [62, 91, 98, 99], acide acétique [99, 100], acide éthylènediaminetétraacétique EDTA [91], NH<sub>4</sub>Cl [101], acétates [102], acide sulfurique [62]... ) ont démontré leurs utilités pour améliorer les performances de l'hydrolyse.

Hiraki *et al.* [91] ont reporté que l'acide citrique et l'EDTA accélèrent la réaction d'hydrolyse de MgH<sub>2</sub> à température ambiante plus que les acides tartrique, phosphorique, formique, phtalique, acétique, oxalique et benzoïque. Ils ont attribué cela à la formation des chélates de magnésium en plus de la dissolution de Mg(OH)<sub>2</sub>. D'autre part, l'affinité des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pour les ions HO<sup>-</sup> inhibe la formation de Mg(OH)<sub>2</sub> à la surface de MgH<sub>2</sub> et améliore la diffusion de l'eau [101]. Wang *et al.* [102] ont constaté que la production d'hydrogène était meilleure dans une solution de Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ayant un pH de 6,6 par rapport à des solutions de CoSO<sub>4</sub> et de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Uan *et al.* [98] ont démontré l'inutilité de l'ajout d'un catalyseur en présence d'une solution d'acide citrique puisque le volume de H<sub>2</sub> généré est le même indépendamment de la présence du catalyseur. Toutefois, même dans une solution à 20% en masse d'acide citrique, l'échantillon à base de Mg ne réagit pas totalement. Le milieu réactionnel doit être rechargé en acide toutes les 30 minutes (min) pour permettre à l'alliage de Mg de réagir totalement.



Yu *et al.* [99] ont évalué l'ajout de NaCl à des solutions d'acides organiques (*e.g.* acide citrique et acide acétique) où ils ont reporté que le rendement de l'hydrolyse diminue en utilisant l'acide citrique seul et présente un maximum dans une solution à 3,5% en masse de NaCl contenant 30% en masse d'acide acétique. L'acide acétique (monoacide avec un pKa = 4,76) améliore davantage les performances d'hydrolyse en comparaison à l'acide citrique (triacide avec pKa<sub>1</sub> = 3,13, pKa<sub>2</sub> = 4,76 et pKa<sub>3</sub> = 6,40). En fait, un tiers des moles des atomes H potentiellement dissociables dans l'acide citrique ont une affinité élevée avec leurs molécules de citrate plus basique (pKa<sub>2</sub> = 4,76 et pKa<sub>3</sub> = 6,40) alors que tous les atomes H dissociables dans l'acide acétique ont un pKa = 4,76. En d'autres termes, contrairement au cas de l'acide citrique, tous les atomes H dissociables dans l'acide acétique peuvent se recombinaison pour former H<sub>2</sub>. Par conséquent, le volume de H<sub>2</sub> généré avec l'acide acétique est supérieur à celui obtenu avec l'acide citrique. De plus, ces auteurs ont montré qu'il existe un optimal de concentration en acide citrique pour une génération maximale de H<sub>2</sub> où un compromis s'établit entre la concentration en ions H<sup>+</sup> et leurs mobilités [99].

Par conséquent, la valeur du pH et la composition de la solution (*i.e.* la nature des ions et leurs concentrations) affectent significativement les performances de l'hydrolyse de Mg. Cependant, les solutions acides sont toxiques, dangereuses pour l'écosystème et augmentent la corrosion du réacteur d'hydrolyse. Ainsi, pour des applications usuelles (et grand public), l'utilisation de solutions plutôt neutres est préférable.

### 1.3.2.2. Effet de la température du milieu

La génération d'hydrogène peut être améliorée en augmentant la température du milieu réactionnel. L'amélioration de la cinétique de réaction avec la température est attribuée à :

- (i) l'augmentation de l'énergie vibrationnelle de l'eau qui inhibe l'accumulation et l'épaississement de la couche de passivation de Mg(OH)<sub>2</sub> sur la surface de Mg [103] et
- (ii) l'amélioration de la solubilité de Mg(OH)<sub>2</sub> dans l'eau suivant l'équation 1.5:

$$\ln K_s = A + \frac{B}{T} + C \times \ln T \quad (\text{Équation 1.5})$$

avec  $K_s$  la constante de solubilité, A, B et C des paramètres expérimentaux et T la température en K [104].

La figure I.9 démontre l'effet bénéfique de l'augmentation de la température de la solution d'hydrolyse [95].

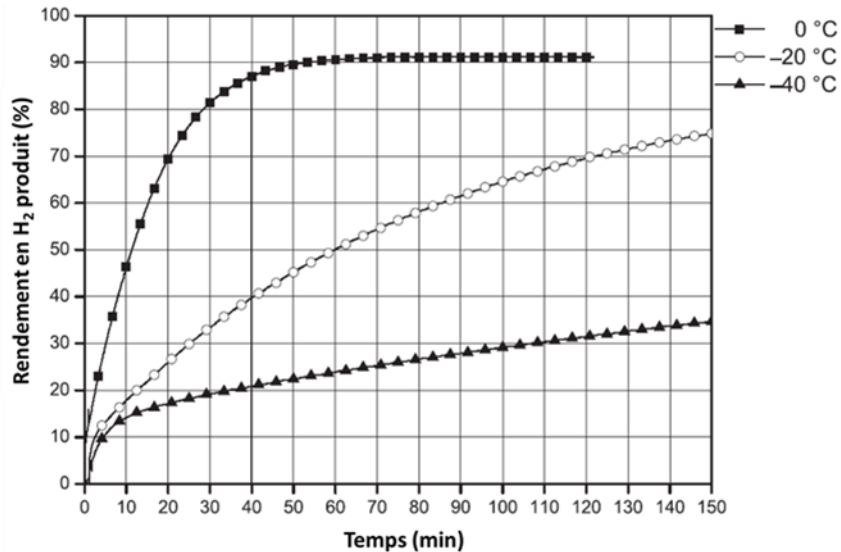


Figure I.9 : Variation du rendement de l'hydrolyse du magnésium dans une solution d'AlCl<sub>3</sub> en fonction de la température du milieu [95].

Les performances d'hydrolyse de Mg dépendent de la température. A titre d'exemple, un rendement de 90% a été obtenu en 60 minutes de réaction à 0°C alors que seulement 50% du volume de H<sub>2</sub> théorique a été obtenu à -20°C pendant la même durée [95].

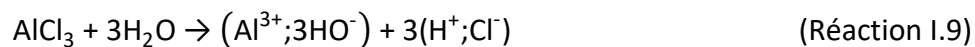
Bien que l'augmentation de la température du milieu favorise la production de H<sub>2</sub>, cette solution présente plusieurs inconvénients majeurs notamment la dégradation progressive du réacteur (*e.g.* fragilisation de l'acier, dimensionnement du réacteur, corrosion en présence de vapeur d'eau).

### I.3.2.3. Effet catalytique des chlorures

Awad *et al.* [105] ont proposé un mécanisme d'hydrolyse de Mg dans une solution contenant des ions Cl<sup>-</sup> montrant l'effet bénéfique de la substitution des ions HO<sup>-</sup> par les chlorures. Cette

substitution qui empêche la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est l'une des solutions les plus utilisées pour optimiser la réactivité des systèmes  $\text{Mg} - \text{H}_2\text{O}$ . Les ions  $\text{Cl}^-$  ont été identifiés comme étant les plus favorables pour cela car  $\text{MgCl}_2$  est 84000 fois plus soluble dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$  que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $s_{\text{MgCl}_2} = 543 \text{ g/L}$ ). En effet, la couche d'hydroxyde qui arrête la réaction en empêchant le passage de l'eau vers les atomes de Mg du cœur est dégradée progressivement car les ions chlorures du milieu réactionnel remplacent les ions hydroxydes pour former  $\text{MgCl}_2$  qui est soluble dans l'eau. En plus, cette substitution disperse les ions hydroxydes dans le milieu et permet ainsi l'accès de l'eau au cœur de Mg. Les ions chlorures restent libre pour remplacer d'autres ions hydroxydes [105]. En conséquence, les ions chlorures sont considérés comme un catalyseur efficace de l'hydrolyse des composés à base de Mg. De plus,  $\text{MgCl}_2$  peut être recyclé par filtration du produit de la réaction d'hydrolyse (car  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est faiblement soluble dans l'eau) [106]. La concentration de NaCl dans l'eau influe aussi les performances d'hydrolyse en raison de la variation de la conductivité ionique et de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  [107]. Ces ions favorisent de plus la corrosion par piqûre par leur enrichissement localisé dans les défauts (*e.g.* fissurations, joints de grain) à la surface du magnésium [108].

Le cation associé à l'anion  $\text{Cl}^-$  joue également un rôle sur l'effet catalytique des chlorures. Lors de l'hydrolyse de Mg dans une solution contenant  $\text{CuCl}_2$ , Kravchenko *et al.* [109] ont observé la formation d'un film de cuivre à la surface de Mg qui accélère la corrosion suite au couplage galvanique établi entre eux. L'utilisation de chlorures à caractères acides (*e.g.*  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) améliore le rendement et la cinétique de l'hydrolyse en raison de la diminution du pH (*Cf* Partie I.2.2.1) [94, 95, 110, 111]. Les performances d'hydrolyse dans une solution d' $\text{AlCl}_3$  ont été reportées, par Buryakovskaya *et al.* [95] et Gan *et al.* [111], supérieures à celles dans une solution de  $\text{MgCl}_2$ . A  $0^\circ\text{C}$ , l'hydrolyse de Mg dans une solution d' $\text{AlCl}_3$  produit 34,7% du volume de  $\text{H}_2$  théorique alors que dans une solution de  $\text{MgCl}_2$ , aucune production de  $\text{H}_2$  n'a été détectée [95]. La dissolution d' $\text{AlCl}_3$  dans une solution aqueuse (réaction I.9) génère des cations acide de Lewis  $\text{Al}^{3+}$  et acide de Brønsted  $\text{H}^+$  [112, 113] qui favorisent la dissolution de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en raison de l'effet du pH (*Cf* Partie I.3.2.1):



D'un point de vue technique, un réacteur d'hydrogène à la demande devra fonctionner dans des conditions normales de température et de pression. L'utilisation de solutions agressives (*e.g.* acides, solutions chlorées fortement concentrées) n'est avantageuse qu'en terme de cinétique alors qu'elle affecte la durée de vie du réacteur. Ainsi, l'hydrolyse dans l'eau de mer (*i.e.* solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl) apparaît comme une bonne solution car (i) elle est peu agressive et (ii) elle peut être accessible facilement par beaucoup d'utilisateurs.

### **I.3.3. Réactivité de la poudre de Mg**

La deuxième voie pour améliorer les performances d'hydrolyse de Mg est la modification des propriétés intrinsèques (structurales et texturales) du magnésium. Dans ce cadre, les chercheurs se sont focalisés principalement sur le broyage mécanique du Mg en présence d'additifs et l'élaboration d'alliages et d'intermétalliques à base de Mg plus réactifs que le magnésium [114].

#### **I.3.3.1. Broyage mécanique**

Le broyage mécanique est une technique de traitement de poudre à l'état solide simple et efficace impliquant le phénomène de soudure-fracture des particules qui permet l'élaboration de matériaux homogènes à partir de mélanges de poudres élémentaires [115]. Les impacts énergétiques bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre induisent des modifications structurales et microstructurales des matériaux. Des réactions chimiques qui ne se produisent normalement pas à température ambiante peuvent avoir lieu par broyage où l'élévation locale de la température (suite aux collisions successives) favorise la diffusion des constituants du mélange de poudre initial [115, 116]. De ce fait, le broyage mécanique est très couramment utilisé dans de nombreux domaines de la science des matériaux et de la chimie verte. Il est aussi utilisé pour modifier la réactivité des poudres à base de Mg pour le stockage et la production d'hydrogène.

Le broyage mécanique de la poudre de Mg réduit la taille des particules, favorise la création de défauts (*e.g.* joints de grains, dislocations, fissures, ...) et augmente la surface réactive [112, 117]. La rupture pendant le broyage de la couche native d'oxyde couvrant la surface de la poudre de Mg crée de nouvelles surfaces actives pour l'hydrolyse. Dans l'eau pure, l'effet du broyage

mécanique est masqué par la passivation importante de Mg [117]. En revanche, l'effet bénéfique du broyage sur les performances d'hydrolyse de Mg a été remarqué lorsque la solution d'hydrolyse contient du KCl (*e.g.* Mg broyé pendant 30 minutes produit 90% de sa capacité théorique en 60 minutes de réaction alors que Mg non broyé ne produit que 13% pendant la même durée [108]). La dissolution de Mg(OH)<sub>2</sub> dépend également de la taille des particules (donc de la surface spécifique<sup>7</sup>). Cette dépendance peut être décrite par l'équation de Noyes-Whitney [118]:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \times S_w}{V \times h} (C_s - C) \quad (\text{Équation I.6})$$

avec  $\frac{dC}{dt}$  la vitesse de dissolution d'un solide, D le coefficient de diffusion du soluté solide, S<sub>w</sub> la surface du solide exposé au solvant, V le volume de la solution, h l'épaisseur de la couche de diffusion, C la concentration du solide dissout à un instant donné t et C<sub>s</sub> la solubilité du soluté solide.

L'équation I.6 montre que, pour les mêmes conditions expérimentales d'hydrolyse (même solution d'hydrolyse et même température ⇒ D, V, h et C<sub>s</sub> sont constants), la vitesse de dissolution de Mg(OH)<sub>2</sub> augmente avec la surface exposée S<sub>w</sub>. En revanche, le prolongement du broyage de la poudre de Mg pour 3 h et 10 h réduit la réactivité. Dans une solution de KCl, la production chute à 50% et 20% de leur capacité théorique en 60 minutes de réaction respectivement. Ces observations ont été attribuées (i) à l'accentuation de l'oxydation de la poudre lors d'un broyage prolongé et (ii) à la distribution plus uniforme des défauts, résultant en une meilleure distribution des ions Cl<sup>-</sup> sur la surface de la poudre [112] et ainsi à une corrosion par piqûres moins marquée (car il n'y a plus de zone « riche » en chlorures) [108].

En 2005, Grosjean *et al.* [108] ont montré que le broyage de Mg avec d'autres matériaux (*e.g.* le nickel) améliorait l'hydrolyse dans une solution chlorée. Depuis, les chercheurs ont utilisé plusieurs types d'additifs (*e.g.* métaux [95, 105, 108, 117, 119-123], chlorures [95, 113, 124-128],

---

<sup>7</sup> La surface spécifique est directement liée à la taille des particules surtout que le magnésium est peu poreux.

oxydes [105, 129, 130], sulfures [130, 131], composés carbonés [105, 132]) dont chacun influe différemment sur la réactivité de Mg lors de son hydrolyse.

La poudre du magnésium a été broyée en présence d'une grande variété de métaux comme l'aluminium [119], le bismuth [120], le cobalt [121, 123], le cuivre [121, 122], le fer [105, 119, 121, 122], le gallium [95], l'indium [120], le nickel [95, 105, 108, 117, 121, 123], l'étain [120] et le zinc [120]. Lors du broyage de Mg avec ces additifs, certains ont été reporté bénéfiques pour l'hydrolyse alors que d'autres ont eu un effet négatif sur la réactivité en hydrolyse de Mg.

A titre d'exemple, les métaux de transition sont reconnus comme étant de bons agents de broyage favorisant la réduction de la taille des cristallites et des particules, l'augmentation de la surface spécifique et la formation des défauts de structure dans les particules de Mg [95, 105, 108, 117, 119-123]. Au cours du processus de broyage, ils favorisent la rupture des grains en raison de leur fragilité plus grande que celle du magnésium [105]. Ces changements structuraux de Mg entraînent une augmentation de 10 à 20 fois du taux d'oxydation de Mg (*i.e.* des performances d'hydrolyse) [122]. Mg broyé pendant 30 minutes en présence de 10% en masse de Ni s'hydrolyse totalement en présence d'ions chlorure. La réactivité élevée de ce matériau a été expliquée par l'augmentation de la surface active de Mg due à la réduction de la taille des particules et à la création de nombreux défauts. De plus, l'établissement d'un couplage galvanique entre Mg et Ni accentue fortement le processus de corrosion [108]. Par contre, l'addition de Ni n'a aucun effet sur la réaction d'hydrolyse (figure I.10) dans les milieux non conducteurs (*i.e.* l'eau pure) et avec des matériaux faiblement conducteurs (*i.e.* MgH<sub>2</sub>) [117].

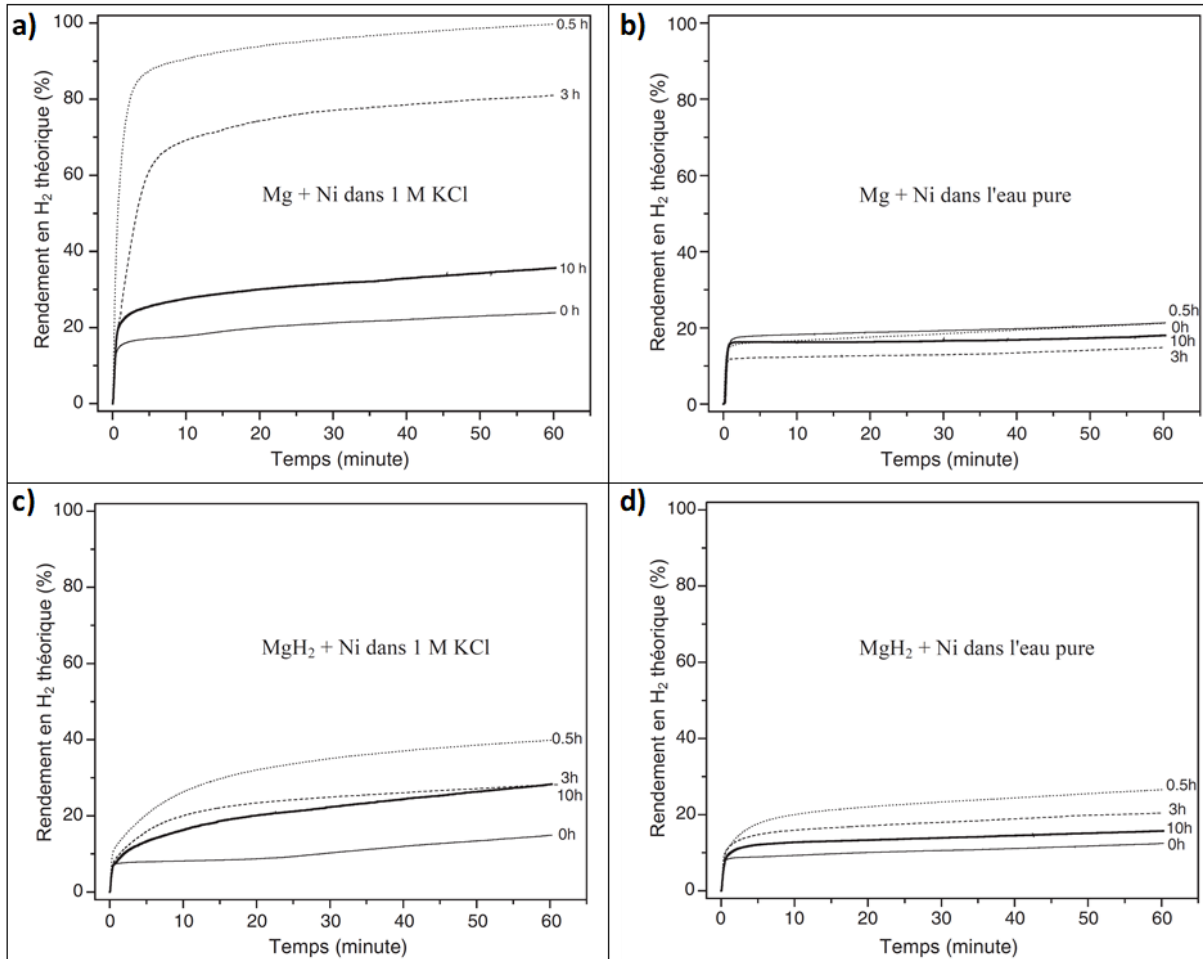


Figure I.10: Production d'hydrogène par l'hydrolyse de Mg broyé avec 10% en masse de Ni dans KCl (a), et dans l'eau pure (b), et de MgH<sub>2</sub> broyé avec 10% en masse de Ni dans KCl (c), et dans l'eau pure (d) pour différents temps de broyage [117].

L'effet bénéfique du couplage galvanique entre Mg et l'additif (*e.g.* Ni [105, 123], Fe [105, 119], Co [123] et Al [119]) a été observé. La différence entre les performances d'hydrolyse de Mg-Ni et Mg-Fe a été attribuée à la différence de potentiels  $\Delta E$  entre le Mg et les 2 métaux ( $\Delta E(\text{Mg-Fe}) = 1,29 \text{ V}$  alors que  $\Delta E(\text{Mg-Ni}) = 2,14 \text{ V}$ ). En fait, plus cet écart augmente, plus l'effet catalytique du métal prédomine et la corrosion de Mg est favorisée davantage [105]. Le magnésium peut également réagir avec l'additif métallique (*e.g.* Ni, Sn, In) et former des composés intermétalliques et/ou des solutions solides du magnésium pendant le processus de broyage [120, 121]. Dans le cas du Ni, la formation de l'intermétallique Mg<sub>2</sub>Ni diminue les performances d'hydrolyse de Mg en raison de sa faible réactivité vis-à-vis de la solution aqueuse de NaCl à 3,5% en masse. Par contre, Mg broyé en présence de 10% en masse d'In (In forme avec Mg

l'intermétallique  $Mg_3In$ ) présente d'excellentes propriétés d'hydrolyse avec une génération maximale d'hydrogène de  $7,4 \text{ ml.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et un rendement de 93% à  $30^\circ\text{C}$  [120].

Les chlorures améliorent les performances d'hydrolyse de Mg en modifiant les propriétés de la poudre broyée et de la solution d'hydrolyse à l'interface matériau-électrolyte (*i.e.* la dissolution des sels au cours de l'hydrolyse modifie la composition de l'électrolyte à l'interface). Ainsi, des rendements d'hydrolyse de plus de 90% ont été reportés pour les matériaux Mg- $FeCl_3$  [125], Mg- $AlCl_3$  [113] et Mg- $CoCl_2$  [126, 127]. Pendant le broyage mécanique, l'ajout de chlorures empêche le soudage du magnésium ductile et facilite la fracture des poudres favorisant ainsi la réduction de la taille des particules et la création des défauts de surface et des surfaces fraîches (*i.e.* non oxydées) [113, 124, 125, 128]. En plus, une réaction d'échange anionique de  $Cl^-$  a été reportée pendant le broyage avec ces sels conduisant à la formation des métaux correspondants (*e.g.* le broyage en présence de  $CuCl_2$  forme du Cu métallique) [125]. Ainsi, un système de cellules microgalvaniques s'établit entre le Mg et le métal du chlorure impliquant une amélioration de la corrosion du matériau [125].

Pendant l'hydrolyse, les chlorures étant fortement solubles dans l'eau, ils se dissolvent en libérant à l'interface poudre-solution des anions chlorures et des cations du métal correspondant (*e.g.* dissolution d' $AlCl_3$  dans l'eau, Cf Réaction I.9). En fait, les chlorures favorisent localement la dissolution de la couche de passivation de  $Mg(OH)_2$  suite à la substitution des ions  $Cl^-$  aux ions  $HO^-$  (formation de  $MgCl_2$ ). Les cations libérés en solution peuvent avoir (i) une affinité avec les ions hydroxydes empêchant la formation de  $Mg(OH)_2$  par l'effet de piégeage de ces anions (*e.g.*  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) ou/et (ii) un caractère acide qui diminue le pH localement.

En plus, la réaction de dissolution de certains sels dans l'eau est exothermique (*i.e.* l'enthalpie de dissolution est négative, Cf Figure I.11) [8]. De ce fait, la dissolution de sels à l'interface Mg-solution engendre une augmentation locale de la température en conséquence une amélioration des performances de l'hydrolyse (figure I.11). En effet, comme mentionné précédemment (Cf partie I.1.3.2.2), l'augmentation de la température du milieu améliore la dissolution de  $Mg(OH)_2$  dans l'eau.



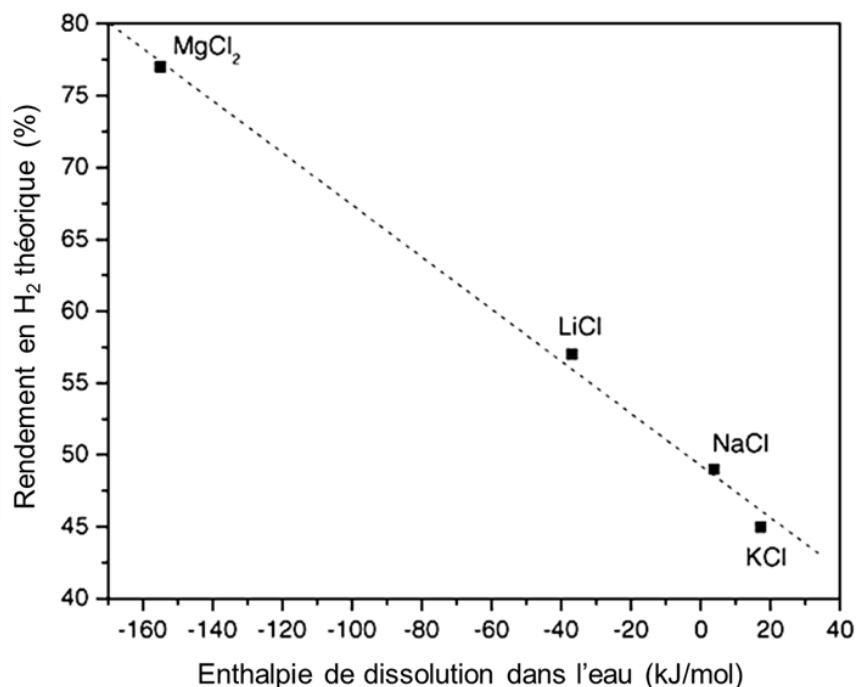


Figure I.11 : Variation du rendement de l'hydrolyse de Mg broyé pendant 30 minutes en présence de 3% molaire de sel (*e.g.* KCl, NaCl, LiCl et MgCl<sub>2</sub>) avec l'enthalpie de dissolution du sel correspondant dans l'eau pure [8, 124].

L'amélioration des performances d'hydrolyse du magnésium broyé en présence d'oxydes a été principalement reliée aux propriétés du mélange (*e.g.* taille des particules, défauts de microstructure) [105, 129]. La figure I.12 montre clairement l'effet du broyage en présence d'oxydes sur la morphologie de la poudre de Mg où les défauts de surface (*e.g.* fissures) dans les mélanges Mg - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure I.12.b) et Mg-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure I.12.d) broyés pendant 1h ont été clairement observés. D'autre part, la réduction de la taille des particules a été démontrée en comparant la poudre de Mg non broyé (figure I.12.a) aux mélanges Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure I.12.c) et Mg-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure I.12.e) broyés pendant 5h [105].

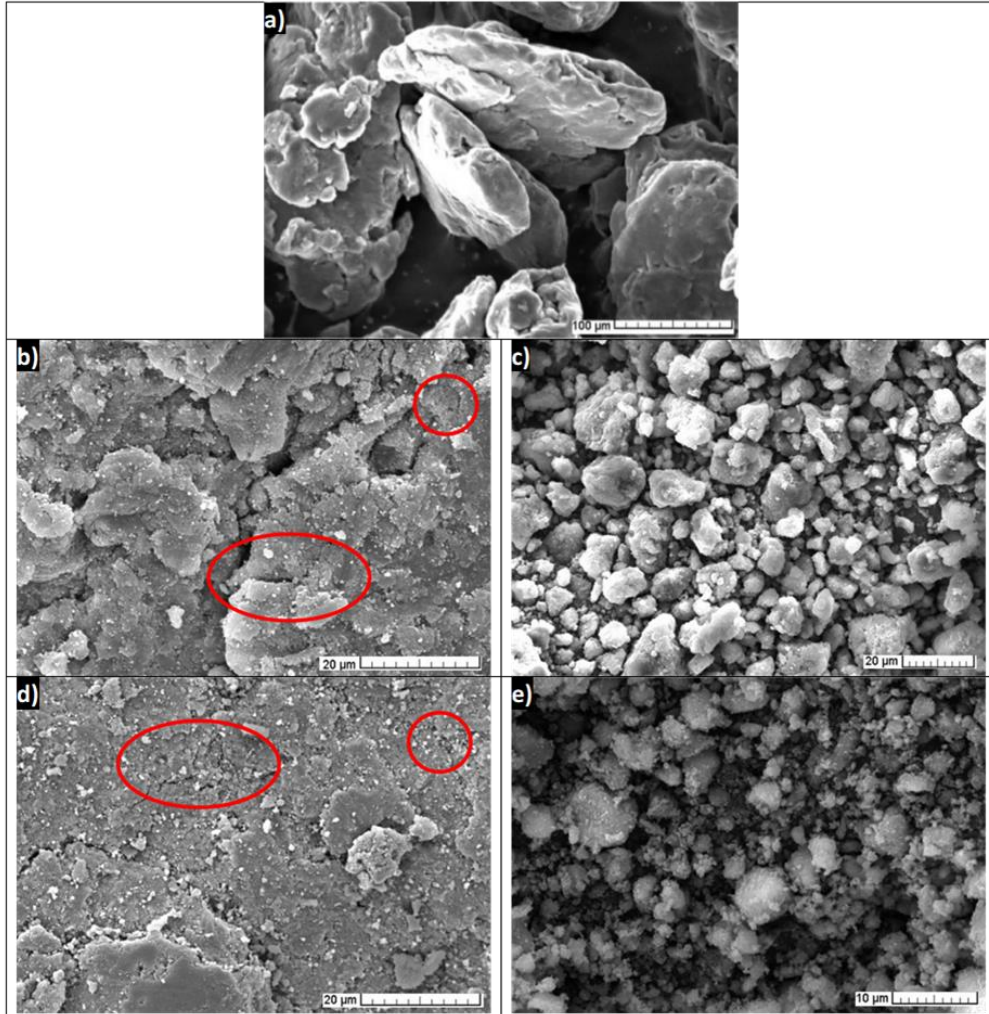


Figure I.12: Micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) de : a) Mg non broyé, Mg broyé en présence de 10% en masse de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pendant b) 1h et c) 5h, et Mg broyé en présence de 10% en masse de  $\text{V}_2\text{O}_5$  pendant e) 1h et f) 5h [105].

L'ajout de plusieurs oxydes métalliques peu coûteux (*e.g.*  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*e.g.*  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ),  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) s'est avéré bénéfique pour améliorer la réactivité de la poudre de magnésium en hydrolyse. Les mélanges Mg-oxyde ( $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) broyés pendant 3 heures (h) ont généré approximativement le même volume d'hydrogène ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a amélioré davantage la cinétique de la réaction [105]. Huang *et al.* [129] ont démontré que Mg broyé pendant 1h en présence de 5% en masse (considéré comme étant une quantité optimale d'ajout en mécanosynthèse) de  $\text{MoO}_3$  ou de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  présente les meilleures performances d'hydrolyse avec une production de 95,2% du rendement théorique en 10 min par rapport aux composites Mg- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Mg- $\text{TiO}_2$ , Mg- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et Mg- $\text{CaO}$ . L'état de valence des ions de métaux de transition a un

effet significatif sur les performances d'hydrolyse de Mg. Un état de valence plus élevé a conduit à un meilleur effet catalytique [129, 130]. En effet, le rendement a augmenté de 67,8% à 88,5% et à 90,1% en passant de Mo<sup>0</sup> à Mo<sup>IV</sup> et Mo<sup>VI</sup> [129].

Ces dernières années, la recherche et le développement d'applications de matériaux lamellaires, tel que le bisulfure de molybdène MoS<sub>2</sub> ont suscité un intérêt considérable en raison de leur stabilité chimique élevée et de leurs excellentes propriétés électrocatalytiques. Huang *et al.* [130, 131] ont utilisé MoS<sub>2</sub> comme additif lors du broyage. Ce dernier a une grande stabilité chimique, une activité catalytique exceptionnelle, une réutilisabilité et conserve une bonne efficacité de catalyse même après plusieurs cycles de recyclage. Si un excès de l'additif ajouté (supérieur à 10% en masse) limite le contact entre le Mg et l'eau (et donc diminue le rendement de l'hydrolyse de Mg-MoS<sub>2</sub>), l'ajout de faible quantité améliore grandement les performances d'hydrolyse en raison de l'établissement de cellules micro-galvaniques entre Mg et MoS<sub>2</sub>. La surface spécifique de Mg en présence de 10% en masse de MoS<sub>2</sub> a augmenté de 3,9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 4,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 5,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour un broyage de 6 minutes, de 30 minutes et d'une heure respectivement [130]. Le broyage mécanique du mélange Mg + 10% en masse de MoS<sub>2</sub> pendant 1 h a amélioré la réactivité de la poudre avec une génération de 94% de la capacité théorique de production de H<sub>2</sub> en 1 minute à température ambiante et une énergie d'activation de 12,9 kJ.mol<sup>-1</sup> [131]. Ceci a été attribué à l'effet synergique du traitement mécanique et de la corrosion galvanique entre Mg et MoS<sub>2</sub> [130].

Les composés carbonés lamellaires (*e.g.* graphite, graphène) présentent plusieurs avantages en tant que catalyseur prometteur pour accélérer l'hydrolyse de Mg en raison (i) de la stabilité chimique élevée, (ii) des excellentes propriétés électro-catalytiques et (iii) de leur structure lamellaire [132, 133]. Le graphite (G) améliore les performances d'hydrolyse de Mg malgré l'augmentation de la taille des grains des matériaux Mg-G obtenus après broyage mécanique [105]. L'effet positif du graphite sur la réaction d'hydrolyse est supposé être dû (i) au couplage galvanique établi entre Mg et G qui accélère la corrosion de Mg et (ii) à la formation d'une couche protectrice sur la surface qui empêche l'adhésion de la couche de passivation de Mg(OH)<sub>2</sub> (effet lubrifiant) et minimise l'énergie transmise à la poudre de Mg lors du traitement mécanique [105, 134].

Bartali *et al.* [133] ont également montré que les poudres de Mg + graphène permettent d'atteindre une production d'hydrogène de 6,6% en masse, qui peut être utilisée pour alimenter une pile à combustible commerciale. Ma *et al.* [132] ont comparé diverses méthodes de broyage des mélanges Mg + graphite expansé (ou exfolié nommé EG) et ils ont reporté que le matériau élaboré par broyage assisté par du plasma à décharge par barrière diélectrique a présenté une réactivité maximale en termes de performance d'hydrolyse. Dans la même étude, les auteurs ont signalé que le graphite expansé améliore davantage l'hydrolyse de Mg par rapport au graphite. Ceci peut être probablement attribué à la structure du graphite expansé assez similaire à celle du disulfure de molybdène.

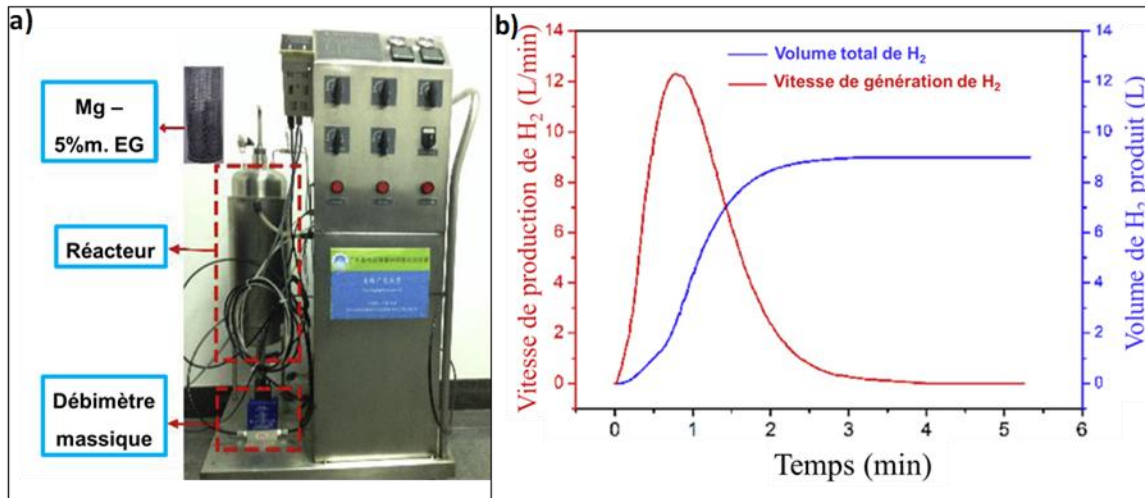


Figure I.13: a) Générateur d'hydrogène basé sur l'hydrolyse du mélange Mg broyé en présence de 5% en masse de graphite expansé (Mg – 5% m. EG) et (b) Variation du volume de H<sub>2</sub> produit et sa vitesse de génération par l'hydrolyse du matériau Mg - EG dans le générateur de la figure I.13.a [132].

Un test d'alimentation en hydrogène utilisant 10 g du composite Mg – 5% en masse d'EG synthétisé par broyage assisté par du plasma à décharge par barrière diélectrique a été mené via un générateur d'hydrogène à la demande (figure I.13.a). Les résultats obtenus ont prouvé que ce matériau est prometteur pour la production *in-situ* et à la demande d'hydrogène et à faible coût avec une vitesse maximale de production d'hydrogène de 12,3 L.min<sup>-1</sup> et un taux de conversion de Mg en Mg(OH)<sub>2</sub> de 94% (figure I.13.b) après 3 minutes d'hydrolyse [132].

Le broyage de Mg en présence de deux additifs a été investigué afin d'atteindre une réactivité maximale en hydrolyse en combinant le rôle de chacun des additifs [105, 119]. Awad *et al.* [105]

ont cherché à additionner l'effet protecteur du graphite et l'effet électrochimique des métaux (*e.g.* Fe, Ni) en broyant la poudre de Mg avec ajout simultané des deux additifs. Ils ont reporté que cela permet de réduire la durée de broyage de 5h (pour Mg broyé avec du graphite) à 1h. Les excellentes performances en hydrolyse du matériau élaboré ont été attribuées à la dispersion des deux additifs à la surface favorisant ainsi leur contact. En conséquence, le couplage galvanique entre Mg et Ni a été plus prononcé en présence du graphite.

Wang *et al.* [119] ont réussi à augmenter (i) le rendement de l'hydrolyse du mélange Mg – Al de 90% à 100% et (ii) la vitesse maximale de génération de H<sub>2</sub> de 141 ml.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> à 688 ml.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> par addition de 15% en masse de Fe. Ceci a été attribué au potentiel élevé du fer ( $E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,447 \text{ V/ESH}$ ) par rapport au Mg ( $E(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,37 \text{ V/ESH}$ ) et à l'Al ( $E(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,67 \text{ V/ESH}$ ) qui favorise davantage la corrosion galvanique de Mg [63, 119].

### 1.3.3.2. Formation d'alliage

L'introduction d'hétéro-éléments (X) dans le magnésium est l'un des moyens efficaces pour améliorer les performances d'hydrolyse par formation de composés Mg–M' (M' est une phase différente de Mg). Dans ces matériaux, les métaux peuvent facilement former avec le magnésium des intermétalliques du type Mg<sub>2</sub>X (X = Ni [135-137], Cu [138, 139], Sn [136, 138, 140] et Si [96, 141]) en raison de leurs enthalpies de formation favorables.

Li *et al.* [138] ont étudié l'effet de la formation de composés lamellaires Mg<sub>2</sub>Cu (figure I.14.a) et Mg<sub>2</sub>Sn (figure I.14.b) sur la réactivité de Mg. L'amélioration des performances d'hydrolyse est attribuée à la formation des microcellules galvaniques entre Mg<sub>2</sub>X (agissant comme la cathode) et Mg (agissant comme l'anode) en raison de la structure des Mg<sub>2</sub>X assurant une grande surface de contact entre les 2 composants du mélange [135-139]. De plus, ces catalyseurs permettent la destruction de la couche de Mg(OH)<sub>2</sub> formée alors que les bulles de H<sub>2</sub> formées empêchent l'adhésion de Mg(OH)<sub>2</sub> sur la surface de Mg (figure I.14.c) [138]. Les métaux de transition Cu, Ni et Sn peuvent être recyclés par extraction du produit d'hydrolyse résiduel des composites Mg – Mg<sub>2</sub>X.

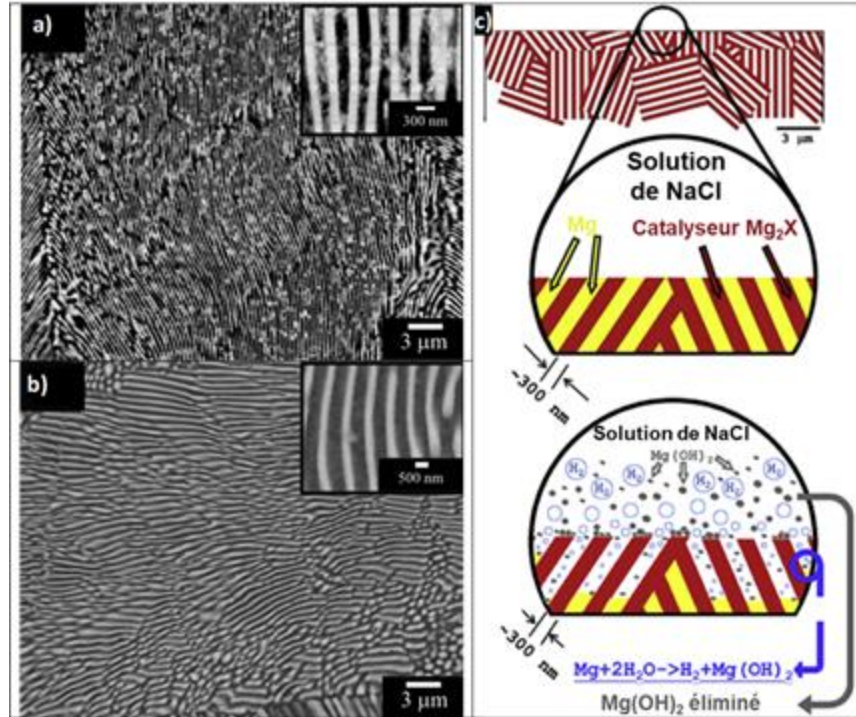


Figure I.14: Micrographies MEB de : a)  $Mg_2Cu$ , b)  $Mg_2Sn$ , et c) le schéma montrant l'effet de  $Mg_2X$  ( $X = Cu$  ou  $Sn$ ) sur l'hydrolyse du mélange  $Mg - Mg_2X$  ( $Cu, Sn$ ) dans une solution aqueuse de  $NaCl$  [138].

D'autres études [141] ont montré que l'hydrolyse de  $Mg_2Si$  peut être menée en une seule étape en utilisant des solutions de  $NH_4F$  (*N.B.* :  $NH_4Cl$  a montré un danger explosif en raison de la formation des silanes exposés à l'air). La forte affinité des anions  $F^-$  pour les ions silicium a favorisé la formation des fluorures de silicium  $Si-F$  en faveur des silanes  $Si-H$ . Le broyage de  $Mg$  en présence de  $Mg_2Si$  a amélioré les performances d'hydrolyse avec une production de 90% de la capacité de production théorique dans une solution de 0,5 M  $MgCl_2$  [96]. Récemment, des mélanges ternaires  $Mg-Ni-Ce$  ont été reconnus comme étant de bons agents d'hydrolyse dans des solutions relativement neutres (*e.g.* solution contenant du  $NaCl$ ) [142]. La formation de  $Mg_2Ni$  et  $Mg_{12}Ce$  dans ces matériaux a montré un effet catalytique sur l'hydrolyse de  $Mg$  suite au couplage galvanique avec le  $Mg$ . La quantité de  $Ce$  ajouté influence la réactivité. En effet,  $Mg_{12}Ce$  n'est formé qu'après ajout de 15% en masse de  $Ce$ . La cinétique de la réaction varie légèrement alors que la capacité de production diminue de  $840 \text{ ml.g}^{-1}$  à  $641 \text{ ml.g}^{-1}$  en augmentant le taux de  $Ce$  de 5% à 15% en masse.

Hou *et al.* [143] ont modifié la réactivité de Mg<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Ce par l'ajout de nanotubes de SnO<sub>2</sub> lors du broyage dans une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl). Les nanotubes de SnO<sub>2</sub> ajoutés lors du broyage favorisent la destruction de la couche de MgO et la création des défauts de surface fournissant des canaux de diffusion rapide pour que les molécules de H<sub>2</sub>O pénètrent dans les particules de Mg<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Ce. De plus, la présence de SnO<sub>2</sub> inhibe le développement d'une couche continue et homogène de Mg(OH)<sub>2</sub>. Les auteurs ont conclu que sur la base de la considération des ressources, du coût, de la durabilité et des performances de production d'hydrogène, choisir l'eau de mer (presque illimitée comme solution aqueuse pour la génération d'hydrogène par hydrolyse des matériaux à base de Mg) en faveur de l'eau distillée ou de l'eau du robinet était le plus raisonnable [143].

La recherche de matériaux performants pour le stockage de l'hydrogène a permis d'identifier d'autres intermétalliques binaires à base de Mg (*e.g.* Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [144], Mg<sub>x</sub>RE<sub>y</sub> (RE pour terres-rares) [145, 146], Mg<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub> [147], MgLi [148]<sup>8</sup>).

Nous avons montré l'effet bénéfique de l'utilisation des mélanges de magnésium et d'hétéro-éléments (X) pour la production d'hydrogène par hydrolyse. L'un des inconvénients majeurs de cette méthode est la réduction de la capacité de génération d'hydrogène car seul le magnésium réagit pour produire H<sub>2</sub>. D'après l'équation globale de la réaction d'hydrolyse de Mg dans l'eau (réaction I.8), une mole de Mg produit une mole d'hydrogène. Le volume d'hydrogène produit V<sub>H<sub>2</sub></sub> en considérant l'eau en excès est calculé selon la relation :

$$V_{H_2} = \frac{m \times V_m}{M} \quad (\text{Équation I.7})$$

avec m la masse du magnésium pur dans le mélange, M la masse molaire du magnésium (24,305 g/mol), et V<sub>m</sub> le volume molaire à 25°C (24 L/mol).

A titre d'exemple, 1 g du magnésium pur produit théoriquement 987 ml alors qu'1 g d'un mélange Mg + 10% en masse de X (*i.e.* 0,9 g du magnésium pur) ne génère que 889 ml. En conclusion, la

---

<sup>8</sup> Les performances d'hydrolyse de la poudre de MgLi sont très faibles. Le broyage avec du graphite expansé a été fait sous H<sub>2</sub> pour favoriser la formation d'hydrure.

recherche doit être dirigée de manière à trouver un compromis entre les performances de la réaction et la capacité de production de H<sub>2</sub>.

### **I.3.4. Hydrolyse des déchets d'alliages à base du magnésium**

Il a été démontré qu'une "seconde vie" pouvait être offerte aux déchets d'alliage de magnésium en substituant des déchets d'alliages de Mg au Mg pur pour la production d'hydrogène par l'hydrolyse [94, 98, 99, 107, 149, 150]. Deux problématiques environnementales pourront être ainsi résolues : 1) le recyclage des déchets et 2) la production d'hydrogène pour une énergie propre.

#### **I.3.4.1. Modification de la solution d'hydrolyse**

Uan *et al.* [149] ont été les premiers à remplacer le Mg par des déchets d'alliage à base de Mg pour la production de H<sub>2</sub> par hydrolyse. Dans le but d'accélérer la réaction d'hydrolyse de l'alliage AZ91D (composé de 90% en masse de Mg, 9,09% en masse d'Al, 0,63% en masse de Zn, 0,24% en masse de Mn et des traces (0,04% en masse) de Si, Fe, Ni et Cu) dans une solution à 5% en masse de NaCl, un catalyseur formé d'un réseau de titane (Ti) revêtu par une couche de platine (Pt) a été utilisé. La production de H<sub>2</sub> par hydrolyse d'AZ91D + catalyseur est supérieure à celle de NaBH<sub>4</sub> [151]. L'augmentation des performances d'hydrolyse d'AZ91D a été attribuée au couplage galvanique entre Mg et le catalyseur qui, ayant un potentiel plus élevé, accélère la corrosion [149].

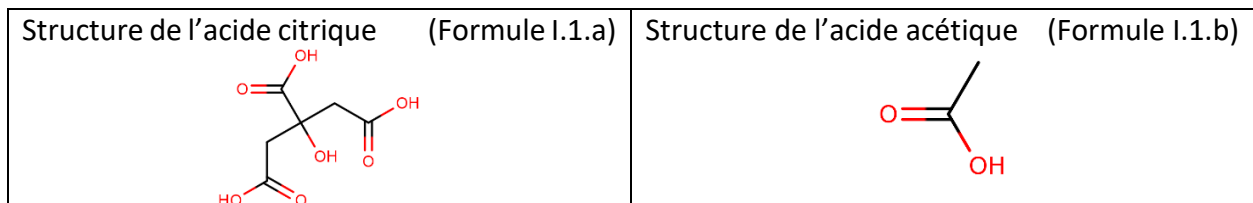
Ultérieurement, deux réseaux de catalyseurs dont l'un est le Ti revêtu de Pt et l'autre est l'acier inoxydable AISI 304 ont été plongés dans un alliage fondu à base de Mg (Low Grade Magnesium Scraps LGMS) [150]. Le réseau Pt/Ti permet une production de H<sub>2</sub> supérieure à celle de l'acier inoxydable AISI 304 ( $28,2 \pm 5,7$  L avec Pt/Ti contre  $16,1 \pm 7,8$  L avec AISI304). La différence entre le potentiel électrochimique du Pt et celui de Mg ( $\Delta E(\text{Mg-Pt}) = 2,55$  V) est largement supérieure à celle entre celui de Mg et Fe (assimilable à l'acier) ( $\Delta E(\text{Mg-Fe}) = 1,29$  V) assurant une plus grande force motrice de la réaction de corrosion des LGMS dans la solution aqueuse. Toutefois, les



auteurs ont conclu que les deux catalyseurs sont efficaces pour améliorer les performances d'hydrolyse des LGMS [150].

Dans l'eau de mer, LGMS produit 1 L de H<sub>2</sub> en 3h de réaction alors que LGMS + AISI 304 (nommé par la suite LGMS/S.S) en produit 12 L [98]. En ajoutant de l'acide citrique à l'eau de mer, le volume de H<sub>2</sub> produit varie proportionnellement à la concentration de l'acide ajouté au milieu et la présence du catalyseur semble être inutile.

Yu *et al.* [99] ont testé l'hydrolyse d'un autre alliage Mg-Al et ils ont reporté une réaction totale dans une solution à 30% en masse d'acide citrique dans l'eau de mer. L'énergie d'activation de la réaction croit avec la concentration d'acide citrique en raison de la diminution de la mobilité des cations H<sup>+</sup>. De plus, la force acide de l'acide citrique (la dissociation des trois atomes H) affecte également l'énergie d'activation de génération de H<sub>2</sub>. En conséquence, les ions H<sup>+</sup> dissociables dans la solution aqueuse d'acide citrique concentrée ne peuvent pas être utilisés efficacement pour la production de H<sub>2</sub> et l'énergie d'activation de la solution fortement concentrée augmente. Dans la solution d'acide citrique, la vitesse de génération maximale de H<sub>2</sub> est de 1 L/min représentant le tiers de la vitesse maximale en solution d'acide acétique. Ceci est probablement dû à la différence de force acide (l'acide citrique (Formule I.1.a) possède 3 fois plus de groupements carboxyles que l'acide acétique (Formule I.1.b)) et pourrait expliquer pourquoi le volume de H<sub>2</sub> généré est plus important dans la solution d'acide acétique.



#### I.3.4.2. Modification de la poudre des déchets à base de Mg

Figen *et al.* [94] ont broyé sans additif, un déchet à base de Mg (noté W/Mg  $\alpha$ ,  $\alpha$  la durée de broyage en heure) afin de réduire la taille des particules, augmenter la surface spécifique et modifier la morphologie des poudres. En prolongeant la durée de broyage de 3 h à 30 h (W/Mg3 et W/Mg30 respectivement), il a été possible de passer de copeaux à des petites particules. La taille moyenne des grains a diminué de plus de 20  $\mu\text{m}$  à 11,94  $\mu\text{m}$  et la surface spécifique a

augmenté de  $0,08 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $2,56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [94]. L'analyse morphologique des déchets broyés a montré qu'un broyage prolongé au-delà de 15h ne modifie pas considérablement la taille des particules. Ainsi 15 h de broyage a été considérée comme la durée optimale de broyage [94].

Dans l'eau pure, W/Mg broyé pendant 15h (nommé W/Mg 15) n'a pas produit d'hydrogène lors de son hydrolyse dans l'eau pure [94]. Pour cette raison, Figen *et al.* [94, 107] ont modifié la composition de la solution d'hydrolyse en utilisant des solutions concentrées à 1 mol/l (1 M) de chlorures de métaux de transition (*e.g.*  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$  et  $\text{NiCl}_2$ ) et de l'eau de mer (*e.g.* l'eau de Marmara à 2,3% en masse de NaCl et l'eau d'Aegean à 3,7% en masse de NaCl) pour améliorer la production d'hydrogène à partir des déchets W/Mg 15.

#### I.3.4.3. Modifications des matériaux et de la solution de l'hydrolyse

L'hydrolyse dans une solution de  $\text{NiCl}_2$  1 M a présenté les meilleures performances comparées à  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{MnCl}_2$  – une hydrolyse totale de l'alliage en 25 secondes [94]. Ceci a été attribué à l'augmentation de la conductivité ionique du milieu (*Cf* Partie I.3.2.3) et à la réduction de son pH (*Cf* Partie I.3.2.1). Ces auteurs ont montré que la conductivité ionique a atteint un maximum de  $151,4 \text{ mS/cm}$  et un pH minimal de 4,07 en augmentant la concentration en  $\text{NiCl}_2$  dans la solution à 2,5 M favorisant ainsi la dissolution de  $\text{Mg(OH)}_2$  formé au cours de la réaction [107]. L'alliage utilisé a généré 70% du volume de  $\text{H}_2$  théorique en 260 secondes dans l'eau de Marmara (2,3% en masse de NaCl) et 100% en 233 secondes dans l'eau d'Aegean (3,7% en masse de NaCl) [107]. Cette variation est attribuée à la différence du taux des ions  $\text{Cl}^-$  présents dans les deux eaux favorisant la formation de  $\text{MgCl}_2$  en faveur de  $\text{Mg(OH)}_2$  (*Cf* Partie I.3.2.3). Dans l'eau des deux mers, l'addition de 2,5 M  $\text{NiCl}_2$  augmente les performances de l'hydrolyse (un meilleur rendement et une meilleure cinétique globale). En effet, l'énergie d'activation diminue de  $80,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (eau de Marmara sans  $\text{NiCl}_2$ ) à  $60,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (eau d'Aegean sans  $\text{NiCl}_2$ ) et atteint  $21,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (eau de mer + 2,5 M  $\text{NiCl}_2$ ) démontrant que l'augmentation de la concentration d'ions dans le milieu réduit la barrière énergétique de la réaction d'hydrolyse [107].

Brièvement, l'hydrolyse des matériaux à base de magnésium a été présentée en montrant les limitations cinétiques de ses performances dues à la formation d'une couche de passivation de  $\text{Mg(OH)}_2$ . Toutefois, ces contraintes peuvent être surmontées en modifiant soit la solution

d'hydrolyse soit le mélange de la poudre de magnésium. La première stratégie consiste à favoriser la dissolution de l'hydroxyde de magnésium en utilisant des solutions relativement acides ou en augmentant la température ou bien encore en formant le  $MgCl_2$  (soluble) dans des solutions chlorées. La deuxième stratégie consiste à améliorer la réactivité de la poudre de Mg en introduisant des hétéro-éléments par fusion ou par broyage. Le comportement du matériau ainsi élaboré dépend des propriétés de l'additif et de son interaction avec le Mg (*e.g.* formation d'intermétalliques). Finalement, afin de limiter le coût et l'empreinte environnementale, le remplacement du magnésium pur par des alliages à base de Mg (non recyclés) a été étudié et a démontré ses potentialités pour la production d'hydrogène. Toutefois, les solutions adoptées présentent certains inconvénients majeurs comme par exemple le broyage prolongé (*e.g.* 15 h) ou encore l'utilisation de solutions acides.

Par la suite, l'aspect électrochimique de la réaction d'hydrolyse du magnésium (*i.e.* corrosion) sera exposé.

## **I.4. « Magnésium + Eau » – Aspect électrochimique**

La corrosion des matériaux à base de magnésium est assez particulière en termes de comportement électrochimique. Ses caractéristiques peuvent être directement attribuées à la composition des matériaux et à leurs environnements. Par conséquent, la révélation des diverses interactions impliquées dans le processus de corrosion fournit une base théorique pour comprendre les phénomènes de corrosion caractéristiques de Mg et de ses alliages. Cette partie résume les caractéristiques électrochimiques et le comportement de Mg et de ses alliages, afin de mieux comprendre leurs performances en corrosion.

### **I.4.1. Généralités sur la corrosion**

La nature électrochimique de la corrosion est liée essentiellement à la structure atomique et électronique de la matière. Pour le magnésium, les ions métalliques  $Mg^{2+}$  sont des constituants

à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. De ce fait, les ions  $Mg^{2+}$  peuvent diffuser d'une phase à l'autre à l'interface entre ces deux phases. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique (*i.e.* courant anodique) passant d'une phase à l'autre [152]. En revanche, les électrons libres ne se trouvent que dans la partie métallique du système. Ils passent dans la phase aqueuse en réduisant des particules élémentaires présentes dans la solution. Ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique (*i.e.* courant cathodique) circulant d'une phase à l'autre [152]. De part et d'autre de l'interface Mg – solution, deux couches de charges opposées apparaissent à une certaine distance l'une de l'autre formant la double couche électrique. Cette double couche électrique est le siège de l'échange de charge entre Mg et la solution. Ces propriétés (*e.g.* épaisseur, potentiel) dépendent de la composition chimique de l'électrolyte et du comportement en corrosion de Mg. Ainsi, la réaction anodique du magnésium correspond à son oxydation alors que la réaction cathodique correspond à la production de  $H_2$ . L'amélioration des performances d'hydrolyse des matériaux à base de Mg (*i.e.* l'oxydation de Mg) se traduit donc par une augmentation du courant anodique.

Le mécanisme réactionnel de la corrosion de Mg comprend 5 étapes [153]:

1. la **diffusion** de l'eau vers la surface de Mg,
2. l'**adsorption** de l'eau à la surface de Mg,
3. la réaction d'oxydoréduction (ou le **transfert de charge**) entre Mg et l'eau,
4. la **désorption** des produits de la corrosion (*e.g.*  $H_2$ ,  $Mg^{2+}$ ) et
5. la **diffusion** des produits de la corrosion vers la solution.

La corrosion des matériaux à base de magnésium est fondamentalement influencée par leurs compositions chimiques, leurs microstructures, la présence de phases secondaires et la composition de l'électrolyte [154]. Selon l'interaction entre le matériau et son environnement, la corrosion peut être considérée comme uniforme ou localisée [154, 155].

La corrosion uniforme englobe tous types de corrosion menant à l'oxydation complète de toute la surface exposée du matériau dans son environnement liquide (*e.g.* solution chimique, métal

liquide) ou gazeux (*e.g.* air) [154]. Les réactions de corrosion localisées sont plus fréquentes que les réactions de corrosion uniformes et impliquent la corrosion des parties spécifiques d'une surface exposée dans un électrolyte approprié. Il existe différentes formes de corrosion localisées, notons parmi les plus importantes [154, 155]:

- La corrosion galvanique ou bimétallique qui est due à la formation d'une pile entre deux métaux possédant des potentiels différents. Si thermodynamiquement toute différence de potentiel conduit à une corrosion galvanique, expérimentalement, il est usuellement admis qu'une différence de potentiel minimale de 250 mV est nécessaire pour l'établissement du couplage galvanique [156]. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif joue le rôle d'anode et subit par conséquent une corrosion accélérée.
- La corrosion par piqûres qui est produite par certains anions, notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, qui se concentrent dans des sites métallurgiques (*e.g.* trous formés) (figure I.15).
- La corrosion caverneuse qui est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique.
- La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

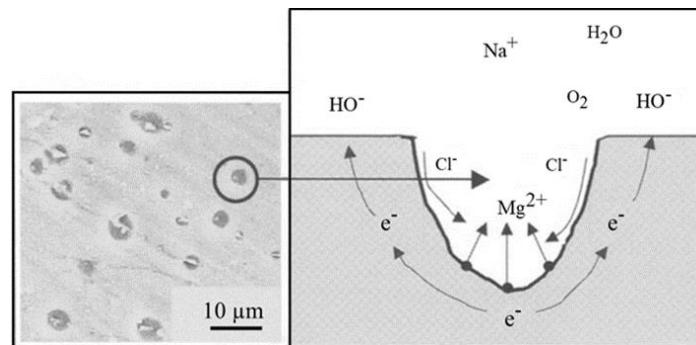


Figure I.15 : Mécanisme de la corrosion par piqûres adopté de la référence [154].

Les différents mécanismes de la corrosion, liés à la géométrie et aux propriétés physico-chimiques relatives des matériaux, sont fortement influencés par le milieu environnant. La présence des phases différentes dans ces alliages (*e.g.* impuretés, phases secondaires) fait que la

corrosion localisée est plus observée pour ce type de matériaux, notamment la corrosion galvanique et la corrosion par piqûres.

Les techniques les plus largement utilisées pour explorer le comportement à la corrosion des matériaux métalliques consistent à immerger les échantillons dans une solution corrosive. Dans la suite, nous résumons les méthodes « électrochimiques » courantes utilisées dans cette thèse pour étudier la corrosion des matériaux à base de Mg.

## **I.4.2. Caractérisation électrochimique de la corrosion**

Parmi les cinq étapes consécutives de la corrosion, l'étape la plus lente limite la vitesse globale de la réaction. Plusieurs techniques de caractérisation électrochimiques peuvent être utilisées pour étudier le comportement des matériaux à base de Mg dans un milieu spécifique.

Parmi ces différentes techniques, nous présenterons les trois méthodes principalement utilisées au cours de ma thèse : la chronopotentiométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltampérométrie.

### **I.4.2.1. La chronopotentiométrie**

La chronopotentiométrie consiste à immerger le matériau (*i.e.* l'électrode de travail) dans un électrolyte et à suivre l'évolution de son potentiel en fonction du temps sans imposer un courant. La façon dont le potentiel évolue est indicative de certaines propriétés de la corrosion notamment la cinétique de la corrosion et le couplage galvanique entre divers composants du matériau. A l'équilibre (état stationnaire), le potentiel de l'électrode de travail (*i.e.* le matériau étudié = Mg) est déterminé par la composition chimique de la double couche qui dépend du métal et de la composition chimique de son environnement. Le potentiel à l'équilibre (nommé OCP pour « Open Circuit Potential » ou « Open Current Potential ») d'un métal n'est pas donc une valeur constante mais varie selon la composition de l'électrolyte. C'est une grandeur empirique notée  $E$  exprimée par rapport à une référence. Elle permet de prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. L'OCP ( $E$ ) est prédit d'après l'équation de Nernst (équation I.8) [157].

$$E = E^0 - \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{a_{\text{produits}}}{a_{\text{réactifs}}} \right) \quad (\text{Équation I.8})$$

avec  $E^0$  le potentiel standard du métal,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons échangés au cours de la corrosion,  $F$  la constante de Faraday et  $a$  l'activité chimique des produits et des réactifs.

Pour le magnésium,  $E = E^0 - \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln([Mg^{2+}][X^-]^2)$  ( $X = Cl^-$ ,  $HO^-$ , ...) étant donné que les activités chimiques de  $H_2$ ,  $H_2O$  et  $Mg$  sont égales à 1.

Selon le diagramme de Pourbaix du système magnésium-eau (figure I.8) [92], une couche d'hydroxyde du magnésium se forme à la surface des alliages et réduit la cinétique de corrosion du métal. Au fur et à mesure, les réactions anodiques et cathodiques diminuent en fonction du temps d'immersion en raison de la formation de la couche de  $Mg(OH)_2$  sur la surface de l'électrode [158]. En conséquence, la cinétique d'établissement de l'état stationnaire (*i.e.* atteinte d'un potentiel stable) est significative de la cinétique de la corrosion. En d'autres termes, un matériau qui se corrode brusquement dans une solution donnée est directement recouvert de la couche de passivation et atteint donc son état stationnaire plus rapidement. De plus, la valeur de l'OCP dépend de la composition du matériau  $Mg-M'$  ( $M'$  est une phase différente de  $Mg$ ) où elle peut être estimée en appliquant la loi des mélanges (équation I.9) [103].

$$E_{Mg-X} = \%S_{Mg} \times E_{Mg} + \%S_{M'} \times E_{M'} \quad (\text{Équation I.9})$$

avec %s les pourcentages surfaciques de chacune de deux phases  $Mg$  et  $M'$ .

#### 1.4.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non destructive fortement orientée vers l'investigation fondamentale, plus particulièrement, à l'étude mécanistique de processus électrochimiques tel que la corrosion et permet de séparer les différentes étapes du mécanisme de réaction à condition que les constantes de temps soient suffisamment distinctes. Elle est basée sur la réponse linéaire à une perturbation d'une interface électrochimique à étudier, suite à une faible variation sinusoïdale du potentiel autour de l'OCP, ce qui facilite grandement le développement mathématique des équations décrivant l'évolution temporelle du

système [159]. En effet, la mesure de l'impédance résolue en fréquence fournit des informations précieuses sur les différentes étapes réactionnelles, car souvent, chaque étape se manifeste dans un domaine de fréquence distinct. Ce comportement peut se modéliser par des circuits électriques, appelés circuits de Randles (figure I.16.a), qui permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, bobine L, ...) associés aux phénomènes physico-chimiques observés [160].

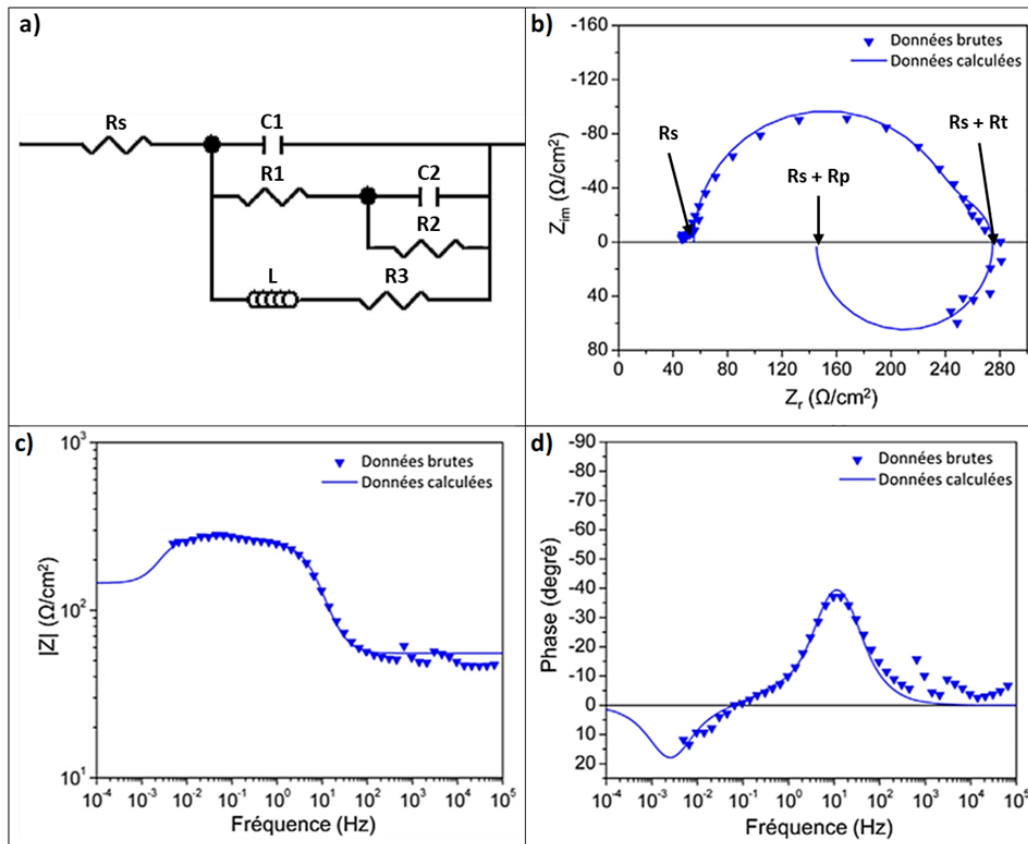


Figure I.16: a) Circuit électrique équivalent utilisé pour interpréter les données d'impédance expérimentales de Mg, b) représentation de Nyquist et représentation de Bode c) du module et d) de la phase de l'impédance [161].

Lors de l'immersion de Mg dans une solution corrosive et l'établissement de l'état stationnaire, une faible excitation du potentiel autour de l'OCP fait varier significativement le courant mesuré. L'impédance  $Z(\omega)$  correspond alors au rapport potentiel/intensité (équation I.10) [162].

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \frac{E_0 + \Delta E \sin(\omega t)}{I_0 + \Delta I \sin(\omega t)} = |Z|^{(i\phi)} \quad (\text{Équation I.10})$$



avec  $\Delta E$  et  $\Delta I$  les amplitudes des signaux,  $E_0$  et  $I_0$  les composantes stationnaires,  $\omega$  la pulsation du signal et  $\phi$  l'angle de déphasage.

L'impédance est un nombre complexe avec une partie réelle  $Z_r$  et une partie imaginaire  $Z_{im}$  (équation I.11), caractérisé par son module  $|Z|$  (équation I.12) et sa phase  $\phi$  (équation I.13) [162].

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + iZ_{im}(\omega) \quad (\text{Équation I.11})$$

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_{im}^2} \quad (\text{Équation I.12})$$

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_{im}}{Z_r} \right) \quad (\text{Équation I.13})$$

Les données d'impédance électrochimique sont représentées soit selon la représentation de Nyquist (figure I.16.b) qui montre la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, soit selon la représentation de Bode qui montre le module de l'impédance (figure I.16.c) et la phase (figure I.16.d) en fonction de la fréquence. Ces deux diagrammes sont complémentaires et permettent de déterminer des constantes de temps caractéristiques de différents phénomènes se produisant à l'interface matériau – solution [162]. La forme de la courbe dans le diagramme de Nyquist est indicative des phénomènes physico-chimiques se produisant lors de la corrosion alors que la représentation de Bode facilite l'identification du nombre de ces phénomènes (*i.e.* chaque phénomène est caractérisé par une constante de temps). Le diagramme de Nyquist de Mg présente une forme particulière (figure I.16.b) : une boucle capacitive ( $Z_{im} < 0$ ) et une boucle inductive ( $Z_{im} > 0$ ). Souvent, la contribution de cette boucle inductive est ignorée [163]. Toutefois, King *et al.* [161] ont interprété les résultats d'impédance de Mg immergé dans des solutions aqueuses de NaCl dans le domaine de fréquence de 100 kHz à 5 mHz. Le circuit équivalent adopté pour modéliser l'impédance de Mg en corrosion (figure I.16.a) s'explique comme suit :

- $R_s$ : la résistance de la solution,
- $C_1$  : la capacité de la double couche à l'interface Mg – électrolyte [161, 164, 165],

- C2 : la pseudo-capacité d'adsorption d'un intermédiaire réactionnel (*e.g.* Mg<sup>+</sup> [83, 166-169]) ou un produit de la corrosion (*e.g.* Mg(OH)<sub>2</sub> [161, 170]),
- R1, R2 et R3 : les résistances utilisées pour déterminer la résistance de transfert de charge Rt (déterminée à partir du diagramme de Nyquist où Z<sub>im</sub> → 0 Ω/cm<sup>2</sup> pour une fréquence non nulle, Cf Figure I.16.b) et la résistance de polarisation Rp ( $\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3}$  ou déterminée à partir du diagramme de Nyquist où Z<sub>im</sub> → 0 Ω/cm<sup>2</sup> pour une fréquence nulle, Cf Figure I.16.b),
- L : la bobine qui permet de modéliser la contribution de la boucle inductive attribué à la formation d'un intermédiaire réactionnel (*e.g.* Mg<sup>+</sup> [83, 166-168]) et son adsorption sur la surface de Mg [161, 165].

La cinétique de la corrosion peut être évaluée en analysant les valeurs des capacités, de la résistance de transfert de charge Rt et la résistance de polarisation Rp. Lors de l'immersion dans des solutions corrosives, la corrosion non-uniforme de Mg engendre l'augmentation de la rugosité du matériau et en conséquence l'aire de l'électrode. Ainsi, la capacité de la double couche C, décrit par le modèle d'Helmholtz (équation I.14), diminue pour les matériaux plus réactifs en corrosion [153, 171].

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (\text{Équation I.14})$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon$  la permittivité du milieu, A la surface de l'électrode et d la distance entre les plans de surface chargés.

L'estimation de la vitesse de corrosion à partir de Rt et Rp a fait le sujet des études menant à des conclusions contradictoires : des auteurs considèrent que la vitesse de corrosion est calculée à partir de Rt [160, 163] alors que d'autres trouvent que Rt donne une sous-estimation de la cinétique de corrosion [161, 172]. De toute évidence, ces résistances varient similairement à la capacité de la double couche *i.e.* elles sont inversement proportionnelles à la surface de l'électrode qui évolue lorsque le taux de corrosion augmente [173].

### 1.4.2.3. La voltampérométrie

A l'équilibre (sans polarisation externe), les demi-réactions d'oxydoréductions (réactions 1.4 et 1.6), source de la corrosion de Mg et de la production de H<sub>2</sub>, se déroulent simultanément. En d'autres termes, le courant anodique, dû à l'oxydation du magnésium, produit des électrons qui sont compensés par l'eau menant à un courant global nul [153]. Comme tous courants électriques, les courants anodiques et cathodiques varient selon la différence de potentiel entre les deux phases. Ce phénomène peut être représenté graphiquement sous forme de courbes caractéristiques courant-potentiel, appelées « courbes de polarisation » [152]. La voltampérométrie (ou la méthode d'extrapolation de Tafel) consiste à appliquer une rampe de potentiel à l'échantillon et à mesurer l'intensité du courant qui s'établit entre le matériau analysé et la contre électrode. Cette méthode fournit donc une mesure directe de la vitesse de corrosion moyenne sur toute la surface de l'électrode.

La figure 1.17 illustre un exemple de courbe de polarisation à partir de laquelle la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  (*i.e.* le rapport du courant de corrosion à la surface de l'électrode pour s'affranchir de la géométrie de l'échantillon) est déduite. L'intersection des deux droites anodiques et cathodiques correspond à  $j_{\text{corr}}$  dont on déduit le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (souvent équivalent à l'OCP pour le Mg) où le courant mesuré est minimal [174]. Selon la gamme de balayage du potentiel appliqué, les courbes de polarisations anodiques et cathodiques sont obtenues séparément. Même si la production d'hydrogène correspond à la réaction cathodique, c'est la courbe de polarisation anodique (formation de Mg<sup>2+</sup>) qui représente la réactivité du magnésium dans la solution.

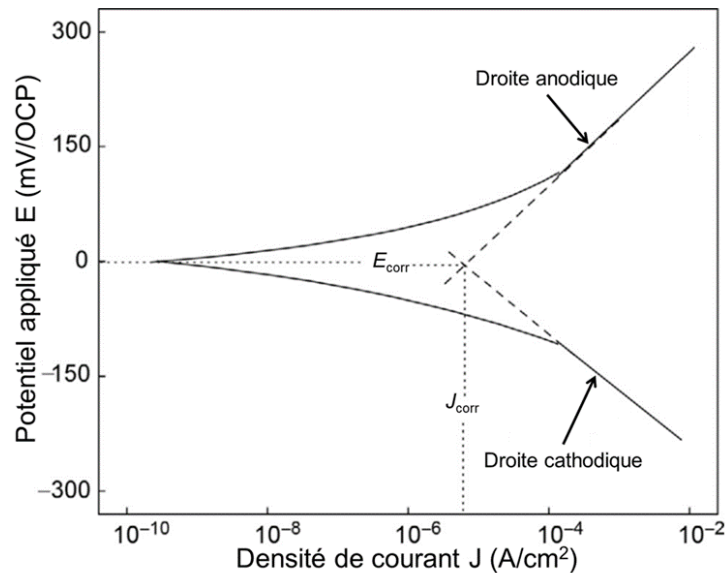


Figure I.17: Détermination de la densité de courant de corrosion par la méthode d'extrapolation de Tafel [174].

Sur le plan mécanistique, le processus de dissolution anodique du magnésium présente une singularité : l'augmentation du potentiel  $E$  accroît la production d'hydrogène au lieu de la diminuer et la dissolution anodique (*i.e.* corrosion de Mg) augmente plus fortement que prévu. Ceci est supposé être due à la formation d'intermédiaires réactionnels (*e.g.*  $Mg^+$  [80, 169],  $MgH_2$  [168]). Cet effet est connu dans la littérature selon l'appellation anglaise : le "Negative Difference Effect (NDE)" [168, 175, 176].

### I.4.3. Corrosion du magnésium et de ses alliages

Comme nous l'avons démontré précédemment, la cinétique de corrosion des matériaux à base de Mg dépend de plusieurs facteurs notamment la composition et la morphologie du matériau et des propriétés de la solution (*e.g.* composition, température) dans laquelle la corrosion a lieu.

Alasmar *et al.* [156] ont reporté une densité de courant de corrosion ( $J_{corr} \approx 550 \mu A/cm^2$ ) pour le Mg pur immergé dans une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* eau à 3,5% en masse de NaCl), alors que Liu *et al.* [177] ont trouvé une  $J_{corr} \approx 70 \mu A/cm^2$  dans une solution aqueuse à 0,58% en masse de NaCl. Cette différence est principalement attribuée à la concentration en ions chlorures qui catalyse la corrosion de Mg.

Généralement, la corrosion d'un alliage à base de Mg est affectée par trois facteurs interdépendants : la composition, la méthode d'élaboration et les traitements post-production. La figure I.18 résume l'effet de la composition de l'alliage sur les cinétiques de corrosion en illustrant l'impact de certains additifs sur la cinétique de corrosion de Mg [82, 83]. La nature et le taux des éléments chimiques ajoutés au Mg en plus du processus de synthèse (*e.g.* température de fusion, traitement du métal liquide, coulée) déterminent la formation des phases secondaires alors que les traitements thermiques de post-synthèse modifient la morphologie et la distribution de ces phases dans la matrice de Mg [178-180].

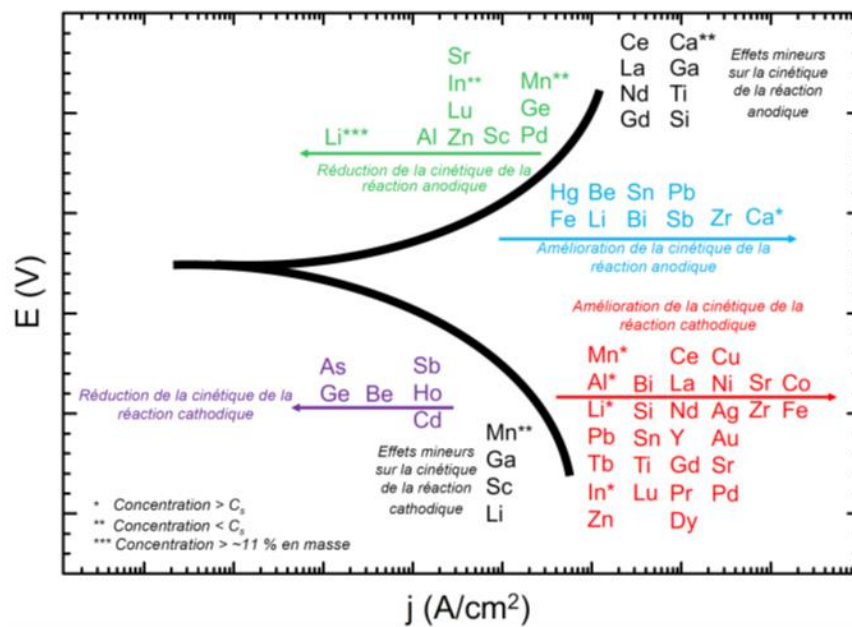


Figure I.18: Représentation schématique de la capacité des éléments d'alliage dans le Mg à modifier la cinétique des réactions anodiques et/ou cathodiques.  $C_s$  représente la solubilité de l'élément correspondant dans le Mg [82, 83].

## I.5. Vers mes travaux de thèse

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction générale de ce mémoire, les travaux de cette thèse portent sur la production d'hydrogène par hydrolyse des déchets à base de Mg et d'alliages de Mg. Nous avons pu constater dans la synthèse bibliographique précédente que l'hydrolyse des alliages à base de Mg a toujours été faite dans des conditions relativement sévères non applicables pour des usages usuels [98, 99, 149, 150]. En s'appuyant sur les travaux publiés dans

la littérature sur l'amélioration des performances d'hydrolyse par broyage de Mg pur, nous avons entrepris de broyer l'alliage WE43 et les déchets d'anode sacrificielles d'alliages Mg-Al afin de prouver notre hypothèse suggérant la possibilité d'ajuster la réactivité de ces déchets par broyage mécanique en présence d'additifs *ad hoc*.

D'autre part, l'aluminium est l'ajout le plus fréquent dans les alliages de Mg car il est (relativement) bon marché, léger, soluble dans le Mg et améliore considérablement les propriétés mécaniques [82]. Dans les alliages Mg – Al, la faible solubilité de l'aluminium dans le magnésium à température ambiante (1% en masse d'Al est soluble dans Mg [181]) entraîne la précipitation des phases secondaires surtout pour une concentration d'Al supérieure à 3% en masse<sup>9</sup> [82]. Ces matériaux sont biphasés où, à part le Mg, Al forme avec Mg la phase secondaire  $Mg_{17}Al_{12}$  dont l'effet est surtout remarqué dans les alliages AZ91 (*i.e.* alliage contenant 9 % en masse d'aluminium et 1 % en zinc). La distribution de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans ces alliages dépend de l'historique temps-température de l'alliage [82]. Ainsi, pour comprendre le comportement d'AZ91 en hydrolyse (et en corrosion), l'étude du comportement de  $Mg_{17}Al_{12}$  et les possibilités de l'amélioration de sa réactivité sont indispensables. L'hydrolyse de Mg a bien été étudiée ces dernières années alors qu'aucune source littéraire n'a rapporté le comportement singulier de l'intermétallique et de l'effet de sa présence avec le Mg.

L'analyse bibliographique évoque que l'effet de la phase  $Mg_{17}Al_{12}$  sur la corrosion des alliages AZ a été souvent déduit du comportement des alliages ayant diverses proportions d'Al et en conséquence de l'intermétallique. Lunder *et al.* [182] ont publié une étude unique en 1989 sur la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  et ont montré qu'il présente un potentiel de corrosion plus élevé que le Mg ( $E = -1,2$  V/ECS) suggérant la possibilité de couplage galvanique avec le Mg où ce dernier se comporte comme une anode locale [183, 184]. De plus, ils ont reporté que sa vitesse de corrosion dans une solution aqueuse à 5% en masse de NaCl est de  $0,4$   $mg.cm^{-2}.jour^{-1}$  correspondant à une densité de courant de  $1,2$   $\mu A.cm^{-2}$  [182]. Les travaux publiés dans la littérature à cet égard montrent que cet intermétallique présente deux comportements contradictoires<sup>10</sup> selon sa

---

<sup>9</sup> Il est possible que les phases secondaires Mg-Al soient formées mais non détectables pour des teneurs en Al inférieures aux limites indiquées.

<sup>10</sup> Nous reviendrons sur ces hypothèses lors de l'analyse des résultats de ce travail.

quantité et sa distribution dans la matrice [83, 89, 179, 185, 186]. Une myriade d'études sur le rôle de la phase  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la corrosion des alliages AZ ont émis l'hypothèse que cette phase est néfaste pour leur résistance à la corrosion (*i.e.* accélère la corrosion) [187-195]. En résumé, un nombre élevé de contacts Mg- $Mg_{17}Al_{12}$  (*i.e.*  $Mg_{17}Al_{12}$  est bien distribué dans la matrice) améliore la cinétique de dissolution de Mg en raison du couplage galvanique. Cependant, il a été également reporté que  $Mg_{17}Al_{12}$  agissait comme une barrière inhibant la propagation de la corrosion dans l'alliage [80, 191, 196, 197]. Ceci prouve l'absence de consensus sur l'effet de  $Mg_{17}Al_{12}$  sur la corrosion des alliages Mg-Al et justifie la nécessité d'étudier plus en profondeur ce sujet.

Au début de l'étude de la production d'hydrogène à partir d'AZ91, nous avons comme objectif la compréhension du mécanisme de corrosion et des performances d'hydrolyse de l'intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$ . A cet égard, les aspects chimiques (*i.e.* hydrolyse) et électrochimiques (*i.e.* corrosion) de l'immersion de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl) ont été évalués. De plus, la littérature ne fournit pas d'informations suffisantes sur le comportement de  $Mg_{17}Al_{12}$  en présence de Mg. En effet, le fait de ne pas avoir une idée sur la réactivité de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur ne permet pas de tirer des conclusions quant à l'effet du couplage galvanique sur l'intermétallique. Ainsi, la variation du comportement en corrosion et en hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  en présence de Mg a été analysée en comparant plusieurs matériaux-modèles d'AZ91 et en se référant à des techniques électrochimiques locales tel que la microscopie électrochimique à balayage.

Enfin, nous avons évalué la pureté de l'hydrogène généré selon notre technique dans l'idée de répondre à des exigences industrielles quant à son utilisation pour alimenter des piles à combustibles à membranes échangeuses de protons. Enfin, en s'appuyant sur une étude sur la transformation du produit solide de l'hydrolyse  $Mg(OH)_2$  en réactif Mg [61], des essais de réduction de  $Mg(OH)_2$  par le graphite (*i.e.* réduction carbothermale) ont été réalisés en espérant achever le « recyclage » des déchets d'alliages à base de Mg et réduire le coût des réactifs de l'hydrolyse [61].

## Références bibliographiques du chapitre I

1. Andreas Züttel *et al.*, "History of Hydrogen" dans Hydrogen as a Future Energy Carrier, 2008, 7-21.
2. Gerhard Lauermaun *et al.*, "Hydrogen, 1. Properties and Occurrence" dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2013, 1-15.
3. Ali Keçebaş *et al.*, "Hydrogen properties" dans Solar Hydrogen Production, 2019, Academic Press, 3-29.
4. J. O'N. Bockris *et al.*, "A solar-hydrogen economy for U.S.A". International Journal of Hydrogen Energy, 1983, 8, 323-340.
5. Michael Ball *et al.*, "The future of hydrogen – opportunities and challenges". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 615-627.
6. International Energy Agency, "The Future of Hydrogen", 2019.
7. William Lee Jolly, "Hydrogen" dans Encyclopædia Britannica, 2019. Disponible depuis: <https://www.britannica.com/science/hydrogen>.
8. William M Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd Edition", Reference & Research Book News, 2011, Hoboken : CRC Press.
9. Nikolay Ivanov Kolev, "Solubility of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in water" dans Multiphase Flow Dynamics 4, 2011, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 209-239.
10. R Prabhukhot Prachi *et al.*, "A review on solid state hydrogen storage material". Advances in Energy and Power, 2016, 4, 11.
11. N. A. A. Rusman *et al.*, "A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications". International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41, 12108-12126.
12. Ibrahim Dincer *et al.*, "Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE". International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 16266-16286.
13. Adnan Midilli *et al.*, "Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption". International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 4209-4222.
14. Norazlianie Sazali, "Emerging technologies by hydrogen: A review". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 18753-18771.
15. Ibrahim Dincer *et al.*, "Hydrogen and Its Production" dans Sustainable Hydrogen Production, 2016, Elsevier, 65-97.
16. International Organization for Standardization, "Hydrogen fuel quality — Product specification", ISO 14687, 2019.



17. John Meurig Thomas *et al.*, "*Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells*". *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 51, 405-415.
18. International Energy Agency, "*RD&D Budget*", 2015.
19. Hydrogen Europe, "*Hydrogen Europe: projects*". Disponible depuis: <https://hydrogeneurope.eu/projects>. Consulté le 16 décembre 2020.
20. Mustafa Balat, "*Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 4013-4029.
21. Furat Dawood *et al.*, "*Hydrogen production for energy: An overview*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 3847-3869.
22. American Chemical Society, "*SciFinder*". Disponible depuis: <https://scifinder.cas.org/>. Consulté le 16 décembre 2020.
23. G. Principi *et al.*, "*The problem of solid state hydrogen storage*". *Energy*, 2009, 34, 2087-2091.
24. J. O. Abe *et al.*, "*Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15072-15086.
25. Päivi T. Aakko-Saksa *et al.*, "*Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion*". *Journal of Power Sources*, 2018, 396, 803-823.
26. Yongfeng Liu *et al.*, "*Hydrogen Storage Materials*" dans *New and Future Developments in Catalysis*, 2013, Elsevier, Amsterdam, 377-405.
27. Kalamaras *et al.*, "*Hydrogen production technologies: current state and future developments*". *Conference Papers in Energy*, 2013, 2013, 690627.
28. Hiroki Miyaoka *et al.*, "*Highly purified hydrogen production from ammonia for PEM fuel cell*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 14486-14492.
29. A. M. El-Melih *et al.*, "*Production of hydrogen from hydrogen sulfide in presence of methane*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 4764-4773.
30. Lu Zhao *et al.*, "*Hydrogen production via decomposition of hydrogen sulfide by synergy of non-thermal plasma and semiconductor catalysis*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 14415-14423.
31. Pavlos Nikolaidis *et al.*, "*A comparative overview of hydrogen production processes*". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67, 597-611.
32. Ibrahim Dincer *et al.*, "*Fundamental Aspects*" dans *Sustainable Hydrogen Production*, 2016, Elsevier, 1-63.
33. Ibrahim Dincer *et al.*, "*Innovation in hydrogen production*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 14843-14864.

34. D. J. Durbin *et al.*, "Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications". International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 14595-14617.
35. Yang-huan Zhang *et al.*, "Development and Application of Hydrogen Storage". Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22, 757-770.
36. T. Ozturk *et al.*, "Boron Compounds as Hydrogen Storage Materials". Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2007, 29, 1415-1423.
37. Sabatier *et al.* "A New Device for Hydrogen Production on Demand with Application to Electric Assist Bike: Description, Production Characteristics and Basic Control" dans 15th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, Portugal, 2018, 411-419.
38. Mauvy *et al.*, "Use of a magnesium-based material for producing dihydrogen or electricity". France, Brevet WO2017/060368 A1, 13 avril 2017.
39. S. N. Potapov *et al.*, "Magnesium hydride based hydrogen chemical source: Development and application perspectives". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 28578-28585.
40. Victor Diakov *et al.*, "Mechanistic studies of combustion-stimulated hydrogen generation from sodium borohydride". Chemical Engineering Science, 2007, 62, 5586-5591.
41. Liuzhang Ouyang *et al.*, "Enhancing the Regeneration Process of Consumed NaBH<sub>4</sub> for Hydrogen Storage". Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1700299.
42. Cheng-Hong Liu *et al.*, "Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution". Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91, 368-379.
43. Eyma Y. Marrero-Alfonso *et al.*, "Hydrogen Generation from Chemical Hydrides". Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 3703-3712.
44. V. C. Y. Kong *et al.*, "Development of hydrogen storage for fuel cell generators. i: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides". International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24, 665-675.
45. L. Zhu *et al.*, "Hydrogen generation from hydrides in millimeter scale reactors for micro proton exchange membrane fuel cell applications". Journal of Power Sources, 2008, 185, 1334-1339.
46. Baicheng Weng *et al.*, "Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of LiBH<sub>4</sub> doped with multiwalled carbon nanotubes for micro proton exchange membrane fuel cell application". Journal of Power Sources, 2011, 196, 5095-5101.
47. Eyma Y. Marrero-Alfonso *et al.*, "Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: The role of sodium metaborate hydrates". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 4723-4730.
48. Pascal Martelli *et al.*, "Stability and Decomposition of NaBH<sub>4</sub>". The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114, 7173-7177.

49. Yongyang Zhu *et al.*, "Closing the Loop for Hydrogen Storage: Facile Regeneration of NaBH<sub>4</sub> from its Hydrolytic Product". *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59, 8623-8629.
50. Simona Bennici *et al.*, "Maximizing the hydrogen yield in the catalyzed hydrolysis of pure borohydride powders". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 8621-8625.
51. İlknur Kayacan *et al.*, "Effect of magnesium on sodium borohydride synthesis from anhydrous borax". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 7410-7415.
52. Amy M. Beaird *et al.*, "Thermal Dehydration and Vibrational Spectra of Hydrated Sodium Metaborates". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50, 7746-7752.
53. Ç Çakanyıldırım *et al.*, "The Processing of NaBH<sub>4</sub> from Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> by Mechano-chemical Synthesis and Its Catalytic Dehydrogenation". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2012, 34, 1104-1113.
54. W. Chen *et al.*, "Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) – A combination of hydrogen production and storage". *Journal of Power Sources*, 2017, 359, 400-407.
55. A. K. Figen *et al.*, "Hydrolysis characteristics of calcium hydride (CaH<sub>2</sub>) powder in the presence of ethylene glycol, methanol, and ethanol for controllable hydrogen production". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, 38, 37-42.
56. Yongan Liu *et al.*, "Investigation on the improved hydrolysis of aluminum–calcium hydride-salt mixture elaborated by ball milling". *Energy*, 2015, 84, 714-721.
57. Toru Kimura *et al.*, "Hydrogen absorption of catalyzed magnesium below room temperature". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 13728-13733.
58. H. Zhong *et al.*, "Enhanced hydrolysis properties and energy efficiency of MgH<sub>2</sub>-base hydrides". *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 680, 419-426.
59. T. Tayeh *et al.*, "Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 3109-3117.
60. Boris A. Chubukov *et al.*, "Investigation of continuous carbothermal reduction of magnesia by magnesium vapor condensation onto a moving bed of solid particles". *Powder Technology*, 2020, 365, 2-11.
61. Boris A. Chubukov *et al.*, "Pressure dependent kinetics of magnesium oxide carbothermal reduction". *Thermochimica Acta*, 2016, 636, 23-32.
62. S. D. Kushch *et al.*, "Hydrogen-generating compositions based on magnesium". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 1321-1325.
63. S. Virtanen, "Corrosion and passivity of metals and coatings" dans *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*, 2011, Woodhead Publishing, 3-28.

64. Zhen-Yan Deng *et al.*, "Effect of different modification agents on hydrogen-generation by the reaction of Al with water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 9561-9568.
65. Xia-Ni Huang *et al.*, "Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core-shell structure". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 7457-7463.
66. MinKyu Yu *et al.*, "Carbon nanotubes/aluminum composite as a hydrogen source for PEMFC". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 19416-19423.
67. Liqiang Zhang *et al.*, "Green production of hydrogen by hydrolysis of graphene-modified aluminum through infrared light irradiation". *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320, 160-167.
68. Wei-Zhuo Gai *et al.*, "Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 13132-13140.
69. Andersen *et al.*, "Method for producing hydrogen". États-Unis, Brevet US006506360B1, 14 janvier 2003.
70. H. Z. Wang *et al.*, "A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13, 845-853.
71. Debashree Kumar *et al.*, "An overview on activation of aluminium-water reaction for enhanced hydrogen production". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835, 155189.
72. Philippe Mandin *et al.*, "Industrial Aluminium Production: the Hall-Heroult Process Modelling". *ECS Transactions*, 2019, 19, 1-10.
73. C. R. Jung *et al.*, "Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 2008, 175, 490-494.
74. Mustafa Kemal Kulekci, "Magnesium and its alloys applications in automotive industry". *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 39, 851-865.
75. Gwynne *et al.* "Magnesium Alloys in Aerospace Applications, Past Concerns, Current Solutions" dans Triennial International Aircraft Fire & Cabin Safety Research Conference, Atlantic City, 2007,
76. Brian Kight. "Magnesium Alloys In The Automotive Market" dans AMM'S North American Automotive Metals Conference, Michigan, USA, 2015,
77. B. L. Mordike *et al.*, "Magnesium". *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 302, 37-45.
78. Alan A. Luo, "Magnesium casting technology for structural applications". *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, 1, 2-22.
79. E. Ghali, "Magnesium and Magnesium Alloys" dans Uhlig's Corrosion Handbook, 2011, 809-836.
80. G. L. Song *et al.*, "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys". *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1, 11-33.

81. J. X. Jia *et al.*, "*Simulation of galvanic corrosion of magnesium coupled to a steel fastener in NaCl solution*". *Materials and Corrosion*, 2005, 56, 468-474.
82. K. Gusieva *et al.*, "*Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying*". *International Materials Reviews*, 2015, 60, 169-194.
83. M. Esmaily *et al.*, "*Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion*". *Progress in Materials Science*, 2017, 89, 92-193.
84. Robert E. Brown, "*Magnesium Recycling Yesterday, Today, Tomorrow*" dans *Recycling of Metals and Engineercd Materials*, 2013, 1317-1329.
85. Robert L. Edgar, "*Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys*" dans *Magnesium Alloys and their Applications*, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, FRG., 1-8.
86. G. Hanko *et al.*, "*Recycling automotive magnesium scrap*". *Jom*, 2002, 54, 51-54.
87. A Javid *et al.*, "*Literature review on magnesium recycling*" dans *Magnesium technology*, 2006, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7-12.
88. ASTM, "*Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought*", ASTM B275-05, 2005.
89. G. Song *et al.*, "*Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance*". *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5, 837-858.
90. Chase Jr *et al.*, "*NIST-JANAF thermochemical tables, Fourth Edition*". *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs*, 1998, 9,
91. Takehito Hiraki *et al.*, "*Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 12114-12119.
92. Marcel Pourbaix, "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* ", Houston, Texas, USA, 1974, NATIONAL ASSOCIATION of CORROSION ENGINEERS.
93. G. G. Perrault, "*The potential-pH diagram of the magnesium-water system*". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, 51, 107-119.
94. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "*Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>)*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7483-7489.
95. O. A. Buryakovskaya *et al.*, "*Hydrogen production properties of magnesium and magnesium-based materials at low temperatures in reaction with aqueous solutions*". *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785, 136-145.

96. Zhenhua Tan *et al.*, "Hydrogen generation by hydrolysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Si composite and enhanced kinetics performance from introducing of MgCl<sub>2</sub> and Si". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 2903-2912.
97. S. A. Pighin *et al.*, "Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020 827, 154000.
98. Jun-Yen Uan *et al.*, "Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 6137-6142.
99. Shih-Hao Yu *et al.*, "Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 3033-3040.
100. Çisem Öz *et al.*, "The effect of vinegar-acetic acid solution on the hydrogen generation performance of mechanochemically modified Magnesium (Mg) granules". *Energy*, 2017, 127, 328-334.
101. Minghong Huang *et al.*, "Hydrogen generation by hydrolysis of MgH<sub>2</sub> and enhanced kinetics performance of ammonium chloride introducing". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 6145-6150.
102. Xiuman Wang *et al.*, "Synergistic effect of the fresh Co, Ni, and anion ions on aluminum or magnesium with water reactions". *International Journal of Energy Research*, 2019, 43, 430-438.
103. Eliane Alasmar, "Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2018.
104. Michael L. Pinsky *et al.*, "Property Estimation for Electrolyte Systems" dans *Computer Aided Property Estimation for Process and Product Design*, 2004, Elsevier, 181-204.
105. A. S. Awad *et al.*, "Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell". *Energy*, 2016, 95, 175-186.
106. Jun Chen *et al.*, "MgCl<sub>2</sub> promoted hydrolysis of MgH<sub>2</sub> nanoparticles for highly efficient H<sub>2</sub> generation". *Nano Energy*, 2014, 10, 337-343.
107. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 16169-16177.
108. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling". *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404-406, 712-715.
109. O. V. Kravchenko *et al.*, "Hydrogen generation from magnesium oxidation by water in presence of halides of transition and non-transition metals". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 12072-12077.

110. Zelun Zhao *et al.*, "Efficient catalysis by  $MgCl_2$  in hydrogen generation via hydrolysis of Mg-based hydride prepared by hydriding combustion synthesis". *Chemical Communications*, 2012, 48, 5509-5511.
111. Deyu Gan *et al.*, "Kinetic performance of hydrogen generation enhanced by  $AlCl_3$  via hydrolysis of  $MgH_2$  prepared by hydriding combustion synthesis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 10232-10239.
112. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media". *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 2461-2470.
113. Yongan Liu *et al.*, "Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with  $AlCl_3$ ". *Energy*, 2013, 53, 147-152.
114. XiuBo Xie *et al.*, "Recent advances in hydrogen generation process via hydrolysis of Mg-based materials: A short review". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816, 152634.
115. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling". *Progress in Materials Science*, 2001, 46, 1-184.
116. Yahui Sun *et al.*, "Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art". *Energy Storage Materials*, 2018, 10, 168-198.
117. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 109-119.
118. Yusuke Hattori *et al.*, "Dissolution process analysis using model-free Noyes–Whitney integral equation". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 102, 227-231.
119. Cuiping Wang *et al.*, "Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium–aluminum–iron material in aqueous solutions". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 10843-10852.
120. Fei Xiao *et al.*, "Hydrogen generation from hydrolysis of activated magnesium/low-melting-point metals alloys". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 1366-1373.
121. O. V. Kravchenko *et al.*, "Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 5522-5527.
122. L. G. Sevastyanova *et al.*, "Hydrogen generation by oxidation of "mechanical alloys" of magnesium with iron and copper in aqueous salt solutions". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 16961-16967.
123. Mei-Shuai Zou *et al.*, "The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 6478-6483.
124. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Hydrolysis of Mg–salt and  $MgH_2$ –salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production". *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 416, 296-302.

125. Shuang Wang *et al.*, "Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 6771-6775.
126. Qian Sun *et al.*, "A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg–CoCl<sub>2</sub> (magnesium–cobalt chloride) composite with pure water for portable applications". *Energy*, 2015, 79, 310-314.
127. Mei-Shuai Zou *et al.*, "Effect of the storage environment on hydrogen production via hydrolysis reaction from activated Mg-based materials". *Energy*, 2014, 76, 673-678.
128. Takshak Shetty *et al.*, "A comparative study of hydrogen generation by reaction of ball milled mixture of magnesium powder with two water-soluble salts (NaCl and KCl) in hot water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 25890-25899.
129. Minghong Huang *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis of Mg-oxide composites". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 22305-22311.
130. Minghong Huang *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of magnesium with seawater using Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> as catalysts". *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 8566-8575.
131. Minghong Huang *et al.*, "Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of Mg doped with flower-like MoS<sub>2</sub> for fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 2017, 365, 273-281.
132. Miaolian Ma *et al.*, "Promoting hydrogen generation from the hydrolysis of Mg-Graphite composites by plasma-assisted milling". *Energy*, 2019, 167, 1205-1211.
133. R. Bartali *et al.*, "Efficient hydrogen generation from water using nanocomposite flakes based on graphene and magnesium". *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2, 2516-2525.
134. V. Fuster *et al.*, "Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH<sub>2</sub>–C and Mg–C composites". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 9051-9061.
135. Song-Lin Li *et al.*, "Production of an Mg/Mg<sub>2</sub>Ni lamellar composite for generating H<sub>2</sub> and the recycling of the post-H<sub>2</sub> generation residue to nickel powder". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 13520-13528.
136. SeKwon Oh *et al.*, "Fabrication of Mg–Ni–Sn alloys for fast hydrogen generation in seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 7761-7769.
137. SeKwon Oh *et al.*, "Design of Mg–Ni alloys for fast hydrogen generation from seawater and their application in polymer electrolyte membrane fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 5296-5303.
138. Song-Lin Li *et al.*, "Mg-Mg<sub>2</sub>X (X=Cu, Sn) eutectic alloy for the Mg<sub>2</sub>X nano-lamellar compounds to catalyze hydrolysis reaction for H<sub>2</sub> generation and the recycling of pure X metals from the reaction wastes". *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 772, 489-498.
139. SeKwon Oh *et al.*, "Design of Mg-Cu alloys for fast hydrogen production, and its application to PEM fuel cell". *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741, 590-596.



140. Heon-Young Ha *et al.*, "Role of Sn in corrosion and passive behavior of extruded Mg-5 wt%Sn alloy". Corrosion Science, 2016, 102, 355-362.
141. Z. H. Tan *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of Mg<sub>2</sub>Si". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770, 108-115.
142. Xiaojiang Hou *et al.*, "Enhanced hydrogen generation behaviors and hydrolysis thermodynamics of as-cast Mg–Ni–Ce magnesium-rich alloys in simulate seawater". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 24086-24097.
143. Xiaojiang Hou *et al.*, "Hydrolysis hydrogen production mechanism of Mg<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Ce alloy surface modified by SnO<sub>2</sub> nanotubes in different aqueous systems". Green Energy & Environment, 2020,
144. Yan Xiao *et al.*, "Hydrogen generation by CaH<sub>2</sub>-induced hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> hydride". International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 15698-15703.
145. J. M. Huang *et al.*, "Improved hydrolysis properties of Mg<sub>3</sub>RE hydrides alloyed with Ni". International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 6813-6818.
146. L. Z. Ouyang *et al.*, "Excellent hydrolysis performances of Mg<sub>3</sub>RE hydrides". International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 2973-2978.
147. Jiafei Li *et al.*, "Common ion effect in the hydrolysis reaction of MgCa alloy hydride-salt composites". International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42, 1429-1435.
148. Jun Jiang *et al.*, "Controllable Hydrolysis Performance of MgLi Alloys and Their Hydrides". ChemPhysChem, 2019, 20, 1316-1324.
149. Jun-Yen Uan *et al.*, "Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 2337-2343.
150. Jun-Yen Uan *et al.*, "Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 1677-1687.
151. Steven C. Amendola *et al.*, "An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst". Journal of Power Sources, 2000, 85, 186-189.
152. Jean-Louis Crolet *et al.*, "Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages" dans Techniques de l'ingénieur Corrosion et vieillissement : phénomènes et mécanismes, m150, 1998.
153. Claude Gabrielli *et al.*, "Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaires" dans Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement, cor810, 2010.
154. Nestor Perez, "Forms of Corrosion" dans Electrochemistry and Corrosion Science, 2004, Springer US, Boston, 1-26.

155. Abdel Salam Hamdy Makhlouf, "*Intelligent Stannate-Based Coatings of Self-Healing Functionality for Magnesium Alloys*" dans *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 2015, Butterworth-Heinemann, Boston, 537-555.
156. E. Alasmar *et al.*, "*Hydrogen generation from Mg NdNiMg15 composites by hydrolysis reaction*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 523-530.
157. William S. Tait, "*Electrochemical Corrosion Basics*" dans *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2018, William Andrew Publishing, 97-115.
158. M. Curioni, "*The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging*". *Electrochimica Acta*, 2014, 120, 284-292.
159. C. Gabrielli *et al.*, "*Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion*". *Matériaux & Techniques*, 2008, 95, 385-395.
160. Gabrielli Claude *et al.*, "*Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques dynamiques*" dans *Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement*, 2010.
161. A. D. King *et al.*, "*Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study*". *Electrochimica Acta*, 2014, 121, 394-406.
162. Noé Verner Murillo Gutierrez, "*Protection contre la corrosion d'alliages de magnésium par des revêtements issus de la voie sol-gel*". Thèse de l'Université de Toulouse, 2014.
163. F. H. Cao *et al.*, "*Corrosion behavior of magnesium and its alloy in NaCl solution*". *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, 43, 837-843.
164. Pankaj Agarwal, "*Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy*". *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139, 1917.
165. Mark E Orazem *et al.*, "*Electrochemical impedance spectroscopy*", 2017, John Wiley & Sons.
166. Dino Klotz, "*Negative capacitance or inductive loop? – A general assessment of a common low frequency impedance feature*". *Electrochemistry Communications*, 2019, 98, 58-62.
167. J. A. L. Dobbelaar *et al.*, "*Impedance Measurements and Analysis of the Corrosion of Chromium*". *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137, 2038-2046.
168. S. Bender *et al.*, "*A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion*". *Materials and Corrosion*, 2012, 63, 707-712.
169. Jufeng Huang *et al.*, "*What activates the Mg surface—A comparison of Mg dissolution mechanisms*". *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 57, 204-220.

170. J. N. Murray *et al.*, "Utilization of the Specific Pseudocapacitance for Determination of the Area of Corroding Steel Surfaces". *Corrosion*, 1988, 44, 533-538.
171. Guangling Song *et al.*, "Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol". *Corrosion Science*, 2004, 46, 1381-1399.
172. Viacheslav Shkirskiy *et al.*, "Revisiting the Electrochemical Impedance Spectroscopy of Magnesium with Online Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy". *ChemPhysChem*, 2015, 16, 536-539.
173. Pedro Córdoba-Torres, "Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity". *Electrochimica Acta*, 2017, 225, 592-604.
174. Branko N. Popov, "Basics of Corrosion Measurements" dans *Corrosion Engineering*, 2015, Elsevier, Amsterdam, 181-237.
175. T. R. Thomaz *et al.*, "The negative difference effect of magnesium and of the AZ91 alloy in chloride and stannate-containing solutions". *Corrosion Science*, 2010, 52, 2235-2243.
176. Wentai Zhang *et al.*, "Anodic dissolution dictates the negative difference effect (NDE) of magnesium corrosion more in chemical pathway". *Materials Letters*, 2018, 232, 54-57.
177. R. L. Liu *et al.*, "Controlling the corrosion and cathodic activation of magnesium via microalloying additions of Ge". *Scientific Reports*, 2016, 6, 28747.
178. Gérard Lagrené, "Fonderie et moulage des alliages de magnésium" dans *Techniques de l'ingénieur*, m3640, 2000.
179. Guangling Song *et al.*, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D". *Corrosion Science*, 1998, 41, 249-273.
180. Swetha Chowdary V *et al.*, "Influence of heat treatment on the machinability and corrosion behavior of AZ91 Mg alloy". *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018, 6, 52-58.
181. H Okamoto *et al.*, "ASM handbook volume 3: Alloy phase diagrams", Asm International, 1992.
182. O. Lunder *et al.*, "The Role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91". *Corrosion*, 1989, 45, 741-748.
183. Young Jin Ko *et al.*, "Effect of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Precipitate on Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy". *Materials Science Forum*, 2003, 419-422, 851-856.
184. Tao Zhang *et al.*, "Roles of  $\beta$  phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy". *Corrosion Science*, 2006, 48, 1249-1264.
185. Ming-Chun Zhao *et al.*, "Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91". *Corrosion Science*, 2008, 50, 1939-1953.

186. M. C. Zhao *et al.*, "*Corrosion of AZ91 - Influence of the  $\beta$ -Phase Morphology*". Materials Science Forum, 2009, 618-619, 473-478.
187. Kondababu Kadali *et al.*, "*Dissolution Kinetics of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Eutectic Phase and Its Effect on Corrosion Behavior of As-Cast AZ80 Magnesium Alloy*". JOM, 2019, 71, 2209-2218.
188. Ming-Chun Zhao *et al.*, "*An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing*". Corrosion Science, 2009, 51, 1277-1292.
189. Ying-liang Cheng *et al.*, "*Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys*". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19, 517-524.
190. Nor Ishida Zainal Abidin *et al.*, "*Corrosion of high purity Mg, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37°C*". Corrosion Science, 2011, 53, 3542-3556.
191. Guangling Song *et al.*, "*Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride*". Corrosion Science, 1998, 40, 1769-1791.
192. R. Udhayan *et al.*, "*On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques*". Journal of Power Sources, 1996, 63, 103-107.
193. Hassan A. El Shayeb *et al.*, "*Corrosion behaviour of pure Mg, AS31 and AZ91 in buffered and unbuffered sulphate and chloride solutions*". Corrosion Engineering, Science and Technology, 2011, 46, 481-492.
194. Zhiming Shi *et al.*, "*Influence of the  $\beta$  phase on the corrosion performance of anodised coatings on magnesium–aluminium alloys*". Corrosion Science, 2005, 47, 2760-2777.
195. Ming Liu *et al.*, "*Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys*". Corrosion Science, 2009, 51, 602-619.
196. B. Mingo *et al.*, "*Enhanced Corrosion Resistance of AZ91 Alloy Produced by Semisolid Metal Processing*". Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162, C180-C188.
197. A. J. López *et al.*, "*Characterization of the Corrosion Behavior of a Mg Alloy in Chloride Solution*". Corrosion, 2013, 69, 497-508.

## **Chapitre II : Production d'hydrogène par hydrolyse des déchets à base de Mg**



La première partie des travaux de thèse porte sur le traitement des déchets d'alliages de magnésium pour améliorer leurs performances d'hydrolyse et prouver que la production de l'hydrogène à partir des déchets non recyclables est possible. Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des tests d'hydrolyse d'une classe de matériaux bien définie (*i.e.* déchets d'alliages WE43 et des alliages Mg–Al) traités par broyage mécanique ainsi que leurs propriétés structurales et microstructurales.

## **II.1. Hydrolyse des déchets de WE43**

Parmi les différents alliages de Mg, ceux de type WE (*i.e.* Mg–Y–RE, RE pour terres-rares) combinent d'excellentes propriétés mécaniques (*e.g.* résistance spécifique élevée, bonne résistance à la déformation), une bonne coulabilité et une meilleure résistance à la corrosion dans une gamme étendue de température [1, 2]. C'est l'une des meilleures solutions d'ingénierie pour les applications où la réduction de poids est primordiale. Plusieurs secteurs sont donc bénéficiaires du développement de cette classe de matériaux notamment les industries aérospatiales et automobiles.

L'analyse bibliographique présentée dans le Chapitre I a évoqué l'effet bénéfique du broyage mécanique sur les performances d'hydrolyse de Mg (partie I.3.3.1) et de ses alliages (partie I.3.4.2). Les effets de la variation de la durée de broyage de WE43, de la présence des additifs (*e.g.* Graphite, Nickel) et de l'ordre d'addition des additifs sont présentés ci-dessous.

### **II.1.1. Résumé des résultats**

Les copeaux de WE43 ont été pré-broyés pour de courtes durées afin d'homogénéiser et de réduire la taille des particules avant tout traitement ultérieur. Dans cet esprit, l'effet d'un court pré-broyage de l'alliage (1h et 3h) a été investigué. WE43 broyé pendant 3h (WE43 3h) génère 22,09% du volume de H<sub>2</sub> théorique en 30 min alors que WE43 broyé pendant 1h ne génère que

7,69% pendant la même durée. Tenant compte de la diminution de la granulométrie des copeaux, un pré-broyage de 3h de l'alliage WE43 a été adopté avant tout autre traitement.

Afin de comprendre l'effet du graphite (C), WE43 a été broyé pendant 5h en ajoutant 5% en masse de graphite. En augmentant la durée de broyage en présence du graphite (*i.e.* de 3h à 5h), les performances d'hydrolyse de WE43/C diminuent. L'analyse microstructurale par la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) de la poudre élaborée (*i.e.* WE43 / C 5h) montrent que la surface de WE43 n'est pas totalement protégée par la couche de graphite (des agglomérats de graphite et des zones dépourvues de graphite ont été observés en faveur d'une couche homogène à la surface) ce qui pourrait expliquer la diminution des performances de WE43/C en augmentant la durée de broyage. D'autre part, l'augmentation de la durée de broyage en présence du Nickel (Ni) n'a pas affecté les performances d'hydrolyse de WE43 bien que ce dernier pénètre dans WE43. Ceci montre que le couplage galvanique entre Mg et Ni est toujours établi.

L'ordre chronologique d'ajout des 2 additifs lors du broyage a une influence sur les performances du composite préparé. Les matériaux obtenus par ajout successif de Ni puis de C sont les plus performants en hydrolyse, avec un rendement total atteint en 9 minutes de réaction dans une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl).

### **II.1.2. Publication**

Les résultats présentés ci-dessus ont été regroupés dans un article scientifique intitulé « Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste » [3], qui a été soumis le 19 Décembre 2018 dans *International Journal of Hydrogen Energy* et accepté le 15 Mai 2019.



# Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste

S. Al Bacha<sup>a,b,c</sup>, A.S. Awad<sup>a</sup>, E. El Asmar<sup>a</sup>, T. Tayeh<sup>a</sup>, J.-L. Bobet<sup>b,c</sup>, M. Nakhl<sup>a\*</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Université Libanaise, Faculté des Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Liban.

<sup>b</sup> CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

<sup>c</sup> Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

\* Corresponding author: mnakhl@ul.edu.lb (M. Nakhl).

---

## Highlights

- Adding C and/or Ni during ball milling of pre-milled WE43 enhances its hydrolysis.
  - The chronological order of the addition of additives influences the reactivity.
  - A full hydrolysis reaction of WE43 was obtained within less than 10 min.
  - Magnesium alloys can be valorized by our method.
- 

## Abstract

Hydrolysis is an efficient method to generate *in-situ* H<sub>2</sub> from Mg-based waste. In order to produce hydrogen from these wastes by the hydrolysis reaction in seawater (*i.e.* 3.5 wt.% NaCl), WE43 alloy was ball milled. WE43 is a magnesium-based alloy (*i.e.* W stands for Y and the first 4 indicates that the weight % of Y is 4; E stands for RE and the first 3 indicates that the weight % is 3). This alloy is known for its corrosion-resistant and flame-resistant behavior. The effect of the milling time, the nature of the additives (C and Ni) and the synergistic effects of both C and Ni were investigated. It has been established that a pre-milling for 3h is necessary to activate the alloy and to decrease sufficiently its particle size. On one hand, the presence of carbon provides the best hydrolysis performance compared to Ni (maximum theoretical yield reached in 12 min). On the other hand, the chronological order of the addition of both additives during ball milling affects the kinetics of the reaction. The mixture obtained by successive addition of Ni and C shows the best hydrolysis performances with a maximal yield reached in about 9 min. All the results are explained and discussed in terms of microstructural (XRD and SEM-EDS) and morphological (SEM) effects.

**Keywords:** Hydrogen generation; Magnesium-based waste; WE43; Ball milling; Hydrolysis reaction; Synergetic effect.

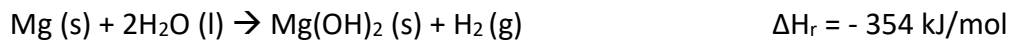
---

## Introduction

Magnesium (Mg) alloys are promising lightweight materials for aerospace, automobile, and consumer electronics due to their low density and high specific strength [4-8]. According to the constantly varying applications of Mg-based alloys, their production is continuously increasing, leading to a large accumulation of waste; hence their recycling is becoming of prime importance [9, 10]. Currently, more than half of magnesium waste cannot be recycled for economic reasons [11, 12].

Hydrolysis of magnesium-based materials is an efficient, convenient and economical method of valorizing these wastes [13-18] even though it is not a real recycling way. Hydrolysis consists of producing hydrogen with high efficiency at low temperature (*i.e.* at room temperature) [19]. Generated H<sub>2</sub> can then be used to power a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) to produce electricity [20, 21].

Hydrogen is released through the following basic reaction:



Regarding thermodynamics, this reaction occurs spontaneously under normal conditions of temperature and pressure. However, the hydrolysis of magnesium is rapidly interrupted by the formation of a passivation layer of solid magnesium hydroxide which inhibits the reaction between water and magnesium thus limiting the hydrolysis yield [22].

Mg hydrolysis in chloride ions solution (*i.e.* seawater) improves the yield and the kinetics of the reaction [13, 14, 17, 18, 23-27]. The chloride ions, in the reaction medium, form the water-soluble MgCl<sub>2</sub> in favor of the solid Mg(OH)<sub>2</sub>. The dissolution of MgCl<sub>2</sub> in the aqueous medium allows the creation of water diffusion channels in the material. This means that chloride ion remains free and ready to replace another OH<sup>-</sup> ion, which may give the chloride ions a catalytic role [27]. Also, acidic solutions have been found to improve the hydrolysis performances [15, 16, 28, 29] but the origin of the catalysis is different.

Ball milling of pure Mg with additives (carbon [27], metals: Ni [26, 27, 30-34], chlorides [26, 35-38], oxides [27, 39], sulfides [40] ...) enhances the hydrolysis performances. Carbon improves the hydrolysis even when large particles are used (95% of the theoretical hydrogen generation yield in slightly more than 3 min) [27]. The reason for the improvement is the presence of a thin layer of carbon between the particles and also on their surfaces which limits the surface oxidation and the adhesion of the formed Mg(OH)<sub>2</sub>.

Ball milling in the presence of metallic elements (such as nickel) improves the efficiency of the mechanical process by (i) creating microstructural defects, (ii) reducing particle size thus increasing the specific surface area and (iii) establishing micro-galvanic cells between Mg and the transition metal [26, 27, 30-34].

Previous works, although narrow, have shown that hydrogen can be generated by hydrolysis of magnesium-based waste (i) with catalysts (Pt / Ti [13, 14], stainless steel AISI 304 [14]) in an aqueous NaCl medium [13-15] or in a citric acid solution [15] and (ii) without catalysts in acid solutions [16], or in an aqueous solution of NaCl to which citric or acetic acid has been added [15, 16].

Hydrolysis performances of AZ91D (Mg with 9wt.% Al and 1 wt.% Zn) in 5 wt.% NaCl solution were improved when a Pt / Ti catalyst was used [13]. The hydrolysis of a magnesium based waste (denoted LGMS) was studied in the presence of 2 catalysts, Pt/Ti and AISI304 stainless-steel [14]. In an NaCl solution, Pt / Ti catalyst improves the hydrolysis performances of LGMS more than AISI 304 catalyst (the theoretical yield has not been reached) due to the difference between the electrochemical potential of the catalyst and that of Mg [ $\Delta E(\text{Mg-Pt}) = 2.55 \text{ V (S.H.E.)} > \Delta E(\text{Mg-Fe}) = 1.29 \text{ V (S.H.E.)}$ ] [14]. After each hydrolysis cycle, the catalyst's efficiency decreases [14].

Figen *et al.* [17, 18] were the first to ball mill Mg-based waste (W/Mg) without additives to increase their hydrolysis performances. They demonstrated that ball milling for 15h was optimal [17] but also that the powder formed did not react with pure water [18]. Addition of transition metal salts solutions ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$  and especially  $\text{NiCl}_2$ ) allows to get better hydrolysis yields and kinetics [17, 18]. For example, in Aegean seawater (3.7 wt.% NaCl) and Marmara seawater (2.3 wt.% NaCl) to which 2.5 M of  $\text{NiCl}_2$  has been added, theoretical yield was reached in 18 s and 29.33 s respectively at 40°C. This enhancement is attributed to the increase of both temperature and ionic conductivity [18].

Among magnesium alloys, those containing Yttrium and other rare earth are used because of their good mechanical properties and good corrosion resistance at both ambient and high (up to 300°C) temperature. WE43 alloy (containing 4 wt.% Y and almost 3 wt.% Nd) is mainly used in motorsport and aerospace sector [5] (*e.g.* Upgrade Gear Box in MD500 helicopter, Gear Box in MD600 Helicopter, hand transmission in Sikorsky S92, Bell Agusta 609, Pratt & Whitney F119, ...). Even if WE43 is supposed to be highly corrosion resistant [41-43], its hydrolysis should be more investigated in order to valorize the waste.

The purpose of this work is to improve the hydrolysis performances of WE43 waste in NaCl solution (3.5 wt.%), by ball milling for a short time (to remain as close as possible to an industrial application) with or without the use of catalysts. Instead of using acidic medium or adding metals chlorides, we focused on more "neutral" solutions such as seawater as liquid medium with C and

Ni as ball milling additives. The effects of ball milling time, additives (C and Ni) and the chronological order of addition of both carbon and nickel were studied. The chronological order of addition has not been yet extensively studied. The results will be explained in terms of microstructural (XRD and SEM-EDS analysis) and morphological (SEM) effects.

## Experimental procedure

### ***Magnesium-based commercial alloy WE43***

WE43 alloy, an Mg-RE alloy, was supplied by Magnesium Elektron Ltd., with the chemical composition detailed in Table 1.

Table 1. Nominal composition of WE43 magnesium alloy in wt.%

<b>WE43 composition</b>												
Element	<b>Y</b>	<b>Nd</b>	<b>Other RE</b>	Zr	Fe	Zn	Si	Cu	Mn	Ag	Others Each	<b>Mg</b>
Content in wt.%	<b>4.1</b>	<b>2.3</b>	<b>0.96</b>	0.44	0.002	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<b>Bal.</b>

Bold indicates Y for yttrium; Nd for Neodymium; Other RE for Other Rare-Earth elements; Mg for Magnesium; the numbers 4.1, 2.3 and 0.96 indicates the weight percentage of Y, Nd and RE respectively; Bal. for balance.

WE43 is considered among the most flame-resistant and corrosion-resistant Mg-based materials, it is one hundred times more resistant to corrosion than AZ91C and ZE41A and shows a resistance comparable to that of Al-based alloys (A356, A357, ...) [44, 45]. WE43 is used in dental industries [46] (biodegradable implants), and in aerospace industries [5]. The commercial plate of WE43 was crushed by face milling to reduce its size.

### ***Methods and reagents***

A graphite powder (Fisher Scientific), a fine nickel metal powder (200 mesh and 99.5% purity) and sodium chloride NaCl (UNI-CHEM 99.8%) were used. Based on our previous study [27], we have adopted the addition of 5 wt.% of additives (*i.e.* C and Ni) during ball milling. The WE43 - 5 wt.% X (X = C, Ni) mixtures were prepared by ball milling (using a RETSCH PM100 ball miller) in a stainless-steel vial under 6.5 bar of argon with the sequence: 15 min of continuous milling followed by 2 min of rest (to allow the system to cool down). The ball to powder weight ratio was 17:1 corresponding to 8 g of powder and 34 stainless steel balls (10 mm of diameter) and the rotation speed was fixed to 450 rpm. The milling vial was handled in a glove box filled with purified argon. Hydrolysis tests were carried out in a salted solution (3.5 wt.% NaCl), for 30 minutes, at 25°C and monitored using an experimental setup previously described [22]. To

compare the hydrolysis performances of WE43-X, results were normalized by dividing the hydrogen volume produced by the calculated theoretical volume.

All samples were characterized by X-ray diffraction using a Brucker D8.1 diffractometer with Cu K $\alpha$ 1 radiation. Scanning electron microscope (SEM) observations were made using a SERON 2100 coupled to an EDS detector.

## Results and discussions

### *Pre-ball milling time*

This step, as named, focuses on the alloy activation and its particle size decrease by ball milling for relatively short times (maximum of 3h). The X-ray diffraction patterns of the WE43 alloy before and after 1h and 3h of milling (*i.e.* WE43 0h, WE43 1h and WE43 3h respectively) shows the presence of Mg peaks only (Fig. 1). The relative intensity of (101) Mg peak was high before ball milling (Fig. 1a). As expected, a preferential orientation along the c-axis (plane (002)) appears when ball milling is performed (Fig. 1b and 1c). When low deformation energy is involved (*i.e.* during ball milling), dislocations generate deformations by slip preferentially perpendicular to the c-axis and then a texture along the (002) direction appears [47].

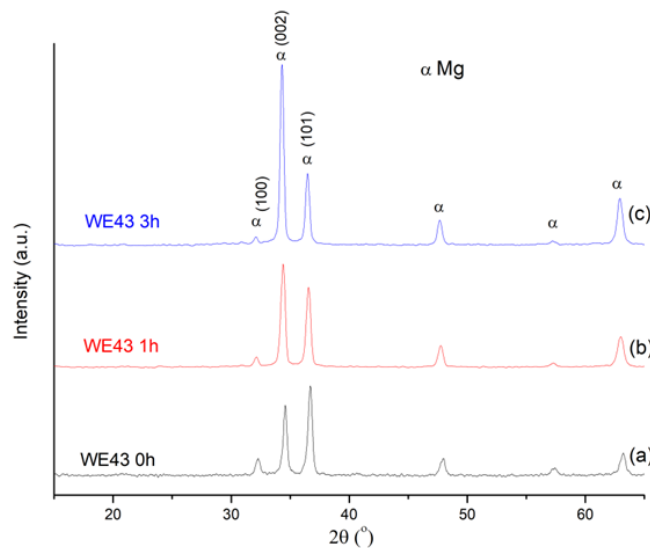


Fig. 1. XRD pattern of the as received WE43 (a), WE43 after ball milling 1h (b) and WE43 after ball milling 3h.

Ball milling reduces the particles size of the alloy from about 3 mm after 1h to 1 mm after 3h while the thickness of the chips varies very slightly (Fig.2). By ball milling, platelets particles showing surface defects (cracks) were formed. The particles were fractured under the balls

impacts which creates new clean surfaces (non-oxidized) and increases (visually) the surface area of the material.

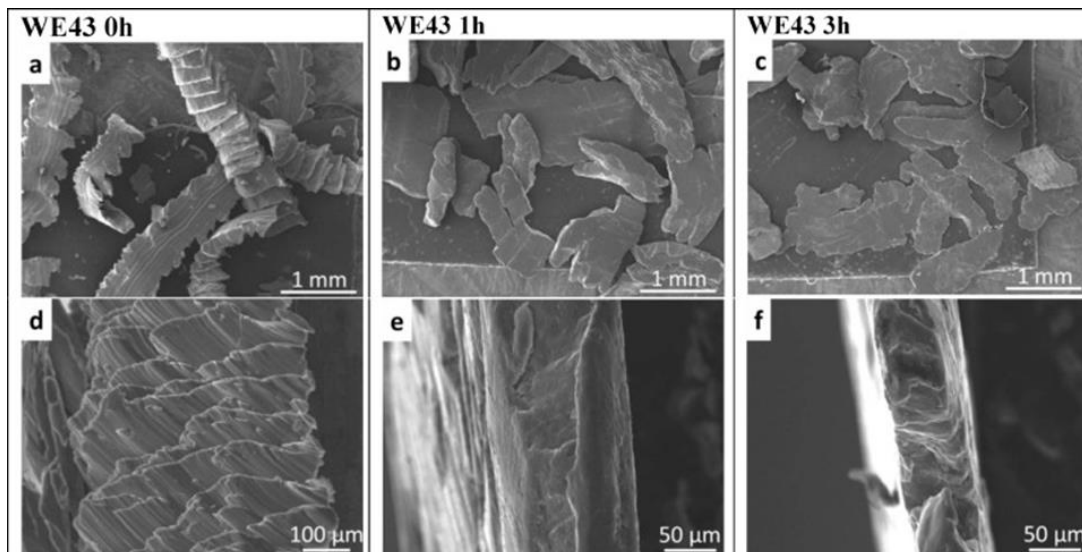


Fig. 2. Cross-sectional and longitudinal view of the as received WE43 (a,d), WE43 after ball milling 1h (b,e) and WE43 after ball milling 3h (c,f).

Unmilled WE43 does not react with seawater to produce  $H_2$ . Increasing ball milling time (*i.e.* 1h - 3h) enhances the hydrolysis (yield) performances (7.7% and 22% respectively).

As expected, decreasing particles size (*i.e.* increasing surface area) by ball milling enhances the hydrolysis performances. From this preliminary study, it is clear that pre-milling for 3h is necessary to initiate the hydrolysis reaction. All the subsequent experiments will be done using pre-milled powder. Nevertheless, we will show later on that ball milling for longer time can also improve the yield of the reaction. However, for industrial applications, we believe that pre-milling for 3h is an optimum considering both the performance and the cost.

To investigate the effect of carbon and nickel addition on the hydrolysis of WE43, the pre-milled powder was ball milled for  $y$  hours ( $y = 2, 3$  and  $5$ ) (noted WE43 3h/ $X$  yh) with additives. In order to highlight the effect of each additive, WE43 3h was also milled for an extra 2, 3 or 5h (*i.e.* noted as WE43 5h, 6h or 8h (*e.g.* 3h + an extra 2h = 5h)) without any additive.

### ***Effect of carbon***

Fig. 3.1(a and b) shows the XRD patterns of WE43 3h/C (3h and 5h). No chemical reaction between Mg and C can be highlighted from XRD analysis as the peaks of both elements are present (no other phases detected). The preferential orientation along the  $c$ -axis (*i.e.* (002) plane) persists during the first 3 h of milling in the presence of C which can be explained by its lubricating

effect but disappears after longer milling time (5h) [27, 48, 49]. During prolonged milling, large energy is accumulated into the powder, dislocations occur in all directions and therefore preferential orientation disappears [47].

XRD patterns of the solid product of WE43 3h/C 5h after hydrolysis is given in Fig. 3.1c. It shows that all Mg have been transformed into  $Mg(OH)_2$  proving that the reaction is complete.

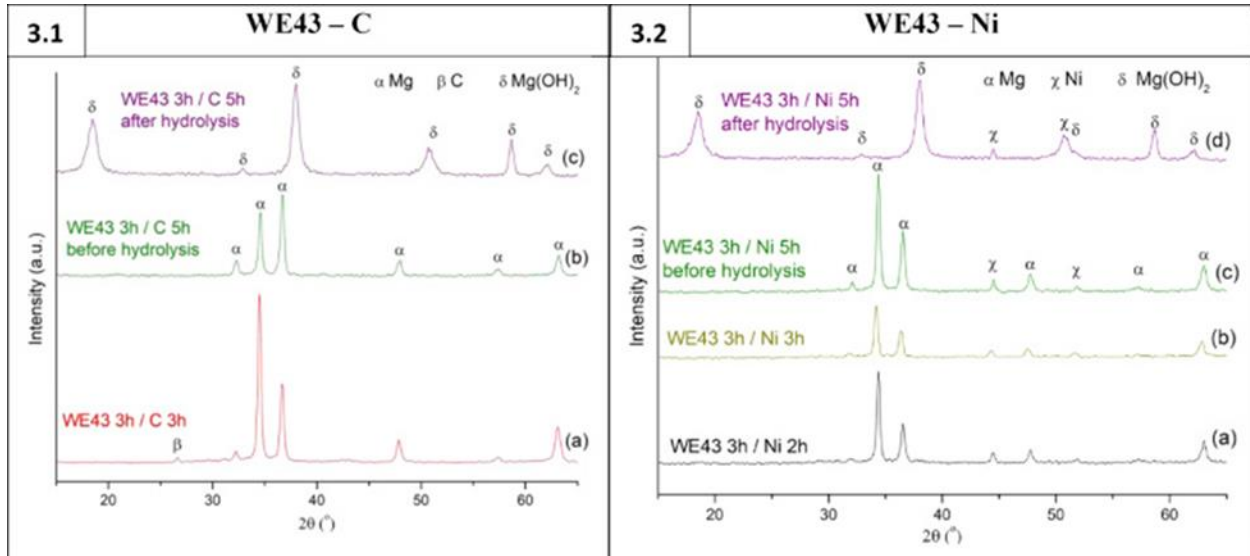


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of WE43 after ball milling for 3h followed by ball milling with 1) C 3h (a), C 5h before hydrolysis (b) and C 5h after hydrolysis (c) and 2) Ni 2h (a), Ni 3h (b), Ni 5h before hydrolysis (c) and Ni 5h after hydrolysis (d).

Referring to Fig. 4, particles size of WE43 milled with C (Fig. 4c and 4d) is slightly bigger than that of WE43 milled for the same time (6h and 8h) without additives (Fig. 4a and 4b). Furthermore, increasing milling time from 3 to 5h in the presence of C decreases the particles size from approximately 600  $\mu\text{m}$ –450  $\mu\text{m}$ .

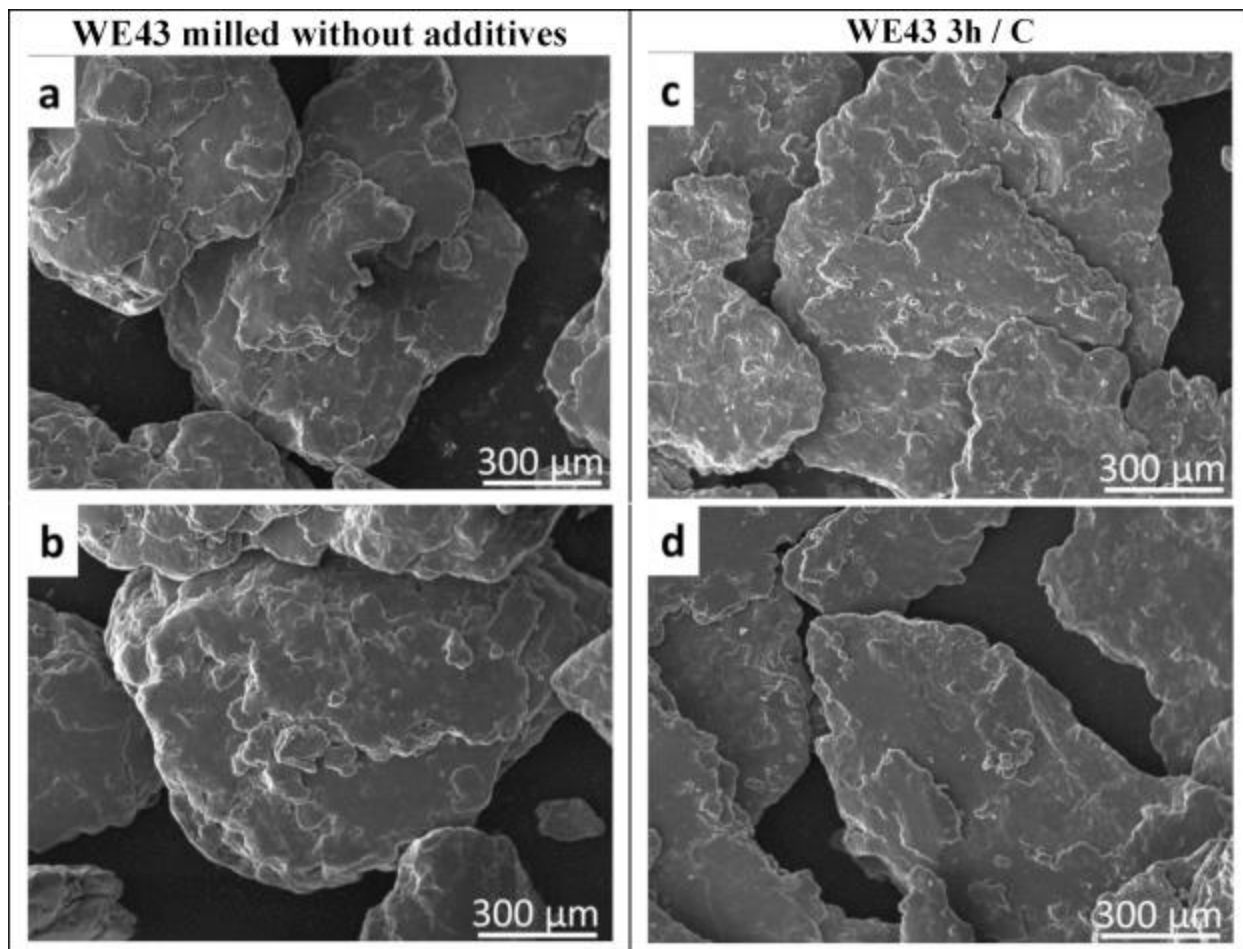


Fig. 4. SEM images of WE43 after ball milling for 6h (a), 8h (b), WE43 after ball milling for 3h followed by ball milling with C 3h (c) and C 5h (d).

The hydrolysis of the milled materials generates the theoretical  $H_2$  yield (100%) after 15 min for WE43 3h/C 3h and 18 min for WE43 3h/C 5h (Fig. 5.1) which confirms XRD results shown in Fig. 3.1c.



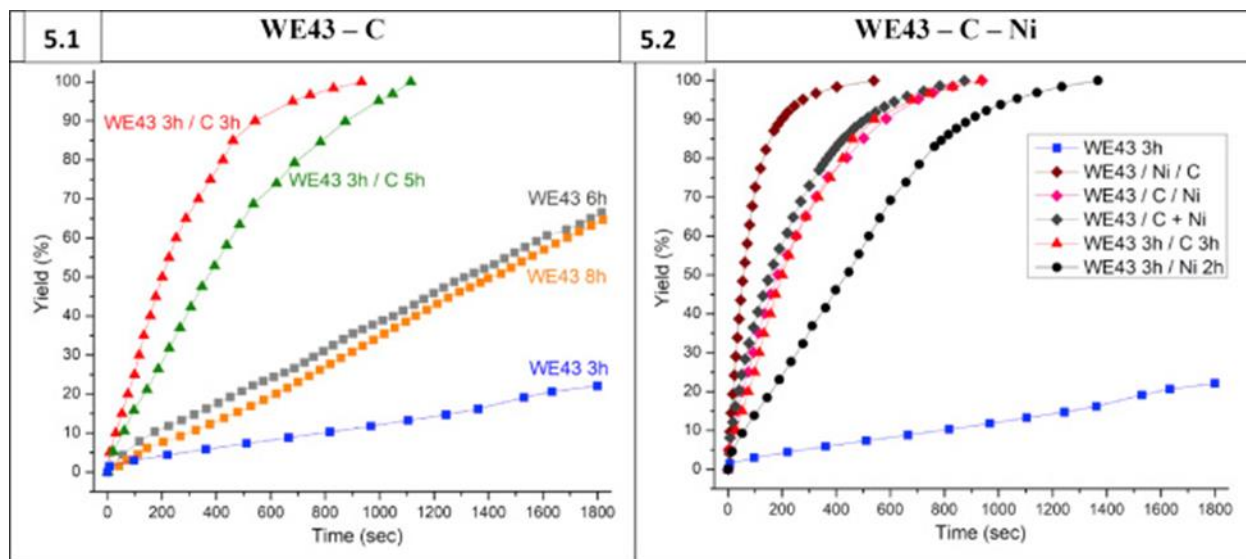


Fig. 5. Hydrogen generation of 1) WE43 after ball milling for 3h, 6h, 8h, WE43 after ball milling for 3h followed by ball milling with C 3h and C 5h and 2) WE43 after ball milling for 3h, WE43 after ball milling for 3h followed by ball milling with C 3h, Ni 2h and WE43 – Ni – C mixtures.

Fig. 5.1 shows that: (i) increasing ball milling time to 6 h is beneficial (yield increases from 22% after 3h of ball milling to 67% after 6h) but milling for longer duration (8h) is useless and (ii) addition of C enhances the hydrolysis properties (100% yield achieved for both WE43 3h/C 3h and WE43 3h/C 5h). This corresponds to approximately  $146 \text{ mL.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  which is a middle value compared with other systems (ranging from  $86.4 \text{ mL.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  [50] to  $302 \text{ mL.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  [13]). However, the results of hydrolysis are not justified by the morphological analysis shown in Fig. 4. Therefore, the presence of C and its distribution partition might be the reason of the performances. To better understand this behavior, SEM coupled with EDS were performed and presented in Fig. 6.

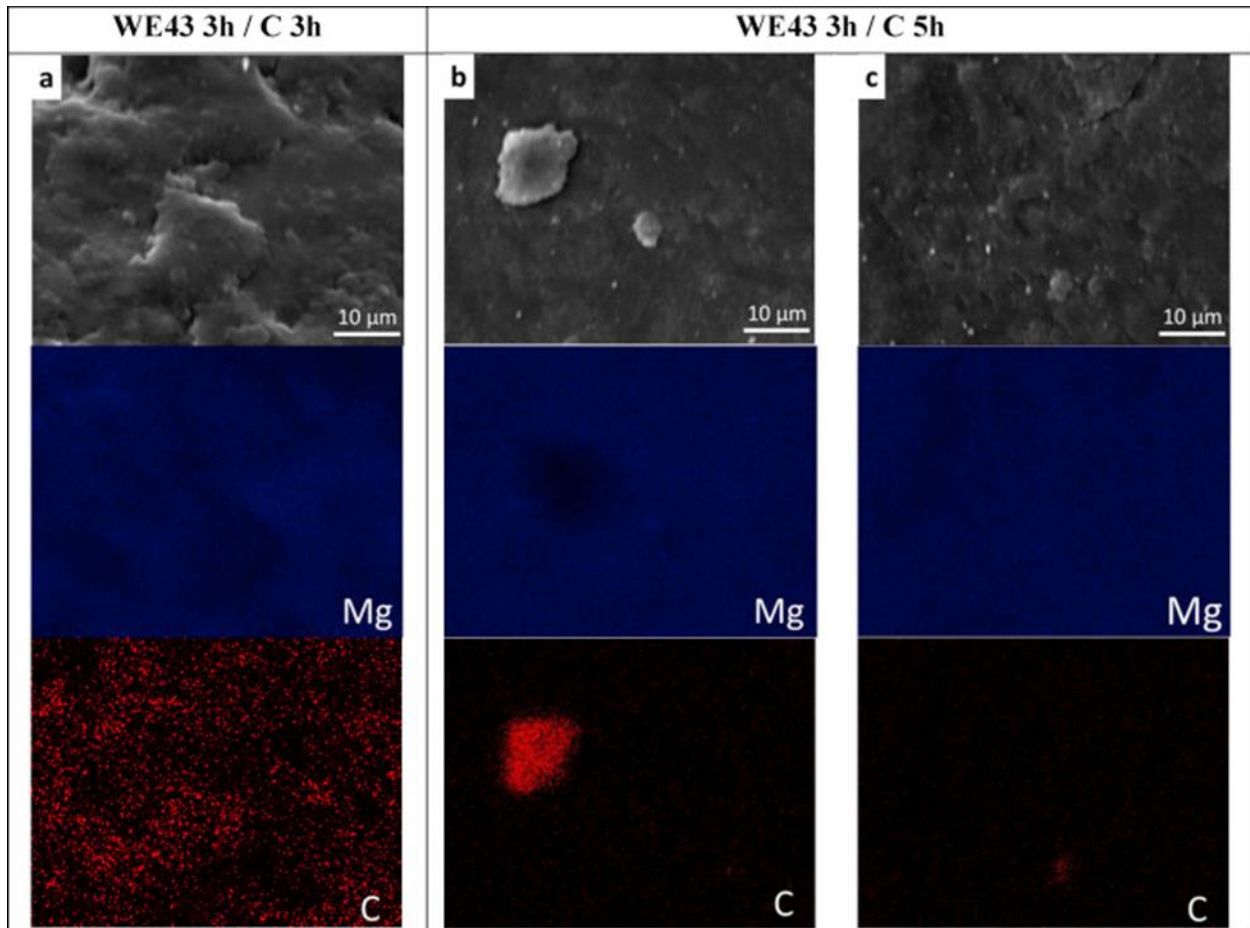


Fig. 6. SEM and EDX mapping of WE43 after ball milling for 3h followed by ball milling with C 3h (a) and C 5h (b,c).

Fig. 6a highlights the dispersion of fine carbon particles on WE43 3h/C 3h surface. For WE43 3h/C 5h (Fig. 6b), the carbon particles appear bigger than for WE43 3h/C 3h. It is possible to attribute that to the destruction of the carbon layer induced by the energetic impacts during ball milling which favors the formation of carbon agglomerates on the surface. The surface of WE43 3h/C 5h is not totally protected against oxidation by a thin homogeneous layer of carbon (Fig. 6c). The best hydrolysis kinetics of WE43 3h / C 3h are explained by:

- (i) a larger active magnesium surface area protected by a homogeneous C layer,
- (ii) the limitation of the surface oxidation, and,
- (iii) the prevention of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  adhesion on Mg.

Our results are in total agreement with our previous work on Mg – C hydrolysis [27] (i) the best kinetics have been found for largest particles and (ii) the anti-sticking and covering effect of carbon enhance hydrolysis performances.

### ***Effect of nickel***

The XRD pattern of milled Mg does not change by introducing Ni during milling (Fig. 3.2). The preferential orientation along c-axis for Mg is still observed. No chemical reaction between Mg and Ni is detected since the peaks of both pure elements are present (no other phases are detected). After hydrolysis, the peaks of Mg disappeared completely and were replaced by those of Mg(OH)<sub>2</sub> confirming the total reaction (Fig. 3.2d).

Comparing with the addition of carbon, the preferential orientation of Mg persists regardless of the milling time.

It is well known that the presence of metallic elements as additives improves the efficiency of the milling process by creating microstructural defects and enabling the reduction of particles size thus increasing the surface area [27, 30]. As observed from SEM analysis (Fig. 7), ball milling in the presence of Ni for 2h and 3h slightly decreases the particles size favoring flat surfaces formation (Fig. 7d and 7e). However, milling for 5h leads to a slight increase of the particles size. Magnified image of WE43 3h/Ni 5h (Fig. 7f) shows that the platelets are in fact small particles agglomerated by cold welding. Also, the presence of Ni during ball milling creates cracks especially after 2 h (Fig. 7d). It is known that the microstructural defects may act as hydrolysis initiators sites, withstand the continuous formation of the passive layer of Mg(OH)<sub>2</sub> [51], and enhance the pitting corrosion by the localized enrichment in chloride [30].

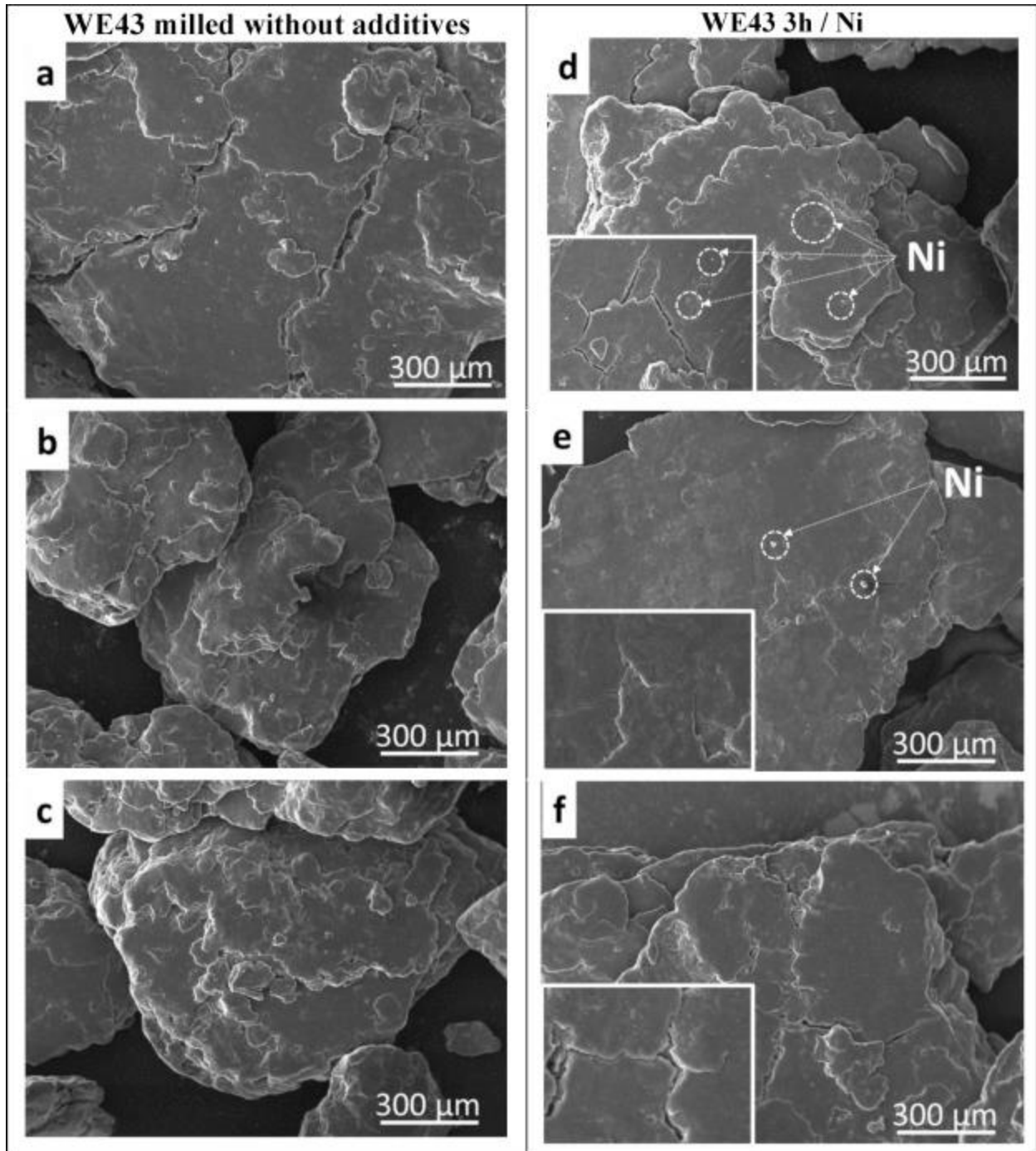


Fig. 7. SEM images of WE43 after ball milling for 5h (a), 6h (b), 8h (c), WE43 after ball milling for 3h followed by ball milling with Ni 2h (d), Ni 3h (e), and Ni 5h (f).

It is worth noting that Ni is easily detected on the surface of WE43 3h/Ni 2h whereas for WE43 3h/Ni 3h and 5h, this element is not clearly observed on the surface (EDS mapping of WE43 3h/Ni 2h, 3h and 5h are not shown). Then, it should be assumed that Ni particles penetrate deeper into the soft WE43 [32].

WE43 3h/Ni 2h, 3h and 5h have the same hydrolysis performances with 100% yield reached in about 23 min which is slightly less efficient than that obtained in the presence of C (WE43/C).

Moreover, the penetration of Ni in Mg matrix (when ball milling duration increases) does not affect the establishment of micro-galvanic cells system between Mg and Ni since the three samples present the same hydrolysis performances.

The improvement of the hydrolysis performances in the presence of Ni is mainly attributed to (i) the formation of the micro-galvanic cells between Mg and Ni [30] (ii) the reduction of the particles size and the formation of microstructural defects that increase the surface area and subsequently the Mg-H<sub>2</sub>O contact and (iii) the cracks formation which enhances the pitting corrosion by the localized enrichment in chloride (in aqueous NaCl medium) [30].

### ***Synergetic effect***

The addition of 5 wt.% of both additives (C and Ni) was found to enhance Mg hydrolysis rate [27]. However, enhancement was different and the role of each additive was different too. So, it is obvious to study the synergetic effect of C and Ni as well as the chronological order of the addition of each of these two additives.

The co-milling for 2 or 3h (for Ni and C respectively) allows to obtain the best performances of hydrolysis and for this reason, we prepared 3 mixtures: WE43/C/Ni (WE43 pre-milled 3h + co-milled with C for 3h + co-milled with Ni for 2h); WE43/Ni/C (WE43 pre-milled 3h + co-milled with Ni for 2h + co-milled with C for 3h) and WE43/C + Ni (WE43 pre-milled 3h + co-milled for 5h with C and Ni).

XRD patterns of the three mixtures (not shown) reveal the presence of peaks relative to Ni, C and Mg with a preferential orientation along the c-axis for Mg.

SEM micrographs (Fig. 8) show that the three mixtures have roughly the same texture (average size of particles of 500 μm). The particles obtained are slightly bigger than those of WE43 ball milled for 8h without additives as seen previously (section Effect of carbon). In the case of WE43/C/Ni (Fig. 8e) and WE43/Ni + C (Fig. 8f), small nickel particles are observed on the surface. The surface of WE43/Ni/C (Fig. 8d) is smoother than those of both WE43/C/Ni (Fig. 8e) and WE43/C + Ni (Fig. 8f) (rough surface).

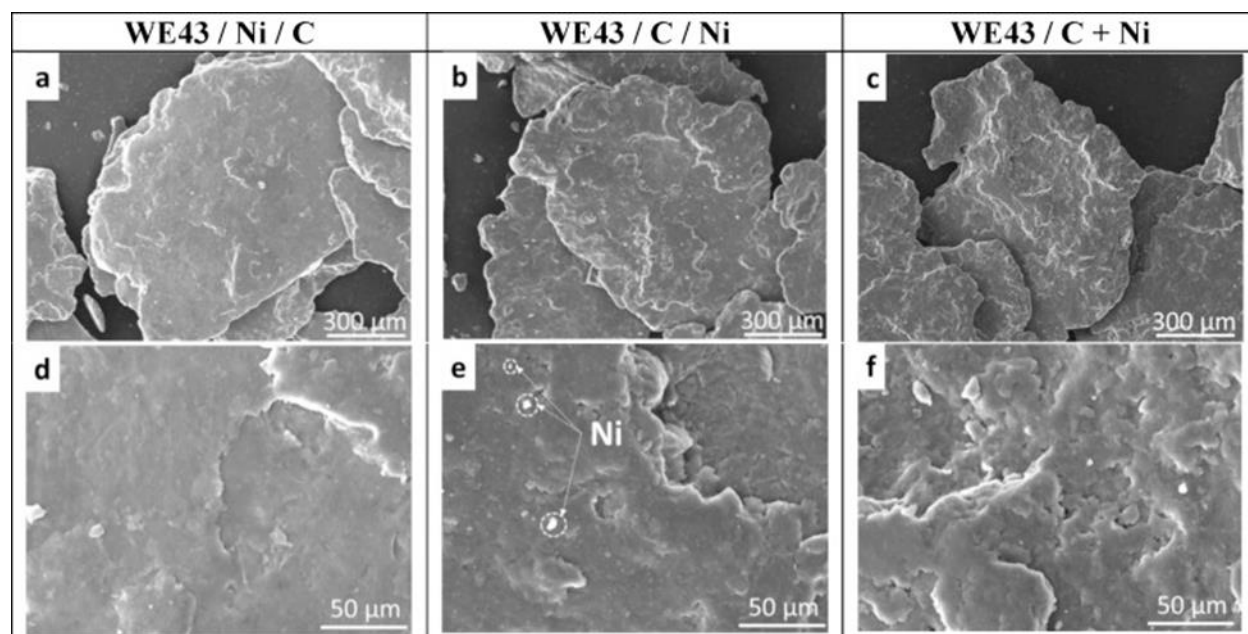


Fig. 8. SEM images of WE43/Ni/C (a,d), WE43/C/Ni (b,e) and WE43/Ni + C (c,f).

The yields of H<sub>2</sub> production by hydrolysis of the 3 mixtures are shown in Fig. 5.2 and compared with that already reported for single Ni and C additions. WE43/Ni/C presents the best performances with a 100% yield achieved in 9 min whereas 12 min were necessary for the other 2 mixtures.

Micro-galvanic cells system exists between Mg and Ni (section Effect of Nickel) when WE43 is ball milled in the presence of Ni and before adding C. The carbon added later forms a thin layer, which inhibits surface oxidation of WE43 and prevents Mg(OH)<sub>2</sub> adherence on WE43 during hydrolysis. The success of the combination of the two effects (Mg-Ni cell protected by a carbon layer) is proved by the improvement of hydrolysis kinetics.

Both mixtures WE43/C/Ni and WE43 3h/C 3h show the same hydrolysis behavior (Fig. 5.2). The carbon layer formed on the surface of WE43 probably inhibits the penetration of Ni in the material (white particles on the surface, Fig. 8e). The possible contact Mg – Ni – (Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) is then blocked by the carbon layer, therefore micro-galvanic cells cannot be formed due to lack of a connection (Mg-Ni). Grosjean *et al.* have shown that Ni has no effect on hydrolysis in a nonconductive medium (pure water) [31], probably due to the absence of electrode – electrolyte connections.

The simultaneous addition of C and Ni during the ball milling process does not allow the synergetic effect of C and Ni. During the synthesis of WE43/C + Ni, three simultaneous scenarios may exist:

- (i) the presence of C may prevent the Mg-Ni-electrolyte contact; the carbon effect predominates,
- (ii) metallic nickel, due to its hardness, may hinder the formation of a homogeneous protective carbon layer; the nickel effect predominates,
- (iii) Mg – Ni micro-galvanic cells may be hidden by a carbon layer.

## **Conclusion**

WE43 is considered among the most corrosion-resistant Mg alloys, thus we have found a new approach to reuse its waste by hydrolysis reaction in seawater. Our strategy consists of activating WE43 alloy and reducing its particle size by ball milling for 3 h (pre-milling) and then co-milling it with C and/or Ni.

The effect of adding C or Ni was studied:

1. Milling with carbon improves the hydrolysis performance by forming a thin homogeneous protective layer on the surface of WE43,
2. Milling with Ni creates microstructural defects in WE43 and establishes micro-galvanic cells between Mg and Ni in the presence of an electrolyte such as NaCl.

The addition of C and/or Ni during ball milling of pre-milled WE43 further enhances its hydrolysis. In addition, the chronological order of the addition of C and Ni has a significant influence on the performance of the prepared material. Adding Ni before C gives the best hydrolysis performances. In this system, Ni is forming micro-galvanic cells protected later by a thin C layer on the surface of the material. It is then worth pointing out that starting from one of the most corrosion resistant Mg alloy, it has been possible to obtain a full hydrolysis reaction within less than 10 min, which allows us to reasonably think that an Mg alloy can be valorized by this method.

## **Acknowledgment**

This work was financially supported by the Lebanese Council of Scientific Research (CNRSL), the Lebanese University and the AZM & SAADE Association.

---

### **II.1.3. Analyse du cycle de vie**

L'analyse du cycle de vie du système défini par une capsule d'aluminium contenant du magnésium broyé en présence de 5% en masse de Ni et 5% en masse de graphite dans laquelle un flux d'eau salée déclenche la production d'hydrogène nécessaire à l'alimentation de la pile à combustible d'un vélo à assistance électrique a été évaluée pour mettre en évidence son impact sur l'environnement [52].

Cette étude menée par Durand *et al.* [52] montre que la fabrication de la capsule et surtout le recyclage du magnésium sont les étapes ayant le plus d'impact environnemental alors que le transport de matière et l'utilisation de la capsule et l'eau salée présentent des effets négligeables. Les améliorations éventuelles devront donc principalement concernées les étapes de fabrication et du recyclage de la capsule. De plus, cette analyse évoque que les points faibles d'un tel système sont principalement la présence des métaux tel que l'Al et le Ni. L'aluminium de la capsule peut être facilement remplacé par de l'aluminium recyclé pour réduire son impact. Les auteurs ont ainsi conclu qu'éviter (ou limiter fortement) l'ajout de nickel rendrait l'hydrolyse de Mg beaucoup plus avantageuse et moins néfaste du point de vue écologique [52].

Pour ces raisons, nous avons substitué le nickel par d'autres types d'additifs, notamment les chlorures.

## **II.2. Production d'hydrogène à partir des déchets Mg–Al**

L'aluminium est l'élément le plus souvent allié au magnésium car il renforce les propriétés mécaniques du magnésium tout en conservant sa légèreté [2]. En conséquence, les alliages Mg–Al constituent la classe des matériaux à base de Mg la plus développée. Ces matériaux peuvent servir en tant qu'anode sacrificielle pour protéger d'autres matériaux plus nobles vis-à-vis de la corrosion [53-55] en raison de leur légèreté [56] et de leur potentiel électrochimique plus faible que l'aluminium et le zinc [57-59].



Des déchets d'alliages à base de Mg–Al utilisés dans l'industrie pour la fabrication d'anodes sacrificielles ont fait l'objet des études présentées ci-dessous (parties II.1.2.1 et II.1.2.2) afin d'améliorer leurs réactivités pour la production d'hydrogène dans une solution aqueuse à 0,6 mol/l de  $MgCl_2$ . Ces déchets possèdent une composition chimique similaire à AZ91 (*i.e.* Mg – 9% en masse d'Al – 1% en masse de Zn) mais une structure totalement différente (*i.e.* Al ne forme pas avec Mg l'intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$ ). Ces matériaux ont été lavés à l'acétone pour éliminer les huiles résiduelles sur les copeaux et ont été séchés avant toute autre manipulation. Pour simplifier la nomenclature des matériaux, ces déchets d'alliages seront désignés par « Alliage Mg–Al » ou « Mg alloy ». Dans ce qui suit, l'effet du broyage des alliages Mg–Al avec 5% en masse d'additif (*e.g.* graphite (G) et  $AlCl_3$ ), l'effet synergique par ajout simultané ou chronologique des 2 additifs, l'effet de l'atmosphère de broyage (*i.e.*  $H_2$  ou Ar) ainsi que le type de broyeur sur la réactivité en hydrolyse des matériaux élaborés seront exposés.

### II.2.1. Broyage à l'échelle de laboratoire

Les alliages Mg–Al ont été broyés à l'aide d'un broyeur de laboratoire (Fritsch Pulverisette 6) où un batch de 4 g peut être obtenu après chaque broyage (figure II.1).



Figure II.1: Broyeur Fritsch Pulverisette 6 (P6).

Le broyage a été réalisé sous  $H_2$  afin d'augmenter la capacité de production théorique de  $H_2$ . En fait, la formation de  $MgH_2$  suite au broyage de Mg sous  $H_2$  augmente la capacité de génération de  $H_2$  de 8,2 % en masse pour le Mg pur à 15,2 % en masse pour le  $MgH_2$  pur. De plus, l'hydruure formé ( $MgH_2$ ) est un matériau fragile qui contribue significativement à améliorer l'efficacité du broyage en favorisant davantage la réduction de la taille des particules de Mg ductile.

### II.2.1.1. Broyage sous hydrogène

L'augmentation de la durée de broyage des alliages Mg–Al sous H<sub>2</sub> favorise l'hydruration de Mg dans l'alliage. Simultanément, les performances d'hydrolyse des matériaux diminuent car Mg est plus réactif que MgH<sub>2</sub>. Le broyage en présence de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) permet la formation d'une couche de chlorure à la surface qui empêche la diffusion de l'hydrogène vers les atomes de Mg du cœur pour former MgH<sub>2</sub>. Quant à la réaction d'hydrolyse, la dissolution d'AlCl<sub>3</sub> génère des cations acides Al<sup>3+</sup> et H<sup>+</sup> qui déstabilisent la formation de la couche de passivation. Cet effet se traduit par une amélioration des performances d'hydrolyse avec un rendement de 92% atteint en 60 minutes. Le graphite, par son effet lubrifiant, empêche la réduction des copeaux d'alliage Mg–Al en poudre après 2h de broyage. Cependant, l'augmentation de la durée de broyage de 5h à 10h réduit les copeaux en poudres et favorise l'hydruration (12% et 39% en masse de MgH<sub>2</sub> obtenues suite au broyage en présence du graphite pour 5h et 10h respectivement). L'alliage Mg–Al + G broyé pendant 5h montre les meilleures performances d'hydrolyse avec une production de 78% du taux de H<sub>2</sub> théorique en 5 min et 90% en 60 min.

Le broyage avec l'ajout simultané de 5% en masse de graphite et 5% en masse d'AlCl<sub>3</sub> révèle que l'effet bénéfique de chacun des additifs a été compensé. En effet, l'alliage Mg–Al broyé avec ajout simultané de G et d'AlCl<sub>3</sub> conduit à des matériaux moins performants en hydrolyse que Mg–Al + G et Mg–Al + AlCl<sub>3</sub>. Toutefois, l'ajout chronologique des 2 additifs lors du broyage a permis l'obtention des matériaux les plus performants en hydrolyse. En effet, Mg–Al broyé pendant 2h avec du graphite suivi par un broyage supplémentaire pendant 2h avec AlCl<sub>3</sub> produit 92% de sa capacité de production de H<sub>2</sub> totale en 5 minutes et 99% en 60 minutes.

### II.2.1.2. Publication

Les résultats ont été rédigés sous forme d'un article scientifique intitulé « Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction » [60], qui a été soumis le 15 Mai 2020 dans *Journal of Power Sources* et accepté le 21 Juillet 2020.

# Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction

S. Al Bacha<sup>a,b</sup>, S.A. Pighin<sup>c,d</sup>, G. Urretavizcaya<sup>c,e</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>, F.J. Castro<sup>c,e</sup>, M. Nakhl<sup>a</sup>, J.-L. Bobet<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> LCPM/PR2N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Lebanon.

<sup>b</sup> University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> CNEA, CONICET, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

<sup>d</sup> Universidad Nacional del Comahue, Centro Regional Universitario Bariloche, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

<sup>e</sup> Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, S.C. Bariloche, Río Negro, Argentina.

\* Corresponding author: jean-louis.bobet@icmcb.cnrs.fr, (J.-L. Bobet).

---

## Highlights

- Mg alloy waste milled under H<sub>2</sub> produces H<sub>2</sub> by hydrolysis in 0.6 M MgCl<sub>2</sub> solution.
  - MgH<sub>2</sub> formed by BM increases the total H<sub>2</sub> production but reduces the performance.
  - Best hydrolysis performance obtained by BM with C (G) followed by BM with AlCl<sub>3</sub>.
- 

## Abstract

Hydrolysis is an effective method for generating hydrogen from Mg alloy waste provided from the sacrificial anode industry. Mg alloy was ball milled under H<sub>2</sub> to enhance its hydrolysis reactivity. The effect of ball milling time, the nature of the additives (graphite and AlCl<sub>3</sub>) and the synergetic effect by chronological or simultaneous addition of 5 wt.% graphite and 5 wt.% AlCl<sub>3</sub> were examined. It has been established that increasing milling time without additive beyond 2 hours (h) decreases the hydrolysis performance. Using AlCl<sub>3</sub> slightly improves the hydrogen production properties when milling for 2 h. Incorporating graphite leads to the best hydrolysis properties (yield of 78% reached in 5 minutes when milled for 5 h). On the other hand, by combining both additives better results are obtained. The mixture prepared by milling for 2 h with 5 wt.% of graphite followed by additional milling for 2 h with 5 wt.% of AlCl<sub>3</sub> shows the best hydrolysis performance with a yield of 92% achieved in 5 minutes. When both additives are incorporated, the simultaneous or sequential addition and the order of incorporation strongly affect the microstructure and the morphology, and consequently the hydrogen production performance of the powders.

**Keywords:** Mg alloy waste, Magnesium-based materials, Hydrogen, Hydrolysis reaction, Graphite,  $\text{AlCl}_3$ .

---

## 1. Introduction

Corrosion is one of the major challenges that affect industrial activities at several levels, involving safety, but also the durability of materials and installations. This phenomenon depends on the materials (*i.e.* atomic and electronic structure) and their environment (*e.g.* atmospheric corrosion or corrosion in aqueous media). Various protection methods have been developed to protect materials against corrosion such as the addition of inhibitors, the design of coatings, the cathodic protection through sacrificial anodes, etc. Among these methods of corrosion control, the cathodic protection is considered as one of the most reliable and efficient technique, especially in some marine environments [61]. There are essentially two types of cathodic protection systems: 1) imposed current cathodic protection and 2) sacrificial anode [62]. The first system has been widely used, but its maintenance is difficult and limited by the availability of electrical supply [63]. The second system offers a main advantage by being more practical as no external wiring or auxiliary power is required to impose a current [61]. On the other hand, this system cannot be modified after installation and cannot provide the desired current or voltage for optimum protection since the electrical properties depend on the chemical composition of the sacrificial anode. An ideal sacrificial anode should have a potential slightly lower than the cathode material (nobler), provide sufficient cathodic protection current, and have a limited (as negligible as possible) corrosion rate [64]. Among the commonly used metals, magnesium stands out [53] especially because:

- (i) it has a negative standard electrode potential of  $-2.37\text{ V}$  (vs SHE) [57], more negative than those of aluminum ( $-2,31\text{ V}$  (vs SHE)) and zinc ( $-1,25\text{ V}$  (vs SHE)) [58, 59] which offers higher current output [53],
- (ii) it has a density of  $1.74\text{ g/cm}^3$ , lower than that of aluminum ( $2.70\text{ g/cm}^3$ ) and zinc ( $7.14\text{ g/cm}^3$ ) [56] offering a decrease in the total weight of the total system.

Corrosion-resistant Mg-based alloys, namely AZ alloys [65], have been used as sacrificial anodes to protect more noble materials against corrosion [54, 55]. The fabrication of such sacrificial anodes produces waste (chips during machining mainly) and the recycling of this Mg waste is unfavorable for economic reasons [9-12]. Previously, it has been shown that a "second life" can be offered to this waste: the production of hydrogen by hydrolysis with Mg-based waste [3, 13-18]. Two environmentally friendly achievements are obtained through this process: 1) alloy waste is reused and 2) hydrogen is produced. The second achievement is particularly relevant, since

hydrogen can be used as a clean fuel with no greenhouse gas emissions. In recent years, several methods of *in-situ* hydrogen production have been developed to facilitate the energy transition to this promising energy vector such as NaBH<sub>4</sub> [66, 67], NH<sub>3</sub> [68], Mg-LiBH<sub>4</sub> [23], Mg-MoS<sub>2</sub> [40], Mg-Si materials [69, 70], ... The hydrolysis reaction of magnesium is rapidly interrupted by the formation of a passivation layer of magnesium dihydroxide [22]. Previous work has shown that ball milling, under an inert (*e.g.* Argon) or reactive (*e.g.* H<sub>2</sub>) atmosphere, is an effective treatment to improve the hydrolysis performance of Mg-based materials [3, 27, 30, 32, 35-37, 47, 71, 72]. Indeed, the decrease in the particle size and the formation of surface defects contribute to the increase of the potentially reactive surface with the electrolyte, and subsequently to the improvement of the hydrolysis performance.

Uan *et al.* [13] reported that AZ91 waste can be recycled as a secondary material to generate high purity H<sub>2</sub>. The use of a platinum-coated Ti net as catalyst was required to improve the reactivity of the bulk Mg sample in an aqueous NaCl solution with an average H<sub>2</sub> generation rate of about 302.3 ml.min<sup>-1</sup>.(g of catalyst)<sup>-1</sup>. The use of a rotating electrode catalyst increased the average H<sub>2</sub> generation rate to 432.4 ml.min<sup>-1</sup>.(g of catalyst)<sup>-1</sup> due to the inhibition of the formation of the passive layer of Mg(OH)<sub>2</sub>. Nevertheless, a disadvantage of using this last method is the need for a complex energy-consuming re-melting process (especially for Mg-Al alloys [73]) and the use of an expensive noble catalyst based on Pt. Recently, we have demonstrated that the milling of another Mg alloy waste, *e.g.* WE43, under Ar atmosphere and the use of graphite (G) and nickel as milling additives improved the hydrolysis reaction performance [3]. The effect of ball milling with graphite was reported beneficial to the hydrolysis reaction because of (i) the galvanic coupling established between Mg and G which increases the corrosion rate of Mg [71] and (ii) the formation of a protective layer on the surface which prevents the formation of the surface passivation layer [3, 27]. Moreover, the presence of graphite during ball milling of Mg under H<sub>2</sub> atmosphere improves Mg hydriding rate [49, 74-77]. Additionally, the use of chlorides (such as AlCl<sub>3</sub>) reduces the particle size and creates microstructure defects in Mg-based materials [35, 37, 71, 78]. Previously, we have shown that the exothermic dissolution of AlCl<sub>3</sub> improved (compared to MgCl<sub>2</sub> and NaCl) the kinetics and the yield of hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> due to the generation of HCl at the material-electrolyte interface which favors the dissolution of the passivation layer [71].

In this work, hydrogen production from the hydrolysis reaction of Mg alloy waste is explored. The waste was provided by the sacrificial anode industry, and it was processed by milling under H<sub>2</sub> since the formation of MgH<sub>2</sub> increases the total H<sub>2</sub> generation capacity of the material (from 8.2 wt.% to 15.2 wt.% of H<sub>2</sub> for pure Mg and MgH<sub>2</sub> respectively) and also because MgH<sub>2</sub> is a brittle material that helps to increase the efficiency of milling. The hydrolysis with Mg alloy waste was investigated in a 0.6 M MgCl<sub>2</sub> aqueous solution. The effects of the ball milling time as well as the

use of additives such as graphite and  $\text{AlCl}_3$  powders and the synergetic effect of adding both additives were studied.

## 2. Experimental details

### 2.1. Materials preparation

Waste of Mg-based alloy from the machining of sacrificial anodes for water heaters mixed with some Al scraps (as provided by Roberto Cordes S.A., Argentina) was washed in acetone in an ultrasonic bath for 15 minutes (min) to remove residual oil. This cleaning procedure was repeated at least three times until weight loss was not significant. The clean alloy will just be named Mg alloy in the following.

Mg alloy was milled under 5 bar of hydrogen in a Fritsch Pulverisette 6 milling device with a ball-to-powder mass ratio of 40:1 at room temperature and with a reverse milling process [79]. Graphite powder (Aldrich) and anhydrous aluminum chloride powder  $\text{AlCl}_3$  (98%, Aldrich) were used as ball milling additives. The rotation speed was fixed to 400 rpm with the sequence: 10 min of continuous milling followed by 20 min of pause (to allow the system to cool down).

The materials were stored in an Argon-filled glove box (UNILab MBraun,  $\text{O}_2 < 0.1$  ppm and  $\text{H}_2\text{O} < 0.6$  ppm) to avoid air exposure. However, prior to the hydrolysis tests, the powder was exposed to air for a maximum of 7 min (for various handlings).

### 2.2 Materials characterization

Hydrolysis tests were carried out at  $23^\circ\text{C}$  in a 0.6 M  $\text{MgCl}_2$  aqueous solution using a homemade experimental setup (Supplementary materials Fig. 1) [80]. 60 min after the starting of each hydrolysis experiment 10 ml of a 0.5 M HCl solution were added to the system to complete the reaction. To compare the hydrolysis performances of all Mg alloy-X (X stands for additives) results were normalized by dividing the hydrogen amount produced in 0.6 M  $\text{MgCl}_2$  solution by the hydrogen production capacity obtained after acid addition (considered to be the total hydrogen capacity of each material). In the following, when we report about the kinetics of hydrolysis (*i.e.* yield as a function of hydrolysis time), it is always without considering the acid addition and so, it is always during the first 60 min of hydrolysis.  $\text{MgCl}_2$  solution is relatively neutral, reducing the corrosive effect for practical systems [69]. In addition,  $\text{MgCl}_2$  is recyclable in the overall reaction (the hydrolysis is thermodynamically favorable at standard conditions of pressure and temperature), can be used as an inexpensive and effective catalyst for the hydrolysis reaction [81].

The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker Advance D8 diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation. The crystalline phases were identified using the ICDD database and quantified by Rietveld refinement using TOPAS [82]. Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) was estimated from XRD refinement according to the fundamental parameter approach as implemented by TOPAS (only the contribution from crystallites size was considered to the peak broadening, *i.e.* the effect of microstrains was not taken into account). The amount of Al incorporated into the Mg matrix ( $x_{Al}$ , occupancy) was estimated from the relationship between cell parameter and solubility established by Ref. [83]. Morphological analysis was performed on a SEM microscope (SEM-FIB Zeiss Crossbeam 340) coupled to an EDS detector. Particle size distribution was evaluated by laser granulometry using a Mastersizer 2000<sup>®</sup> from Malvern. Particle size data are expressed as number distribution.

It is worth pointing out that the XRD, SEM, particle size distribution and hydrolysis experiments have been done with the powder obtained after passing the milled material through a sieve of 200  $\mu$ m, unless no powder was contained in the product of ball milling.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ball milling time effect

The X-ray diffraction pattern of the raw- Mg alloy (Fig. 1a) shows the presence of Mg, with a preferential orientation along the c axis (maximum intensity for the (002) plane), and Al. When the material is milled Mg peaks show some changes. They slightly shift toward higher  $2\theta$  angles due to the insertion of Al atoms into the Mg matrix, its breadth enlarges due to the reduction in crystallite size, and the preferential orientation disappears because of the accumulation of energy in the powder and the random deformation of the material (Fig. 1a) [27]. Additionally, milling induces the formation of Mg hydride, as evidenced by the characteristic peaks of both  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>.

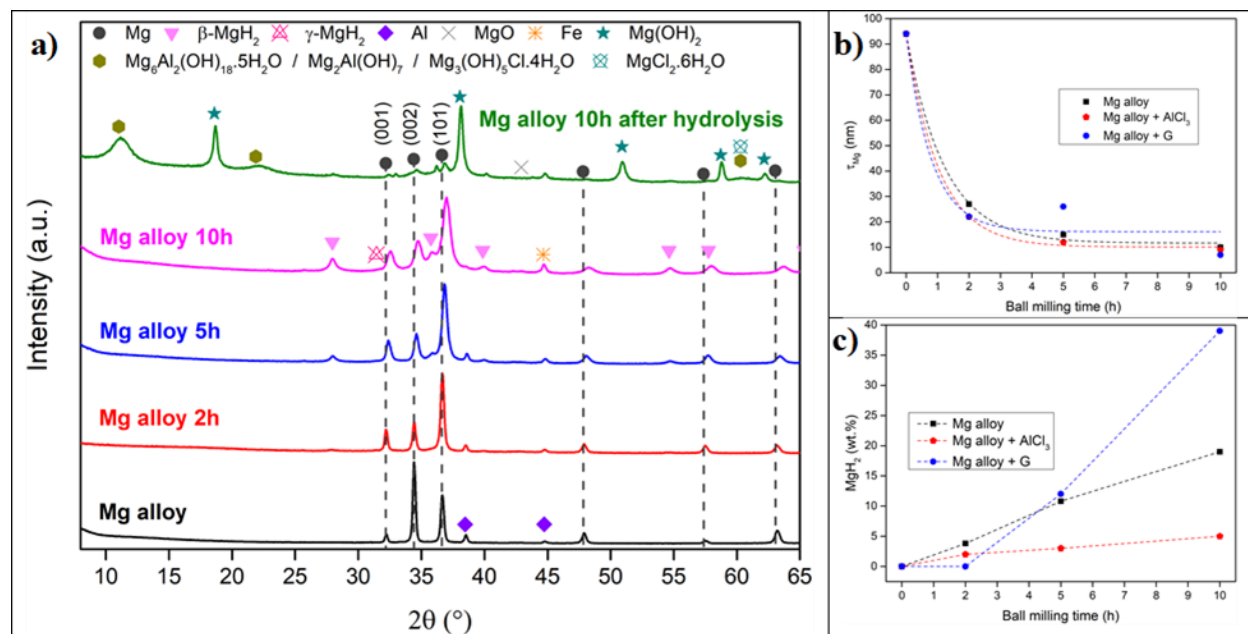


Fig. 1. a) XRD patterns of Mg alloy, Mg alloy milled for 2 hours (h), 5 h and 10 h before hydrolysis and Mg alloy milled 10 h after hydrolysis; variation of b) Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) and c) MgH<sub>2</sub> amount in Mg alloy, Mg alloy + AlCl<sub>3</sub>, and Mg alloy + G with milling time.

By refinements of the XRD patterns (Table 1) the previously mentioned effects can be quantified: (i) the insertion of Al atoms in the Mg matrix (*i.e.* the occupancy of Al in Mg ( $x_{Al}$ ) goes from 2.2 at.% to 6.9 at.% after 10 hours (h) of milling), (ii) Mg crystallites size decreases from 94 nm to 10 nm after 10 h of milling (Fig. 1b and Table 1), and (iii) the hydride amount reaches 10.8 wt.% (considering both  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>) after 10 h (Fig. 1c and Table 1). The increase of the Al content in the Mg matrix correlates with the decrease of the metallic Al (clearly visible at  $2\theta = 38^\circ$  which is the most intense peak for Al). Also, a small amount of iron from milling tools can be detected after prolonged milling time.



Table 1. Quantification of Mg,  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, Al atoms occupancy in Mg matrix ( $x_{Al}$ ), Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) and particle size  $d_{90}$  (90% of the particles have a diameter smaller than  $d_{90}$ ) of all the materials involved in this study. Balance of quantification is assured by presence of Al, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, MgO, Fe, graphite and AlCl<sub>3</sub> (detailed in supplementary material Table 1).

Sample	Rietveld refinement from XRD measurements					Particle size $d_{90}$ ( $\mu$ m)
	Mg <sup>a</sup>	$\beta$ -MgH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	$\gamma$ -MgH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	$x_{Al}$ in Mg (at.%)	$\tau_{Mg}$ (nm)	
Mg alloy	87	0	0	2.2	94	<sup>b</sup>
Mg alloy 2 h	89	3	0.6	1.9	27	32
Mg alloy 5 h	82	10	0.8	3.3	15	13
Mg alloy 10 h	77	17	2	6.9	10	11
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h	90	0	2	2	22	23
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 5 h	87	3	0	3.7	12	11
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 10 h	93	5	0	6.4	9	11
Mg alloy + G 2 h	84	0	0	2.1	22	<sup>b</sup>
Mg alloy + G 5 h	71	10	2	1.5	26	6
Mg alloy + G 10 h	52	39	0	5.4	7	6
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 2 h	88	0	0	1.8	32	<sup>b</sup>
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5 h	87	0	0	2.0	26	<sup>b</sup>
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 10 h	87	0	0	1.9	28	<sup>b</sup>
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h + G 3 h	83	0	0	4.1	10	11
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h + G 5 h	81	0	0	2.7	14	10
Mg alloy + G 2 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	80	5	0	1.5	28	8
Mg alloy + G 5 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	64	13	2	1.7	17	7

<sup>a</sup> values are given in wt.%.

<sup>b</sup> the material is not a powder but flakes with an average particle size > 300  $\mu$ m.

From the morphologic point of view, ball milling reduces the size of Mg alloy flakes from up to 300  $\mu$ m – 11  $\mu$ m after 10 h (Table 1) and forms surface defects (cracks) (Fig. 2). In fact, the particles were fractured under the ball impacts, which created fresh Mg/MgH<sub>2</sub> surfaces and increased subsequently the surface area of the powder.

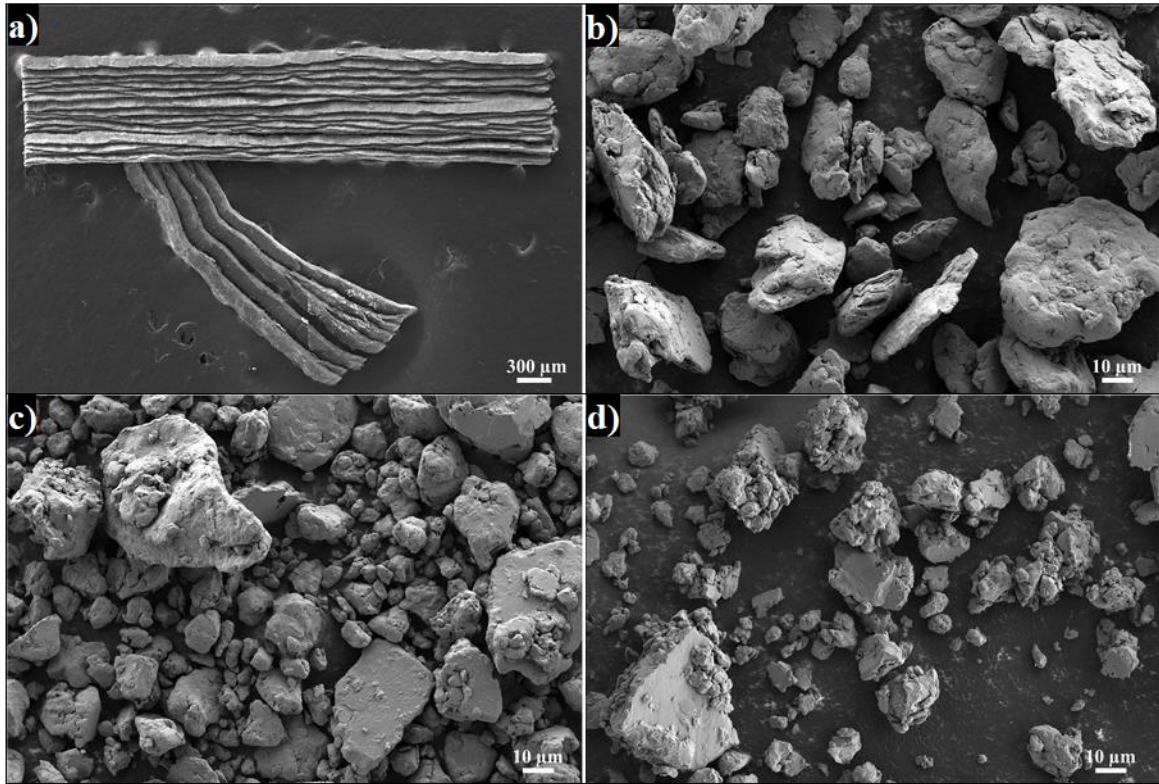


Fig. 2. SEM images of a) Mg alloy and Mg alloy milled for: b) 2 h, c) 5 h and d) 10 h.

Unmilled Mg alloy barely reacts in 0.6 M MgCl<sub>2</sub> solution with 1.1 wt.% of H<sub>2</sub> generated within 1 h of hydrolysis reaction (Fig. 3 and Table 2). Milling for 2, 5 and 10 h enhances the hydrolysis performance and increases the total capacity of H<sub>2</sub> generation (*i.e.* H<sub>2</sub> generated after HCl addition) due to the formation of MgH<sub>2</sub> (Eq. 1) which generates twice the amount of hydrogen produced by the hydrolysis reaction of Mg (Eq. 2):



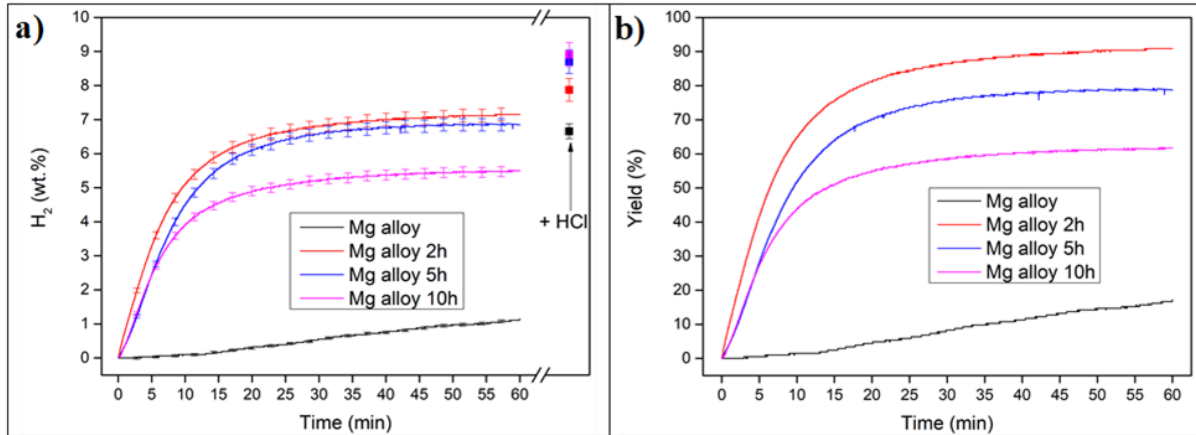


Fig. 3. a) Hydrogen released by hydrolysis with the as-received Mg alloy and Mg alloy milled for 2, 5 and 10 h and b) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Fig. 3a.

Table 2. Hydrogen production by hydrolysis with all the samples after 5 min and 60 min of reaction in 0.6 M MgCl<sub>2</sub> solution, after 0.5 M HCl solution addition (considered as being the total hydrogen amount produced) and the calculated yield.

Sample	H <sub>2</sub> generation in 0.6 M MgCl <sub>2</sub> after				H <sub>2</sub> (wt.%) generation in 0.5 M HCl <sup>b</sup>
	5 min		60 min		
	H <sub>2</sub> (wt.%)	Yield (%) <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> (wt.%)	Yield (%) <sup>a</sup>	
Mg alloy	0.03 ± 0.03	0.5	1.1 ± 0.1	17.2	6.7 ± 0.2
Mg alloy 2 h	3.3 ± 0.1	41.5	7.2 ± 0.2	90.9	7.9 ± 0.3
Mg alloy 5 h	2.4 ± 0.1	27.9	6.9 ± 0.2	78.7	8.7 ± 0.4
Mg alloy 10 h	2.4 ± 0.1	27.3	5.5 ± 0.5	61.7	8.9 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h	4.8 ± 0.1	72.7	6.1 ± 0.2	92.3	6.6 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 5 h	3.1 ± 0.1	41.9	4.4 ± 0.2	59.4	7.4 ± 0.3
AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 10 h	2.3 ± 0.1	29.8	4.3 ± 0.1	54.3	7.8 ± 0.3
Mg alloy + G 2 h	2.1 ± 0.1	30.8	5.1 ± 0.1	77.3	6.7 ± 0.3
Mg alloy + G 5 h	5.7 ± 0.2	77.9	6.5 ± 0.2	89.7	7.3 ± 0.3
Mg alloy + G 10 h	3.1 ± 0.1	30.9	5.9 ± 0.2	58.0	10.1 ± 0.3
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 2 h	0.4 ± 0.04	8.3	1.7 ± 0.1	40.3	4.3 ± 0.3
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5 h	1.3 ± 0.1	18.2	4.8 ± 0.1	68.6	7.1 ± 0.3
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 10 h	1.8 ± 0.1	23.2	5.2 ± 0.2	68.2	7.7 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h + G 3 h	4.2 ± 0.1	64.4	5.5 ± 0.2	84.0	6.5 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h + G 5 h	2.6 ± 0.1	41.3	4.4 ± 0.1	69.6	6.4 ± 0.3
Mg alloy + G 2 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	6.4 ± 0.2	91.8	6.8 ± 0.2	98.9	6.9 ± 0.3
Mg alloy + G 5 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	6.4 ± 0.2	87.9	6.9 ± 0.2	95.7	7.3 ± 0.3

<sup>a</sup> Values are normalized with respect to the total H<sub>2</sub> generated after the addition of 0.5 M HCl solution.

<sup>b</sup> After adding HCl, the hydrolysis reaction is considered complete and the amount of hydrogen produced is considered as the maximum H<sub>2</sub> production.

It should be noted that, from an application point of view, two factors must be taken into account: the hydrogen generation during the first minutes (*i.e.* good kinetics) and the total generation capacity (*i.e.* high H<sub>2</sub> generation).

The increase in milling time (*i.e.* 2, 5 and 10 h) improved the total hydrogen generation capacity (with acid, last column in Table 2) due to the formation of MgH<sub>2</sub>. Without acid, the best hydrolysis performances (first 2 columns of Table 2) were obtained for Mg alloy 2 h, with 91% of the total yield produced in 60 min (Fig. 3b). With further milling time the hydrolysis kinetics worsen. This behavior has been reported previously for Mg and MgH<sub>2</sub> and has been attributed to increased oxidation of the powder and to the homogeneity of the defects distribution in the material after prolonged milling [31].

XRD patterns of Mg alloy 10 h after more than 60 min of hydrolysis shows the predominant presence of Mg(OH)<sub>2</sub> and metallic hydroxides/chlorides (*i.e.* Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18.5</sub>·5H<sub>2</sub>O [14], Mg<sub>2</sub>Al(OH)<sub>7</sub> [84] and/or Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O [69, 72, 84] with a minor contribution of MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) together with a small amount of unreacted Mg and MgH<sub>2</sub> (Fig. 1a). The ratio of the amount of Mg/MgH<sub>2</sub> decreases from 4.1 to 3.4 after the hydrolysis reaction. This suggests that, as reported in Ref [27], MgH<sub>2</sub> is less reactive than Mg.

### **3.2. Effect of AlCl<sub>3</sub> addition**

The effect of ball milling with the addition of 5 wt.% of AlCl<sub>3</sub> for 2, 5 and 10 h was investigated. A material named “Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> xh” refers to Mg alloy + 5 wt.% AlCl<sub>3</sub> milled for x h (*e.g.* x = 2, 5 or 10). Milling with AlCl<sub>3</sub> reduced Mg crystallite size to 22 nm, 12 nm and 9 nm (Fig. 1b) and the particle size to 23 μm, 11 μm and 11 μm for 2 h, 5 h and 10 h respectively (Table 1). These results are expected since chlorides are known as good milling agents that promote the reduction of particle size and the creation of surface defects (*Cf* Supplementary material Fig. 2) [35, 37, 71, 78].

Fig. 1c and Table 1 show that the presence of AlCl<sub>3</sub> reduces the hydriding of Mg during ball milling under H<sub>2</sub>. Indeed, the amount of MgH<sub>2</sub> is only 0 wt.%, 3 wt.% and 5 wt.% for Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> ball milled for 2 h, 5 h and 10 h respectively (Table 1). EDS observations (Fig. 4) of Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 10 h powder revealed the presence of AlCl<sub>3</sub> (partial or complete layer) on the surface of Mg alloy that could lead to a decrease of the diffusion of H<sub>2</sub> into Mg bulk to form MgH<sub>2</sub>.

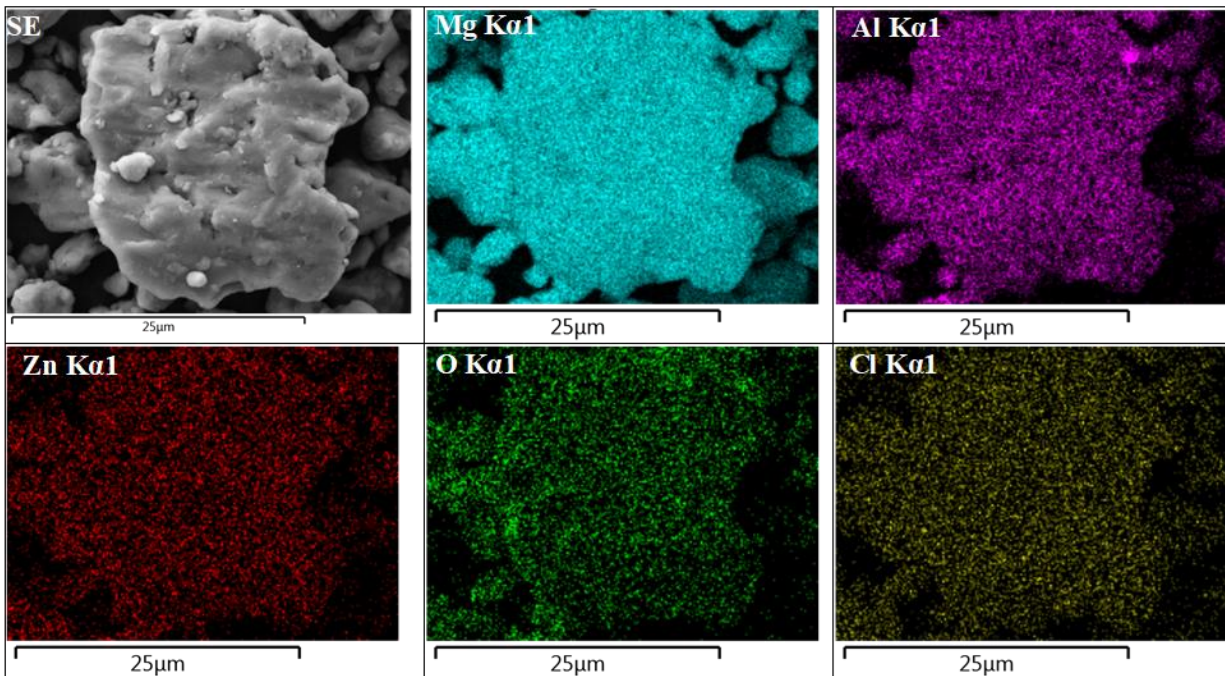


Fig. 4. SEM and EDS mapping of Mg alloy +  $\text{AlCl}_3$  10 h.

Referring to Table 2 and supplementary material Fig. 3, Mg alloy milled 2 h with  $\text{AlCl}_3$  shows better hydrolysis performance than Mg alloy milled without additives (4.8 wt.% of  $\text{H}_2$  produced in 5 min (corresponding to a yield of 73%) and 6.1 wt.% in 60 min (corresponding to a yield of 92%). The improvement of the hydrolysis kinetics is attributed to (i) the increase of the surface defects (cracks) which promotes pitting corrosion due to  $\text{Cl}^-$  ions from  $\text{MgCl}_2$  solution and (ii) the exothermic dissolution of  $\text{AlCl}_3$  during the reaction which generates Lewis acid cation  $\text{Al}^{3+}$  and Brønsted acid cation  $\text{H}^+$  [3, 47, 71]. Acids decrease the pH favoring the destruction of the passive layer of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [37, 71]. Nevertheless, as observed for Mg alloy without additives (Section 3.1), milling for more than 2 h with  $\text{AlCl}_3$  decreases the hydrolysis performance.

### 3.3. Effect of graphite addition

Various types of carbon-based materials were used as ball milling additives to improve the hydrolysis performances of Mg. Mg ball milled with graphite or carbon fiber showed the same reactivity with a total hydrolysis reaction in 5 minutes [27]. On the other hand, Ma *et al.* [85] showed the beneficial effect of calcining the expandable graphite to improve the hydrolysis performance of Mg+EG materials (EG for expandable graphite) in deionized water releasing  $614.3 \text{ mL g}^{-1}$  (corresponding to a hydrolysis yield of 83.4%) in 25 minutes.

The effect of ball milling with 5 wt.% of commercial graphite for 2, 5 and 10 h was investigated. Materials named “Mg alloy + G xh” refer to Mg alloy milled for x h (*e.g.* x = 2, 5 or 10) with 5 wt.% of G.

Fig. 5 shows the X-ray diffraction patterns of Mg alloy + G 2 h, 5 h, 10 h before hydrolysis and also Mg alloy + G 10 h after hydrolysis. The preferential orientation along the c axis (*i.e.* (002) plane) persists after the first 2 h of milling. Mg crystallite size (Fig. 1b) decreases with milling as the preferred orientation does (it even disappears after 5 h). As milling progresses, Mg diffraction peaks broaden indicating crystallite size reduction and the accumulation of microstrains and lattice defects. At the same time, the intensity of these peaks weakens as part of Mg reacts with hydrogen to form MgH<sub>2</sub> (*e.g.* 12 and 39 wt.% of MgH<sub>2</sub> are formed (Fig. 1c and Table 1) after 5 and 10 h respectively). This is in perfect agreement with the "Mg + G" hydriding behavior results previously reported [49, 77]. The catalytic effect of graphite on the hydrogen adsorption of Mg have been attributed, by many authors, to (i) the limitation of particles size growth [86], (ii) the reduction of the initial induction period of Mg hydriding [74] and (iii) the charge-transfer reactions occurring between graphite and magnesium [75, 87-89].

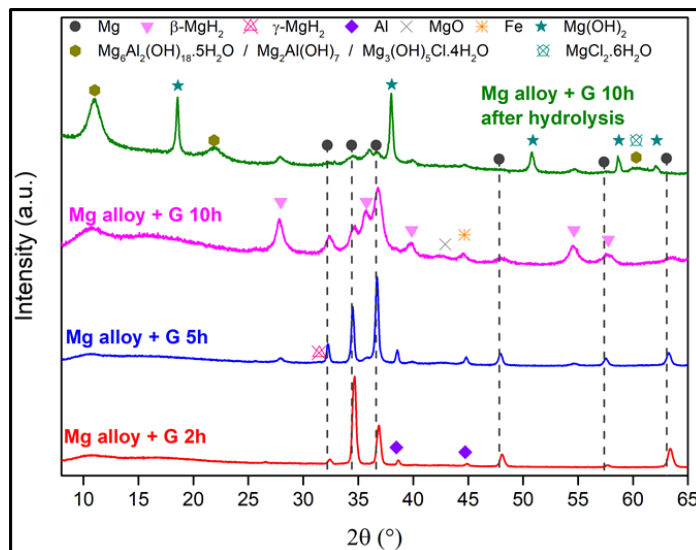


Fig. 5. XRD patterns of Mg alloy + G milled for 2, 5 and 10 h before hydrolysis and Mg alloy + G 10 h after hydrolysis.

From the morphological point of view, after 2 h of milling, flakes were obtained because of the lubricating effect of the graphite [3, 27] whereas the accumulation of mechanical energy in the material after a prolonged milling (5 h and 10 h) transforms these flakes into a fine powder (size of 6 μm, *Cf* Table 1 and Supplementary material Fig. 4).



From Fig. 6a, the amount of hydrogen produced from hydrolysis with Mg alloy + G is ranked as follow: 5 h / 10 h / 2 h while Fig. 6b shows that, the normalized H<sub>2</sub> productions (*i.e.* yield) are ranked as : 5 h / 2 h / 10 h. This dissimilarity is explained by the variation of MgH<sub>2</sub> amount in the three samples, which influences the amount of hydrogen produced at the end of the reaction (*i.e.* the higher MgH<sub>2</sub> amount, the higher the total H<sub>2</sub> production). The relative low hydrogen production by hydrolysis with Mg alloy + G 2 h (compared to that with Mg alloy + G 5 h and 10 h) is attributed to the fact that the particle size is greater than 300 μm (Table 1 and Supplementary material Fig. 4), which reduces the reactive surface area.

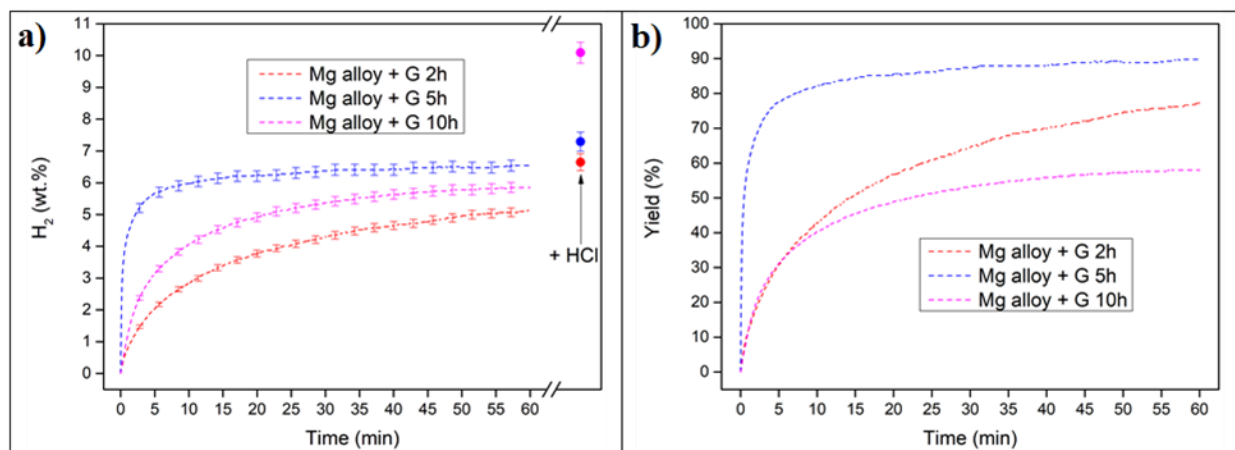


Fig. 6. a) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy + G milled for 2 h, 5 h and 10 h and b) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Fig. 6a.

XRD patterns of Mg alloy + G 10 h after hydrolysis (Fig. 5) confirms the conversion of Mg and MgH<sub>2</sub> to Mg(OH)<sub>2</sub> and Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>Cl<sub>t</sub> [14, 69, 72, 84] (*Cf.* Section 3.1). The presence of broad peaks induces large inaccuracy on phase quantification. Nevertheless, according to the estimation of the amount of Mg and MgH<sub>2</sub> from Rietveld refinement before and after hydrolysis the ratio of the amount of Mg/MgH<sub>2</sub> decreases from 2.7 to 1.3 after hydrolysis, *i.e.* Mg is more reactive than MgH<sub>2</sub> [27]. The improvement in the hydrolysis performance of the Mg alloy + G materials milled 5 h and 10 h compared to Mg alloy milled without additives is attributed to the formation of a graphite layer on the surface which prevents the limitation of hydrolysis by the adhesion of Mg(OH)<sub>2</sub> [3, 27].

### 3.4. Synergetic effect of graphite and AlCl<sub>3</sub>

In recent works, the addition of 5 wt.% of two additives (G and Ni [3, 27], G and AlCl<sub>3</sub> [71]) was found to enhance Mg [27], WE43 [3] and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [71] hydrolysis rate. So far, we have shown that milling Mg alloy without additives or with AlCl<sub>3</sub> for 2 h improves hydrolysis (Sections 3.1 and

3.2), but further milling decreases hydrogen production yield and rate. When using G as an additive, milling for 5 h (Section 3.3) was necessary to obtain a powder exhibiting the best hydrolysis performance. In this context, it appears interesting to study the possible synergistic effect of the addition of 5 wt.% of both graphite and  $\text{AlCl}_3$  either by simultaneous or chronological addition.

#### 3.4.1. Simultaneous addition

Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) xh refers to Mg alloy milled for x hours ( $x = 2, 5$  or  $10$ ) with simultaneous addition of 5 wt.% of G and 5 wt.% of  $\text{AlCl}_3$ . Even for 10 h of milling time with both additives only flakes (*i.e.* no powder) were obtained (Supplementary material Fig. 5). The size of the flakes decreases by increasing the time, but still with a  $d_{90}$  greater than  $300 \mu\text{m}$ . The broadening of the Mg diffraction peaks by increasing milling time indicates a decrease of Mg crystallites size, but the preferred orientation along the c axis persists even after 10 h of milling. Additionally, it can be seen that milling with graphite and  $\text{AlCl}_3$  prevents the hydriding of Mg (Table 1). These observations suggest that the lubricating effect of graphite (which reduces the energy induced by ball milling) is stronger when added with  $\text{AlCl}_3$ . Nevertheless, Table 2 (and Fig. 6 of supplementary material) indicates that an increase in milling time in the presence of both additives improves the hydrolysis performance.

Compared with Mg alloy milled without additives, the yields obtained for Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 2 h and Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 5 h are lower, while Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 10 h shows a slightly better performance (68% of the total  $\text{H}_2$  amount for Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 10 h vs. 62% for Mg alloy 10 h). In the latter case, two phenomena could explain the improvement: (i) the presence of  $\text{AlCl}_3$  and graphite which, each having its singular effect (sections 3.2 and 3.3), improves the hydrolysis performance, and (ii) the non-formation of  $\text{MgH}_2$  which is less hydrolysable than Mg. Taking all this into account, it seems that the simultaneous addition of graphite and  $\text{AlCl}_3$  somewhat cancels the individual positive effect of each additive, leading to a less efficient milling and lower hydrolysis performance.

#### 3.4.2. Chronological addition

The chronological addition of both additives refers to milling Mg alloy with one additive for a certain duration, and then adding the other additive and milling for an additional duration. For  $\text{AlCl}_3$  we selected a milling time of 2 h, since 2 h is the optimal milling time with this additive (Section 3.2). For G, milling times of 2, 3 and 5 h were considered, as it will be discussed below. A material named "Mg alloy +  $\text{AlCl}_3$  2 h + G xh" refers to Mg alloy +  $\text{AlCl}_3$  milled for 2 h then followed by further milling with graphite for x h (*e.g.*  $x = 3$  or  $5$ ), while, "Mg alloy + G xh +  $\text{AlCl}_3$



2h” refers to Mg alloy + G milled for x h (e.g. x = 2 or 5) then followed by further milling with AlCl<sub>3</sub> for 2 h.

We begin the analysis by considering Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 3 h. Comparing this material with Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h, the material without G, we observe in Fig. 7a and 7b and Table 2, that the material with G has a hydrolysis performance slightly below that of Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h, despite the reduction in Mg crystallite size and particle size induced by G (Fig. 8a and Table 1). This effect is attributed to the longer milling time employed to prepare Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 3 h. In fact, comparing Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 3 h with Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 5 h (same total milling time) we note that the performance of the first is better in kinetics and yield. Therefore, the combination of AlCl<sub>3</sub> and G is better than only AlCl<sub>3</sub>. However, the order in which the additives are incorporated has to be taken into account. By comparing Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 3 h with Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> + G 5 h (again same total milling time) the chronological addition of the additives produces a considerably better material (Fig. 7a and 7b, and Table 2), with different microstructural and morphological properties (Table 1). To finish the analysis of Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 3 h it is interesting to compare it with Mg alloy + G 5 h. This last material has better hydrogen production properties in terms of kinetics and yield. This can be attributed to the smaller particle size of Mg alloy + G 5 h and the greater proportion of MgH<sub>2</sub> (Table 1).

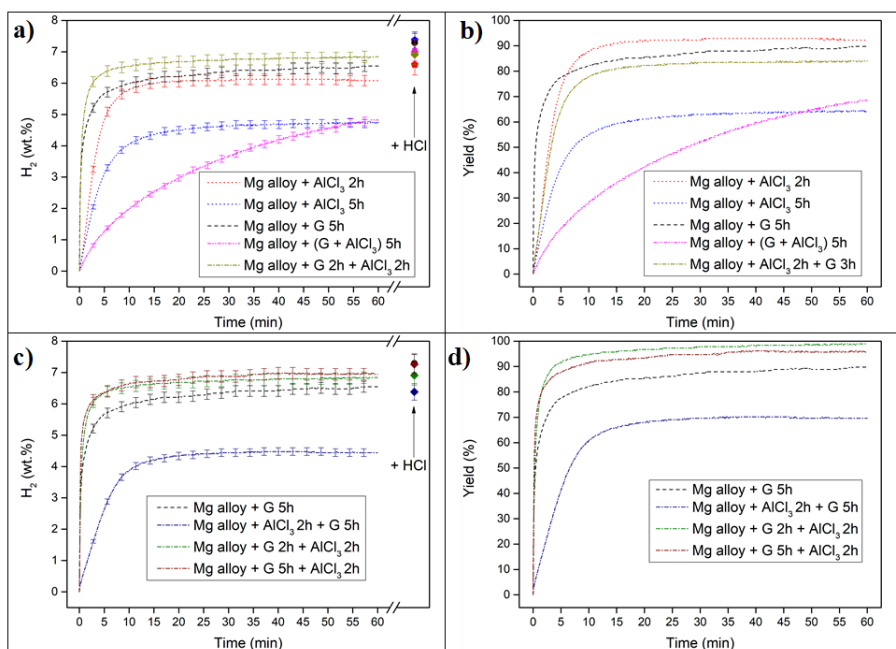


Fig. 7. a) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h, Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 5 h, Mg alloy + G 5 h, Mg alloy + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5 h and Mg alloy + G 2 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h and b) the corresponding yield ; c) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy + G 5 h, Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 5 h, Mg alloy + G 2 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h and Mg alloy + G 5 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h and d) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Fig. 7a and 7c.

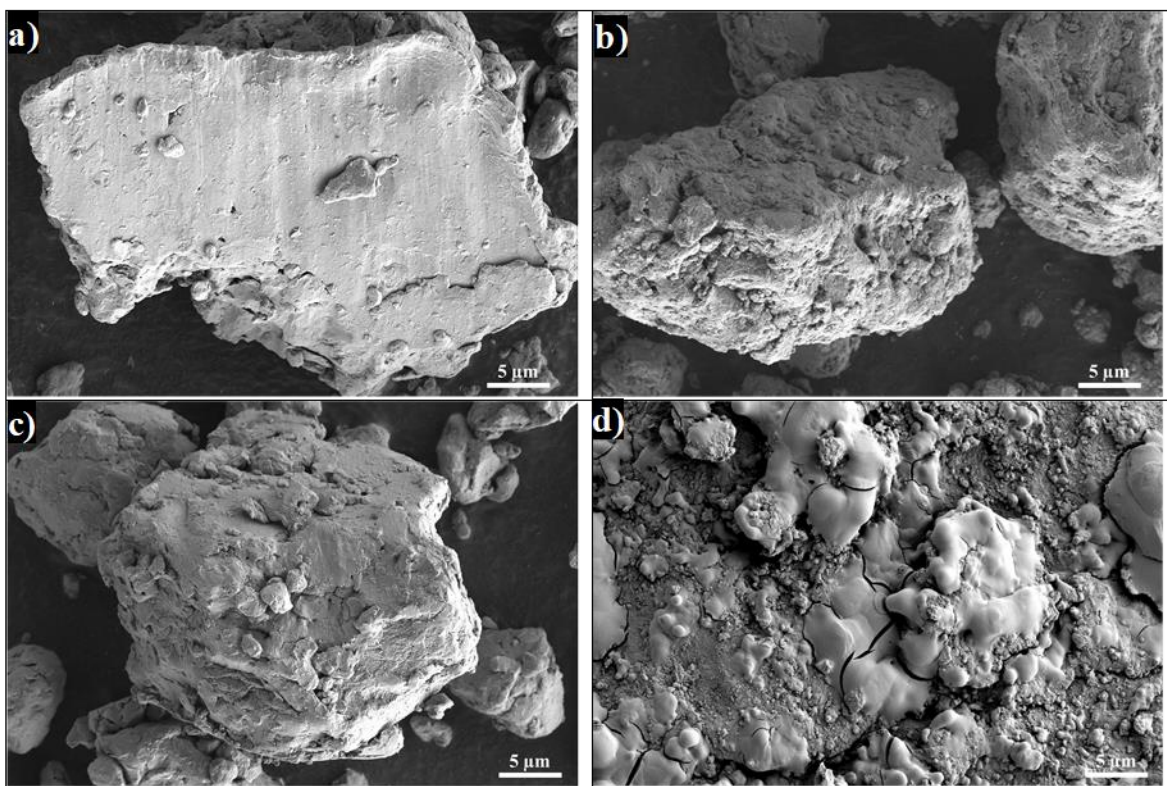


Fig. 8. SEM images of a) Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 3 h, b) Mg alloy + G 5 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h, c) Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 5 h and d) Mg alloy + G 2 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h.

Up to the moment the material with better hydrogen production properties is Mg alloy + G 5 h. It is interesting to compare this material with Mg alloy + G 5 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h, after chronologically adding AlCl<sub>3</sub>. Fig. 7c and 7d, and Table 2 show that Mg alloy + G 5 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h exhibits better hydrogen production properties than Mg alloy + G 5 h in terms of kinetics and yield, even though it has been milled longer. Evidently the chronological addition of G first and AlCl<sub>3</sub> afterwards allows us to combine the beneficial effects of both additives (Fig. 8b).

When Mg alloy + G 5 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h is compared with Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 5 h (same milling time) we observe that the order of incorporation of each additive is relevant. Effectively, Mg alloy + G 5 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h has considerably better hydrogen production properties than Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h + G 5 h (Fig. 7c and 7d, and Table 2) despite both having similar Mg crystallite sizes, particle sizes (Table 1) and morphologies (Fig. 8b and 8c). Evidently, mechanical milling is a complex process during which material properties change following different paths according to the particular physical, chemical and mechanical properties of the materials. It seems that adding G first could help by the formation of a protective graphite layer and the promotion of Mg hydriding (as observed in section 3.3 where Mg alloy was ball milled with graphite only), and then adding AlCl<sub>3</sub> next may have a multiple role by: (i) the creation of surface defects and particle size

reduction that promote pitting corrosion [25, 28, 29, 32, 40], (ii) the destabilization of the formed  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  during hydrolysis by the exothermic dissolution of the salt [25, 32] and (iii) the decrease of the pH due to the acidic character of  $\text{Al}^{3+}$ .

We have previously shown that the lesser the milling time the better the hydrogen production properties of the material. Then, it is interesting to analyze if the properties of Mg alloy + G 5 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h can be improved by reducing the milling time. To this end, the material Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h was prepared (Fig. 8d). In Fig. 7c and 7.d, and Table 2 we note that this last material is effectively better than the first one in terms of both kinetics and yield. Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h provides the best hydrolysis performance with a generation of 92% of the total  $\text{H}_2$  amount in 5 min and an almost complete hydrolysis (99%) after 60 min. By comparing these materials, it is interesting to note that Mg crystallite size does not seem to be a relevant property from the point of view of hydrogen production by hydrolysis in these materials. Both materials have excellent hydrolysis properties despite having different Mg crystallite sizes (28nm vs. 11nm, Table 1). On the other hand, particle size seems to be a relevant property. Comparing all the materials analyzed in these sections, we note that those with smaller particle sizes show the better hydrogen production properties. However, it is important to take into account that this property is not the sole factor that determines the hydrolysis properties of these materials. In sections 3.1 Ball milling time effect, 3.2 Effect of  $\text{AlCl}_3$ , 3.3 Effect of graphite addition we have extensively seen that longer milling times produce materials with worse hydrolysis properties, despite the reduction in particle size.

#### 4. Conclusion

In conclusion, we demonstrated that an *a priori* non-recyclable Mg alloy waste used in the sacrificial anode industry can be milled and re-used to produce hydrogen by the hydrolysis reaction in a 0.6 M  $\text{MgCl}_2$  solution. Prolonging milling time beyond 2 h under  $\text{H}_2$  reduces the hydrolysis performance of Mg alloy and improves the hydriding of Mg. Thus, the hydriding of Mg during ball milling increases the total hydrogen production capacity but reduces the yield of  $\text{H}_2$  produced by hydrolysis as  $\text{MgH}_2$  is less reactive than Mg.

Mg alloy milled with  $\text{AlCl}_3$  slowed the hydriding of Mg due to the formation of an  $\text{AlCl}_3$  (partial or total) layer on the surface. Mg alloy +  $\text{AlCl}_3$  2 h showed the best hydrolysis performance (92% of its total capacity in 60 min). The presence of  $\text{AlCl}_3$  hampers the formation of the passive film during hydrolysis by decreasing the pH. In fact, the exothermic dissolution of the additive which generates acid cations  $\text{Al}^{3+}$  (Lewis) and  $\text{H}^+$  (Brønsted) favors the dissolution of the hydroxide. Graphite addition, by its lubricating effect, delays the reduction of Mg alloy flakes into powder. After 5 h of milling, Mg alloy + G 5 h generated 78% of its total capacity in 5 min and 90% in 60

min. Additionally, reactive ball milling with graphite improves the hydriding of Mg of the alloy (e.g. Mg alloy + G 10 h contains 39 wt.% MgH<sub>2</sub>).

The simultaneous addition of graphite and AlCl<sub>3</sub> did not improve the hydrolysis performance and the persistence of the preferential orientation along the c axis for Mg after 10 h of milling indicates that the lubricating effect of graphite is more important in the presence of AlCl<sub>3</sub>. However, by incorporating the two additives sequentially, the best material from the hydrogen production point of view was obtained by milling Mg alloy with G for 2 h and then adding AlCl<sub>3</sub> and milling for 2 extra hours. This material, Mg alloy + G 2 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h produced 92% of its theoretical capacity in 5 min and total hydrolysis after 60 min.

Our procedure for the treatment of non-recyclable Mg-based waste led us to modify the reactivity of the alloy with respect to the aqueous solution with an optimal hydrolysis performance. Thus, non-recyclable waste can be milled to give them a "second life": hydrogen production through the hydrolysis reaction.

## **Acknowledgements**

This work was financially supported by the AZM & Saade Association, the Lebanese University and MINCyT-ECOS-SUD (project number A17A03). Authors also thank Lisea Carbone foundation for financial support and also Fondation Bordeaux Université (Mr Adrien Le Léon and Mrs Iryna Danylyshyna) for valuable help on administrative duty. Bernardo Pentke is acknowledged for his assistance with the scanning electron microscope.

---

## Supplementary material

### Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction

S. Al Bacha, S.A. Pighin, G. Urretavizcaya, M. Zakhour, F.J. Castro, M. Nakhl, J.-L. Bobet.

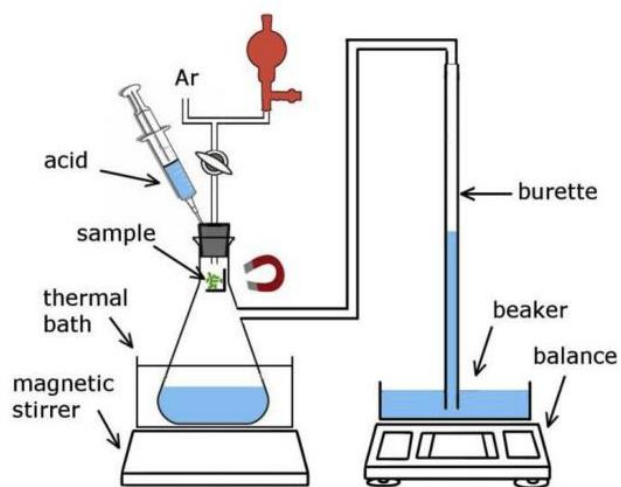


Figure 1: Hydrolysis reaction diagram reproduced from reference [1].

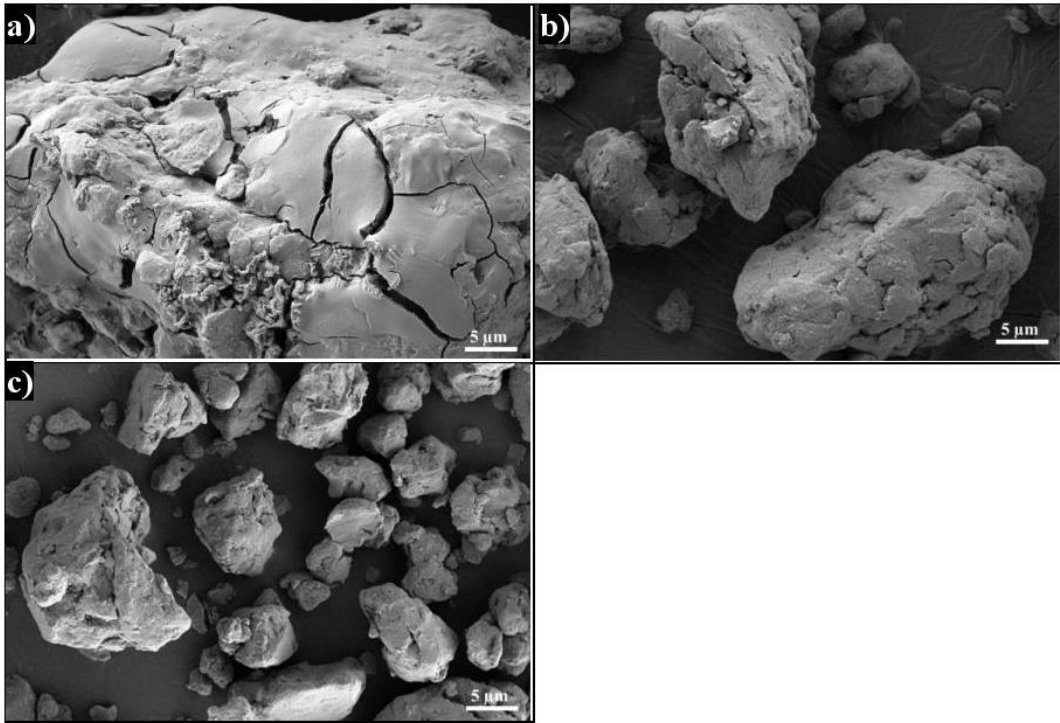


Figure 2: SEM images of a) Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2h, b) Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 5h and c) Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 10h.

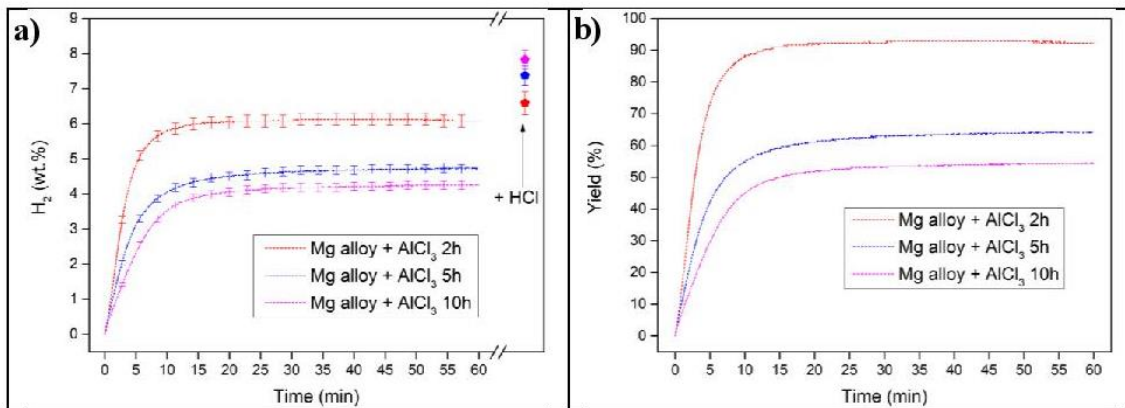


Figure 3: a) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> milled for 2h, 5h and 10h and b) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Figure 3.a.



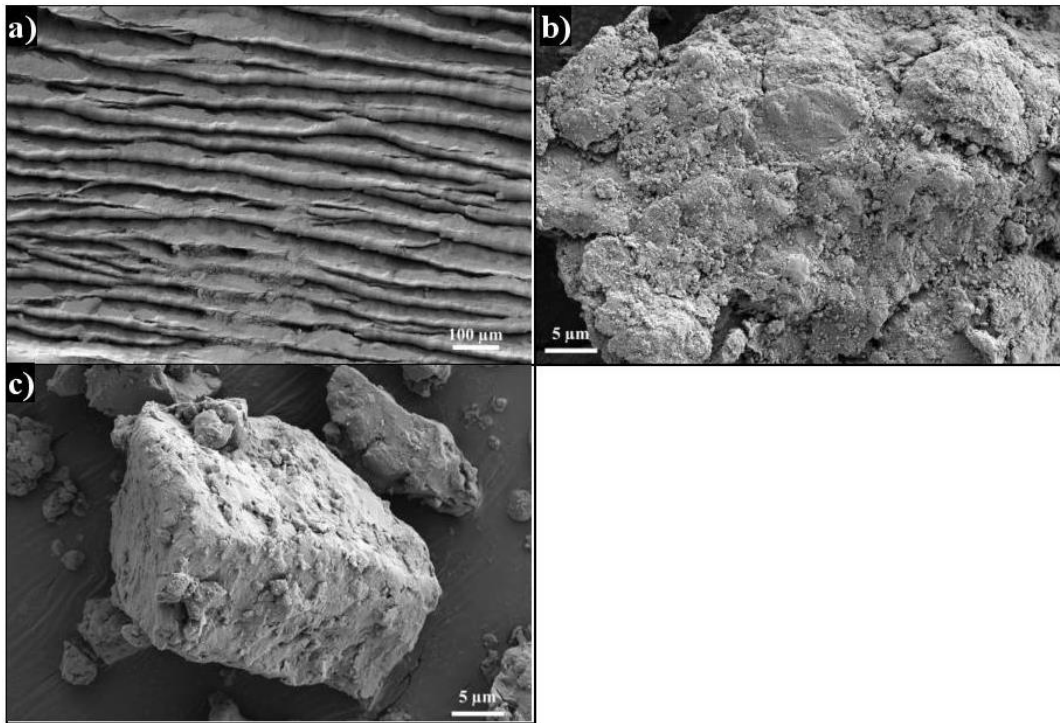


Figure 4: SEM images of a) Mg alloy + G 2h, b) Mg alloy + G 5h and c) Mg alloy + G 10h.

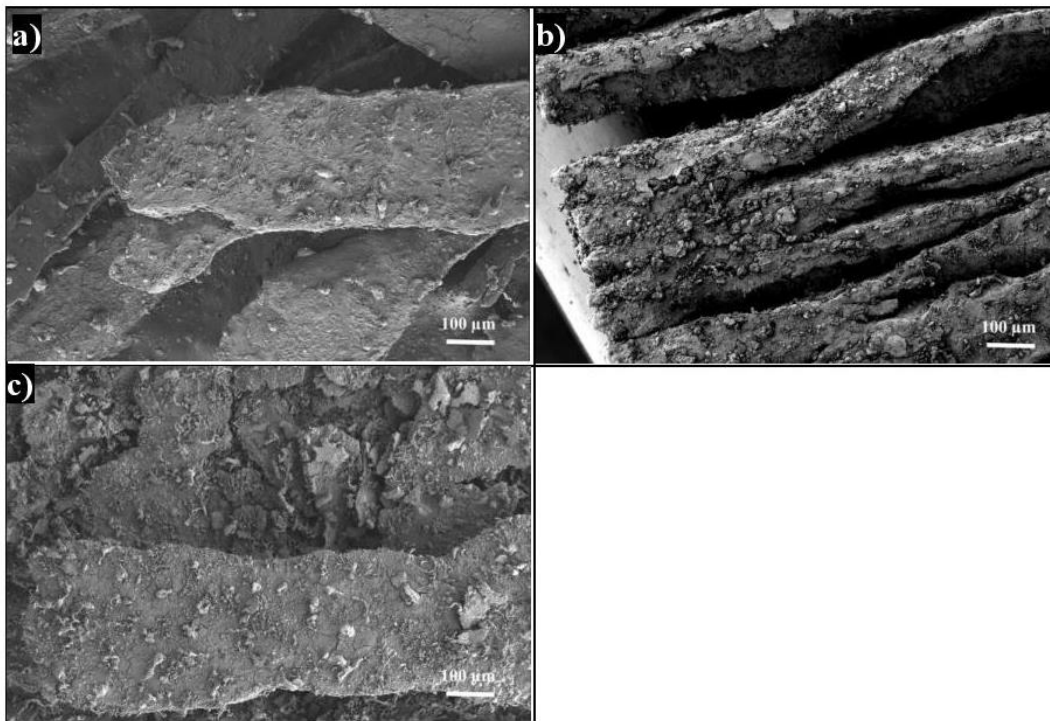


Figure 5: SEM images of a) Mg alloy + (G + AlCl<sub>3</sub>) 2h, b) Mg alloy + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h and c) Mg alloy + (G + AlCl<sub>3</sub>) 10h.

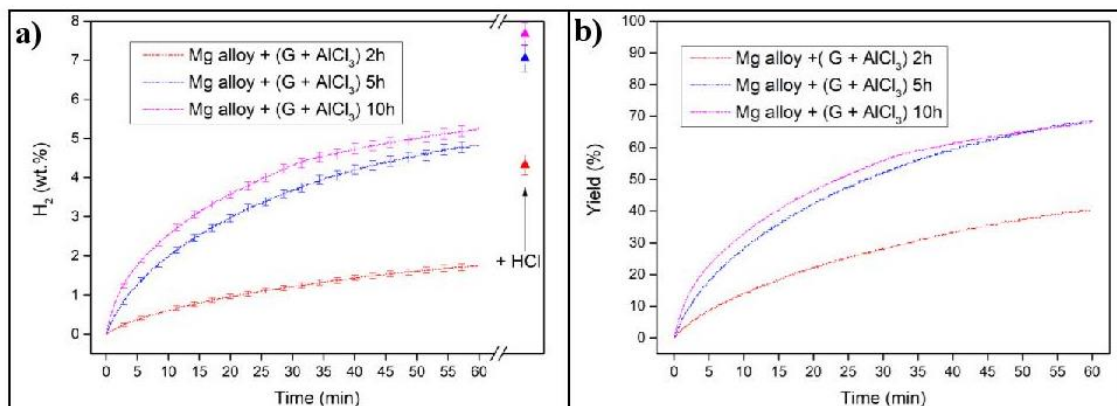


Figure 6: a) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy + G + AlCl<sub>3</sub> milled for 2h, 5h and 10h and b) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Figure 6.a.



Table 1: Quantification of Mg, Al, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, β-MgH<sub>2</sub>, γ-MgH<sub>2</sub>, MgO, Fe, Graphite and AlCl<sub>3</sub>. Al atoms occupancy in Mg matrix (x<sub>Al</sub>), Mg crystallites size (τ<sub>Mg</sub>) and particle size d<sub>90</sub> of all the materials involved in this study.

Sample	Rietveld refinement from XRD measurements											Particle size d <sub>90</sub> (µm)
	Mg*	Al*	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> *	β-MgH <sub>2</sub> *	γ-MgH <sub>2</sub> *	MgO*	Fe*	G*	AlCl <sub>3</sub> *	x <sub>Al</sub> in Mg (at.%)	τ <sub>Mg</sub> (nm)	
	Mg alloy	87	11	0	0	0	2	0	0	0	2.2	
Mg alloy 2h	89	5	0	3	0.6	3	0.2	0	0	1.9	27	32
Mg alloy 5h	82	5	0	10	0.8	2	0.3	0	0	3.3	15	13
Mg alloy 10h	77	1	0.9	17	2	2	1	0	0	6.9	10	11
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2h	90	8	0	0	0	2	0.1	0	5	2.0	22	23
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 5h	87	4	0	3	0	1	0.2	0	5	3.7	12	11
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 10h	93	0	0	5	0	1	1	0	5	6.4	9	11
Mg alloy + G 2h	84	5	0	0	0	5	0	5	0	2.1	22	+
Mg alloy + G 5h	71	6	0	10	2	5	1	5	0	1.5	26	6
Mg alloy + G 10h	52	0.4	0.5	39	0	2	1	5	0	5.4	7	6
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 2h	88	2	0	0	0	0	0	5	5	1.8	32	+
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5h	87	2	0	0	0	1	0	5	5	2.0	26	+
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 10h	87	3	0	0	0	0	0	5	5	1.9	28	+
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2h + G 3h	83	3	0	0	0	3	1	5	5	4.1	10	11
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2h + G 5h	81	5	0	0	0	4	1	5	5	2.7	14	10
Mg alloy + G 2h + AlCl <sub>3</sub> 2h	80	2	0	5	0	2	0	5	5	1.5	28	8
Mg alloy + G 5h + AlCl <sub>3</sub> 2h	64	8	0	13	2	2	2	5	5	1.7	17	7

\* values are given in wt. %.

+ the material is not a powder but flakes with an average particle size > 300 µm.

## Bibliography

1. Pighin, S. A., G. Urretavizcaya, J. L. Bobet, and F. J. Castro. Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding. *Journal of Alloys and Compounds* 2020 827:154000. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154000>

### II.2.1.3. Broyage sous argon

Les stratégies de traitement d'alliage Mg–Al par broyage sous H<sub>2</sub> ont été reproduites sous Ar pour illustrer l'effet de l'atmosphère de broyage sur la réactivité des déchets en hydrolyse. Les résultats des tests d'hydrolyse ont montré un comportement similaire aux déchets broyés sous H<sub>2</sub> où l'augmentation de la durée de broyage au-delà de 2h sans additif ou avec AlCl<sub>3</sub> n'améliore pas les performances d'hydrolyse. Le broyage pendant 2h avec du graphite ne réduit pas les copeaux en poudres. Le broyage par ajout simultané des 2 additifs a montré la compensation de l'effet bénéfique de chacun des additifs. En revanche, le broyage par ajout chronologique des additifs a amélioré les performances d'hydrolyse où l'alliage Mg–Al broyé pendant 2h avec du graphite suivi par un broyage pendant 2h avec AlCl<sub>3</sub> produit 98% de sa capacité de production de H<sub>2</sub> totale en 5 minutes et 99% en 60 minutes en raison de la formation de la couche protectrice du graphite à la surface de Mg et de la dissolution exothermique d'AlCl<sub>3</sub> qui favorise la dissolution de Mg(OH)<sub>2</sub> formé.

### II.2.2. Broyage à l'échelle industrielle

Afin de simuler la transition de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, les déchets d'alliages Mg–Al ont été broyés en utilisant un broyeur à faible puissance du type Uni-Ball-Mill II (figure II.2), permettant de préparer 100 g par batch soit 25 fois plus qu'avec le broyeur de laboratoire P6) ressemblant aux broyeurs souvent utilisés dans l'industrie.

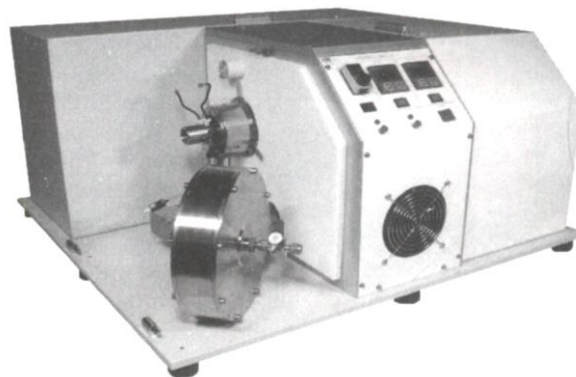


Figure II.2: Broyeur Uni-Ball-II (UB).

### II.2.2.1. Broyage sous argon

L'équivalence entre les 2 broyeurs P6 et UB a été investiguée en comparant le taux d'hydruration suite au broyage des déchets Mg–Al sous H<sub>2</sub> sans additifs. Nous avons remarqué que la durée de broyage doit être multipliée par un facteur de 10 pour que les alliages Mg–Al broyés avec l'UB aient la même composition que ceux broyés avec le P6. Ainsi, en se basant sur les résultats présentés dans la partie II.1.2.1, nous avons étudié l'effet du broyage de ces déchets avec du graphite pendant 20h et 50h (correspondant ainsi à 2 et 5h avec le P6) et l'effet synergique du graphite et d'AlCl<sub>3</sub> par ajout chronologique des 2 additifs (broyage avec G pendant 20h ou 50h suivi d'un broyage avec AlCl<sub>3</sub> pendant 20h) sous Ar. L'alliage Mg–Al broyé pendant 20h avec du graphite suivi d'un broyage pendant 20h avec AlCl<sub>3</sub> sous Ar montre les meilleures performances d'hydrolyse avec une production de 95% du volume de H<sub>2</sub> théorique en 5 minutes. Ces améliorations sont attribuées à la formation de la couche protectrice du graphite [3, 27], à la création des défauts (*e.g.* fissures) et à la dissolution d'AlCl<sub>3</sub> qui favorise la déstabilisation de Mg(OH)<sub>2</sub> formé [24, 37].

### II.2.2.2. Publication

Les résultats des parties II.1.2.1.3 et II.1.2.2 ont été publiés dans *International Journal of Hydrogen Energy* sous forme d'un article scientifique intitulé « Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste » [90]. Ce manuscrit a été soumis le 23 Mars 2020 et accepté le 23 Mai 2020.

# Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste

S. Al Bacha<sup>a,b</sup>, S.A. Pighin<sup>c,d</sup>, G. Urretavizcaya<sup>c,e</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>, M. Nakhl<sup>a</sup>, F.J. Castro<sup>c,e</sup>, J.-L. Bobet<sup>b,\*</sup>

<sup>f</sup> LCPM/PR2N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Lebanon

<sup>g</sup> University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

<sup>h</sup> CNEA, CONICET, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

<sup>i</sup> Universidad Nacional del Comahue, Centro Regional Universitario Bariloche, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

<sup>j</sup> Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, S.C. Bariloche, Río Negro, Argentina

\* Corresponding author: jean-louis.bobet@cns.fr, (J.-L. Bobet).

---

## Highlights

- Milling under Ar is more efficient than milling under H<sub>2</sub>.
  - Milling time with the “low-energy” mill is 10 times longer than that with the “high-energy” mill.
  - Total hydrolysis was obtained in 5 minutes for Mg alloy milled with graphite followed by milling with AlCl<sub>3</sub> under Ar. Excellent hydrolysis performances are obtained for Mg alloy milled with graphite under Ar. The scale-up of laboratory milling strategy to industrial scale has been established.
- 

## Abstract

Ball milling strategy is of prime importance on the hydrolysis performance of Mg alloy waste. The effect of milling device (*e.g.* Fritsch Pulverisette 6 (P6) and Australian Uni-Ball-II (UB)), milling atmosphere (H<sub>2</sub> and Ar), milling time, nature of the additives graphite and AlCl<sub>3</sub> and synergetic effect by chronological or simultaneous addition were examined. An equivalence between both mills was established and it was shown that the process with the UB is 10 times longer than that with the P6 to acquire a similar material. Mg alloy milled without additives in the P6 under Ar for 10 h improves the hydrolysis performance. Using a single additive, the best hydrolysis performances are obtained with graphite (yield of 95% of total capacity reached in 5 minutes) due to the formation of a protective graphite layer. By incorporating both additives sequentially, the best material, from the hydrogen production point of view, was Mg alloy milled with G for 2 h and then with AlCl<sub>3</sub> for 2 extra hours (full hydrolysis in 5 minutes). Mg alloy milled with the P6 were compared to those milled with the UB. Mg alloy milled with graphite or with sequential

addition of G and  $\text{AlCl}_3$  under Ar generated more than 90% of their total capacity. Our results confirm that laboratory - milling strategy can be scaled-up to industrial scale.

**Keywords:** Mg alloy waste; Ball milling; Hydrolysis reaction; Hydrogen; Milling atmosphere; Synergetic effect.

---

## Introduction

Ball milling is a simple and effective processing technique that induces structural, morphological and microstructural modification of materials by energetic impacts (balls to balls and balls to wall). Moreover, this technique can induce chemical reactions that do not normally occur at room temperature [91]. For this reason, ball milling in its various forms (*e.g.* mechanical alloying, reactive ball milling, etc.) is very commonly used in many areas of materials science and green chemistry, and recently in most experiments on hydrogen storage/production from Mg-based materials [3, 22, 26, 27, 60, 77, 91]. Based on the movement of the balls and the vial, various type of milling devices can be distinguished such as planetary, vibrational, rotational, magnetic and attrition mills [92, 93]. The planetary ball mill is one of the most popular and most effective at the same time [92].

The properties of the milled material depend on many parameters such as the type of mill, milling speed or frequency, milling time, milling atmosphere, ball-to-powder weight ratio, etc. [93]. During the milling process, significant heat is locally generated and this can affect the process [93]. Hence, rests are often included during high energy milling processes to avoid excessive heating of the sample, so that various milling strategies have been described in recent years.

Grosjean *et al.* [47] were the first to report the beneficial effect of milling on the improvement of corrosion of Mg and therefore on its hydrolysis. Particles size reduction promotes the dissolution of the passivation layer of  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  [22, 27, 71, 94] resulting in an improvement of the hydrolysis performance of Mg (*e.g.* by increasing the number of hydrolysis initiator sites). From the last two decades, several studies have shown that ball milling of Mg-based materials under Ar with additives (*e.g.* metals [3, 27, 30, 33, 72, 95-98], salts [25, 32, 35-38, 60, 71, 72, 97], graphite [3, 27, 60, 71], oxides [27, 39], sulphides [40]) improved the hydrolysis performances. It was proven that Mg-based wastes can be used to generate  $\text{H}_2$  by hydrolysis reaction [3, 13-18, 60]. Moreover, ball milling with [3] and without [17] additives has been shown to ameliorate the hydrolysis reaction of Mg-based wastes.

The author's earlier works [60, 71] have stated that the addition of cheap additives such as graphite and  $\text{AlCl}_3$  during ball milling of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and an Mg alloy was beneficial to their hydrolysis

performance. In our previous work, we have studied the effects of reactive ball milling (under H<sub>2</sub>) and the singular and synergetic addition of graphite and AlCl<sub>3</sub> on the hydrolysis performances of Mg alloy waste [60]. We have shown that increasing the milling time without additive beyond 2 h reduces the hydrolysis performance. Adding AlCl<sub>3</sub> slightly improves the hydrogen production properties after 2 h of milling while incorporating graphite (as single additive) moderately reduces the hydrolysis properties. On the other hand, the simultaneous or chronological addition, and the order of incorporation of graphite and AlCl<sub>3</sub> strongly affect the microstructural properties of the material, and consequently the hydrogen production performance. Milling under H<sub>2</sub> may form MgH<sub>2</sub> which increases the total hydrogen generation capacity of the material but also decreases the kinetics due to the lower reactivity of MgH<sub>2</sub> compared with Mg [80].

In the present work, we have established an equivalence between 2 milling devices: the “high-energy” Fritsch Pulverisette 6 and the “low-energy” Uni-Ball-II to simulate the transition from the laboratory to the industrial scale. Given the risk of using hydrogen in industrial applications, we compared Mg alloy milled under H<sub>2</sub> and under Ar using both mills. The effects of the ball milling time, the use of additives (graphite and AlCl<sub>3</sub>) and the synergetic effect of adding both additives in all strategies (*i.e.* ball milling using (i) the Pulverisette 6 under H<sub>2</sub> [60] and Ar and (ii) the Uni-Ball-II under Ar) were discussed. The results presented will allow us to establish the best strategy for activating Mg alloy waste in order to produce hydrogen by the hydrolysis reaction. It will also give us some trends to upscale the process.

## Experimental details

Waste of Mg-based alloy from the machining of sacrificial anodes for water heaters mixed with some Al scraps (as provided by Roberto Cordes S.A., Argentina) was cleaned with acetone following the procedure reported in our previous study [60]. In this reference the material was reported as “Mg alloy”, but subsequent analysis has shown that the material was a real manufacturing waste composed of scraps of AZ31 mixed with some Al scraps in a proportion closer to that of AZ91. The global amount of Al and Zn in the material was estimated by Inductively Coupled Argon Plasma (using a Varian 720ES ICP-OES spectrometer) elemental analysis is detailed in Table 1.

Table 1. Nominal composition of Mg alloy magnesium waste in wt.%

Element	Al	Zn	Mg
Content (wt.%)	8.1	0.9	Bal.

Mg alloy milling was performed under 5 bar of H<sub>2</sub> or Ar at room temperature in a (i) “low-energy” (maximum rotation speed of 200 rpm) milling device Uni-Ball-Mill II, from Australian Scientific Instruments, with a double magnet in the bottom vertical position (subsequently named UB) and

(ii) “high-energy” (maximum rotation speed of 600 rpm) planetary mono mill Fritsch Pulverisette 6 (subsequently named P6). The ball-to-powder mass ratio was fixed to 40:1 in both cases. The rotational speed in the UB was fixed to 185 rpm without a pause (continuous milling). The milling with the P6 was performed at 400 rpm with the sequence of 10 minutes (min) of milling followed by 20 min of rest [60]. Graphite powder G (99%, Aldrich) and anhydrous aluminum chloride powder  $\text{AlCl}_3$  (98%, Aldrich) were used as additives.

To minimize the air exposure, the materials were stored in argon-filled glove box. Nevertheless, before any hydrolysis tests, it was mandatory to expose the sample to air but we succeed to limit it to a maximum of 7 min.

Hydrolysis tests (Room temperature and atmospheric pressure, 20 mg of sample with 100 mL of salted water) were performed following the same procedure described in Ref. [60, 80]. 10 mL of a 0.5 M HCl solution were added to the reactor after 60 min of starting of the hydrolysis test to complete the reaction. The volume of  $\text{H}_2$  generated after the addition of HCl corresponds to the theoretical volume calculated by considering the hydrolysis of Mg,  $\text{MgH}_2$  and Al. The amount of each phase was estimated from XRD refinements.

Mg alloy milled materials were analyzed by X-ray diffraction (Bruker Advance D8 diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation), laser granulometry in ethanol (Malvern Mastersizer hydro 2000<sup>®</sup> analyzer) and scanning electron microscopy (SEM-FIB Zeiss Crossbeam 340 coupled to an EDS detector). The crystalline phases identification was done using the ICDD database and quantification was estimated by Rietveld refinement using TOPAS [82]. The crystallites size ( $\tau$ ) was calculated according to the weighted Scherrer formula. The amount of Al incorporated into the Mg matrix ( $x_{\text{Al}}$ , occupancy) was estimated from the relationship between cell parameter and solubility established by Ref. [83]. Particles size data are expressed as number distribution ( $d_{90}$ ). Note that  $d_{90}$  corresponds to the maximum diameter of 90% of the particles.

Before any analysis, the obtained powder was passed through a sieve of 200  $\mu\text{m}$ , unless no powder was contained in the product of ball milling.

Throughout this work, the materials will be named as follows:

- Mg alloy mh: Mg alloy milled for m hours,
- Mg alloy + X mh: Mg alloy milled with 5 wt.% of X for m hours,
- Mg alloy + (X + Y) mh: Mg alloy milled with 5 wt.% of X and 5 wt.% of Y for m hours and
- Mg alloy + X mh + Y nh: Mg alloy milled with 5 wt.% of X for m hours followed by a milling with 5 wt.% of Y for n hours, (X,Y =  $\text{AlCl}_3$ , G).



## Results and discussion

### *Equivalence between P6 and UB mills*

Industrial mills are much larger than laboratory mills such as P6. On the other hand, high energy laboratory mills allow to reduce milling time [93, 99]. To establish an equivalence between both milling devices, the hydriding of Mg has been selected as an easy indicator of the milling efficiency since it depends on the morphology and the structure of the milled material. Therefore, Mg alloy was milled under  $H_2$  using both mills (*i.e.* P6 and UB) and the amount of  $MgH_2$  formed was determined.

Fig. 1a shows that ball milling with the UB mill (for 35 h, 50 h and 100 h) modifies the structure of the alloy as observed with the P6 mill [60]. During prolonged milling, large energy is accumulated into the material, dislocations occur in all directions and therefore Mg preferential orientation along the c axis (*i.e.* maximum intensity for the (002) plane of Mg) disappears [3, 47, 60]. Moreover, milling for longer duration (*i.e.* 100 h) increases Fe contamination from the milling jar and balls. As observed during ball milling of Mg alloy under  $H_2$  in the P6 [60], the more Mg peaks are shifted towards higher  $2\theta$  angles, the more Al atoms are inserted in the Mg matrix (*i.e.* the occupancy of Al in Mg ( $x_{Al}$ ) increases from 2 at.% after 35 h of milling to 5.6 at.% after 100 h of milling). As milling proceeds, Mg peaks width broadens as a consequence of crystallites size reduction. Ball milling of Mg alloy activates its Mg matrix (*i.e.* crystallites and particles size decrease, *Cf* Table 2) which reacts with the hydrogen of the milling chamber to form  $\beta$ - $MgH_2$ . The amount of  $MgH_2$  increases from 9 wt.% to 24 wt.% by prolonging the milling from 35 h to 100 h (Table 2). From Fig. 1b and Table 2, it should be noted that the content of  $MgH_2$  in Mg alloy milled with the P6 for 5 h and Mg alloy milled with the UB for 50 h is almost similar. The one order of magnitude between the milling time with P6 and UB can also be highlighted for the evolution of the Mg crystallites size as seen from Fig. 1c.

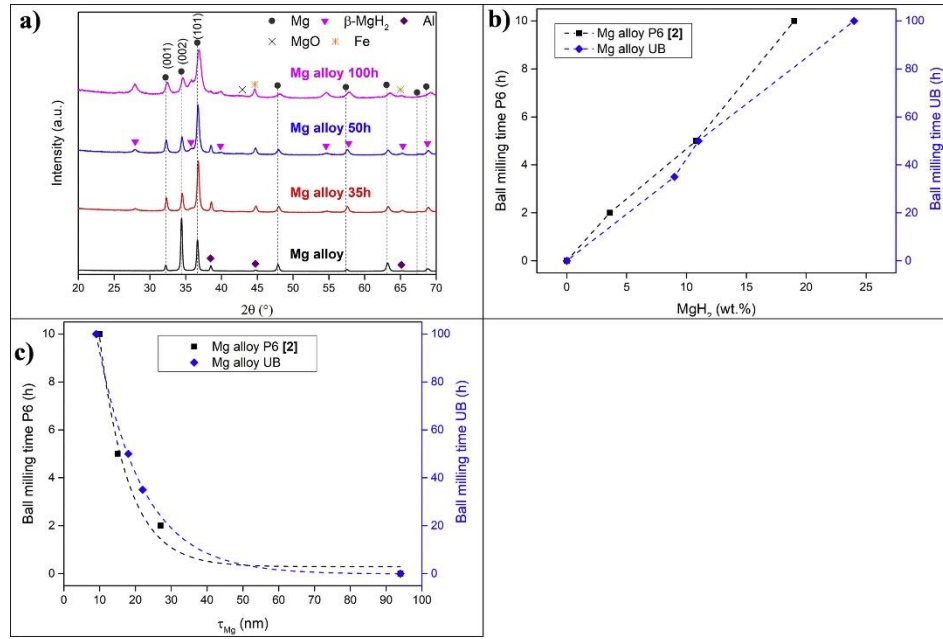


Fig. 1. a) XRD patterns of Mg alloy, Mg alloy milled with the UB under H<sub>2</sub> for 35 h, 50 h and 100 h; variation of b) MgH<sub>2</sub> amount and c) Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) in Mg alloy milled without additives under H<sub>2</sub> with the P6 [60] and with the UB.

Table 2. Quantification of Mg,  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, Al atoms occupancy in Mg matrix ( $x_{Al}$ ), Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) and particle size  $d_{90}$  of Mg alloy milled under H<sub>2</sub> without additives in the P6 [60] and in the UB mill.

Mill device	Sample	Rietveld refinement from XRD measurements					Particle size $d_{90}$ ( $\mu$ m)
		Mg <sup>a</sup>	$\beta$ -MgH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	$\gamma$ -MgH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	$x_{Al}$ in Mg (at.%)	$\tau_{Mg}$ (nm)	
	Mg alloy	87	0	0	2.2	94	<sup>b</sup>
P6 [60]	Mg alloy 2 h	89	3	0.6	1.9	27	32
	Mg alloy 5 h	82	10	0.8	3.3	15	13
	Mg alloy 10 h	77	17	2	6.9	10	11
	Mg alloy 35 h	79	9	0	2	22	18
UB	Mg alloy 50 h	78	11	0	2.4	18	12
	Mg alloy 100 h	69	24	0	5.6	9	7

<sup>a</sup> Values are given in wt.%.

<sup>b</sup> The material is not a powder but flakes.

In term of milling energy, many parameters need to be taken into account (*e.g.* rotational speed, size of milling vial, ball-to-powder mass ratio, etc.). Therefore, we can conclude that roughly 1 h of milling with the P6 is equivalent to 10 h of milling with the UB.

### ***Ball milling with the P6 under Ar***

Ball milling Mg-based materials under  $H_2$  leads to the formation of  $MgH_2$  which (i) increases the total capacity of hydrogen generation of the milled material but also (ii) decreases the reactivity as  $MgH_2$  is less reactive (in term of hydrolysis performance) than Mg [27, 80].

Hydrogen is a hazard gas with low ignition energy of 0.02 mJ (which is at least 5 times lower than that of other gases such as benzene or butane, high range of flammability and explosion, etc.) and has also a severe impact on materials (*e.g.* hydrogen embrittlement of steel) [100]. Milling under  $H_2$  can, therefore, lead to serious risks (i) on the milling tools (*e.g.* milling chamber and milling balls) or (ii) in the case of a leak in the system. Then, we investigated the effect of ball milling under inert atmosphere such as Ar in the absence and in the presence of 5 wt.% of additives (*i.e.* graphite and  $AlCl_3$ ), and the synergistic effect by chronological or simultaneous addition of both additives.

#### ***Effect of ball milling time***

Milling Mg alloy without additives for 2, 5 and 10 h accumulates energy in the powder which causes the disappearance of the preferential orientation of Mg along the c-axis [100] (Fig. 2a). As mentioned before [60], the shift of Mg XRD peaks toward higher  $2\theta$  angles is due to the insertion of Al atoms into the Mg matrix. Al atoms occupancy in Mg matrix ( $x_{Al}$ ) increases from 2.2 at.% to 7.2 at.% after 10 h of milling (Table 3). The peaks broadening is attributed to the reduction in crystallite size (from 27 nm to 10 nm, *Cf* Table 3). Also, at longer milling times, the peak attributed to Fe grows indicating an increased amount of contamination from the milling tools (Fig. 2a).

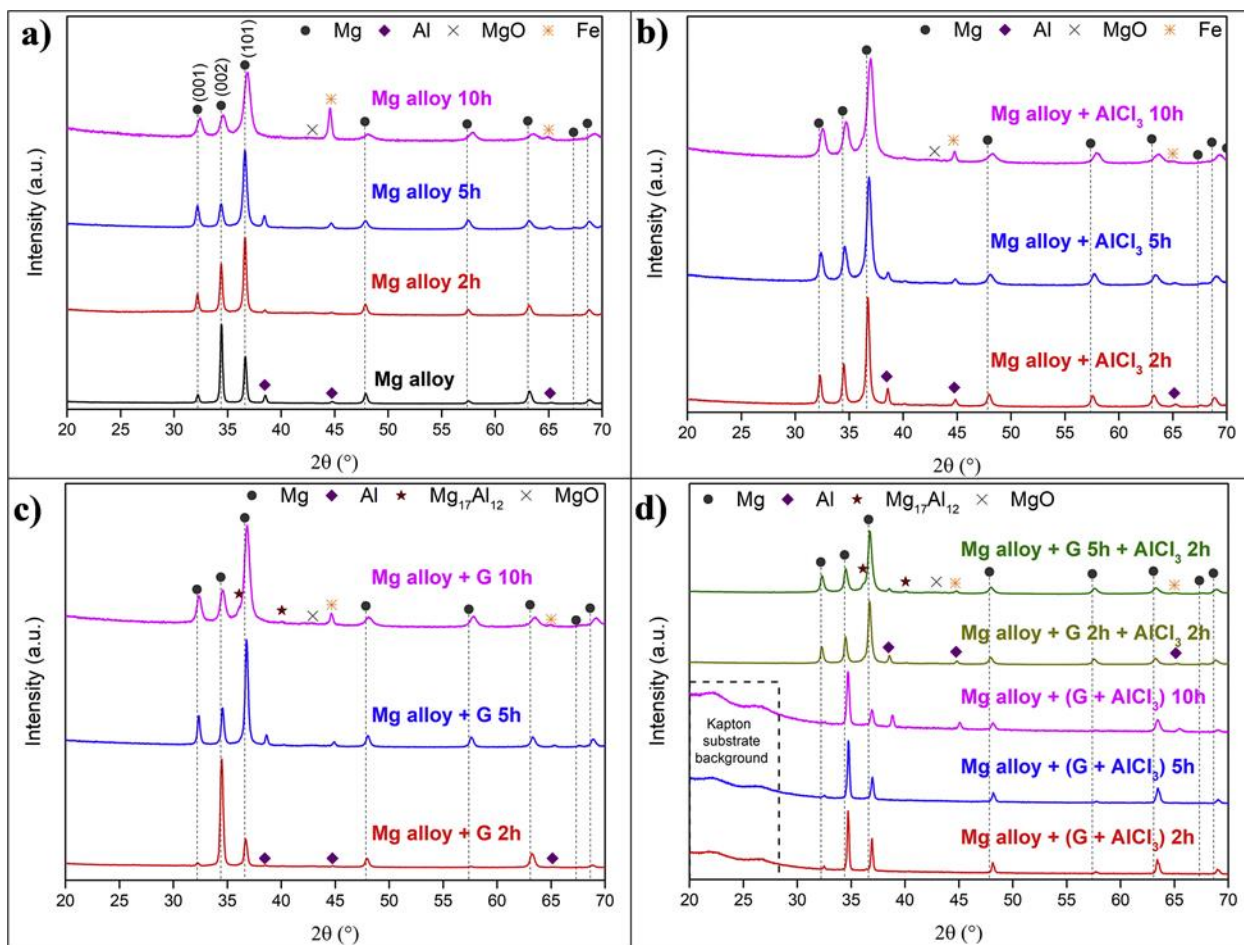


Fig. 2: XRD patterns of a) Mg alloy milled without additives, b) Mg alloy milled with  $\text{AlCl}_3$ , c) Mg alloy milled with G and d) Mg alloy milled with G and  $\text{AlCl}_3$  under Ar with the P6.

Table 3. Al atoms occupancy in Mg matrix ( $x_{Al}$ ), Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) and particle size  $d_{90}$  of all Mg alloy milled with the P6 mill under Ar atmosphere.

Sample	Rietveld refinement from XRD measurements		Particle size $d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
	$x_{Al}$ in Mg (at.%)	$\tau_{Mg}$ (nm)	
Mg alloy	2.2	94	<sup>a</sup>
Mg alloy 2 h	1.8	27	54
Mg alloy 5 h	2.2	17	23
Mg alloy 10 h	7.2	10	19
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h	1.8	23	14
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 5 h	3.2	13	13
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 10 h	6.1	10	10
Mg alloy + G 2 h	1.7	28	<sup>a</sup>
Mg alloy + G 5 h	1.6	25	21
Mg alloy + G 10 h	5.3	12	16
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 2 h	1.5	91	<sup>a</sup>
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5 h	1.4	38	<sup>a</sup>
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 10 h	1.5	29	<sup>a</sup>
Mg alloy + G 2 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	1.7	23	12
Mg alloy + G 5 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	2.2	17	8

<sup>a</sup> The material is not a powder but flakes.

From Table 3, it is shown that particle size  $d_{90}$  decreases from 54  $\mu\text{m}$  to 19  $\mu\text{m}$  by prolonging milling time from 2 h to 10 h.

Mg alloy milled without additives under H<sub>2</sub> (Table 2) and Ar (Table 3) gives similar Mg crystallite sizes while milling under H<sub>2</sub> leads to smaller particles. This may be attributed to the formation of the brittle MgH<sub>2</sub> that helps to enhance the decrease of particles size.

Unmilled Mg alloy barely reacts in 0.6 M MgCl<sub>2</sub> solution with 1.1 wt.% of H<sub>2</sub> generated within 1 h of hydrolysis reaction (Table 4). According to Table 4, the increase in milling time (*i.e.* 2, 5 and 10 h) improved the hydrogen generation in the first 5 min (3.2 wt.%, 4.1 wt.% and 5.8 wt.% of H<sub>2</sub> for Mg alloy 2 h, 5 h and 10 h respectively), whereas the hydrogen amount generated after 60 min decreases first, and then recuperates a bit, by prolonging milling time. The reduction in particles size (*Cf* Table 3) increases the specific surface area of Mg which reacts rapidly with water (high kinetics during the first minutes) and then, forms the passivation layer Mg(OH)<sub>2</sub> [94] which blocks the path of H<sub>2</sub>O to react with the Mg core (*i.e.* lower H<sub>2</sub> generation after 60 min) [27]. The fact that the surface defects are more efficient than bulk defects [71], the effect of the variation of

the crystallites size (*i.e.* bulk defects) on the hydrolysis performances of milled Mg alloy is not taken into consideration.

Table 4. Hydrogen production by hydrolysis with Mg alloy milled with the P6 mill under Ar atmosphere after 5 min and 60 min of reaction in 0.6 M MgCl<sub>2</sub> solution, after 0.5 M HCl solution addition considered as being the total hydrogen amount produced) and the calculated yield.

Sample	H <sub>2</sub> generation in 0.6 M MgCl <sub>2</sub> after				H <sub>2</sub> (wt.%) generation in 0.5 M HCl <sup>b</sup>
	5 min		60 min		
	H <sub>2</sub> (wt.%)	Yield (%) <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> (wt.%)	Yield (%) <sup>a</sup>	
Mg alloy	0.03 ± 0.03	0.5	1.1 ± 0.1	17.2	6.7 ± 0.2
Mg alloy 2 h	3.2 ± 0.1	40.2	7.5 ± 0.2	94.9	8.0 ± 0.4
Mg alloy 5 h	4.1 ± 0.1	53.6	6.0 ± 0.2	78.4	7.6 ± 0.3
Mg alloy 10 h	5.8 ± 0.2	81.0	6.5 ± 0.2	89.9	7.2 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 2 h	4.9 ± 0.1	74.0	5.9 ± 0.2	89.1	6.6 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 5 h	3.7 ± 0.1	52.1	4.7 ± 0.1	67.2	7.0 ± 0.3
Mg alloy + AlCl <sub>3</sub> 10 h	4.3 ± 0.1	56.0	5.1 ± 0.1	67.0	7.6 ± 0.3
Mg alloy + G 2 h	4.5 ± 0.1	76.9	5.7 ± 0.2	97.0	5.9 ± 0.3
Mg alloy + G 5 h	6.5 ± 0.2	95.3	6.8 ± 0.2	98.8	6.9 ± 0.3
Mg alloy + G 10 h	5.7 ± 0.2	77.3	6.8 ± 0.2	92.5	7.3 ± 0.3
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 2 h	0.2 ± 0.04	3.6	1.4 ± 0.1	21.9	6.3 ± 0.2
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5 h	0.4 ± 0.04	6.5	1.9 ± 0.1	34.6	5.5 ± 0.2
Mg alloy + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 10 h	1.0 ± 0.05	15.7	3.7 ± 0.1	55.1	6.6 ± 0.3
Mg alloy + G 2 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	6.0 ± 0.2	97.6	6.1 ± 0.2	99.4	6.1 ± 0.3
Mg alloy + G 5 h + AlCl <sub>3</sub> 2 h	5.9 ± 0.2	90.5	6.0 ± 0.2	92.1	6.5 ± 0.3

<sup>a</sup> Values are normalized with respect to the total H<sub>2</sub> generated after the addition of 0.5 M HCl solution.

<sup>b</sup> After adding HCl, the hydrolysis reaction is considered complete and the amount of hydrogen produced is considered as the maximum H<sub>2</sub> production.

#### *Singular effect of AlCl<sub>3</sub> and G addition*

Ball milling Mg alloy with AlCl<sub>3</sub> or G under H<sub>2</sub> was proven to be beneficial on the hydrolysis performance [60]. Mg alloy milled with AlCl<sub>3</sub> slowed the hydriding of Mg due to the formation of an AlCl<sub>3</sub> (partial or total) layer on the surface and 2 h of milling was optimal to reach the best hydrolysis performance (92% of its total capacity in 60 min). For the graphite, 5 h of milling was necessary to improve both Mg hydriding (12 wt.% of MgH<sub>2</sub> formed in Mg alloy + G 5 h [60]) and hydrolysis performances (90% of its total capacity in 60 min).

The effect of milling with 5 wt.% of each of the 2 additives under Ar was investigated by varying the milling time for 2, 5 and 10 h. The preferential orientation along the c-axis of Mg disappears after milling with AlCl<sub>3</sub> (Fig. 2b) whereas it persists after 2 h of milling with G due to its lubricating

effect (Fig. 2c) [3, 27].  $\text{AlCl}_3$  and graphite act differently during ball milling. Graphite, by its lubricating effect, does not further improve the milling efficiency while  $\text{AlCl}_3$  increases its efficiency. In other words, Mg alloy milled with  $\text{AlCl}_3$  shows smaller Mg crystallites size and particles size compared to Mg alloy milled without additives (Cf Table 3). Mg alloy milled with graphite possesses approximately the same  $\tau_{\text{Mg}}$  and  $d_{90}$  than Mg alloy milled without additives (Cf Table 3).

Milling in the presence of  $\text{AlCl}_3$  generates surface defects (*i.e.* cracks) and reduces particles size (Fig. 3b) [35, 37, 71, 78] while milling with graphite requires 5 h to reduce the flakes into powders (Mg alloy + G 2 h is not a powder, Cf Fig. 3c).

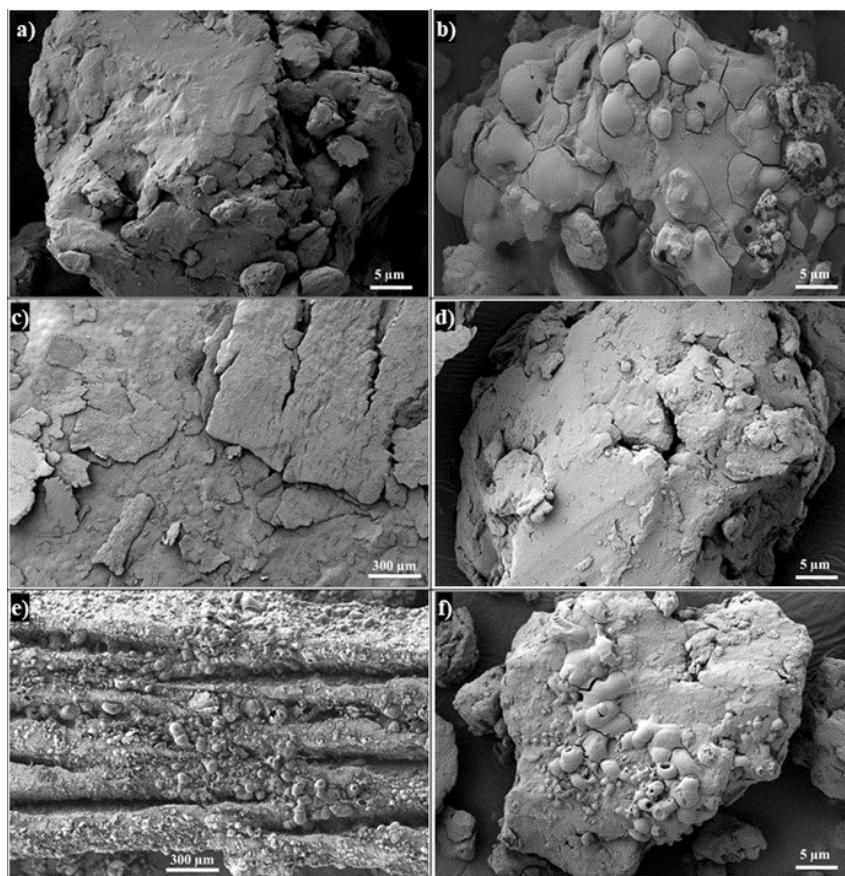


Fig. 3. SEM images of a) Mg alloy 10 h, b) Mg alloy +  $\text{AlCl}_3$  2 h, c) Mg alloy + G 2 h, d) Mg alloy + G 5 h, e) Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 10 h and f) Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h milled under Ar with the P6.

Referring to Table 4, Mg alloy milled 2 h with  $\text{AlCl}_3$  shows better hydrolysis performance than Mg alloy milled without additives (4.9 wt.% of  $\text{H}_2$  produced in 5 min (*i.e.* yield of 74% of its total capacity) and 5.9 wt.% in 60 min (*i.e.* yield of 89% of its total capacity)). The improvement of the hydrolysis kinetics is attributed to (i) the increase of the surface defects which promote pitting corrosion due to  $\text{Cl}^-$  ions (from  $\text{MgCl}_2$  solution) and (ii) the exothermic dissolution of  $\text{AlCl}_3$  during

the reaction which generates Lewis acid cation  $\text{Al}^{3+}$  and Brønsted acid cation  $\text{H}^+$  [3, 47, 71] which favors the dissolution of the passive layer of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [37, 60, 71]. Nevertheless, as observed for Mg alloy milled with  $\text{AlCl}_3$  under  $\text{H}_2$  [60], milling for more than 2 h with  $\text{AlCl}_3$  decreases the hydrolysis performance due to increased oxidation of the powder and to the homogeneity of the defects distribution in the material after prolonging milling time [31].

Mg alloy + G 5 h shows the best hydrolysis performances compared to Mg alloy milled with a single additive, with a generation of 6.5 wt.%  $\text{H}_2$  during the first 5 min (*i.e.* yield of 95% of its total capacity) and 6.8 wt.%  $\text{H}_2$  after 60 min (corresponding to a total hydrolysis reaction, *Cf* Table 4). The relative low hydrogen production by hydrolysis with Mg alloy + G 2 h (compared to that with Mg alloy + G 5 h and 10 h) is attributed to the large size of particles (*i.e.* greater than 300  $\mu\text{m}$ , *Cf* Table 3), which reduces the reactive surface area between Mg and  $\text{H}_2\text{O}$ . The low hydrogen production capacity for the latter material (5.9 wt.%  $\text{H}_2$ , *Cf* Table 4) is explained by the fact that, during ball milling with graphite for 2 h, no powder is obtained and graphite is distributed inhomogeneously on the flakes. On the other hand, prolonged milling with graphite (*i.e.* 10 h) decrease the hydrolysis performances (Table 4) due to the destabilization of the protective graphite layer on the surface of Mg (formation of graphite agglomerates [3]), and the increased oxidation of the powder and the homogeneity of the defects distribution in the material [31].

However, hydrolysis performances of Mg alloy milled with graphite was better to those of Mg alloy milled without additives and with  $\text{AlCl}_3$  due to the presence of a graphite layer on the surface which hinders the adhesion of the passive  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [3, 27].

#### *Synergetic effect of graphite and $\text{AlCl}_3$*

Up to now, we have shown that milling with  $\text{AlCl}_3$  for 2 h and milling with G for 5 h improves the hydrolysis performances of Mg alloy (Singular effect of  $\text{AlCl}_3$  and G addition). In this context, it is of interest to study the possible synergistic effect by adding 5 wt.% of graphite and  $\text{AlCl}_3$ , either by simultaneous or chronological addition.

Considering the simultaneous addition of G and  $\text{AlCl}_3$ , changing the mill gas (*i.e.* Ar or  $\text{H}_2$  [60]) does not reveal significant modification in the structure and morphology of the materials. The crystallographic preferred orientation persists even after 10 h of ball mill (Fig. 2d) and Al atoms occupancy in Mg matrix does not increase by prolonging milling time ( $x_{\text{Al}} = 1.5$  at.%, *Cf* Table 3). Moreover, Mg crystallites size is greater than that of Mg alloy milled for the same duration without additives (91 nm vs. 27 nm for 2 h, 38 nm vs. 17 nm for 5 h and 29 nm vs. 10 nm for 10 h, *Cf* Table 3) and only flakes were obtained with a  $d_{90}$  greater than 300  $\mu\text{m}$  (Fig. 3e). It is noticed that increasing ball milling time (*i.e.* 2, 5 and 10 h) with both G and  $\text{AlCl}_3$  simultaneously enhances the hydrolysis performances with a generation of 22%, 35% and 55% of the total hydrogen generation capacity respectively. As observed for Mg alloy + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) milled under  $\text{H}_2$  [60], the



simultaneous addition of graphite and  $\text{AlCl}_3$  somewhat cancels the individual positive effect of each additive, leading to a less efficient milling and then to lower hydrolysis performances (for example, 1 wt.% of  $\text{H}_2$  produced in 5 min and 3.7 wt.% in 60 min for AZ91 + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 10 h).

When studying the effect of chronological addition of  $\text{AlCl}_3$  and G, on the basis of our previous results[60], that show that the addition of G after ball milling Mg alloy with  $\text{AlCl}_3$  for 2 h did not reveal a beneficial effect on hydrolysis, such procedure was not taken into consideration in the present work. Therefore, the sequential addition of first G and then  $\text{AlCl}_3$  was studied, choosing milling times of 2 and 5 h for G and of 2 h after  $\text{AlCl}_3$  addition, as this is the optimal milling time with this additive (Singular effect of  $\text{AlCl}_3$  and G addition).

The preferential orientation along the c-axis in Mg alloy + G 2 h (Fig. 2c) disappears after further milling for 2 h with  $\text{AlCl}_3$  (Fig. 2d). In both materials (*i.e.* Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h and Mg alloy + G 5 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h), Mg crystallites size and particles size reduction was observed after additional milling with  $\text{AlCl}_3$ . Indeed, Mg crystallites size slightly decrease from 28 nm to 23 nm for Mg alloy + G 2 h and Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h respectively and from 25 nm to 17 nm for Mg alloy + G 5 h and Mg alloy + G 5 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h respectively (Table 3). This may be caused by either the presence of  $\text{AlCl}_3$  which improve ball milling efficiency or by prolonging ball milling time from 2 h to 4 h or from 5 h to 7 h. Particle size (*i.e.*  $d_{90}$ ) reduction from greater than 300  $\mu\text{m}$  to 12  $\mu\text{m}$  for Mg alloy + G 2 h and Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h is induced by the presence of  $\text{AlCl}_3$ . In fact, SEM images of the latter material reveal the presence of surface defects caused by ball milling with  $\text{AlCl}_3$  (Fig. 3f). Both chronologically-added materials have excellent hydrolysis properties despite having slightly different Mg crystallite sizes (23 nm vs. 17 nm, *Cf* Table 3) and particles size (12  $\mu\text{m}$  vs. 8  $\mu\text{m}$ , *Cf* Table 3). We have previously shown that the lesser the milling time the better the hydrogen production performance of the material. Effectively, Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h exhibits better hydrolysis performances than Mg alloy + G 5 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h with an almost complete hydrolysis reaction in only 5 min.

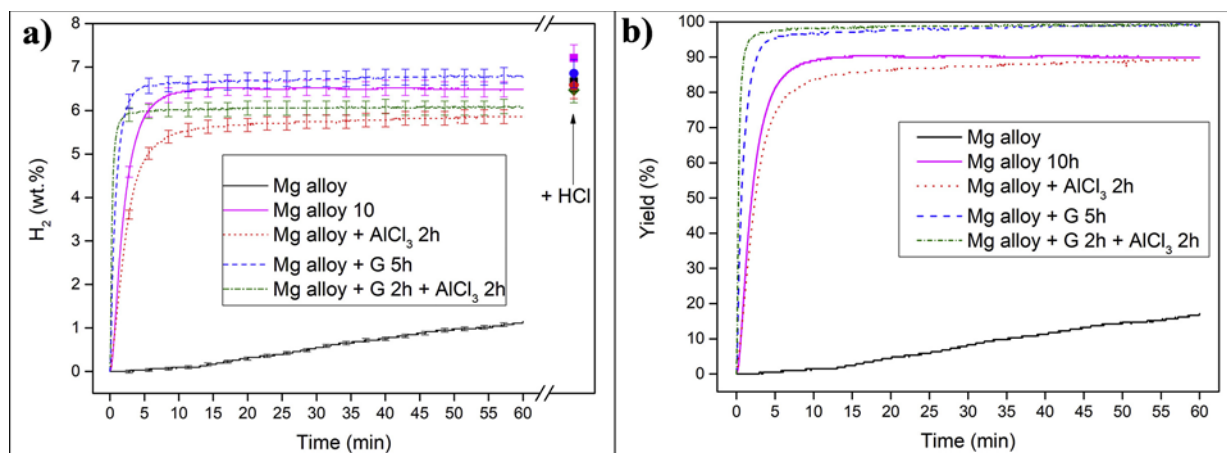


Fig. 4. a) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy, Mg alloy milled for 10 h, Mg alloy + AlCl<sub>3</sub> 2 h, Mg alloy + G 5 h and Mg alloy + G 2 h + AlCl<sub>3</sub> 2 h milled under Ar with the P6 and b) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Fig. 4a.

Fig. 4 summarizes the influence of each milling strategy performed using the P6 under Ar atmosphere.

Comparing all the materials milled with the P6 under H<sub>2</sub> [60] or under Ar (present study), we note that Mg alloy milled under H<sub>2</sub> showed slightly higher hydrogen generation after 60 min but a lower yield due to the formation of less reactive MgH<sub>2</sub>. The best strategy with Ar to reach the highest hydrolysis reactivity is to mill Mg alloy only with graphite for 5 h or with graphite for 2 h followed by milling with AlCl<sub>3</sub> for 2 h. On the whole, milling under Ar is safer than milling under H<sub>2</sub>, and leads to obtaining the most efficient materials in term of hydrolysis performances.

### ***Effect of ball milling with the Uni-Ball under Ar***

In Equivalence between P6 and UB mills, we showed that a process that takes 5 h with the P6 mill requires roughly 50 h with the UB mill. We have also shown that: (i) Mg alloy + G provides better hydrolysis performance compared to the single addition of AlCl<sub>3</sub> (Singular effect of AlCl<sub>3</sub> and G addition) ; (ii) Mg alloy milled with G for 2 h followed by milling with AlCl<sub>3</sub> for 2 h shows the best hydrolysis performance (total hydrogen generation in 5 min) and (iii) milling under Ar gives better hydrolysis performances of Mg alloy compared to milling under H<sub>2</sub>. In this context, we investigated the effect of ball milling with graphite and the synergetic effect by the chronological addition of G then AlCl<sub>3</sub> under Ar using the UB mill.

As previously demonstrated, milling Mg alloy for 5 h with graphite is ideal to obtain the best hydrolysis performances (Singular effect of AlCl<sub>3</sub> and G addition). In contrast, the increase in milling time reduces the hydrolysis performance of Mg-based materials [31, 60]. From this basis, we investigated the effect of milling with G for 20 h and 50 h.

XRD patterns of Mg alloy + G 20 h and Mg alloy + G 50 h (Fig. 5a) shows that Mg (00l) preferential orientation disappears after ball milling. Table 5 indicates that the insertion of Al atoms in Mg matrix increases by prolonging milling time (*i.e.* from 20 h to 50 h) but it is less pronounced compared to Mg alloy + G milled with the P6 under the same gas.  $\tau_{Mg}$  and  $d_{90}$  for Mg alloy + G decrease by increasing milling time (Table 5 and Fig. 6a and 6b). Note that  $\tau_{Mg}$  for Mg alloy + G 20 h is slightly higher than Mg alloy + G 2 h milled with the P6 under Ar (32 nm vs. 28 nm) while Mg alloy + G 50 h and Mg alloy + G 5 h exhibit the same crystallites size (25 nm).

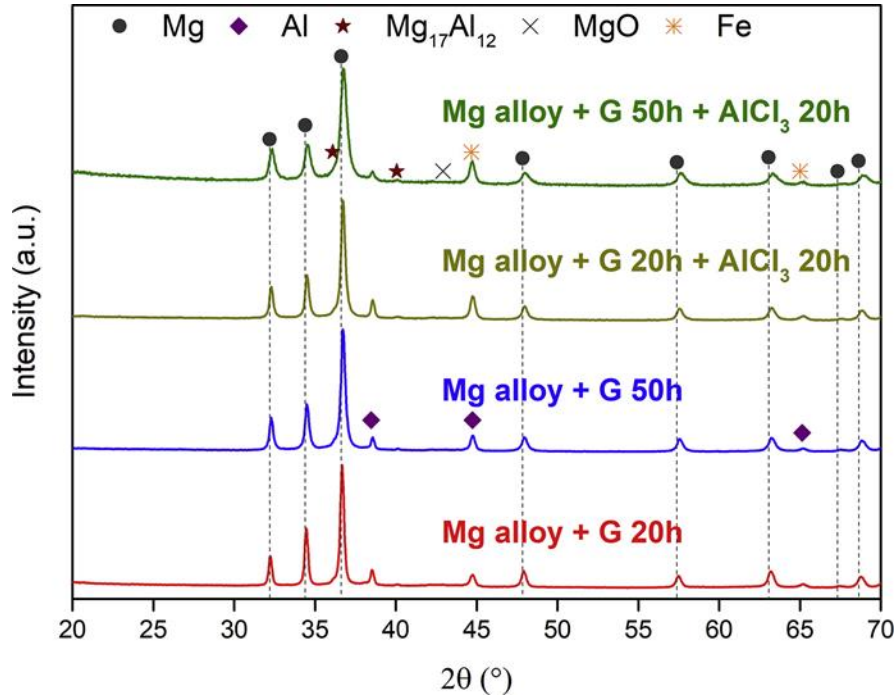


Fig. 5. XRD patterns of Mg alloy + G 20 h, Mg alloy + G 50 h, Mg alloy + G 20 h + AlCl<sub>3</sub> 20 h and Mg alloy + G 50 h + AlCl<sub>3</sub> 20 h milled under Ar with the UB.

Table 5. Al atoms occupancy in Mg matrix ( $x_{Al}$ ), Mg crystallites size ( $\tau_{Mg}$ ) and particle size  $d_{90}$  of all Mg alloy milled with the UB mill under Ar atmosphere.

Sample	Rietveld refinement from XRD measurements		Particle size $d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
	$x_{Al}$ in Mg (at.%)	$\tau_{Mg}$ (nm)	
Mg alloy	2.2	94	<sup>a</sup>
Mg alloy + G 20 h	0.8	32	17
Mg alloy + G 50 h	1.4	25	9
Mg alloy + G 20 h + AlCl <sub>3</sub> 20 h	1.3	26	7
Mg alloy + G 50 h + AlCl <sub>3</sub> 20 h	2.6	15	6

<sup>a</sup> The material is not a powder but flakes.

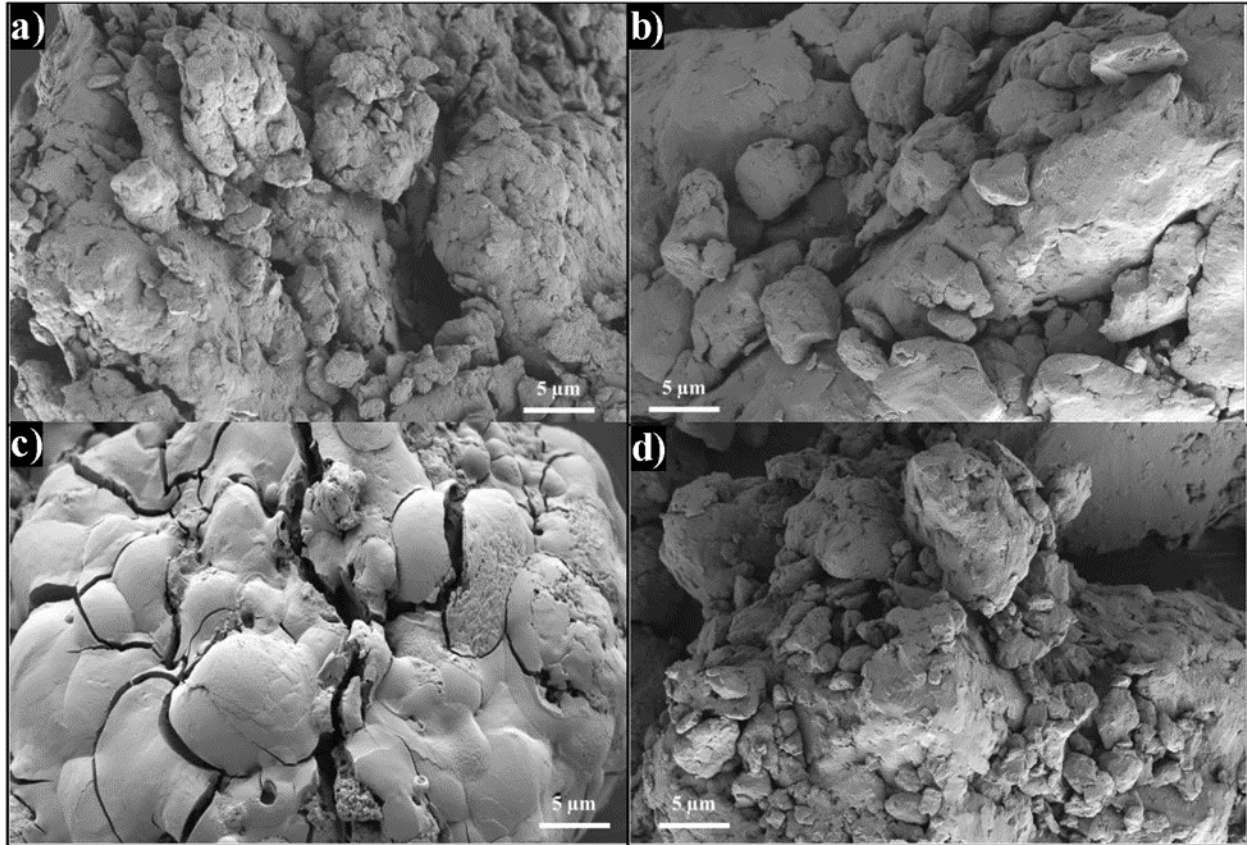


Fig. 6. SEM images of a) Mg alloy + G 20 h, b) Mg alloy + G 50 h, c) Mg alloy + G 20 h + AlCl<sub>3</sub> 20 h and d) Mg alloy + G 50 h + AlCl<sub>3</sub> 20 h milled under Ar with the UB.

As for the particles size, Mg alloy + G milled with the UB are smaller compared to Mg alloy + G milled with the P6 (Table 3, Table 5). In other words, the insertion of Al into Mg and Mg crystallites size reduction ( $\tau_{Mg}$ ) is weaker and particles size reduction is larger when milling with the UB mill. These findings might be attributed to the fact that the milling with the UB is 10 times longer than the milling with the P6, consequently the number of collisions between the powder and milling balls/chamber wall will be higher, which will further reduce the particles size.

Fig. 7 shows that the hydrolysis performance of Mg alloy + G 20 h and Mg alloy + G 50 h are rather similar with an approximate generation of 6.2 wt.% H<sub>2</sub> (corresponding to a yield of 97% of their total capacity) after 5 min of reaction (Cf Table 6). This is attributed, as mentioned earlier, to particles size reduction and the presence of the protective graphite layer on the surface.

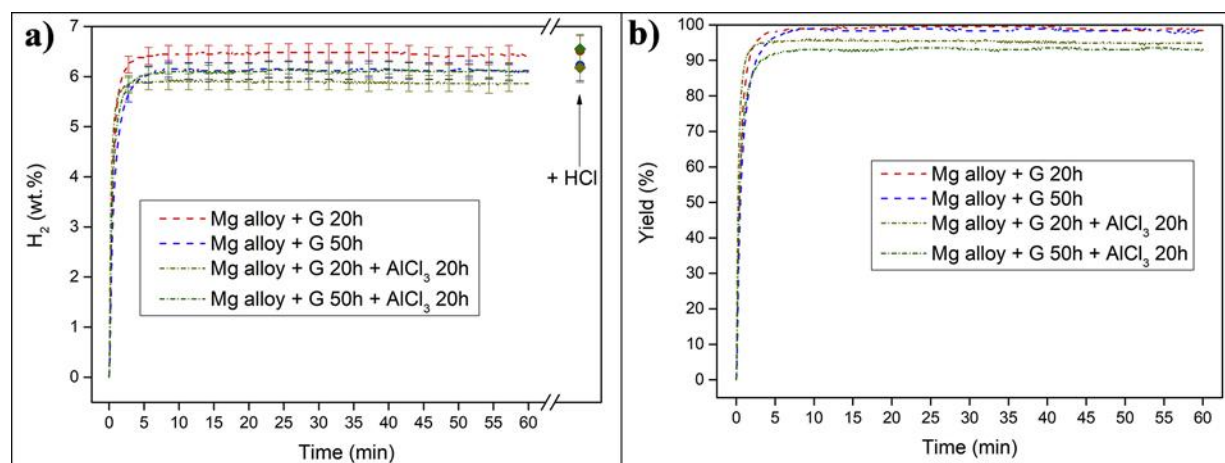


Fig. 7. a) Hydrogen released by hydrolysis with Mg alloy + G 20 h, Mg alloy + G 50 h, Mg alloy + G 20 h +  $\text{AlCl}_3$  20 h and Mg alloy + G 50 h +  $\text{AlCl}_3$  20 h milled under Ar with the UB and b) the corresponding yield. The amount of hydrogen produced after HCl addition is indicated by the arrow on Fig. 7a.

Table 6. Hydrogen production by hydrolysis with Mg alloy milled with the UB mill after 5 min and 60 min of reaction in 0.6 M  $\text{MgCl}_2$  solution, after 0.5 M HCl solution addition considered as being the total hydrogen amount produced) and the calculated yield.

Sample	Mill gas	$\text{H}_2$ generation in 0.6 M $\text{MgCl}_2$ after				$\text{H}_2$ (wt.%) generation in	
		5 min		60 min		0.5 M HCl <sup>b</sup>	
		$\text{H}_2$ (wt.%)	Yield (%) <sup>a</sup>	$\text{H}_2$ (wt.%)	Yield (%) <sup>a</sup>		
Mg alloy		$0.03 \pm 0.03$	0.5	$1.1 \pm 0.1$	17.2	$6.7 \pm 0.2$	
Mg alloy 35 h	$\text{H}_2$	$3.5 \pm 0.1$	43.8	$6.8 \pm 0.2$	83.8	$8.1 \pm 0.3$	
Mg alloy 50 h	$\text{H}_2$	$3.5 \pm 0.1$	42.4	$6.3 \pm 0.2$	75.3	$8.3 \pm 0.3$	
Mg alloy 100 h	$\text{H}_2$	$3.2 \pm 0.1$	32.6	$5.1 \pm 0.1$	52.2	$9.7 \pm 0.3$	
Mg alloy + G 20 h	Ar	$6.4 \pm 0.2$	97.9	$6.4 \pm 0.2$	98.4	$6.5 \pm 0.3$	
Mg alloy + G 50 h	Ar	$6.0 \pm 0.2$	96.6	$6.1 \pm 0.2$	98.3	$6.2 \pm 0.3$	
Mg alloy + G 20 h + $\text{AlCl}_3$ 20 h	Ar	$5.9 \pm 0.2$	94.9	$5.9 \pm 0.2$	95.5	$6.2 \pm 0.3$	
Mg alloy + G 50 h + $\text{AlCl}_3$ 20 h	Ar	$6.0 \pm 0.2$	92.0	$6.1 \pm 0.2$	93.0	$6.6 \pm 0.3$	

<sup>a</sup> Values are normalized with respect to the total  $\text{H}_2$  generated after the addition of 0.5 M HCl solution.

<sup>b</sup> After adding HCl, the hydrolysis reaction is considered complete and the amount of hydrogen produced is considered as the maximum  $\text{H}_2$  production.

We have seen in synergetic effect of graphite and  $\text{AlCl}_3$  and in a previous work [60] that a further mill of Mg alloy + G 2 h and Mg alloy + G 5 h with additional milling for 2 h with  $\text{AlCl}_3$  significantly improves the hydrolysis performance. Given the fact that milling should be 10 times longer when using the UB, we milled Mg alloy + G 20 h and Mg alloy + G 50 h and added an extra 20 h milling with  $\text{AlCl}_3$ . Adding  $\text{AlCl}_3$  increases milling efficiency (*e.g.*  $x_{\text{Al}}$  increases while  $\tau_{\text{Mg}}$  and  $d_{90}$  decrease, *Cf* Table 5). Interestingly, Mg alloy + G 20 h +  $\text{AlCl}_3$  20 h and Mg alloy + G 50 h +  $\text{AlCl}_3$  20 h shows approximately the same Al atoms occupancy and Mg crystallites size as Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h and Mg alloy + G 5 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h prepared with the P6, respectively (Tables 3 and 5). On one hand, the presence of  $\text{AlCl}_3$  during ball milling favors particles size reduction ( $d_{90}$  decrease from 17  $\mu\text{m}$  to 7  $\mu\text{m}$  and from 9  $\mu\text{m}$  to 6  $\mu\text{m}$ , *Cf* Table 5) and the formation of surface defects (*i.e.* cracks) as shown in Figs 6c and 6d. On the other hand, the beneficial effect of  $\text{AlCl}_3$  on the hydrolysis performance of Mg alloy milled with graphite is not observable since the latter materials show already excellent performance (Fig. 7 and Table 6).

These results confirm that the equivalence between P6 and UB mills determined in Equivalence between P6 and UB mills persists when milling under Ar.

## Conclusions

In conclusion, we investigated the effect of ball milling strategy (*e.g.* milling device, milling gas, additives, etc.) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste. The equivalence between a “high-energy” mill (*i.e.* P6) and a “low-energy” mill (*i.e.* UB) was established by comparing Mg hydriding amount and microstructural data after milling the alloy without additives under  $\text{H}_2$ . A process that takes 5 h with the P6 mill takes 50 h with the UB mill. These findings permit the application of equivalent milling strategies for both the P6 and the UB mills.

Milling Mg alloy without additives in the P6 under Ar improves the hydrolysis performances (*e.g.* Mg alloy milled 10 h produces 58% of its total  $\text{H}_2$  capacity in 5 min). This is attributed to the reduction in particles size ( $d_{90}$  going down to 19  $\mu\text{m}$ ) which increases the surface area of fresh reactive Mg. On the other hand, the optimal milling times with  $\text{AlCl}_3$  or graphite addition are similar (*i.e.* 2 h and 5 h respectively) to those obtained previously (*i.e.* when Mg alloy was milled under  $\text{H}_2$ ) [60]. The presence of  $\text{AlCl}_3$  hampers the formation of the passivation film during hydrolysis by decreasing the pH. Graphite addition, by its lubricating effect, delays the reduction of Mg alloy flakes into powder and form a graphite layer which prevent the establishment of the passive layer on the surface. After 5 h of milling, Mg alloy + G 5 h generated 95% of its total capacity in 5 min and a complete hydrolysis reaction in 60 min.

The simultaneous addition of graphite and  $\text{AlCl}_3$  did not improve the hydrolysis performance and the persistence of the preferential orientation along the c axis for Mg after 10 h of milling

indicates that the lubricating effect of graphite is more pronounced in the presence of  $\text{AlCl}_3$ . However, by incorporating both additives sequentially, the best material from the hydrogen production point of view was obtained by milling Mg alloy with G for 2 h and then adding  $\text{AlCl}_3$  and milling for 2 extra hours. This material, Mg alloy + G 2 h +  $\text{AlCl}_3$  2 h reached an almost total hydrolysis (*i.e.* 98%) in 5 min. Our results showed that milling under Ar is more efficient than milling under  $\text{H}_2$ .

In an attempt to scale-up our strategy to an industrial scale, the materials milled with the P6 were compared to Mg alloy milled with the UB (larger than P6 and closer from the existing industrial facilities). Mg alloy milled with graphite for 20 h under Ar showed a complete hydrolysis reaction after 5 min. However, the effect of  $\text{AlCl}_3$  was not clearly noticeable due to the already fast  $\text{H}_2$  production.

Finally, this study showed that, to modify the reactivity of the alloy with respect to the aqueous solution with an optimal hydrolysis performance, Mg alloy waste should be milled under Ar. On the other hand, the best materials milled with the “high-energy” P6 mill and with the “low-energy” UB mill showed excellent hydrolysis performance indicating that the laboratory-scale milling strategy can be applied on an industrial scale.

## **Acknowledgements**

This work was financially supported by the AZM & Saade Association, the Lebanese University, MINCYT-ECOS-SUD (project number A17A03), CONICET (PIP 0610) and Universidad Nacional de Cuyo (06/C602). Authors also thank Lisea Carbone foundation for financial support and also Fondation Bordeaux Université (Mr Adrien Le Léon and Mrs Iryna Danylyshyna) for valuable help on administrative duty. Bernardo Pentke is acknowledged for his assistance with the scanning electron microscope and Marie-Anne Dourges for the analysis of Mg alloy waste by ICP.

---

### II.2.2.3. Complément d'étude

Afin de confirmer que le broyage sous atmosphère inerte (*i.e.* Ar) est plus avantageux que le broyage sous atmosphère réactive (*i.e.* H<sub>2</sub>), le broyage des alliages Mg–Al en présence du graphite et/ou d'AlCl<sub>3</sub> a été reproduit en broyant les matériaux sous H<sub>2</sub> avec l'UB.

La figure II.3 montre la présence des pics relatifs à Mg, Al, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, MgO et Fe et l'absence des pics relatifs à MgH<sub>2</sub> dans les alliages Mg–Al + G 20h, Mg–Al + G 50h, Mg–Al + G 20h + AlCl<sub>3</sub> 20h et Mg–Al + G 50h + AlCl<sub>3</sub> 20h broyés sous H<sub>2</sub>. De plus, l'orientation préférentielle dans la direction (00l) persiste dans l'alliage Mg–Al broyé avec le G mais disparaît après le broyage supplémentaire en présence d'AlCl<sub>3</sub>. Ceci peut être attribué à l'effet lubrifiant du graphite qui réduit l'énergie transmise à la poudre de l'alliage lors du broyage [27] alors que le broyage ultérieur en présence d'AlCl<sub>3</sub> augmente l'efficacité du broyage [37, 71].

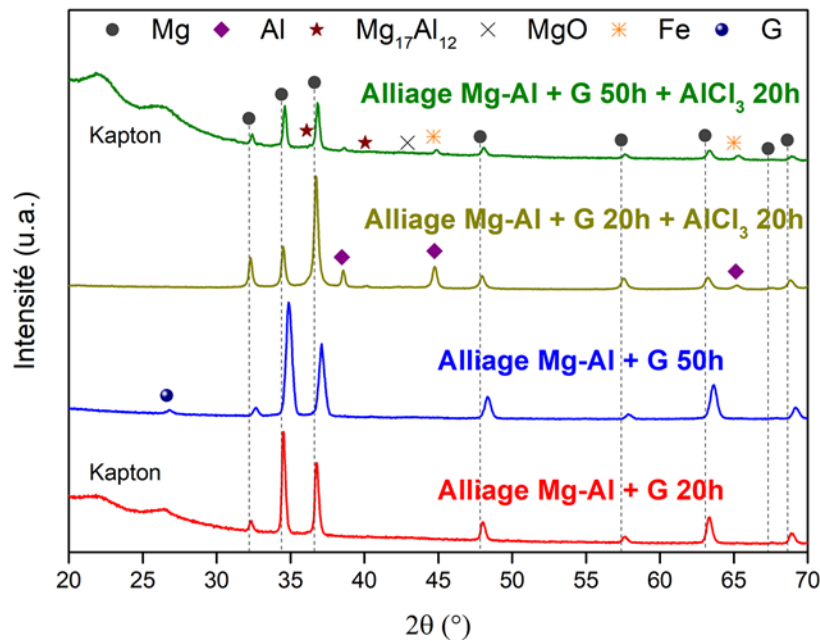


Figure II.3: Diffractogrammes des alliages Mg–Al broyés sous H<sub>2</sub> avec le broyeur Uni-Ball-II.

Cependant, les micrographies MEB (figure II.4) montrent que, quelles que soient les conditions de broyage sous H<sub>2</sub> (*i.e.* ordre de l'ajout des additifs, durée de broyage), les copeaux ne sont pas réduits en poudre. Cela tend à montrer que l'effet lubrifiant du graphite est plus important lors du broyage sous H<sub>2</sub>. Après un broyage supplémentaire pendant 20h avec AlCl<sub>3</sub>, des défauts de



surface se sont formés sur les copeaux sans réduire significativement la taille des particules (figures II.4.c et II.4.d). La limitation de l'hydruration du magnésium peut être attribuée à la plus faible surface spécifique des matériaux qui n'est pas favorable à la réaction  $\text{Mg-H}_2$ .

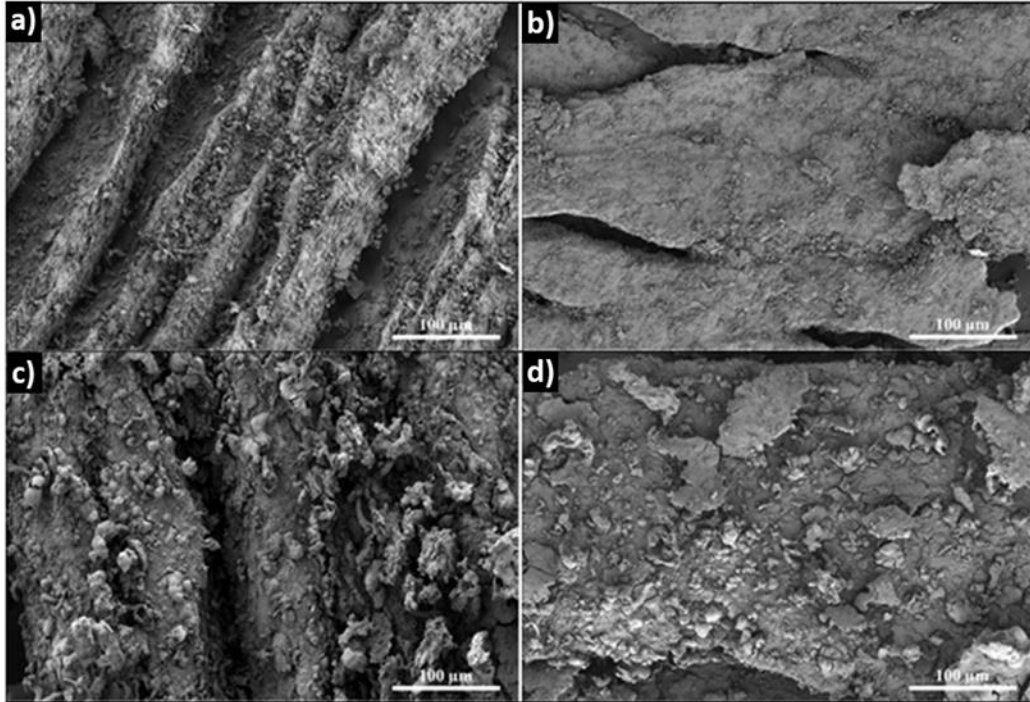


Figure II.4: Micrographies MEB des alliages a)  $\text{Mg-Al} + \text{G} 20\text{h}$ , b)  $\text{Mg-Al} + \text{G} 50\text{h}$ , c)  $\text{Mg-Al} + \text{G} 20\text{h} + \text{AlCl}_3 20\text{h}$  et d)  $\text{Mg-Al} + \text{G} 50\text{h} + \text{AlCl}_3 20\text{h}$  broyés sous  $\text{H}_2$ .

La capacité totale de génération d'hydrogène (*i.e.* le taux de  $\text{H}_2$  généré suite à l'ajout de  $\text{HCl}$ , Cf Figure II.5.a) des alliages  $\text{Mg-Al}$  broyés en présence d'additifs sous  $\text{H}_2$  n'augmente pas de manière significative confirmant l'absence de  $\text{MgH}_2$ . Comme observé précédemment, le prolongement de la durée de broyage améliore la cinétique de la production d'hydrogène. L'effet du broyage avec des additifs ( $\text{G}$  et  $\text{G}$  suivis d' $\text{AlCl}_3$ ) sous  $\text{H}_2$  est plus significatif en comparant les performances d'hydrolyse pendant les premières dix minutes de la réaction. Pour le rendement d'hydrolyse, les meilleurs résultats ont été obtenus avec  $\text{Mg-Al} + \text{G} 50\text{h} + \text{AlCl}_3 20\text{h}$  où une génération de 80% de la capacité de production totale est atteinte en 10 minutes de réaction (figure II.5.b). Toutefois, les faibles cinétiques d'hydrolyse des quatre matériaux peuvent être attribuées à leur morphologie (*i.e.* les copeaux n'ont pas été réduits en poudres ce qui minimise significativement la surface réactive des alliages). La formation d'une couche de graphite à la surface de  $\text{Mg-Al} +$

G 50h a amélioré les performances d'hydrolyse par rapport à Mg–Al broyé sous H<sub>2</sub> sans additif pendant 50h avec une génération de 56% contre 42% de leur capacité totale de production de H<sub>2</sub> [90]. L'effet « acide » d'AlCl<sub>3</sub> [3, 37, 47, 60, 71] a amélioré la génération d'hydrogène de Mg–Al + G 20h et Mg–Al + G 50h suite au broyage supplémentaire de 20h avec AlCl<sub>3</sub> de 52% et de 68% de la capacité de génération totale respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les alliages Mg–Al broyés sous H<sub>2</sub> avec le P6 [60].

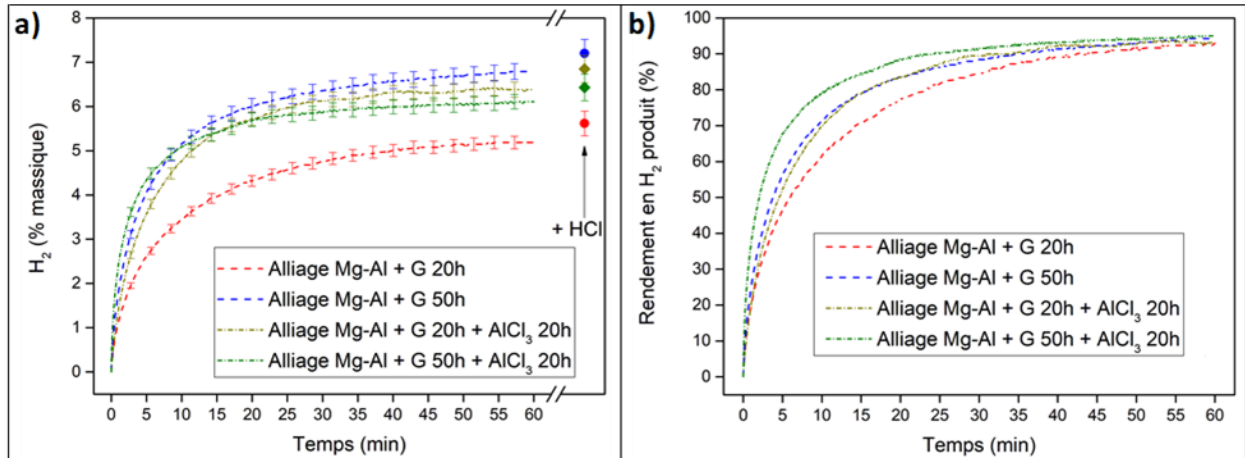


Figure II.5: a) Hydrogène produit par hydrolyse des alliages Mg–Al broyés sous H<sub>2</sub> avec UB et b) le rendement correspondant. La quantité d'hydrogène produit après l'addition de HCl (correspondant à la capacité totale de génération de H<sub>2</sub>) est indiquée par la flèche sur la figure II.5.a.

La figure II.6 est significative de l'effet de l'atmosphère de broyage sur la morphologie des alliages Mg–Al broyés en présence du graphite. Les matériaux broyés sous hydrogène restent sous forme de copeaux (figure II.6.a) alors que les matériaux broyés dans les mêmes conditions sous Ar sont réduits en poudres (figure II.6.b). Les alliages Mg–Al broyés sous H<sub>2</sub> sont fortement attirés par un aimant signalant la présence importante de particules d'acier (Fe) dans les mélanges élaborés. La présence des particules de fer peut être attribuée à la fragilisation de l'acier par l'hydrogène lors du broyage.

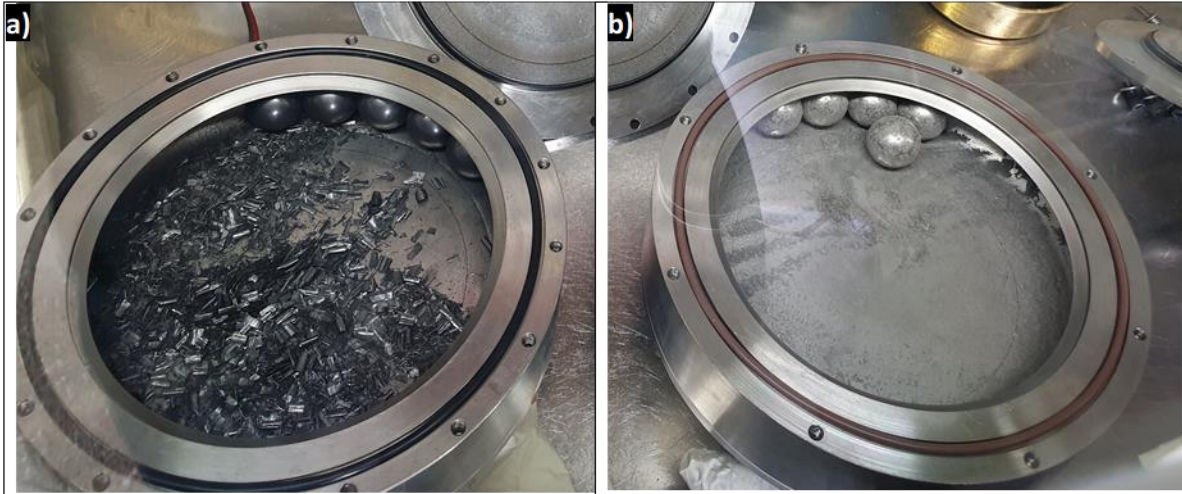


Figure II.6: Aspect de l'alliage Mg–Al broyé en présence du graphite pendant 20 h avec UB : a) sous H<sub>2</sub> et b) sous Ar.

Toutefois, les raisons pour lesquelles les alliages Mg–Al broyés sous H<sub>2</sub> ne sont pas réduits en copeaux restent inconnus et mériteraient d'être étudiées plus en profondeur.

### II.3. Conclusions

En premier lieu, nous avons démontré que le broyage mécanique des alliages à base de Mg en présence d'additifs améliore leur production d'hydrogène par hydrolyse [3]. Les performances en hydrolyse de l'alliage WE43 ont été améliorées par broyage en présence de G et/ou de Ni sous argon. Toutefois, la formation de la couche protectrice de graphite à la surface de WE43 (effet du graphite) l'emporte sur la création des défauts de microstructure et l'établissement du couplage galvanique entre Mg et Ni (effet du nickel). De plus, l'ordre chronologique d'addition des deux additifs influe significativement sur la réactivité des alliages traités [3]. En effet, l'ajout de Ni avant le G a conduit aux matériaux les plus performants en hydrolyse où Ni forme des cellules micro-galvaniques avec Mg [26, 27, 30-34] qui seront protégées ultérieurement par une fine couche de graphite empêchant l'adhésion de Mg(OH)<sub>2</sub> formé à la surface du matériau [27].

Cependant, l'analyse du cycle de vie du mélange Mg–Ni–G montre que, dans ce mélange, le nickel est l'élément le plus néfaste à l'environnement [52]. Ainsi, ce dernier a été remplacé par des chlorures.

En second lieu, des déchets d'alliage Mg–Al *a priori* non recyclables et utilisés dans l'industrie des anodes sacrificielles ont été broyés et réutilisés pour produire de l'hydrogène par la réaction d'hydrolyse. Nous avons reporté, en plus de l'effet des additifs, ceux de l'atmosphère de broyage et du type de broyeur [60, 90]. Les résultats de cette étude nous ont permis de trouver la meilleure stratégie de broyage pour traiter les déchets Mg–Al et d'établir le lien entre le broyage à l'échelle du laboratoire et celui à l'échelle industrielle.

Le broyage sous H<sub>2</sub> améliore la capacité maximale de génération de H<sub>2</sub> en raison de la formation de MgH<sub>2</sub>. L'ajout d'AlCl<sub>3</sub> a montré des effets bénéfiques sur la réactivité de ces alliages en hydrolyse. En effet, ce sel agit selon deux voies :

- (i) Lors du broyage, il favorise la création des défauts microstructuraux qui augmentent la surface spécifique du matériau et le nombre de sites actifs à l'hydrolyse, et
- (ii) Lors de l'hydrolyse, la dissolution exothermique d'AlCl<sub>3</sub> génère les cations acides de Lewis Al<sup>3+</sup> et les cations acides Brønsted H<sup>+</sup> en plus de l'augmentation de la température à l'interface matériau-électrolyte ce qui favorise la dissolution de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Nos matériaux produits par broyage sous Ar sont plus performants en hydrolyse que ceux broyés sous H<sub>2</sub> car MgH<sub>2</sub> est moins réactif que Mg.

L'équivalence entre un broyeur de « haute énergie » utilisé dans les laboratoires et un broyeur de « faible énergie » ressemblant à des broyeurs industriels a été établie en comparant le taux d'hydruration de Mg lors du broyage. Pour reproduire des matériaux ayant une composition comparable, la durée de broyage doit être 10 fois plus élevée avec le broyeur de « faible énergie ».

Parmi les diverses stratégies étudiées, l'incorporation des deux additifs séquentiellement lors du broyage sous Ar aboutit aux matériaux les plus performants en hydrolyse. La réaction est totale en 5 minutes avec (i) les alliages Mg–Al broyés avec le broyeur de « haute énergie » en présence du graphite pendant 2h suivi d'un broyage supplémentaire de 2h en ajoutant de l' $\text{AlCl}_3$  et (ii) les alliages Mg–Al broyés dans le broyeur de « faible énergie » avec du graphite pendant 20h sous Ar.

En conclusion, pour améliorer la réactivité en hydrolyse des déchets d'alliage à base de Mg–Al, ces matériaux doivent être broyés sous Ar. Quel que soit le type de broyeur, les matériaux broyés avec du graphite et/ou d' $\text{AlCl}_3$  ont montré d'excellentes performances d'hydrolyse indiquant que la stratégie de broyage à l'échelle du laboratoire peut être appliquée à l'échelle industrielle. Ainsi, les déchets non recyclables peuvent être traités mécaniquement pour leur offrir une « seconde vie » en tant que réactif pour la production d'hydrogène par la réaction d'hydrolyse.

## Références bibliographiques du chapitre II

1. B. L. Mordike, "*Creep-resistant magnesium alloys*". Materials Science and Engineering: A, 2002, 324, 103-112.
2. K. Gusieva *et al.*, "*Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying*". International Materials Reviews, 2015, 60, 169-194.
3. S. Al Bacha *et al.*, "*Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste*". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 17515-17524.
4. Mustafa Kemal Kulekci, "*Magnesium and its alloys applications in automotive industry*". The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2008, 39, 851-865.
5. Gwynne *et al.* "*Magnesium Alloys in Aerospace Applications, Past Concerns, Current Solutions*" dans Triennial International Aircraft Fire & Cabin Safety Research Conference, Atlantic City, 2007,
6. Brian Kight. "*Magnesium Alloys In The Automotive Market*" dans AMM'S North American Automotive Metals Conference, Michigan, USA, 2015,
7. B. L. Mordike *et al.*, "*Magnesium*". Materials Science and Engineering: A, 2001, 302, 37-45.
8. Alan A. Luo, "*Magnesium casting technology for structural applications*". Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1, 2-22.
9. Robert E. Brown, "*Magnesium Recycling Yesterday, Today, Tomorrow*" dans Recycling of Metals and Engineercd Materials, 2013, 1317-1329.
10. Robert L. Edgar, "*Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys*" dans Magnesium Alloys and their Applications, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, FRG., 1-8.
11. G. Hanko *et al.*, "*Recycling automotive magnesium scrap*". Jom, 2002, 54, 51-54.
12. A Javaid *et al.*, "*Literature review on magnesium recycling*" dans Magnesium technology, 2006, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7-12.
13. Jun-Yen Uan *et al.*, "*Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution*". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 2337-2343.
14. Jun-Yen Uan *et al.*, "*Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net*". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 1677-1687.
15. Jun-Yen Uan *et al.*, "*Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst*". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 6137-6142.

16. Shih-Hao Yu *et al.*, "Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 3033-3040.
17. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>)". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7483-7489.
18. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 16169-16177.
19. Takehito Hiraki *et al.*, "Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 12114-12119.
20. Per Ekdunge *et al.*, "The fuel cell vehicle analysis of energy use, emissions and cost". *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23, 381-385.
21. S. Prince-Richard *et al.*, "A techno-economic analysis of decentralized electrolytic hydrogen production for fuel cell vehicles". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 1159-1179.
22. T. Tayeh *et al.*, "Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 3109-3117.
23. Yongan Liu *et al.*, "Exploration of hydrogen generation from an Mg–LiBH<sub>4</sub> system improved by NiCl<sub>2</sub> addition". *Journal of Power Sources*, 2014, 251, 459-465.
24. Yongan Liu *et al.*, "Hydrogen generation from Mg–LiBH<sub>4</sub> hydrolysis improved by AlCl<sub>3</sub> addition". *Energy*, 2014, 68, 548-554.
25. O. V. Kravchenko *et al.*, "Hydrogen generation from magnesium oxidation by water in presence of halides of transition and non-transition metals". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 12072-12077.
26. E. Alasmar *et al.*, "Hydrogen generation from Nd-Ni-Mg system by hydrolysis reaction". *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740, 52-60.
27. A. S. Awad *et al.*, "Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell". *Energy*, 2016, 95, 175-186.
28. M. Grosjean *et al.*, "Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 1159-1163.
29. Çisem Öz *et al.*, "The effect of vinegar–acetic acid solution on the hydrogen generation performance of mechanochemically modified Magnesium (Mg) granules". *Energy*, 2017, 127, 328-334.
30. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling". *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404-406, 712-715.

31. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 109-119.
32. Mei-Shuai Zou *et al.*, "The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 6478-6483.
33. O. V. Kravchenko *et al.*, "Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 5522-5527.
34. SeKwon Oh *et al.*, "Fabrication of Mg–Ni–Sn alloys for fast hydrogen generation in seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 7761-7769.
35. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Hydrolysis of Mg–salt and MgH<sub>2</sub>–salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production". *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 416, 296-302.
36. Shuang Wang *et al.*, "Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 6771-6775.
37. Yongan Liu *et al.*, "Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl<sub>3</sub>". *Energy*, 2013, 53, 147-152.
38. Qian Sun *et al.*, "A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg–CoCl<sub>2</sub> (magnesium–cobalt chloride) composite with pure water for portable applications". *Energy*, 2015, 79, 310-314.
39. Minghong Huang *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis of Mg-oxide composites". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 22305-22311.
40. Minghong Huang *et al.*, "Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of Mg doped with flower-like MoS<sub>2</sub> for fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 2017, 365, 273-281.
41. M. Li *et al.*, "Surface characteristics and corrosion behaviour of WE43 magnesium alloy coated by SiC film". *Applied Surface Science*, 2012, 258, 3074-3081.
42. X. Zhang *et al.*, "Corrosion and electrochemical behavior of Mg–Y alloys in 3.5% NaCl solution". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23, 1226-1236.
43. Peng-Wei Chu *et al.*, "Anodic Hydrogen Evolution and Localized Corrosion during Galvanostatic Polarization of a Peak-Aged Mg-Y-Nd-Zr Alloy". *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163, C402-C409.
44. Yuki Kurihara, "The role of aluminum in automotive weight reduction—Part II". *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 1994, 46, 33-35.
45. T. Valente, "Grain boundary effects on the behavior of WE43 magnesium castings in simulated marine environment". *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20, 67-69.



46. C. Castellani *et al.*, "Bone-implant interface strength and osseointegration: Biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control". *Acta Biomaterialia*, 2011, 7, 432-40.
47. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media". *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 2461-2470.
48. S. Bouaricha *et al.*, "Study of the activation process of Mg-based hydrogen storage materials modified by graphite and other carbonaceous compounds". *Journal of Materials Research*, 2001, 16, 2893-2905.
49. V. Fuster *et al.*, "Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH<sub>2</sub>-C and Mg-C composites". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 9051-9061.
50. Steven C. Amendola *et al.*, "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25, 969-975.
51. Song-Lin Li *et al.*, "Production of an Mg/Mg<sub>2</sub>Ni lamellar composite for generating H<sub>2</sub> and the recycling of the post-H<sub>2</sub> generation residue to nickel powder". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 13520-13528.
52. Anaïs Durand, "Recherche de nouveaux matériaux légers pour le transport", Rapport de stage, Université de Bordeaux - ICMCB, 2017.
53. O. Abootalebi *et al.*, "Optimizing the electrode position in sacrificial anode cathodic protection systems using boundary element method". *Corrosion Science*, 2010, 52, 678-687.
54. G. L. Song *et al.*, "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys". *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1, 11-33.
55. J. X. Jia *et al.*, "Simulation of galvanic corrosion of magnesium coupled to a steel fastener in NaCl solution". *Materials and Corrosion*, 2005, 56, 468-474.
56. Nai-guang Wang *et al.*, "Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24, 2427-2439.
57. Dianxue Cao *et al.*, "Electrochemical oxidation behavior of Mg-Li-Al-Ce-Zn and Mg-Li-Al-Ce-Zn-Mn in sodium chloride solution". *Journal of Power Sources*, 2008, 183, 799-804.
58. Dianxue Cao *et al.*, "Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution". *Journal of Power Sources*, 2008, 177, 624-630.
59. A. R. Suresh Kannan *et al.*, "Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes". *Journal of Power Sources*, 1995, 57, 93-98.
60. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction". *Journal of Power Sources*, 2020, 479, 228711.

61. G. T. Parthiban *et al.*, "Cathodic protection of steel in concrete using magnesium alloy anode". Corrosion Science, 2008, 50, 3329-3335.
62. Lei Yan *et al.*, "Magnesium alloy anode as a smart corrosivity detector and intelligent sacrificial anode protector for reinforced concrete". Corrosion Science, 2019, 155, 13-28.
63. D. A. Koleva *et al.*, "Microstructural properties of the bulk matrix and the steel/cement paste interface in reinforced concrete, maintained in conditions of corrosion and cathodic protection". Materials and Corrosion, 2010, 61, 561-567.
64. Guang-Ling Song *et al.*, "The possibility of forming a sacrificial anode coating for Mg". Corrosion Science, 2014, 87, 11-14.
65. Jimmy X. Jia *et al.*, "Influence of geometry on galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel". Corrosion Science, 2006, 48, 2133-2153.
66. Liuzhang Ouyang *et al.*, "Enhancing the Regeneration Process of Consumed NaBH<sub>4</sub> for Hydrogen Storage". Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1700299.
67. Yongyang Zhu *et al.*, "Closing the Loop for Hydrogen Storage: Facile Regeneration of NaBH<sub>4</sub> from its Hydrolytic Product". Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59, 8623-8629.
68. Young Suk Jo *et al.*, "A viable membrane reactor option for sustainable hydrogen production from ammonia". Journal of Power Sources, 2018, 400, 518-526.
69. Zhenhua Tan *et al.*, "Hydrogen generation by hydrolysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Si composite and enhanced kinetics performance from introducing of MgCl<sub>2</sub> and Si". International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43, 2903-2912.
70. Z. H. Tan *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of Mg<sub>2</sub>Si". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770, 108-115.
71. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling in presence of additives (Graphite, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> and NaCl) on the hydrolysis performances of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 6102-6109.
72. O. A. Buryakovskaya *et al.*, "Hydrogen production properties of magnesium and magnesium-based materials at low temperatures in reaction with aqueous solutions". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785, 136-145.
73. Anil Kumar *et al.*, "Introduction to magnesium alloy processing technology and development of low-cost stir casting process for magnesium alloy and its composites". Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6, 245-254.
74. J. Huot *et al.*, "Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials". Journal of Alloys and Compounds, 2003, 356-357, 603-607.
75. Z. G. Huang *et al.*, "Improvement in hydrogen cycling properties of magnesium through added graphite". Materials Letters, 2007, 61, 3163-3166.

76. Z. G. Huang *et al.*, "Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH<sub>2</sub>/graphite composite". *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 447, 180-185.
77. V. Fuster *et al.*, "Characterization of MgH<sub>2</sub> formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg+C (graphite) mixtures under H<sub>2</sub> atmosphere". *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481, 673-680.
78. Shu Li *et al.*, "Influence of chloride salts on hydrogen generation via hydrolysis of MgH<sub>2</sub> prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27, 562-568.
79. Juan J. Cortez *et al.*, "Kinetic improvement of H<sub>2</sub> absorption and desorption properties in Mg/MgH<sub>2</sub> by using niobium ethoxide as additive". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 11961-11969.
80. S. A. Pighin *et al.*, "Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020 827, 154000.
81. Jie Zheng *et al.*, "Promoting H<sub>2</sub> generation from the reaction of Mg nanoparticles and water using cations". *Chemical Communications*, 2013, 49, 9437-9439.
82. "TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, 2008."
83. Joanne L. Murray, "The Al-Mg (Aluminum-Magnesium) system". *Journal of Phase Equilibria*, 1982, 3, 60.
84. Deyu Gan *et al.*, "Kinetic performance of hydrogen generation enhanced by AlCl<sub>3</sub> via hydrolysis of MgH<sub>2</sub> prepared by hydriding combustion synthesis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 10232-10239.
85. Miaolian Ma *et al.*, "Promoting hydrogen generation from the hydrolysis of Mg-Graphite composites by plasma-assisted milling". *Energy*, 2019, 167, 1205-1211.
86. M. A. Lillo-Ródenas *et al.*, "Effects of different carbon materials on MgH<sub>2</sub> decomposition". *Carbon*, 2008, 46, 126-137.
87. C. Z. Wu *et al.*, "Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride". *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 414, 259-264.
88. Z. G. Huang *et al.*, "Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium". *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427, 94-100.
89. Hayao Imamura *et al.*, "Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium". *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330-332, 579-583.
90. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 20883-20893.

91. Yahui Sun *et al.*, "*Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art*". *Energy Storage Materials*, 2018, 10, 168-198.
92. P. Kuziora *et al.*, "*Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 9883-9887.
93. C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling*". *Progress in Materials Science*, 2001, 46, 1-184.
94. S. Al Bacha *et al.*, "*Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>*". *Electrochemistry Communications*, 2020, 119, 106813.
95. L. G. Sevastyanova *et al.*, "*Hydrogen generation by oxidation of "mechanical alloys" of magnesium with iron and copper in aqueous salt solutions*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 16961-16967.
96. Mei-Shuai Zou *et al.*, "*Effect of the storage environment on hydrogen production via hydrolysis reaction from activated Mg-based materials*". *Energy*, 2014, 76, 673-678.
97. Cuiping Wang *et al.*, "*Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium–aluminum–iron material in aqueous solutions*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 10843-10852.
98. Fei Xiao *et al.*, "*Hydrogen generation from hydrolysis of activated magnesium/low-melting-point metals alloys*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 1366-1373.
99. Kenjiro Yamada *et al.*, "*The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition*". *Journal of Materials Research*, 1993, 8, 1317-1326.
100. Ramin Moradi *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, 12254-12269.

## **Chapitre III : Production d'hydrogène à partir de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$**



Les analyses structurales des matériaux à base de Mg étudiés dans le chapitre II, WE43 et les déchets Mg–Al, indiquent la présence majoritaire de Mg pur sans formation de phases secondaires [1-3]. Cependant, la plupart des alliages de magnésium sont multiphasés. Comme nous l’avons énoncé précédemment, les alliages Mg–Al constituent la classe la plus répandue des matériaux à base de Mg [4]. Pour comprendre le mécanisme de la production d’hydrogène à partir de ces alliages Mg – Al biphasés (Mg + Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>), l’évaluation du comportement de chacun de leurs composants est nécessaire. L’hydrolyse de Mg et les voies d’amélioration de ses performances ont été assez largement reportées alors que celles de l’intermétallique Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> pur n’ont jamais été publiées.

De ce fait, cette partie concerne essentiellement la production d’hydrogène à partir de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dans une solution similaire à l’eau de mer (*i.e.* 3,5% en masse de NaCl). Les aspects chimiques et électrochimiques de la réaction de l’intermétallique dans l’eau (*i.e.* l’hydrolyse et la corrosion respectivement) seront investigués. De plus, un mécanisme de formation de H<sub>2</sub> lors de la corrosion de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, basé sur l’analyse de la chimie de surface par spectroscopie Raman, sera proposé.

### **III.1. Hydrolyse de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>**

Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> a été synthétisé par fusion du mélange des poudres de Mg (56% en masse) et d’Al (44% en masse) à 540°C dans un four à moufle.

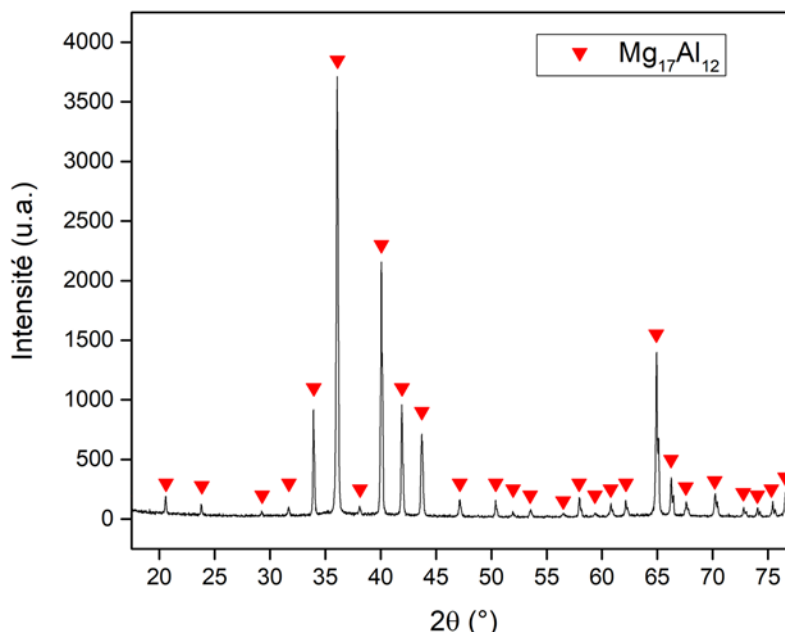


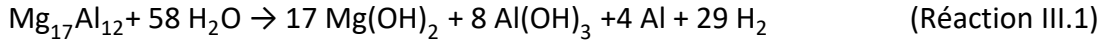
Figure III.1: Diffractogramme de rayons X de  $Mg_{17}Al_{12}$  synthétisé.

Un bloc de l'intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$  pur a été ainsi obtenu. En effet, son diffractogramme de rayons X révèle la présence des pics de  $Mg_{17}Al_{12}$  uniquement (figure III.1).

### III.1.1. Résumé des résultats

Afin d'établir l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$ , les tests d'hydrolyse ont été menés dans une solution à 0,6 mol/L en HCl (*e.g.* permettant d'avoir une conversion totale). Dans ces conditions, l'intermétallique se dissout complètement dans l'acide menant à la production de 85% du volume de  $H_2$  théorique calculé pour une hydrolyse totale de Mg et d'Al. Nous avons attribué ce comportement à la formation d'une couche d' $Al(OH)_3$  protectrice qui empêche la diffusion des molécules d' $H_2O$  vers l'Al. En effet, le diagramme de Pourbaix (*i.e.* diagramme E-pH) indique que, dans le cas de Mg et au potentiel d'équilibre de  $Mg_{17}Al_{12}$  (*i.e.*  $E = -1,2$  V/ECS), le domaine de corrosion s'étend jusqu'au pH = 8 alors que pour l'Al et au potentiel d'équilibre de  $Mg_{17}Al_{12}$ , le domaine de passivité s'étend de pH = 0,3 à pH = 8 [5]. En se basant sur les résultats du rendement de l'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  et sur le diffractogramme de rayons X de l'intermétallique après la réaction, le pourcentage d'Al ayant réagi est estimé à 67% (2/3). Ainsi, l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  est :





L'utilisation des solutions très corrosives (*e.g.* HCl) n'est pas favorable pour des applications industrielles. Notre but est d'utiliser une solution peu chère et moins corrosive que HCl. Nous avons ainsi montré précédemment que de l'eau à 3,5% en masse de NaCl (*i.e.* similaire à l'eau de mer) était une excellente solution de remplacement. Cependant,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  pur réagit peu avec la solution de NaCl et produit seulement 6% du volume de  $\text{H}_2$  théorique après 1h de réaction.

Le broyage mécanique réduit la taille des particules et augmente la surface spécifique du matériau favorisant ainsi une plus grande surface de contact entre  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  a été broyé en fixant la vitesse de broyage à 250 tours par minutes avec des cycles successifs de 15 min de broyage suivi de 2 min de repos.

Le prolongement de la durée totale de broyage (*e.g.* 1h, 3h et 5h) favorise la diminution (i) de la taille des particules de 500  $\mu\text{m}$  pour l'intermétallique non broyé à 14  $\mu\text{m}$  après 5h de broyage et (ii) des cristallites de 73 nm pour le matériau non broyé à 15 nm après 5h de broyage et par conséquent augmente la quantité de défauts «  $V_L/V_p$  » (où  $V_L$  est le volume des cristallites et  $V_p$  celui des particules). L'augmentation de  $V_L/V_p$  est bénéfique pour l'hydrolyse avec une augmentation de rendement de 6% à 12% pour  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  5h. Afin d'améliorer les performances d'hydrolyse de  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , un broyage mécanique en présence de 5% en masse d'additifs tel que le graphite, NaCl,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$  a été effectué.

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{AlCl}_3$  broyé 5h présente les meilleures performances d'hydrolyse avec un rendement de  $\text{H}_2$  produit de 13% en 10 min d'hydrolyse. Ceci est dû à l'augmentation localisée de la température et à la diminution du pH du milieu localement en raison de la dissolution exothermique d' $\text{AlCl}_3$  dans l'eau ( $\Delta H_{\text{diss}}(\text{AlCl}_3) = -223,85 \text{ kJ/mol}$ ) [6]. Le broyage de  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  pendant 5h en présence des chlorures (*i.e.* NaCl,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$ ) réduit la taille des particules et crée des défauts de structure et de microstructure [7].

La comparaison des effets des différents chlorures ajoutés en tant qu'additif de broyage montre que  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{MgCl}_2$  5h produit 12% du volume de  $\text{H}_2$  théorique en 1h de réaction alors que  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{NaCl}$  5h n'en produit que 10% pendant la même durée. L'amélioration des

performances en hydrolyse du matériau broyé avec  $\text{AlCl}_3$  est essentiellement due à la diminution du pH. Ceci est déduit du fait que les réactions de dissolution de  $\text{MgCl}_2$  et d' $\text{AlCl}_3$  sont toutes les deux exothermiques ( $\Delta H_{\text{diss}}(\text{AlCl}_3) = -223 \text{ kJ/mol}$  [6] et  $\Delta H_{\text{diss}}(\text{MgCl}_2) = -155 \text{ kJ/mol}$  [8]) alors que l'acidité du milieu est plus élevée en présence d' $\text{AlCl}_3$ . La présence du graphite seul n'a montré aucun effet sur les performances d'hydrolyse de  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Ceci est attribué au fait que les performances d'hydrolyse de  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  sont limitées par la faible réactivité de l'intermétallique au lieu d'être limitées par la formation de la couche de passivation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$  (c'est dans ce dernier cas que le graphite améliore les performances d'hydrolyse en inhibant l'adhésion des hydroxydes formés à la surface).

L'effet synergique par ajout simultané de 5% en masse de graphite et 5% en masse d' $\text{AlCl}_3$  a été évalué. Les meilleures performances ont été obtenues avec  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G} + \text{AlCl}_3$  5h avec un rendement de 16% en 6 min de réaction. En effet, le broyage en présence de graphite forme une couche protectrice en surface qui empêche l'adsorption de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formé [3, 9] alors que la présence d' $\text{AlCl}_3$  favorise la dissolution de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### **III.1.2. Publication**

Nous avons soumis ces résultats sous forme d'article scientifique intitulé « Effect of ball milling in presence of additives (Graphite,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{NaCl}$ ) on the hydrolysis performances of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  » [10] le 6 Novembre 2019 dans *International Journal of Hydrogen Energy*. L'article a été accepté le 21 Décembre 2019.

# Effect of ball milling in presence of additives (Graphite, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> and NaCl) on the hydrolysis performances of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

S. Al Bacha<sup>a,b</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>, M. Nakhl<sup>a</sup>, J.-L. Bobet<sup>b\*</sup>.

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Lebanon.

<sup>b</sup> University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

\* Corresponding author: jean-louis.bobet@cnrs.fr, (J.-L. Bobet).

---

## Highlights

- Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> can produce hydrogen by the hydrolysis reaction
  - Ball milling with graphite and AlCl<sub>3</sub> are the best additives to improve Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> hydrolysis.
  - Hydrolysis of Mg–Al alloys may be enhanced by ball milling with graphite and AlCl<sub>3</sub>.
- 

## Abstract

In most of the Mg–Al alloys, Al forms with Mg the intermetallic compound Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. In order to understand the hydrogen production from the Mg–Al alloys waste by the hydrolysis reaction in “model” seawater (*i.e.* 3.5 wt.% NaCl), hydrolysis with Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was investigated. The effect of ball milling time, the nature of the additives (graphite, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and AlCl<sub>3</sub>) and the synergetic effects of both graphite and AlCl<sub>3</sub> were investigated. It has been established that increasing ball milling time up to 5 h is necessary to activate the intermetallic and to decrease sufficiently its crystallites and particles size. On one hand, the presence of AlCl<sub>3</sub> provides the best hydrolysis performance (14 % of the theoretical hydrogen volume in 1 h). On the other hand, the mixture obtained by simultaneous addition of graphite and AlCl<sub>3</sub> shows the best hydrolysis performances with 16% of the theoretical H<sub>2</sub> volume reached in 1 h.

**Keywords:** Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>; Hydrogen production; Ball milling; Hydrolysis; Mg–Al alloys.

---

## Introduction

Magnesium alloys are used as structural materials in various industries where the intended application requires weight reduction (aeronautics, automotive, ...) [11-13]. However, the

problem that limits the extension of the use of Mg-based alloys is related to their corrosion. In recent years, many commercial Mg alloys (with Al, Zn, Rare Earth,...) have been developed [14].

Nowadays, only magnesium-based alloy wastes class 1 and 2 (*i.e.* high purity) are recycled to secondary ingots [15, 16]. It has been shown that other magnesium-based alloy wastes can be used to generate H<sub>2</sub> by the hydrolysis reaction [3, 17-22]. Hydrolysis with magnesium-based materials is an electrochemical reaction where Mg is oxidized to Mg<sup>2+</sup> (*i.e.* Mg corrosion) and water is reduced to produce H<sub>2</sub> gas [19].

AZ91 is one of the most used magnesium alloys. Our final objective is to produce hydrogen by the hydrolysis reaction with AZ91 alloy waste in a solution similar to seawater (*i.e.* 3.5 wt.% of NaCl) without the use of external catalyst. Previously, Uan *et al.* reported that AZ91 can generate H<sub>2</sub> by hydrolysis and the reaction performance was improved using a Pt/Ti catalyst due to the galvanic coupling between Mg and Pt [17].

The as-cast AZ91 microstructure has typically a primary  $\alpha$ -phase matrix (Mg matrix) and a  $\beta$ -phase precipitate (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetallic phase). As a galvanic coupling exists between the  $\beta$ -phase and the magnesium, depending on the amount and the specific surface of the  $\beta$ -phase (and so the surface contact between both phases), two opposite behavior can be observed: acceleration of the corrosion rate or either creation of a corrosion barrier hindering corrosion [23-26].

In order to better understand and then to enhance the hydrolysis performance of AZ alloys, the behavior of the two main components (*i.e.* Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) has to be studied separately. The hydrolysis of Mg have been widely reported [6, 8, 9, 27-34] whereas the "Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> – H<sub>2</sub>" subject is not sufficiently investigated. Previous studies have shown that Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> can be used for hydrogen storage [35-38] while, to our knowledge, the production of hydrogen by the hydrolysis reaction has never been reported.

Magnesium hydrolysis can be improved by ball milling with additives. Considering the similarity between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, the effect of ball milling on the hydrolysis performance (*i.e.* yield and kinetics) of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> using relatively cheap additives such as graphite, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and AlCl<sub>3</sub> is relevant. Graphite improved the hydrolysis performance of Mg and WE43 due to the formation of a thin layer which limits the oxidation and prevents the adhesion of Mg(OH)<sub>2</sub> to Mg surface [9]. Ball milling with 3 mol.% of NaCl was optimum to improve the hydrolysis performance of MgH<sub>2</sub> where NaCl facilitates the reduction of the particles size and the creation of surface defects [7]. Total hydrolysis reaction (*i.e.* yield = 100%) was reported for Mg in the ball milled mixture Mg with 10 mol. % of MgCl<sub>2</sub> [8]. The enhancement was attributed to the extra heat generated by the exothermic dissolution of MgCl<sub>2</sub>. Similarly, the exothermic dissolution of AlCl<sub>3</sub> increases the temperature and generates HCl in the reaction medium which dissolve the formed Mg(OH)<sub>2</sub> and improve the hydrolysis reaction [6].

The effects of ball milling time, heteromaterials (Graphite, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and AlCl<sub>3</sub>) addition during the mechanical process and the synergetic effect of both graphite and AlCl<sub>3</sub> addition were also studied. Experimental results show that ball milling increases the hydrolysis performance of the intermetallic in a 3.5 wt.% NaCl solution (*i.e.* similar to seawater) especially when milled in presence of graphite and AlCl<sub>3</sub> (simultaneous addition) leading to the best result with a hydrogen production of 136 mL.(g of powder)<sup>-1</sup> which corresponds to a yield of 16%. The results are explained in terms of microstructural (XRD and SEM-EDS analysis) and morphological (SEM and Granulometry) effects.

## **Experimental procedure**

### ***Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> synthesis***

Based on the binary phase diagram of Mg and Al, commercial magnesium and aluminum powders were mixed with 17:12 atomic ratio by an ultrasonic homogenizer. This homogeneous mixture was put into stainless-steel container and closed in a glovebox to get fully rid of air contamination. Afterwards, the container was heated with a heating rate of 2 K/min up to 813 K (higher than the congruent melting temperature of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> because the appearance of the liquid phase is beneficial for the diffusion process, which is the key for the alloying of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>), and kept at this temperature for 2 h. Then the temperature was decreased to 723 K (melting temperature of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) with a rate of 4.5 K/h. Finally, cooling down to room temperature was done by turning off the furnace.

### ***Ball milling***

Graphite (G) (Fisher Scientific), sodium chloride NaCl (Fisher Scientific, 99.5%), anhydrous magnesium chloride MgCl<sub>2</sub> (Aldrich, 98%) and anhydrous aluminum chloride AlCl<sub>3</sub> (Acros organics, 98.5%) powders were used as milling additives. The chlorides were stored in a glove box to avoid hydration. Based on our previous studies [3, 9], we have adopted the addition of 5 wt.% of additives (*i.e.* G, NaCl, MgCl<sub>2</sub> or AlCl<sub>3</sub>) during ball milling. The Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> - X (X = G, NaCl, MgCl<sub>2</sub> or AlCl<sub>3</sub>) mixtures were prepared by ball milling (using a Fritsch Pulverisette ® 5) in a stainless-steel vial under argon with the sequence: 15 min of continuous milling followed by 2 min of rest (to allow the system to cool down). The ball to powder weight ratio was 17:1 corresponding to 1.18 g of powder and 5 stainless steel balls (10 mm of diameter) and the rotation speed was fixed to 250 rpm. The milling vial was handled in a glove box filled with purified argon.

## **Characterization**

The hydrolysis reaction was carried out in a salted water solution (3.5 wt.% NaCl) at room temperature (more details can be found in reference [39]). Hydrogen production is presented as the conversion yield (%), which is defined as the volume of produced hydrogen over the theoretical volume of hydrogen if  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  powder is completely consumed.

The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Philips PANalyticalX'Pert (PW1820) diffractometer with Cu  $\text{K}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Crystallites sizes were estimated from XRD refinement using EVA software (according to the weighted Scherrer formula) and the cell parameters were evaluated from Rietveld Refinement using FullProf software. Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive Spectrometer (EDS) observations were made using a TESCAN VEGA3 SB microscope. Particles size distribution was evaluated by laser granulometry using a MASTERSIZER2000 from Malvern®.

## **Results and discussion**

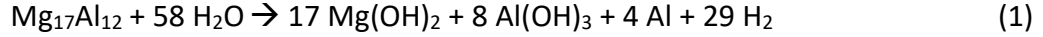
### **Hydrolysis reaction**

Pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  was synthesized as shown from X-ray diffraction pattern [40]. The hydrolysis reaction of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  was performed in 0.6 M HCl until the complete dissolution of the intermetallic is achieved to evaluate the maximum generation of  $\text{H}_2$ .

The X-ray diffractogram of the solid product obtained after neutralization with KOH and drying (Supplementary material Fig. 1) revealed the presence of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and the absence of peaks related to  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  justifying the total reaction.  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  generates 85% of the theoretical  $\text{H}_2$  volume considering that both Mg and Al react (Supplementary material Fig. 2). During the hydrolysis reaction,  $\text{OH}^-$  ions are generated in the solution increasing the medium's pH. According to Pourbaix diagram of magnesium at the Open Current Potential of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ( $E = -1.2 \text{ V/ECS}$ ), the corrosion zone extends to  $\text{pH} = 8.5$  while for aluminum, the passivation zone extends from  $\text{pH} = 1.5$  [41].

Through the hydrolysis reaction,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  protective films are formed preventing the diffusion of water to the unreacted Mg and Al atoms. Since Mg is more reactive than Al and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  is more protective than  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , we consider that all Mg atoms and 2/3 of Al atoms are oxidized (*i.e.* the number of reactive aluminum atoms is calculated based on the hydrolysis yield results).

Then, the equation for the hydrolysis reaction with  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  can be written as:



The use of acids increases the corrosive effect but for practical application, handling with relatively neutral solutions such as seawater (*i.e.* aqueous NaCl solution) is preferable.

### Ball milling time

The As-Cast  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  barely reacts in 3.5 wt.% aqueous NaCl solution.

Only 6% of the theoretical hydrogen volume are generated after 1 h of reaction (Fig. 1). Ball milling of magnesium under inert atmosphere (*i.e.* Argon atmosphere) was proved beneficial to increase the hydrolysis reactivity of the materials. The effect of ball milling duration on the reactivity of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  was studied by varying the milling time (*e.g.* 1 h, 3 h and 5 h).

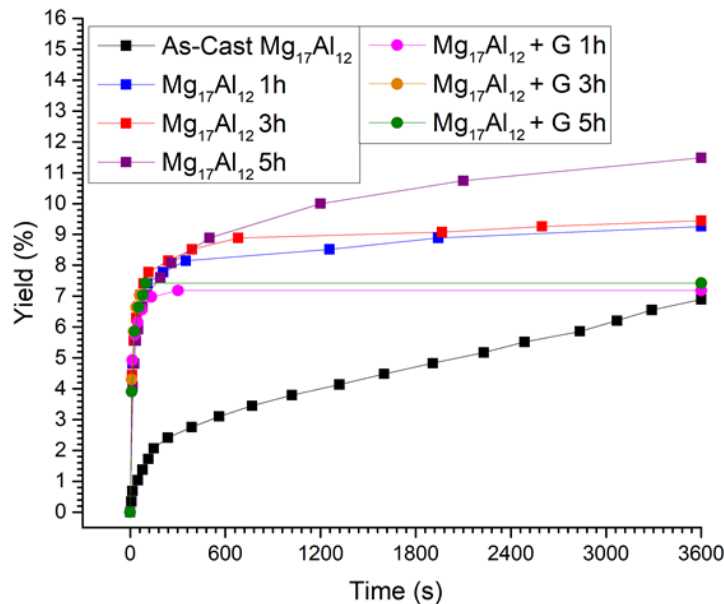


Fig. 1. Hydrogen generation by: as-cast  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ball milled for 1 h, 3 h and 5 h, and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ball milled with graphite (denoted  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G}$ ) for 1 h, 3 h and 5 h.

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  has a cubic unit cell. The cell parameter of the synthesized  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  is 10.53 Å and stay approximately constant after ball milling (maximum variation of 0.15%, Cf Fig. 3).

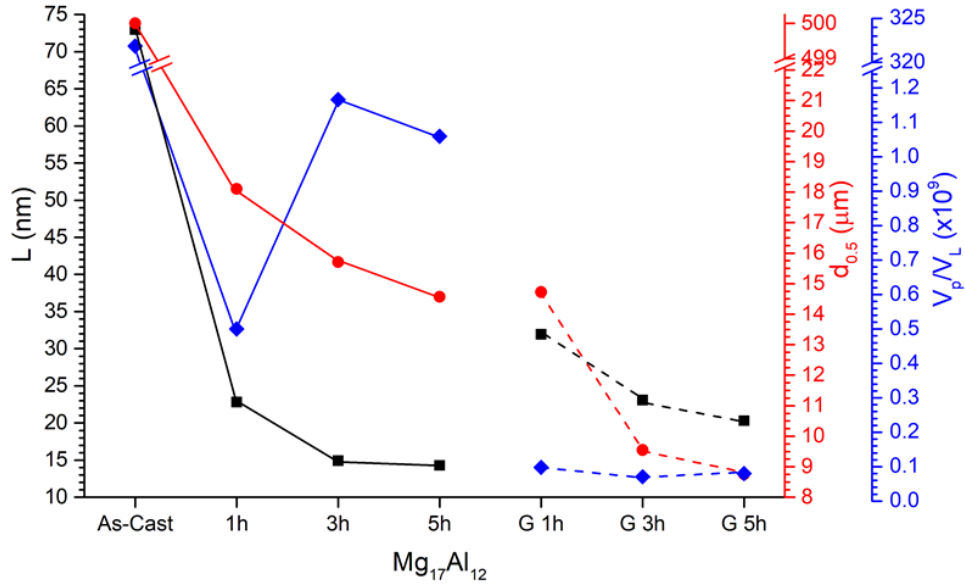


Fig. 2. Variation of the crystallite size ( $L$ ), the medium particles size ( $d_{0.5}$ ) and the number of crystallite boundaries per particle ( $V_p/V_L$ ) of as-cast  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  after ball milling for 1 h, 3 h and 5 h and  $Mg_{17}Al_{12}$  after ball milling with graphite (denoted  $Mg_{17}Al_{12} + G$ ) for 1 h, 3 h and 5 h.

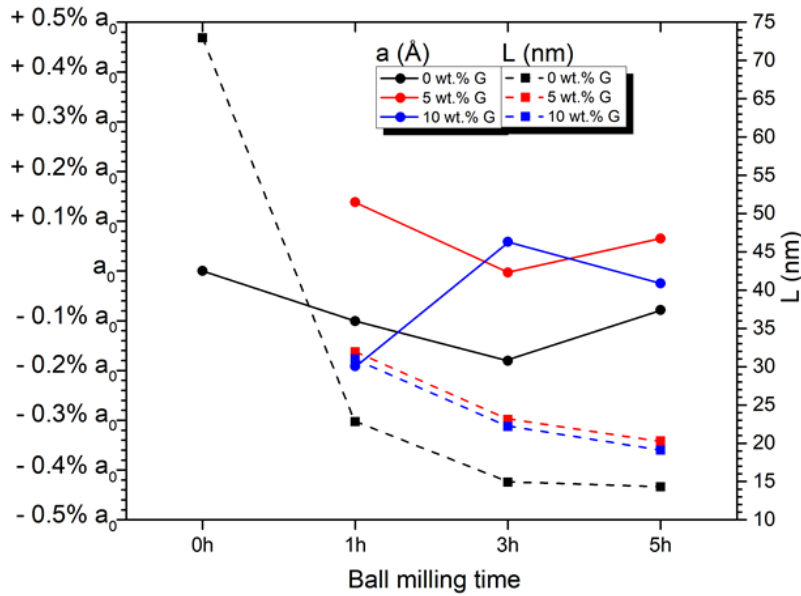


Fig. 3. Variation of the unit cell parameter “ $a$ ” (relative variation) symbolized by  $\bullet$  and the crystallite size “ $L$ ” symbolized by  $\blacksquare$  of the as-cast  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  after ball milling without graphite (0 wt.% G), with 5 wt.% G and with 10 wt.% G for 1 h, 3 h and 5 h.



Crystallites size, denoted “L”, decrease from 74 nm to 23 nm after 1 h of ball milling and barely decrease after 3 h and 5 h of ball milling (15 nm and 14 nm respectively) (Fig. 2). The medium (close to the average) particles size, denoted “ $d_{0.5}$ ”, decreased from 500  $\mu\text{m}$  to 40  $\mu\text{m}$  after 5 h of ball milling (Fig. 2). Considering that defects may act as hydrolysis initiators sites [42], the average number of bulk defects in the milled material can be roughly estimated by dividing the particles volume by crystallites volume (denoted  $V_p/V_L$ ). From this estimation, we consider that all defects are equivalent while actually, when particle size decreases, more surface defects are formed which are more efficient than bulk defects. Therefore,  $V_p/V_L$  value is better revealing when  $d_{0.5}$  and L varies slightly (and or when  $d_{0.5}$  is almost constant).

It is well known that ball milling is an effective way to create defects. Nevertheless, after 1 h milling of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  the ratio  $V_p/V_L$  decreases (from  $321 \times 10^9$  to  $0.5 \times 10^9$ ) which could indicate that the number of defects is decreasing. This is mainly due to particles size reduction. Fig. 2 shows this ratio increases after 3 h of milling to  $1.2 \times 10^9$  indicating that more bulk defects are formed in addition to surface defects.

Fig. 1 shows that increasing ball milling time enhances the hydrolysis performance of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . This is due to the destruction of the oxide layer formed on  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and to the decrease of crystallinity.

Ball milling reduces particles size and, therefore, increases the reactive surface area. The particle size decreases and the reactive area increases which improve the hydrolysis performance by favoring the dissolution of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . This phenomenon is described by the Noyes-Whitney equation [43] where the rate of dissolution of a solid is proportional to its surface area (considering the diffusion layer thickness, the diffusion coefficient, the concentration of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in the bulk and in the diffusion layer as constants because the hydrolysis experiment is realized in the same conditions with the same NaCl solution).

### **Graphite addition**

Ball milling with 5 wt.% of graphite improves the hydrolysis performance of Mg [9] and WE43 magnesium waste [3]. The effect of ball milling with graphite on the hydrolysis performance of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  was investigated by varying ball milling time (*i.e.* 1 h, 3 h and 5 h) and graphite content (5 wt.% and 10 wt.%).

As previously reported without G, the variation of the unit cell parameter (Fig. 3) is not significant since the maximum variation is 0.2%. Contrariwise, ball milling with graphite (5 wt.% and 10 wt.%) prevents the crystallite size reduction (Fig. 3). This phenomenon may be attributed to the lubricant effect of graphite [3, 9]. It is worth pointing out that increasing graphite content up to 10 wt.% does not change the crystallite size variation and consequently the materials reactivity.

Based on these results, the addition of 5 wt.% of graphite was adopted while varying the ball milling time. Fig. 2 shows that adding graphite during ball milling of  $Mg_{17}Al_{12}$  promotes the reduction of particle size due to the anti-sticking effect of graphite [9] and subsequently decreases the crystallinity.

$Mg_{17}Al_{12}$  milled with graphite for 1 h, 3 h and 5 h presents the same hydrolysis performance with a generation of 7% of the theoretical  $H_2$  volume within 1 h of reaction (Fig. 1, e.g.  $Mg_{17}Al_{12}$  milled for 5 h produces 11% of the theoretical  $H_2$  volume). That means that addition of graphite is not beneficial for the hydrolysis performance of  $Mg_{17}Al_{12}$ .

### Chlorides addition

Ball milling with  $AlCl_3$  decreases particles size and crystallinity (Fig. 4). Increasing ball milling time with  $AlCl_3$  from 1 h to 5 h reduces the particle size from 22  $\mu m$  to 11  $\mu m$  and the crystallites size from 40 nm to 25 nm respectively. Considering  $V_p/V_L$  ratio; the number of defects slightly decreases but it has to be considered that as the particles size decrease a lot, the number of surface defects will increase.

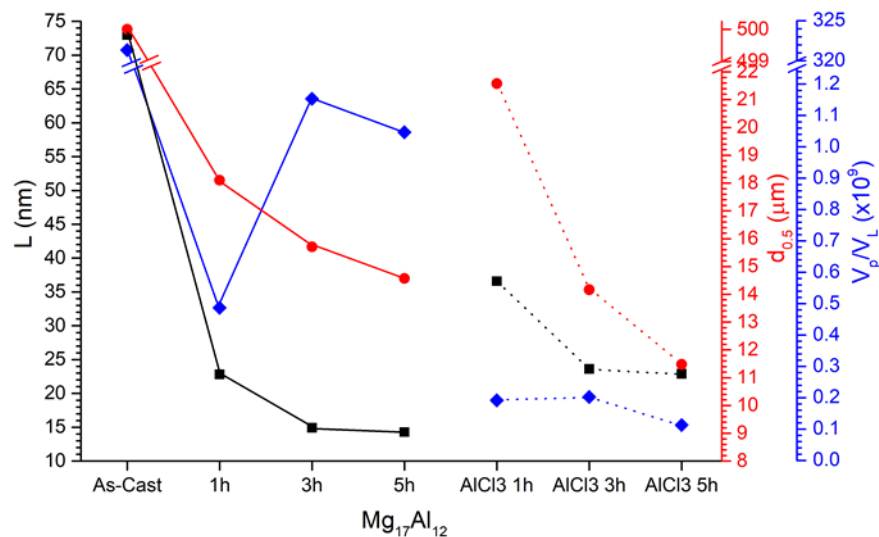


Fig. 4. Variation of the crystallite size ( $L$ ), the medium particles size ( $d_{0.5}$ ) and the number of crystallite boundaries per particle ( $V_p/V_L$ ) of as-cast  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  after ball milling for 1 h, 3 h and 5 h and  $Mg_{17}Al_{12}$  after ball milling with  $AlCl_3$  (denoted  $Mg_{17}Al_{12} + AlCl_3$ ) for 1 h, 3 h and 5 h.

Fig. 5 shows that adding  $AlCl_3$  to  $Mg_{17}Al_{12}$  enhances its hydrolysis performance – a maximum yield of 14% was obtained with  $Mg_{17}Al_{12} + AlCl_3$  5 h. As seen from SEM analysis (Fig. 6), the presence of chlorides during ball milling creates cracks. It is known that the microstructural defects (e.g. cracks and crystallite boundaries) may act as hydrolysis initiators sites, withstand the continuous formation of the passive layer of  $Mg(OH)_2$  [42], and enhance the pitting corrosion by the localized

enrichment in chlorides [27]. Additionally,  $\text{AlCl}_3$  is a strong water-absorbing agent and almost completely undergoes hydrolysis in water to generate chloride acid, which favor the dissolution of the formed  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [6, 44]. Indeed, the pH of the solution increases in the first 5 min of the hydrolysis reaction and reaches a value of 10 indicating the rapid formation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . The exothermic dissolution of  $\text{AlCl}_3$  increases locally the temperature ( $\Delta H = -223 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [6, 8] at the interface  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}/\text{H}_2\text{O}$  and generates HCl through the following reaction [6]:



and shifts the final theoretical pH value from 10.8 (pH at the  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  equilibrium) to 9.7.

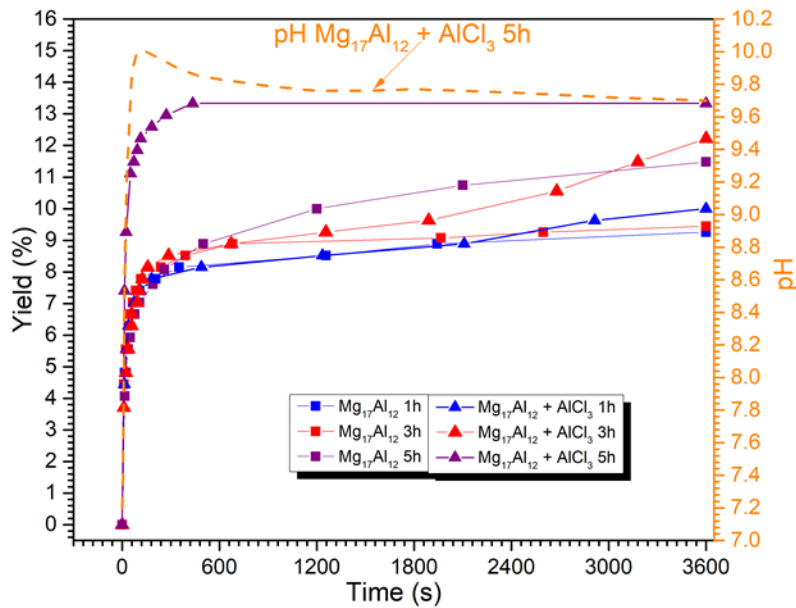


Fig. 5. Hydrogen generation for hydrolysis with  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  after ball milling for 1 h, 3 h and 5 h and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  after ball milling with  $\text{AlCl}_3$  (denoted  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{AlCl}_3$ ) for 1 h, 3 h and 5 h and pH monitoring during the hydrolysis of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{AlCl}_3$  5 h.

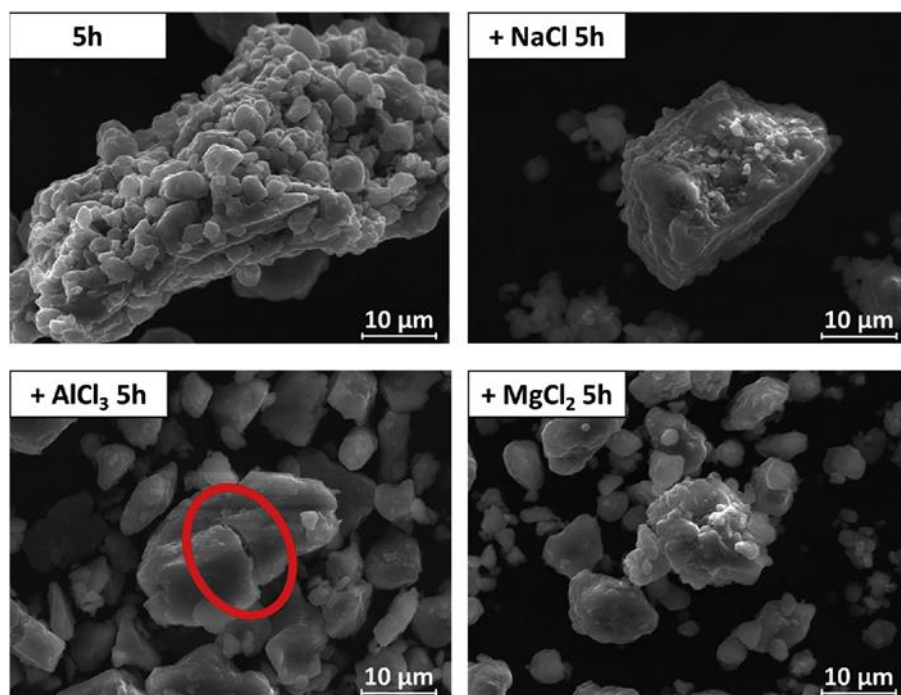


Fig. 6. SEM images of  $Mg_{17}Al_{12}$  5 h,  $Mg_{17}Al_{12}$  + NaCl 5 h,  $Mg_{17}Al_{12}$  +  $AlCl_3$  5 h and  $Mg_{17}Al_{12}$  +  $MgCl_2$  5 h.

In fact, the pH of the solution can be calculated following the Henderson-Hasselbalch equation for a weak base:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{S_0}{S - S_0}\right) \quad (3)$$

where  $S_0$  is the molar solubility of the undissociated  $Mg(OH)_2$ ,  $S$  is the molar concentration of the dissociated  $Mg(OH)_2$  and  $pK_a$  is that of  $Mg^{2+}/Mg(OH)_2$ . When pH shifts to lower values, the solubility of  $Mg(OH)_2$  in the medium increases.

Based on our previous results, the reactivity of  $Mg_{17}Al_{12}$  ball milled with  $MgCl_2$  and NaCl for 5 h was compared to that of  $Mg_{17}Al_{12}$  ball milled 5 h with  $AlCl_3$ . It is well known that the presence of chlorides additives improves the efficiency of the milling process by creating microstructural defects and enabling the reduction of particles size thus increasing the surface area [7].

As observed from SEM analysis (Fig. 6 and supplementary material Fig. 3), ball milling in the presence of  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  and NaCl for 5 h slightly decreases the particles size favoring more fresh reactive  $Mg_{17}Al_{12}$  surfaces (compared to  $Mg_{17}Al_{12}$  5 h). Cracks were also clearly observed in  $Mg_{17}Al_{12}$  +  $AlCl_3$  5 h (e.g. red circle on Fig. 6 down left and supplementary material Fig. 3).

Addition of  $MgCl_2$  leads to better hydrolysis performance of  $Mg_{17}Al_{12}$  than addition of NaCl (Fig. 7). These results may be attributed to the exothermic dissolution of  $MgCl_2$  in the hydrolysis

medium ( $\Delta H = -155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [8]. On the other hand, adding NaCl to  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  does not favor its hydrolysis performance as NaCl dissolution is endothermic [8].

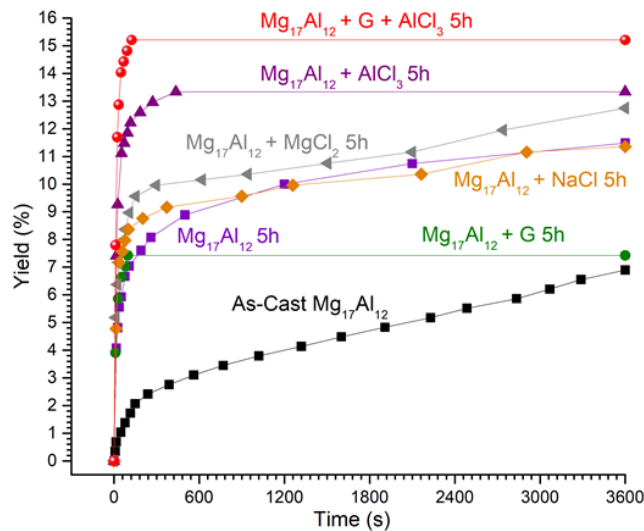


Fig. 7. Hydrogen generation for hydrolysis with as-cast  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  5 h,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G}$  5 h,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{AlCl}_3$  5 h,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{MgCl}_2$  5 h,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{NaCl}$  5 h and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G} + \text{AlCl}_3$  5 h.

The effect of pH overrides the effect of the exothermicity of the dissolution of salts.

### ***Synergetic effect of graphite and $\text{AlCl}_3$***

The addition of 5 wt.% of 2 additives (Graphite and Nickel) was found to enhance Mg [9] and WE43 [3] hydrolysis rate. Previously, we demonstrated that ball milling with  $\text{AlCl}_3$  gives the best hydrolysis performance for  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Considering that the role of graphite and  $\text{AlCl}_3$  are different in term of enhancing the hydrolysis reaction, the synergetic effect of graphite and  $\text{AlCl}_3$  was studied.

Increasing ball milling time from 1 h to 5 h with addition of 5 wt.% of graphite and 5 wt.% of  $\text{AlCl}_3$  improve the hydrolysis performance.  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G} + \text{AlCl}_3$  BM 1 h, 3 h and 5 h generates 10%, 12% and 16% of the theoretical  $\text{H}_2$  volume respectively (Fig. 7). Particles size and crystallinity of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  decrease when increasing ball milling time from 1 h to 5 h.

Fig. 8 shows that graphite particles tend to agglomerate after prolonged ball milling (*i.e.* 5 h). The same phenomenon was observed in a previous work [3]. Adding  $\text{AlCl}_3$  reduces particles size and favor cracks formation (section Chlorides addition) and graphite may form a fine protective layer on the fresh surface [3, 9].

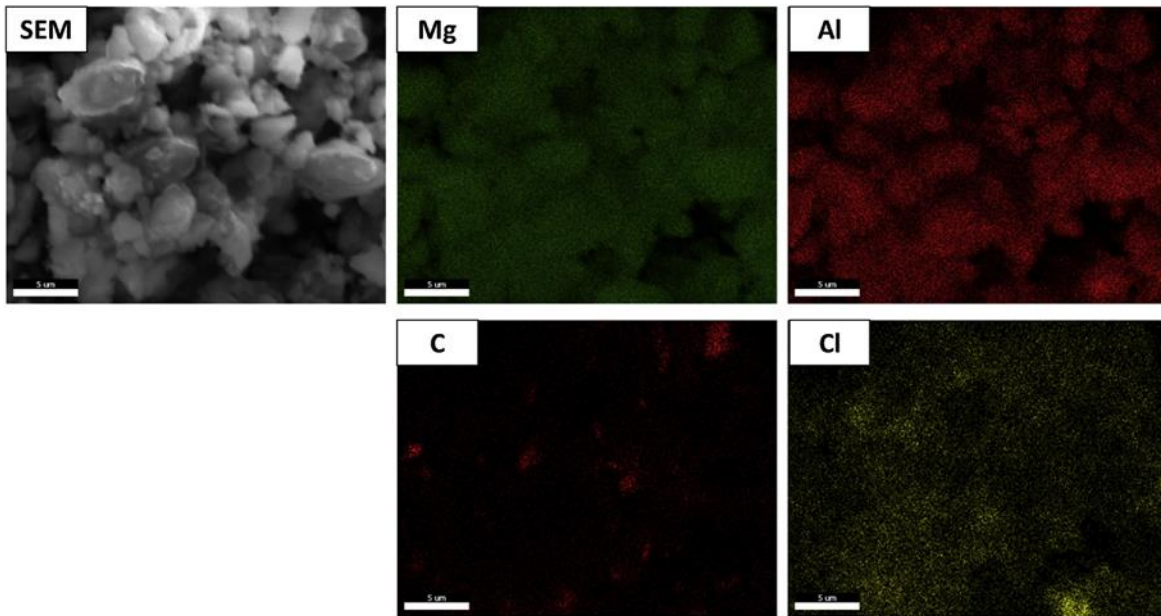


Fig. 8. SEM and EDX mapping of  $Mg_{17}Al_{12} + AlCl_3$  5 h.

It is worth pointing out that milling  $Mg_{17}Al_{12}$  with graphite and  $AlCl_3$  gives the best hydrolysis performance with a generation of 16% of the theoretical  $H_2$  volume (which is almost triple that obtained for as cast  $Mg_{17}Al_{12}$ ) within 1 h of reaction.

## Conclusion

In this work, the hydrolysis reaction of  $Mg_{17}Al_{12}$  was investigated. The as-cast intermetallic produces 6% of the theoretical hydrogen volume. Ball milling was performed in order to enhance the hydrolysis performance. Increasing ball milling time to 5 h improves the hydrolysis performance with 11% reached in 1 h. Upon all the tested additives (*i.e.* graphite, NaCl,  $MgCl_2$  and  $AlCl_3$ ),  $AlCl_3$  showed the best performance with a generation of 14% of the theoretical hydrogen volume. This is attributed to the dissolution of  $AlCl_3$ , by generating HCl in the hydrolysis medium, which favor the dissolution of the formed  $Mg(OH)_2$ . Moreover, the extra heat released through the exothermic salt dissolution (*i.e.*  $MgCl_2$  and  $AlCl_3$ ) would also help to increase the yield and kinetics of the hydrolysis reaction. The addition of graphite and  $AlCl_3$  simultaneously during ball milling further enhances the hydrolysis with a generation of 16% of the theoretical  $H_2$  volume. Based on our findings, a total hydrolysis of AZ alloys can not be achieved since; in the best case, still 85% of  $Mg_{17}Al_{12}$  does not react in 3.5 wt.% NaCl solution.

It is then worth pointing out that the hydrolysis of  $Mg_{17}Al_{12}$  can be enhanced by ball milling with cheap additives such as graphite and  $AlCl_3$ . Subsequently, by following the same procedure (*i.e.* ball milling with additives), the hydrolysis of AZ magnesium alloys will be further improved.

Therefore, this process can enable the low-cost production of pure hydrogen for fuel cells from magnesium alloys waste.

## **Acknowledgments**

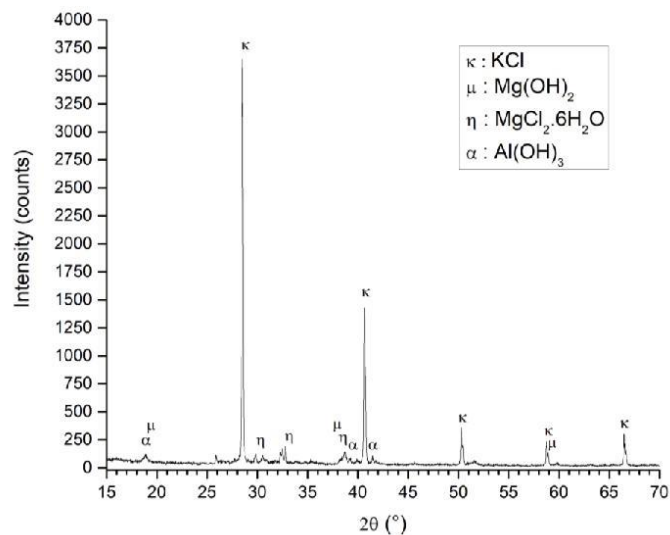
This work was financially supported by the AZM & SAADE Association and the Lebanese University through a scholarship to S. Al Bacha. Authors also thank Lisea Carbone foundation for financial support and also Fondation Bordeaux Université (Mr Adrien Le Léon and Mrs Iryna Danylyshyna) for valuable help on administrative duty.

---

## Supplementary material

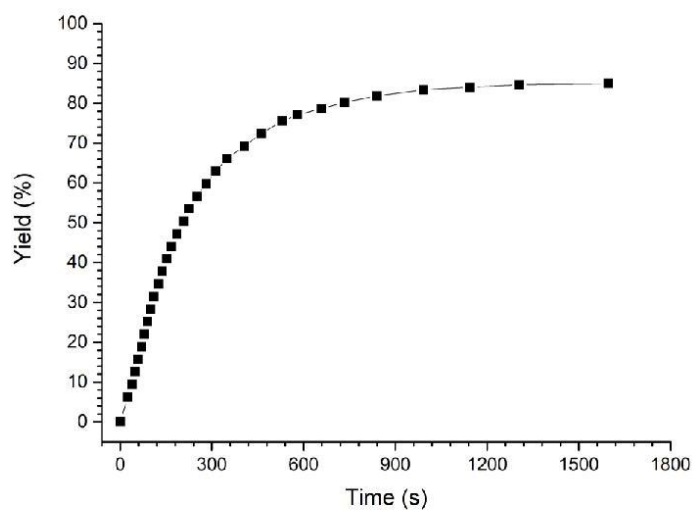
### Effect of ball milling in presence of additives (Graphite, $\text{AlCl}_3$ , $\text{MgCl}_2$ and $\text{NaCl}$ ) on the hydrolysis performances of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

S. Al Bacha, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet.

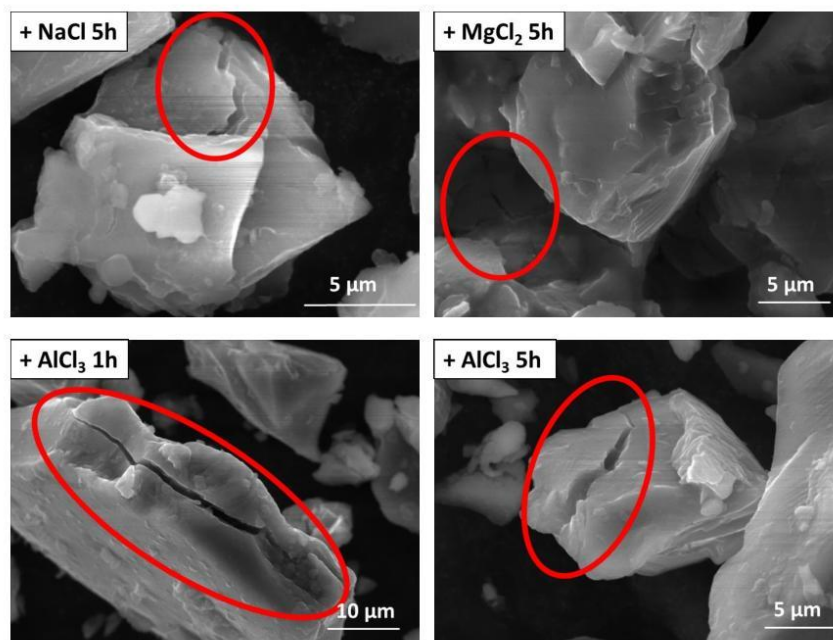


Supplementary material figure 1: X-ray diffraction pattern of the solid product of the hydrolysis reaction of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in 0.6M HCl solution obtained after neutralization with KOH and drying.





Supplementary material figure 2: Hydrogen generation by hydrolysis reaction in 0.6 M HCl solution.



Supplementary material figure 3: SEM images of  $Mg_{17}Al_{12} + NaCl$  5h,  $Mg_{17}Al_{12} + MgCl_2$  5h,  $Mg_{17}Al_{12} + AlCl_3$  1h and  $Mg_{17}Al_{12} + AlCl_3$  5h.

### III.1.3. Énergie d'activation

La production d'hydrogène par hydrolyse de matériaux à base de Mg suit le mécanisme de nucléation et de croissance pris en compte par l'équation d'Avrami-Erofeev [45]:

$$\alpha(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (\text{Équation III.1})$$

avec  $\alpha(t)$  le rendement d'hydrolyse,  $k$  la constante de vitesse de l'hydrolyse à la température  $T$ ,  $t$  le temps de la réaction et  $n$  une constante qui caractérise le processus de diffusion [46, 47].

L'énergie d'activation de l'hydrolyse ( $E_a$ ) est estimée par l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \times e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Équation III.2})$$

avec  $A$  le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température du milieu d'hydrolyse.

Par conséquent, la variation des performances d'hydrolyse en fonction de la température du milieu aboutit, selon l'analyse que nous venons de démontrer, à estimer l'énergie d'activation.

La figure III.2 montre la variation du rendement et de la cinétique de la génération d'hydrogène à partir de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur en fonction de la température du milieu. Les performances d'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  s'améliorent en chauffant le milieu réactionnel en raison de l'augmentation (i) de l'énergie vibrationnelle de l'eau qui brise la couche de  $Mg(OH)_2$  [48] et (ii) de la constante de solubilité de l'hydroxyde [49].

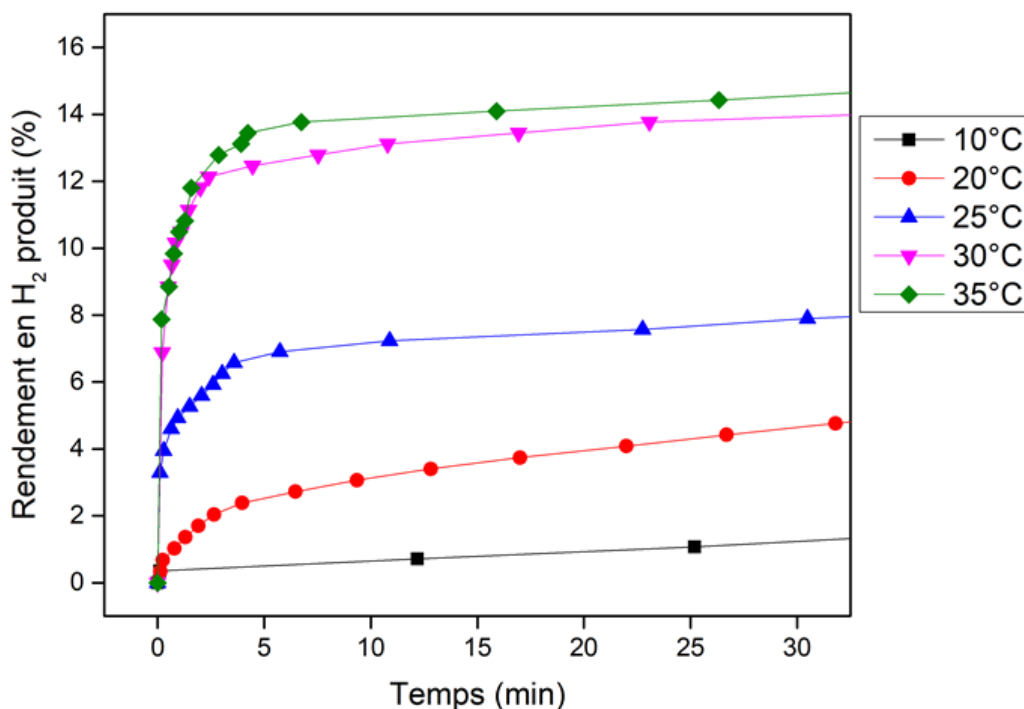


Figure III.2: Effet de la température du milieu sur la production d'hydrogène par hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur dans l'eau à 3,5% en masse de NaCl.

Les résultats expérimentaux ont été adaptés selon l'équation III.1 pour estimer la constante de vitesse de la réaction et par la suite l'énergie d'activation (équation III.2). Cependant, le fait que le rendement de la réaction n'excède pas 20% ne permet pas d'obtenir un bon lissage des courbes menant ainsi à une grande incertitude sur la valeur de l'énergie d'activation. En effet, dans des analyses similaires, il est communément admis que seul le domaine situé dans l'intervalle de rendement total doit être considéré [48]. L'énergie d'activation de l'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur non broyé est de l'ordre de  $138 \text{ kJ/mol} \pm 45 \text{ kJ/mol}$ . Cette valeur est largement supérieure à celles obtenues pour l'hydrolyse des mélanges Mg – Ni – C ( $14,34 \text{ kJ/mol}$ ) [9], Mg –  $Nb_2O_5$  ( $31,5 \text{ kJ/mol}$ ) [9], Mg –  $MoS_2$  ( $12,9 \text{ kJ/mol}$ ) [50], Mg –  $Mg_2Cu$  ( $36,91 \text{ kJ/mol}$ ) [51] et Mg –  $NdNiMg_{15}$  ( $26 \text{ kJ/mol}$ ) [48]. L'énergie d'activation trouvée pour l'hydrolyse de l'intermétallique pur justifie ses faibles performances d'hydrolyse dans la solution d'eau salée.

## III.2. Corrosion de $Mg_{17}Al_{12}$

Le rôle de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans le mécanisme de corrosion des alliages Mg–Al a été souvent déduit en évaluant la variation du comportement en corrosion des alliages en fonction de leurs compositions (*e.g.* teneur en  $Mg_{17}Al_{12}$ ) et leurs microstructures (*e.g.* distribution de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans Mg) [52-54]. Ces études ont conduit à des conclusions contradictoires concernant l'effet de l'intermétallique sur la corrosion des alliages AZ : d'une part, la résistance à la corrosion est améliorée par l'effet barrière de  $Mg_{17}Al_{12}$  pour des teneurs en Al supérieures à 8% en masse [55-57] et d'autre part, l'intermétallique accélère la corrosion suite à la formation des cellules microgalvaniques entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  pour des teneurs en Al inférieures à 3 % en masse [53, 58-60]. L'évaluation de la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur est donc primordiale pour comprendre son effet sur la corrosion des alliages Mg–Al.

### III.2.1. Résumé des résultats

La corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl a été investiguée en utilisant les techniques électrochimiques usuelles. En effet, les mesures du potentiel libre (OCP) lors de l'immersion dans la solution et les tests de polarisation anodique permettent d'évaluer la vitesse de corrosion globale des matériaux alors que la spectroscopie d'impédance électrochimique renseigne sur le mécanisme de la corrosion. Ces outils ont été utilisés pour investiguer l'effet du broyage mécanique pendant 5h sans et/ou en présence d'additifs (*e.g.* graphite et  $MgCl_2$ ) sur la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  pour lier les 2 aspects de la réaction de production d'hydrogène.

Le potentiel de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur et broyé sans additifs et avec  $MgCl_2$  dans la solution salée est -1,2 V/ECS alors que l'intermétallique broyé avec le graphite (G) présente un potentiel légèrement plus élevé (-1,08 V/ECS) en raison du couplage galvanique entre les deux composants du mélange. Le couplage galvanique entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  a été ainsi justifié surtout que la différence de potentiel excède la valeur de 250 mV communément admise pour l'établissement du couplage galvanique entre deux matériaux [61]. Nous avons remarqué que l'ordre de réactivité des

matériaux  $Mg_{17}Al_{12}$  peut être déduit en comparant les courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion. En effet, plus le matériau se corrode rapidement, plus courte sera la durée de stabilisation de son potentiel.

L'intermétallique pur se corrode faiblement dans la solution de NaCl avec une densité de corrosion de  $5,3 \mu A/cm^2$ . En revanche, les tests de polarisation anodique montrent l'augmentation de la vitesse de corrosion (sous-entendu la production d'hydrogène) des  $Mg_{17}Al_{12}$  broyés comme suit :  $Mg_{17}Al_{12} < Mg_{17}Al_{12} \text{ 5h} < Mg_{17}Al_{12} + G \text{ 5h} < Mg_{17}Al_{12} + MgCl_2 \text{ 5h}$ . Ces améliorations sont attribuées à la réduction de la granulométrie des poudres (effet du broyage) et l'effet de chacun des additifs (*i.e.* la couche protectrice de graphite et la déstabilisation de la couche de  $Mg(OH)_2$  liée à la présence de  $MgCl_2$ ).

Un modèle général de circuit de Randles a été proposé pour expliquer le comportement de la surface des matériaux  $Mg_{17}Al_{12}$  immergés dans la solution aqueuse de NaCl. La variation des paramètres des éléments du circuit équivalent est directement attribuée à la modification du mécanisme de corrosion suite au broyage mécanique et à la présence des additifs. La corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur est cinétiquement limitée par le transfert de charge (*i.e.* la réaction électrochimique est l'étape la plus lente) justifiant la faible densité de courant de corrosion. Cependant, l'accélération de la corrosion de l'intermétallique broyé avec et sans additifs modifie le mécanisme de la réaction qui semble alors être limité par la diffusion des espèces au siège de la réaction.

Ainsi, cette étude a mis en lumière le rôle de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la corrosion des alliages AZ. Le couplage galvanique est toujours établi entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  alors que l'effet barrière s'explique par la différence de la vitesse de corrosion entre le magnésium et l'intermétallique. Ces travaux ont mis en exergue l'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique comme technique efficace pour montrer, de manière indirecte, les effets du broyage mécanique et des additifs sur la corrosion des matériaux à base de Mg.

### III.2.2. Publication

Les résultats obtenus pour l'étude de la corrosion des matériaux  $Mg_{17}Al_{12}$  citées ci-dessus ont été sélectionnés pour la rédaction d'un article scientifique intitulé « Corrosion of pure and milled  $Mg_{17}Al_{12}$  in "model" seawater solution » [62], qui a été soumis le 18 Février 2020 dans *International Journal of Hydrogen Energy* et accepté le 4 Avril 2020.

# Corrosion of pure and milled Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in “model” seawater solution

S. Al Bacha<sup>a,b,c</sup>, I. Aubert<sup>c</sup>, O.Devos<sup>c</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>, M. Nakhl<sup>a</sup>, J.-L. Bobet<sup>b\*</sup>.

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Université Libanaise, Faculté des Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Liban.

<sup>b</sup> Université de Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> Univ. Bordeaux, CNRS, I2M, UMR 5295, F-33400 Talence, France.

\* Corresponding auhtor : jean-louis.bobet@icmcb.cnrs.fr.

---

## Highlights

- Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> corrodes in a 3.5 wt.% aqueous solution of NaCl with a corrosion current density of 5.3 μA/cm<sup>2</sup>.
  - Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> can act as cathode in Mg–Al alloy with an OCP of -1.2 V/SCE.
  - Electrochemical impedance spectroscopy can explain the effect of ball milling additives.
  - Ball milling with MgCl<sub>2</sub> increases the corrosion current density by 22 times.
- 

## Abstract

The corrosion behavior of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and the effect of ball milling in presence of additives (*i.e.* graphite (G) and magnesium chloride (MgCl<sub>2</sub>)) are evaluated in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution using electrochemical polarization and impedance measurements. Pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and milled Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> without additives and with MgCl<sub>2</sub> present an open current potential (OCP) of -1.2 V/SCE while Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + G shows a slightly higher OCP (+ 10% maximum). Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> corrodes with low kinetics and an increase of corrosion rate for the milled Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is observed. The corrosion current densities ( $J_{corr}$ ) derived from the Tafel plots, exhibit their corrosion reactivity as follow: Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 5h < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + G 5h < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + MgCl<sub>2</sub> 5h. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results are in good agreement with the measured  $J_{corr}$ . Randles circuit models are established for all samples to explain their surface behavior in the aqueous NaCl solution. The variation of the fitted parameters is attributed either to the effect of ball milling or to the effect of the additive. Our results are helpful in elucidating the effect of ball milling and the additives.

**Keywords:** Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>; Corrosion; Mg–Al alloys; Electrochemical impedance spectroscopy; Ball milling; Hydrogen.

---

## Introduction

Magnesium alloys have become an important light-weighting structural materials in various fields, such as electronic, automotive and aircraft industries, due to their high strength/weight ratios, low density, good conductivity and easy application recycling [11, 63-66]. In spite of these superior properties, magnesium alloys are easily corroded in a corrosive environment, because of the high reactivity of Mg [67-71] and the instability of the protective film formed on the alloy surfaces [72]. Poor corrosion resistance of magnesium alloys has been one of the major obstacles to their extensive applications as structural materials. Among the magnesium alloys, AZ series magnesium alloys (*i.e.* Mg–Al–Zn alloys) are the most successfully used commercial alloys in the manufacturing industry. Nevertheless, their application is still limited due to their lower corrosion resistance compared to that of aluminum alloys.

According to ASTM coding [73], these alloys mainly contain – apart from Mg – Al and Zn where Al can form with Mg the intermetallic  $Mg_{17}Al_{12}$  (commonly named  $\beta$  phase). The corrosion properties of the Mg–Al–Zn alloys have been previously studied by changing the stoichiometry of the alloying elements [52-54] to get better corrosion resistance. Nevertheless, for most of these alloys, other phases precipitate and can play an important role in the corrosion procedure of Mg substrate in various manner. Therefore, understanding the mechanism of the corrosion induced by these other phases is of great importance. The hydrolysis of magnesium-based materials is an electrochemical reaction where Mg is oxidized to  $Mg^{2+}$  and water is reduced to produce  $H_2$  gas [19]. Consequently, bad corrosion resistance lead to high production of hydrogen and using Mg–Al-based wastes materials to produce  $H_2$  by the hydrolysis reaction can offer a second life to these wastes.

The corrosion behavior of Mg alloys is mainly related to their microstructure. For Mg–Al–Zn alloys, two binary intermetallic compounds  $MgZn$  and  $Mg_{17}Al_{12}$ , have been reported for their influence on the corrosion behavior. The  $\beta$ -intermetallic ( $Mg_{17}Al_{12}$ ), which precipitates at grain boundaries, is formed in Mg alloys containing more than 2% Al [58, 74] and its morphology depends upon the volume fraction of Al [53, 75, 76], the solidification rate of the melt [77] and the minor alloying additions [4, 78-81]. Several studies have focused on the corrosion of AZ series to better understand their corrosion mechanisms [53, 55, 58-60, 75, 82, 83]. However, the controversial views on the role of Al in the corrosion of these alloys still exist depending on the amount of the  $\beta$ -phase and so of the surface contact between the two phases. On one hand, the corrosion resistance of the magnesium alloy improves when aluminum content reaches 8%–9% due to protective barrier effect of  $Mg_{17}Al_{12}$  promoted by Al content [55, 56]. On the other hand, the intermetallic phase accelerates the overall corrosion of the alloy when aluminum content is about 2%–3% due to a micro-galvanic cell system established between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  [53, 58-60]. Cheng *et al.* [58] showed that the galvanic couples formed by the second phase particles and



the matrix are the main source of the localized corrosion of magnesium alloys. Also, the microscopic corrosion morphology of the alloys had strong relationship with the property and the distribution of the second phase particles. The corrosion resistance of AZ91 was reported to be lower than that of AZ31 due to the difference in aluminum content between the two alloys (inducing consequently a different of  $Mg_{17}Al_{12}$  amount) where  $Mg_{17}Al_{12}$  can form micro-galvanic cell with the Mg matrix. Feng *et al.* [57] showed that  $\beta$  phase precipitates both along the grain boundaries and also in the Mg matrix. This last phase is playing the role of a cathodic phase, and then improves the corrosion dissolution of Mg substrate. Therefore, the corrosion close to the Mg matrix is strongly influence by the shape of this phase. In fact, the larger surface energy caused by the shape of the second phase, the higher corrosion reactivity and corrosion rate of the nearby Mg substrate. Zhao *et al.* [26] stated that  $Mg_{17}Al_{12}$  can act as a corrosion barrier and hinder the corrosion propagation in the Mg matrix. So, the  $\beta$  phase has two roles: (i) a barrier when its fraction is relatively high and (ii) a galvanic cathode when it precipitates in the Mg matrix with a small volume fraction.

Our prior work [10] showed that pure as-cast  $Mg_{17}Al_{12}$  barely reacts with 3.5 wt.% NaCl aqueous solution. We have shown that, after 1h, it generates only 6% of its theoretical  $H_2$  generation capacity. Moreover, a minimum of 5 h duration ball milling duration is needed to decrease sufficiently its crystallites and particles size enhancing its hydrolysis performance. Ball milling with relatively cheap additives (*i.e.* graphite (G), sodium chloride (NaCl), magnesium chloride ( $MgCl_2$ ) and aluminum chloride ( $AlCl_3$ )) was found to be beneficial on the hydrolysis of  $Mg_{17}Al_{12}$ . Although, the simultaneous addition of graphite and  $AlCl_3$  demonstrated the highest hydrolysis performances (*i.e.* 16% of the theoretical  $H_2$  generation after 1h).

In this work, corrosion behavior of pure  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  ball milled for 5h and  $Mg_{17}Al_{12}$  ball milled for 5h in presence of graphite (G) or magnesium chloride ( $MgCl_2$ ) were studied by electrochemical measurements for improving hydrogen generation (*i.e.* corrosion reaction) of Mg-based wastes materials. Our results clarify the barrier effect of  $Mg_{17}Al_{12}$  during the corrosion AZ alloys and show that ball milling enhances the corrosion of  $Mg_{17}Al_{12}$ . Randles circuit for pure  $Mg_{17}Al_{12}$  was established in order to highlight the role of ball milling and/or of additives (*i.e.* according to the variation of the calculated parameters).

## Experimental procedure

The preparation details of all the pure materials and mixtures are detailed in Ref. [10].  $Mg_{17}Al_{12} + X$  5h ( $X$  = milling additive, *i.e.* G and  $MgCl_2$ ) refers to  $Mg_{17}Al_{12}$  ball milled with 5 wt.% of additive  $X$  for 5h at 250 rpm. In addition, as always, instead of using real seawater, we used 3.5 wt.% NaCl solution, which was prepared from analytical grade reagent and deionized water.

Open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization curve, and electrochemical impedance spectrum (EIS) were determined, using an electrochemical workstation (Ametek VersaSTAT 3F type) at room temperature in 3.5 wt.% NaCl solution with a classical three-electrode cell setup [described in Ref. [61]]. The counter electrode was a platinum foil and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE). The working electrode was a pellet made by cold pressing of 300 mg of our prepared powder in a 10 mm diameter stainless-steel cylindrical die. A load of 5500 kg/cm<sup>2</sup> was applied during 3 min leading to a nearly fully dense pellet. The capsule was sealed by epoxy with an exposed area of approximately 0.80 cm<sup>2</sup> ± 0.20 cm<sup>2</sup> (measured using ImageJ software) and was wet ground with ethanol to a 4000-grit finish. OCP and potentiodynamic polarization tests were performed following the procedure reported in Ref. [61]. The EIS measurements were carried out over a frequency ranging from 100 kHz to 1 Hz with a 10 mV amplitude sinusoidal voltage at OCP. The EIS results were fitted using the commercial ZView 3.5f software. The fitting errors of the parameters are less than 5%. For better reproducibility, all above electrochemical measurements were repeated at least twice.

Note that in the case of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ball milled 5h with AlCl<sub>3</sub>, NaCl and G + AlCl<sub>3</sub>, the anodic polarization tests could not be established because of the continuous chemical modification of both the materials surface and the electrolyte near the surface. This avoids the attenuation of a stable OCP required for both the anodic polarization tests and electrochemical impedance measurements.

## **Results and discussion**

### ***Open current potential***

The Open Circuit Potential (OCP) variations as a function of time were recorded for pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 5h, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + G 5h and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + MgCl<sub>2</sub> 5h materials (Fig. 1).

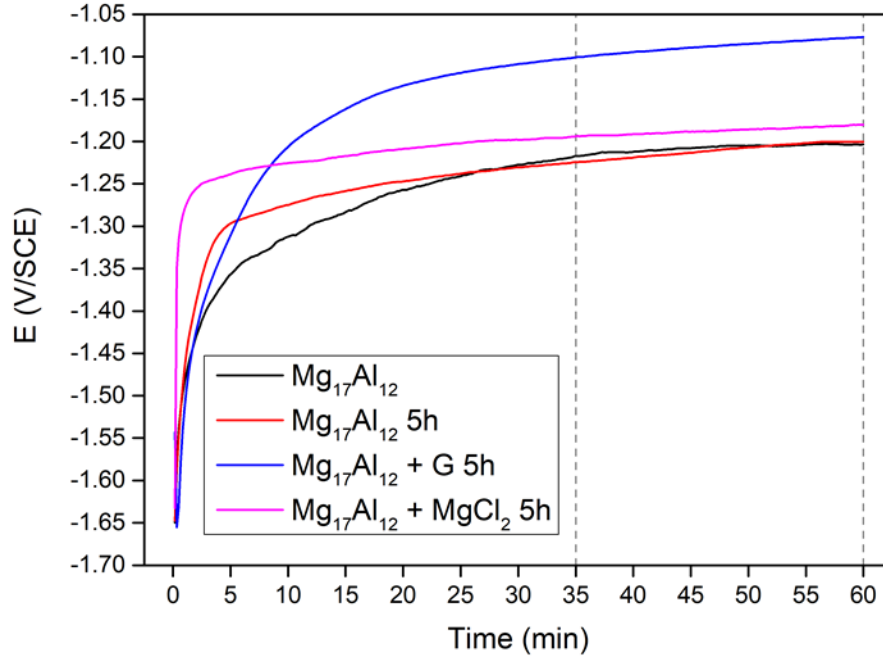


Fig. 1. OCP measurement as a function of time for  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  5h,  $Mg_{17}Al_{12}$  + G 5h and  $Mg_{17}Al_{12}$  +  $MgCl_2$  5h in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution.

The corrosion potentials were calculated from OCP measurements by averaging OCP values from 35 min to 60 min of immersion where the potential was the most stable. From these experimental results, it is found that pure  $Mg_{17}Al_{12}$  shows slower stabilization kinetics as compared to the milled materials (e.g. the variation of the potential is negligible after 10 min of immersion) and the value of  $E_{corr}$  is of the order of  $-1.20 \pm 0.05$  V/SCE (Table 1). Our results confirm the galvanic coupling between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  since  $Mg_{17}Al_{12}$  is more noble than Mg and the difference of corrosion potential is 0.45 V (OCP (Mg) =  $-1.65$  V/SCE [61]), which exceeds the 0.25 V required for galvanic coupling [61]. Thus, this potential difference accelerates the corrosion of Mg in Mg–Al alloys, where  $Mg_{17}Al_{12}$  acts as cathode and Mg as anode [84].

Table 1. OCP values and corrosion current density ( $J_{corr}$ ) for Mg [61],  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  5h,  $Mg_{17}Al_{12}$  + G 5h and  $Mg_{17}Al_{12}$  +  $MgCl_2$  5h.

Sample	Mg [61]	$Mg_{17}Al_{12}$	$Mg_{17}Al_{12}$ 5h	$Mg_{17}Al_{12}$ + G 5h	$Mg_{17}Al_{12}$ + $MgCl_2$ 5h
$E_{corr}$ (V/SCE)	$-1.65 \pm 0.1$	$-1.20 \pm 0.05$	$-1.20 \pm 0.05$	$-1.08 \pm 0.04$	$-1.18 \pm 0.05$
$J_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$558 \pm 25$	$5.3 \pm 0.05$	$90.6 \pm 4.5$	$94.8 \pm 5$	$116.1 \pm 5.5$

Lunder *et al.* [55] reported that pure  $Mg_{17}Al_{12}$  has an OCP of  $-1.20$  V/SCE in 5 wt.% NaCl. According to Pourbaix diagram of the magnesium-water system [41], a hydroxide layer is formed on the surface of the alloys which prevents the anodic dissolution of the metal. It should be noted that

the compound  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  is, thermodynamically, the most stable formed compound during the immersion in water (or “model” seawater) even at the nanometric size [85]. With free potential, the anodic and cathodic reactions decrease as a function of the immersion time leading to the formation of a protective film on the metal surface. For pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , the potential drifted from an initial value of  $-1.65$  V/SCE up to about  $-1.2$  V/SCE, suggests gradual passivation of the surface. Thus, the stabilization kinetics of the free potential may be indicative of the corrosion rate *e.g.* the passive layer is formed faster due to an increase in the corrosion kinetics. Note that in the case of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G}$  5h, the value of the OCP slightly increases ( $-1.08$  V/SCE) due to galvanic coupling between  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and graphite.

### Corrosion rate

Anodic polarization is a useful tool to characterize the dissolution of Mg materials as a function of the applied potential [86]. The corrosion current density ( $J_{\text{corr}}$ ) of each material was determined from the anodic polarization curves (Fig. 2) and the Tafel plot [86]. The anodic polarization curve of pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  demonstrates the formation of a passive film that inhibits the corrosion from 20 mV/OCP up to 200 mV/OCP. The same behaviour (*i.e.* passivation layer formation) was observed previously for AZ alloys and Mg [87]. Our prior work [40] proved experimentally the formation of a  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  layer on  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  surface at 20 mV/OCP and the breakdown of this layer promoting the appearance of fresh Mg as the applied potential increases. Thus, the “barrier” effect of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  during the corrosion of Mg–Al alloys can be explained by the large difference in the corrosion kinetics between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ( $558 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [61] vs  $5.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectively).

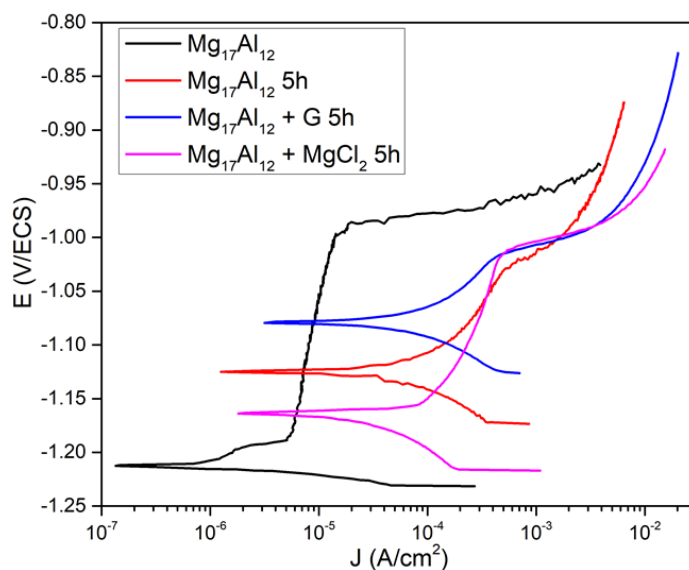


Fig. 2. Anodic polarization curves for  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  5h,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G}$  5h and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{MgCl}_2$  5h in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution.

The reactivity, in term of corrosion kinetics, varies in the order:  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{MgCl}_2 \text{ 5h} > \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G 5h} > \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \text{ 5h} > \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (Table 1 and Fig. 2). These results are in total agreement with those reported in our previous work [10]. Referring to Fig. 2, the passivity plateau increases in the order  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{MgCl}_2 \text{ 5h} < \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \text{ 5h} < \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  where in the case of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} + \text{G 5h}$  passivation phenomenon is less significant. This may be attributed to the formation of a fine graphite layer which prevents the adhesion of the formed  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  on the surface [3, 9].

Ball milling of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  allow increasing the number of microstructural defects and decreasing the particles size (*i.e.* the grain boundaries density is then increasing a lot) [10]. This play a concomitant role to enhance the pitting corrosion by the localized enrichment in chloride [27, 42]. This is also observed in Fig. 1 where  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} \text{ 5h}$  reaches a stable state (formation of an  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  passive layer) after 10 min, while  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  reaches this state after 30 min. The presence of structural defects in  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  milled for 5h therefore accelerates its corrosion and the corrosion current density goes from  $5.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (for unmilled  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) to  $90.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Table 1 and Fig. 2).

As previously reported about the effect of  $\text{AlCl}_3$ , milling with  $\text{MgCl}_2$  generates more microstructural defects (*i.e.* initiator sites). Also the dissolution of this salt which is highly exothermic allow preventing the formation of a continuous passive layer [10]. This leads to an increase of the corrosion current density from  $90.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (for  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  milled for 5h without  $\text{MgCl}_2$ ) to  $116.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Table 1 and Fig. 2).

### ***Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)***

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a powerful technic for investigating the electrical properties of a surface in combination with physicochemical processes [88]. Local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS) was used to investigate the impedance of the phases in Mg–Al systems [89–91] but galvanic coupling between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  may affect the electrochemical behavior of each component. That’s why EIS measurements were carried out at  $E_{\text{corr}}$  of each form of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  after 1h of immersion. The impedance data shown in Fig. 3 were adapted to the equivalent circuit shown in Fig. 4a.

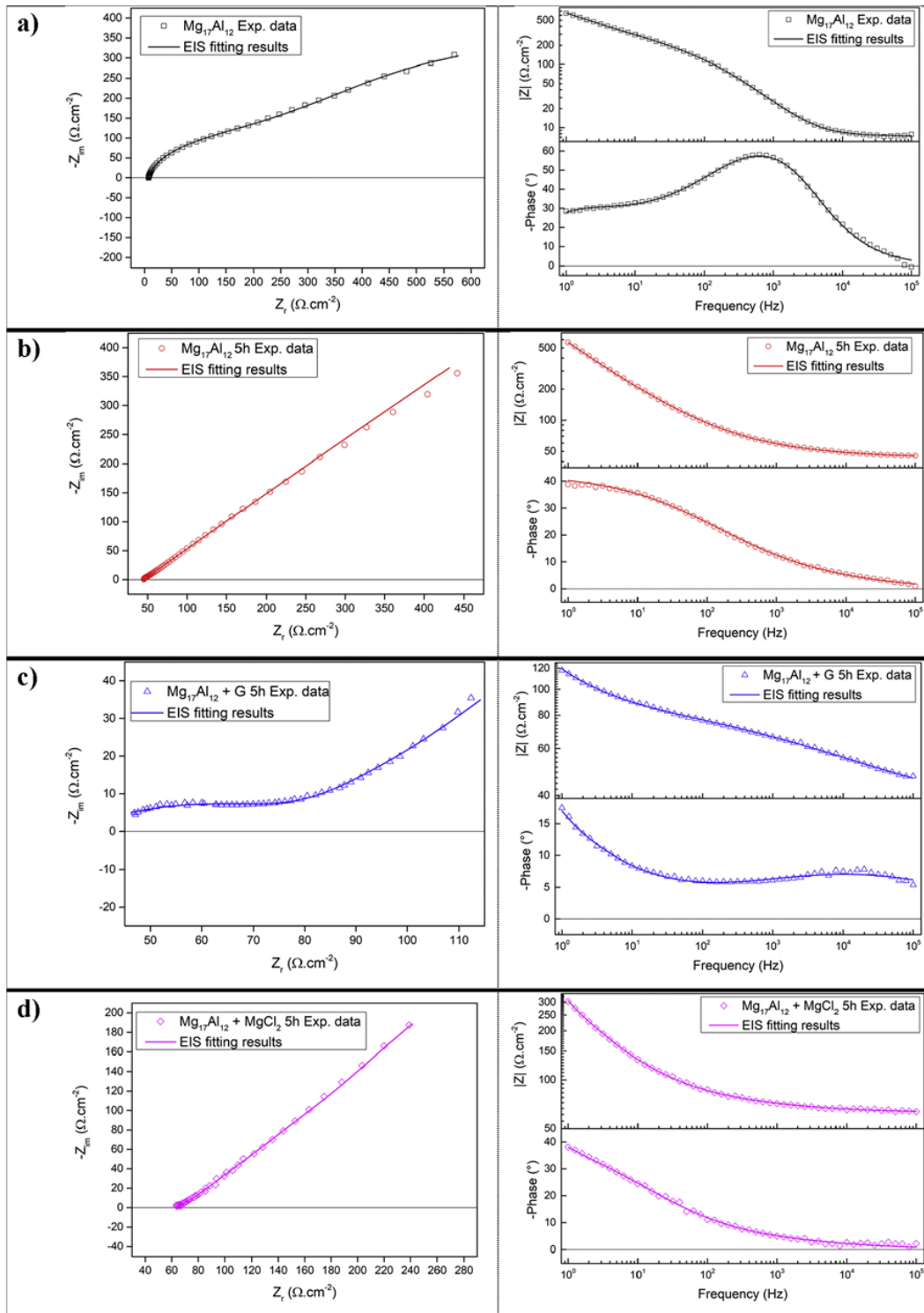


Fig. 3. Nyquist (left) and Bode (right) plots for: (a)  $Mg_{17}Al_{12}$ , (b)  $Mg_{17}Al_{12}$  5h, (c)  $Mg_{17}Al_{12} + G$  5h and (d)  $Mg_{17}Al_{12} + MgCl_2$  5h.

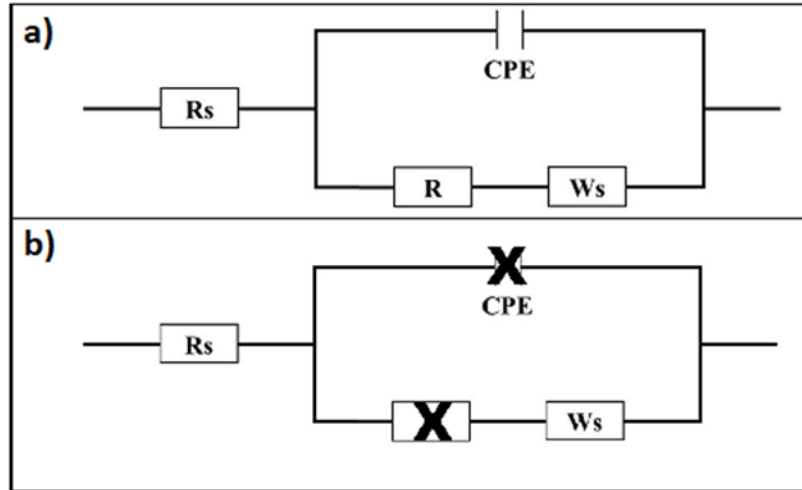


Fig. 4. Electrical equivalent circuit used to interpret a) the impedance data in 100Khz - 1Hz range and b) the diffusion process (where R and CPE are insignificant).

The elements of equivalent circuit are as follows: (i) the aqueous solution resistance ( $R_s$ ) is the resistance of the electrolyte, (ii) the charge transfer or film resistance (R), (iii) the constant phase element (CPE) and (iv) the diffusion-induced Warburg element ( $W_s$ ).

R and CPE are linked by the equation :  $C_{eff} = R^{-1} \cdot (QR)^{1/\alpha}$  [92] where  $C_{eff}$  is the effective capacity,  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) reflects the surface impedance distribution and Q the CPE capacity. Depending on these last two parameters (*i.e.*  $\alpha$ , Q), the CPE and R may present different physical explanation:

- if  $0 < \alpha < 0.5$ , the CPE describes the diffusion through a porous film on the surface and R describes the corresponding diffusion resistance.
- if  $\alpha > 0.5$ , the electrochemical reaction is the limiting process and the explanation of Q and R depends on the value of  $C_{eff}$ . If  $C_{eff} < 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , CPE is the oxide film capacitance and R its resistance; while if  $C_{eff} > 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , CPE is the capacitance of the double layer and R is the charge transfer resistance.
- If  $\alpha \approx 0.5$ , the electrochemical reaction is kinetically favorable and the diffusion is the limiting process. In this case, the CPE and R doesn't have a physical meaning and should be replaced by a Warburg element (Fig. 4b)

The diffusion-induced Warburg element is known as the finite-space diffusion Warburg impedance. It represents the transition from Warburg behavior (45° line) to a capacitive behavior in the lower frequency range. The Warburg impedance depends on three parameters:  $R_w$ ,  $T_w$  and  $\beta$ .  $R_w$  is the limiting diffusion resistance and depends on the concentration and the mobility [93].  $T_w$  is the diffusion time constant ( $T_w = L^2/D$  where L is the diffusion length or the film

thickness and D the diffusion coefficient) [94].  $\beta$  is an exponent related with the roughness of the diffusion media (an exponent of 0.5 means ideal Warburg diffusion, *i.e.* 45° line) [88, 95].

EIS experimental data of all the materials involved in this study were fitted according to the equivalent circuit represented in Fig. 4a. For Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 5h and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + MgCl<sub>2</sub> 5h, the values of  $\alpha$  are respectively 0.49 and 0.52, the Q values are respectively 1138.5  $\mu\text{F}/\text{s}^\alpha\cdot\text{cm}^2$  and 1131.1  $\mu\text{F}/\text{s}^\alpha\cdot\text{cm}^2$  and the associated resistances R are respectively 47.4  $\Omega/\text{cm}^2$  and 20  $\Omega/\text{cm}^2$ . As explicated previously, values of  $\alpha$  of 0.5 indicates that the CPE has no physical meaning and the corrosion kinetics is thus limited by a diffusional phenomenon (higher the corrosion rate, lower the charge transfer resistance R). For these reasons, the values of  $\alpha$ , Q and R for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 5h and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + MgCl<sub>2</sub> 5h will not be explicated when showing the calculated parameters values. Therefore, the impedance data of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 5h and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + MgCl<sub>2</sub> 5h were fitted with the equivalent circuit shown in Fig. 4b.

Table 2 shows the values of the various parameters calculated as a function of the equivalent circuits represented in Fig. 4.

Table 2. Electrochemical parameters, of equivalent circuits shown in Fig. 4a and 4b, obtained from best fit of impedance data.

Sample	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> <sup>a</sup>	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> 5h <sup>b</sup>	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> + G 5h <sup>a</sup>	Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> + MgCl <sub>2</sub> 5h <sup>b</sup>
Rs ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	7.0	44.1	36.7	62.9
<b>CPE</b>				
Q ( $\mu\text{F}/\text{s}^\alpha\cdot\text{cm}^2$ )	10.4	$\infty$	675.4	$\infty$
$\alpha$	0.92	X	0.39	X
R ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	52.2	$\approx 0$	43.4	$\approx 0$
<b>Warburg</b>				
Rw ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	1405	3637	140	346
Tw (s)	2.3	8.4	1.5	0.4
$\beta$	0.33	0.49	0.43	0.47

<sup>a</sup> Values are determined from fitting EIS data with the equivalent circuit shown in Fig. 4a.

<sup>b</sup> Values are determined from fitting EIS data with the equivalent circuit shown in Fig. 4b.

The calculated  $\alpha$  values (Table 2) confirm that ball milling accelerate the corrosion rate of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.  $\alpha$  decreases from 0.92 for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> to approximately 0.5 for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ball milled with MgCl<sub>2</sub> and without additives for 5h (therefore these last 2 materials are analyzed by equivalent circuit shown in Fig. 4b). Indeed, when corrosion kinetics increases, the time constant associated to charge transfer (*i.e.* electrochemical reaction) process decreases and the overall mechanism is limited by diffusion. For Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + G 5h,  $\alpha < 0.5$ , which indicates a diffusion process through a deposited surface layer that may confirm the formation of a graphite layer at the surface. Indeed,



other authors showed that ball milling of Mg [9], WE43 [3] and  $Mg_{17}Al_{12}$  [10] with graphite forms a fine graphite layer on the surface which favor the hydrolysis reaction by inhibiting the adhesion of  $Mg(OH)_2$  on the surface. This is a new evidence on the role of graphite on the corrosion (implying hydrolysis) of Mg-based materials.

The effective capacitance  $C_{eff}$  calculated for pure  $Mg_{17}Al_{12}$  is greater than  $10 \mu F/cm^2$  ( $C_{eff} = 18 \mu F/cm^2$ ) indicating that the corresponding resistance is the charge transfer resistance. When the corrosion is fast, the passive film of  $MgO/Mg(OH)_2$  is formed rapidly, its thickness will then be more important and the exposed surface area of the materials will be higher (rough surface) compared to the passive film formed when slow kinetic corrosion occurred.

The charge transfer resistance  $R$  varies inversely with the surface area (while the surface area varies as the corrosion rate) [92] so the higher the corrosion rate, the lower  $R$  will be. Comparing pure  $Mg_{17}Al_{12}$  and milled  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $R$  is negligible compared to  $R_w$  indicating that ball milling with and without additives enhances the corrosion of  $Mg_{17}Al_{12}$ . These results are consistent with those previously mentioned (section Corrosion rate) and reported [10].

The diffusion-limited corrosion can be studied by fitting the EIS results according to the equivalent circuit of Fig. 4b.

The first indication given by the model is that, after ball milling, the diffusion is a rate-limiting process and cannot be neglected. This is highlighted by the higher values of  $R_w$  obtained after ball milling.

As the values of  $R_w$  and  $T_w$  are related to the effective diffusion thickness [95], it is the signature of a variation in corrosion layer thickness. As it appears that ball milling of  $Mg_{17}Al_{12}$  increases both  $R_w$  and  $T_w$  (from  $1404.9 \Omega/cm^2$  to  $3637.2 \Omega/cm^2$  and from 2.3 s to 8.4 s respectively, Cf Table 2), this indicates the thickening of the surface passivation layer.

For both  $Mg_{17}Al_{12} + G$  5h and  $Mg_{17}Al_{12} + MgCl_2$  5h, we observe a decrease of  $R_w$  and  $T_w$  which indicates for both a decrease of the thickness of the passivation layer. Nevertheless, the origin of the decrease is different. For  $Mg_{17}Al_{12} + G$  5h it is attributed to the formation of a graphite layer preventing the adhesion of  $Mg(OH)_2$  [3, 9] and thus inhibiting the thickening of the passivation layer on the surface. For  $Mg_{17}Al_{12} + MgCl_2$  5h, it is attributed to the dissolution of the passivation layer formed due to the exothermic dissolution of  $MgCl_2$ .

## Conclusion

This work assessed the electrochemical behavior of intermetallic  $Mg_{17}Al_{12}$  in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution. The OCP of  $Mg_{17}Al_{12}$  intermetallic is more than 450 mV higher than that of

pure magnesium, which verifies the galvanic coupling between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  in Mg–Al alloys. Moreover, the "barrier" effect, reported in the literature, can be clearly explained by the difference in corrosion rate between the various components of the alloys (*e.g.* Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$ ). Ball milling improves the corrosion of  $Mg_{17}Al_{12}$  (anodic reaction) and simultaneously the hydrogen production (cathodic reaction).  $MgCl_2$  addition provides the highest corrosion rate due to the exothermic dissolution of  $MgCl_2$  in the medium that favor the destruction of the passivation layer.

The electrochemical properties of the materials during immersion in NaCl solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy. The proposed equivalent circuit, based on EIS measurements and fitting, explains the corrosion mechanism of the intermetallic in the aqueous NaCl solution and the role of additives. Corrosion of pure  $Mg_{17}Al_{12}$  is limited by a charge transfer mechanism (*i.e.* electrochemical reaction) indicating that the corrosion of the intermetallic is relatively low. From the general equivalent circuit and based on the fitted parameters, a sub-model was established, by neglecting the contribution of R and the CPE, in order to qualify the effect of additives. For the intermetallic milled with and without additives (*i.e.* graphite and  $MgCl_2$ ), the corrosion rate increases and the corrosion mechanism is diffusive. When corrosion rate increases, the charge transfer resistance decreases and become negligible which justify the transition from a charge transfer limited mechanism to a diffusive mechanism. The values of the Warburg parameters (*i.e.*  $R_w$  and  $T_w$ ), from the sub-model 1, allow the clarification of the role of each additive:

- (i) the formation of a graphite layer during ball milling of  $Mg_{17}Al_{12}$  (this phenomenon is identified owing to the diffusion through a porous film on the surface) and
- (ii) the dissolution of the passivation layer formed following the exothermic dissolution of  $MgCl_2$  (this phenomenon is identified owing to the thinning of the passivation layer).

We have shown that electrochemical impedance spectroscopy is an effective tool for studying the corrosion of milled materials. Moreover, it shows the advantage of explaining the effect of ball milling additives, especially those based on Mg when compared to anodic polarization technic.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the AZM & SAADE Association, the Lebanese University and Bordeaux foundation, France. Authors also thank Prof. Fabrice Mauvy for valuable discussion and for assistance with EIS fitting.

---

### III.2.3. Comparaison des résultats

Récemment, Ubeda *et al.* [96] ont montré que  $Mg_{17}Al_{12}$  présente un potentiel libre d'environ -1,4 V/ECS dans une solution à 0,1 mol/L de NaCl (correspondant à 0,58% en masse) et une densité de courant de corrosion de l'ordre de  $2 \mu A/cm^2$ . La dissimilitude avec nos résultats peut être principalement attribuée à la concentration des ions  $Cl^-$  dans le milieu (0,1 mol/L de NaCl correspondant à 0,58% en masse [96] vs. 0,6 mol/L de NaCl correspondant à 3,5% en masse [62]). Le potentiel de  $Mg_{17}Al_{12}$  dépend de la composition chimique de la double couche à l'interface matériau – électrolyte. Ainsi, le potentiel n'est pas une valeur constante mais varie avec la composition de l'électrolyte selon l'équation de Nernst (équation 1.8) [97]. De même, la densité de courant de corrosion présentée dans les travaux d'Ubeda *et al.* [96] inférieure à celle que nous avons estimé peut-être attribuée aux ions chlorures considérés comme accélérateurs de la corrosion des matériaux à base de Mg en favorisant la corrosion par piqûres et la déstabilisation de la couche de  $Mg(OH)_2$  en cours de formation [8, 9, 27, 98].

### III.3. Passivité de $Mg_{17}Al_{12}$

Les courbes de polarisation anodique de  $Mg_{17}Al_{12}$  (Cf Figure 2 [62] et Figure 7a [96]) montrent une faible augmentation de la densité de courant dans la gamme de potentiel allant du potentiel de corrosion jusqu'à un potentiel critique de -980 mV/ECS. Ce domaine est communément nommé le domaine de passivité. Une fois que le potentiel critique est atteint, une forte augmentation de la densité de courant est observée. Ceci est usuellement attribué à la rupture du film passif protecteur et indique le début d'une corrosion localisée par piqûres due à la présence des ions chlorures.

Les travaux présentés dans cette partie ont été menés dans le cadre de la justification de la formation et de la rupture d'un film protecteur par l'analyse de la chimie de surface de  $Mg_{17}Al_{12}$  au cours de la polarisation anodique. A cet égard, nous avons développé une méthode innovante

qui consiste à coupler les mesures de voltampérométrie à la spectroscopie Raman *in-situ*. Cette dernière est brièvement décrite ci-après.

### III.3.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui observe les modes vibrationnel, rotationnel et d'autres modes à basse fréquence [99]. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique qui entraîne l'excitation de la matière vers un niveau virtuel de plus grande énergie.

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière conduit à des processus d'absorption, de réflexion et de diffusion de la lumière. Le retour au niveau électronique fondamental (figure III.3) s'effectue ensuite soit sur le niveau vibrationnel fondamental (diffusion élastique de Rayleigh), soit sur un autre niveau vibrationnel d'énergie plus élevé (raies de diffusion inélastiques Stokes) ou plus faible (raies de diffusion inélastiques anti-Stokes).

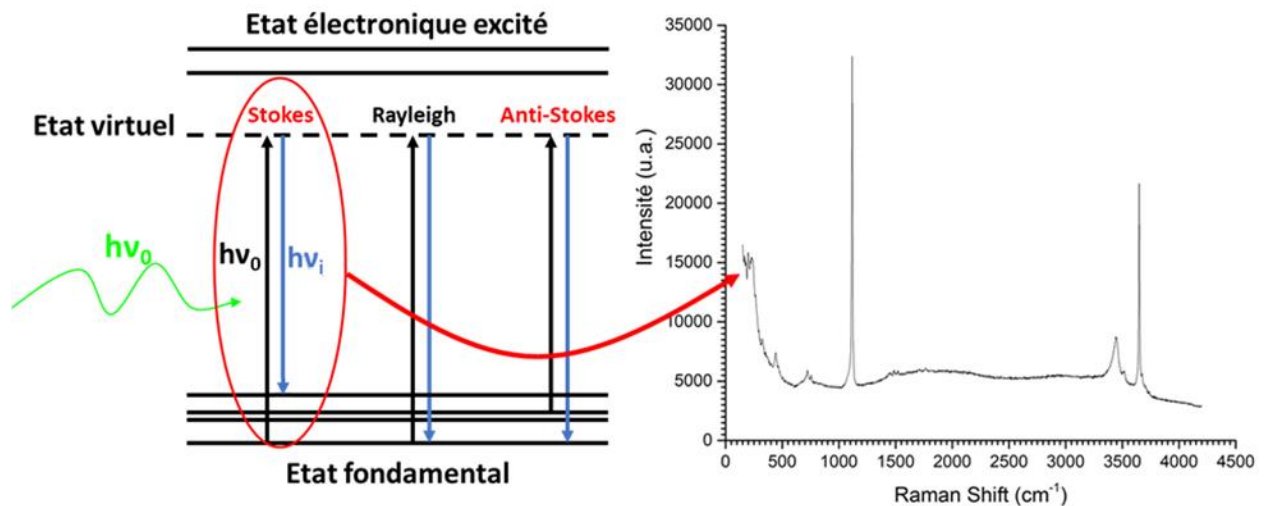


Figure III.3: Schéma du principe de l'effet Raman et exemple de spectre enregistré.

Les raies de diffusion inélastiques correspondent aux fréquences des transitions vibrationnelles des composants de la matière et constituent l'effet Raman. En collectant la lumière diffusée par l'échantillon, on obtient un spectre Raman (figure III.3) qui nous renseigne sur la structure (*e.g.* liaisons chimiques, arrangement cristallin, symétrie). Ainsi, la spectroscopie Raman est une

technique optique d'analyse physico-chimique non destructive qui fournit une empreinte du composé analysé permettant ainsi une identification des composants d'un mélange ou d'un matériau hétérogène.

Aux vues de ses avantages, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la spectroscopie Raman pour analyser l'évolution de la structure de la surface du matériau lors de la polarisation anodique. La figure III.4 schématise le montage expérimental que nous avons développé à cet égard au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires – Talence. Lors de l'immersion (mesures d'OCP et tests de polarisation anodique) de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la solution d'eau salée (*i.e.* 3,5% en masse de NaCl), un rayonnement électromagnétique émis par un laser est envoyé à la surface de l'intermétallique. L'utilisation d'un objectif en immersion permet de franchir la problématique de l'analyse de la surface de l'intermétallique à travers la solution de NaCl.

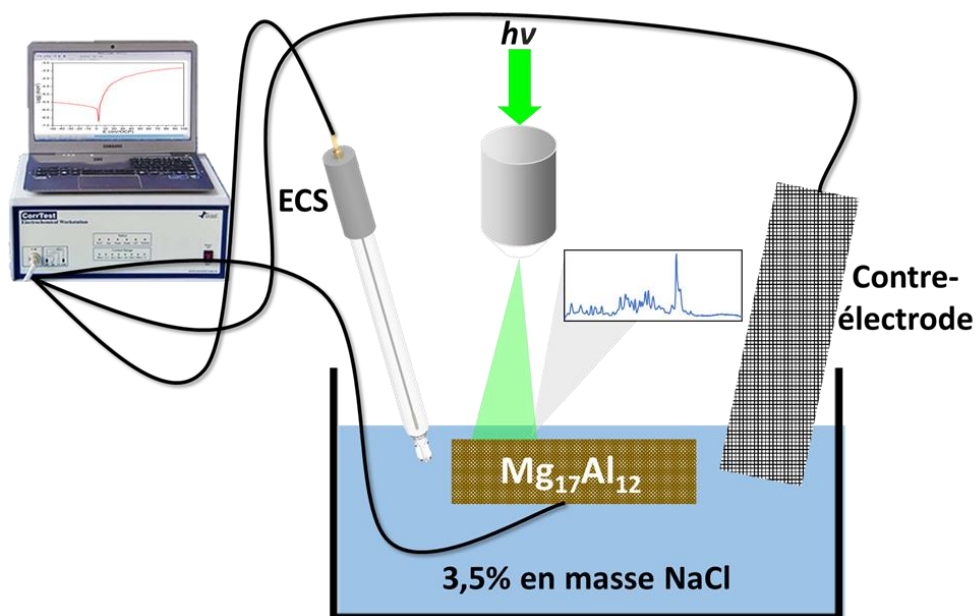


Figure III.4: Schéma du couplage de la voltampérométrie avec la spectroscopie Raman *in-situ* pour l'étude de la passivité de  $Mg_{17}Al_{12}$ .

Les spectres Raman ont été enregistrés tout en variant le potentiel appliqué à  $Mg_{17}Al_{12}$ . De même, nous avons eu recours à l'imagerie spectrale Raman (ou cartographie) pour visualiser, en deux dimensions, la distribution des liaisons chimiques des divers composants de la surface suite à la polarisation anodique. Cette méthode consiste à acquérir des spectres Raman à chaque pas

de mesure, puis à intégrer les pics des spectres pour générer des images en fausses couleurs basées sur la composition et la structure de la surface.

### III.3.2. Résumé des résultats

Les spectres Raman collectés lors de la polarisation anodique de  $Mg_{17}Al_{12}$  montrent l'apparition d'un pic associé à la disparition d'un autre lorsque le potentiel appliqué augmente. Pour identifier les espèces correspondantes, les spectres des matériaux de référence ( $Mg_{17}Al_{12}$ , Mg, MgO,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al_2O_3/Al$  et la solution de NaCl) ont été mesurés. En effet, en augmentant le potentiel appliqué, l'intensité du pic attribué à MgO/ $Mg(OH)_2$  diminue simultanément à l'augmentation de l'intensité du pic attribué à Mg. Ainsi, nous avons mis en évidence expérimentalement la formation et la rupture de la couche de passivation de MgO/ $Mg(OH)_2$  lors de la polarisation anodique. De manière inattendue, nous avons observé, pour la première fois, deux pics H1 à  $4015\text{ cm}^{-1} - 4135\text{ cm}^{-1}$  et H2 à  $4135\text{ cm}^{-1} - 4255\text{ cm}^{-1}$  (Cf Figure 1 [40]) qui ne sont pas attribués à la vibration de  $H_2$  dissous dans l'eau (le pic correspondant est situé à  $4138\text{ cm}^{-1}$  [100]). Ces deux pics pourraient donc être attribués à l'hydrogène moléculaire formé à l'interface solide / électrolyte surtout qu'ils se trouvent dans la région vibrationnelle de l'hydrogène moléculaire. En effet, le pic H2 est caractéristique de l'hydrogène moléculaire interagissant avec son environnement résultant en un décalage du pic vers une fréquence légèrement supérieure à celle du  $H_2$  dissous dans l'eau alors que la faible fréquence de vibration de H1 peut être attribuée à une interaction intramoléculaire plus faible par rapport à l'interaction H – H standard. L'analyse bibliographique suggère qu'un intermédiaire réactionnel formé (*e.g.*  $Mg^+$  [101, 102] ou  $MgH^+$  [103]) peut être la raison d'un tel décalage. Cela ne peut être confirmé qu'après l'évaluation de l'interaction de ces espèces avec la liaison H–H.

D'autre part, la cartographie Raman d'une zone corrodée a montré la présence des pics H1 et H2 ce qui nous a permis de proposer un mécanisme de formation de  $H_2$  lors de la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  :

- Les atomes d'hydrogène formés sont adsorbés sur la surface de  $Mg_{17}Al_{12}$  ;
- ils diffusent ensuite à travers la couche d'oxyde formée et la surface de l'intermétallique ;

- un intermédiaire réactionnel ( $\text{Mg}^+$  et/ou  $\text{MgH}^+$ ) se forme simultanément lors de la polarisation anodique et fragilise la liaison H-H standard ;
- la recombinaison de deux atomes H aboutit à la formation de l'hydrogène moléculaire et à son dégagement.

### **III.3.3. Publication**

Ces observations innovantes ont été rédigées sous forme d'une communication scientifique intitulé « Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  » [40], qui a été soumis le 28 Juillet 2020 dans *Electrochemistry Communications* et accepté le 13 Aout 2020.

# Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

S. Al Bacha <sup>a,b\*</sup>, A. Desmedt <sup>c</sup>, M. Zakhour <sup>a</sup>, M. Nakhl <sup>a</sup>, J.-L. Bobet <sup>b</sup>

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N, Lebanese University, 90656 Jdeidet El Metn, Lebanon.

<sup>b</sup> ICMCB – CNRS, University of Bordeaux, UPR 9048, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> ISM – CNRS, University of Bordeaux, UMR 5255, F-33405 Talence, France.

\*corresponding author: serge.al-bacha@icmcb.cnrs.fr

---

## Highlights

- The formation of Mg<sup>+</sup> and/or MgH<sup>+</sup> is experimentally proven by *in-situ* Raman measurements.
  - The formed reaction intermediate weakens the H–H bond.
  - The mechanism of formation of H<sub>2</sub> from two H atoms includes four steps: formation, migration, diffusion and recombination.
- 

## Abstract

Previous investigations (DFT calculations) showed that hydrogen atoms adsorption and H<sub>2</sub> desorption can occur on MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and that H atoms can diffuse on Mg and Al surfaces. However, these three simultaneous actions, *i.e.* H adsorption, H diffusion and H<sub>2</sub> desorption, have not been experimentally proved. In this paper, we propose a mechanism of formation of H<sub>2</sub> during the corrosion of an intermetallic compound Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution based on *in-situ* Raman spectroscopy analysis. We found that, through the passivation zone (*e.g.* E varying from the open circuit potential (OCP) to +100 mV/OCP), the oxide layer is destroyed in favor of the appearance of Mg and H atoms. Moreover, the formed H atoms are adsorbed on the oxide surface and then diffuse on either the oxide surface or the unreacted metal surface where they recombine forming H<sub>2</sub>. *In-situ* Raman measurements during anodic polarization experimentally prove, for the first time, the formation of a reaction intermediate which weakens the H–H bond. The obtained results explain the mechanism of hydrogen production under anodic polarization of the intermetallic compound at normal conditions of temperature and pressure.

**Keywords:** Hydrogen, Monovalent Mg, Corrosion, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Raman, Mg<sup>+</sup>/MgH<sup>+</sup>.

---



## 1. Introduction

The spillover effect is generally defined as the transport of an active species (*e.g.* H<sub>2</sub>) adsorbed or formed on a surface to another surface that does not adsorb or form the active species under the same conditions [104]. Reverse spillover of hydrogen is explained as the migration of adsorbed H atoms from a receptor to a source, where they recombine and desorb as H<sub>2</sub> molecules [105]. The interaction of a hydrogen atom/hydrogen molecule and of hydrogen containing molecules with MgO [106-114] and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [115, 116] has been studied both experimentally and theoretically. The evidence of heterolytic splitting of H<sub>2</sub> was reported a long time ago by experiments performed on MgO powders [108, 113] and by *ab initio* calculations [112, 114, 117, 118]. An unpaired hydrogen (*i.e.* H atom) can diffuse on O-sites of MgO above the surface with lower activation energy than that of paired hydrogens, where the diffusion distorts the surface [119]. The interaction between a hydrogen atom and the surface of MgO is weak as the binding energy of a hydrogen atom is small for MgO and the change in free enthalpy is strongly positive when H atoms migrate to the surface of a nonreducible support [106]. H<sub>2</sub> molecules dissociate at (100) MgO surface defects [120], because defects have radical character and can thus bond (radical) H atoms [121]. The reconstructed MgO (111) surface exposes neighboring low-coordination Mg<sup>2+</sup> and O<sup>2-</sup> ions that bond hydrogen to form OH<sup>-</sup> and MgH<sup>+</sup> [103]. Similarly, hydrogen atoms adsorb dissociatively on aluminum and its oxide with formation of Al-H [122] and H<sup>-</sup> [116] respectively. Additionally, the diffusion of atomic H on Mg surface and Al surface is energetically favorable [122, 123].

Magnesium alloys are promising lightweight materials for aerospace, automobile, consumer electronics and biodegradable implants due to their low density and high specific strength [63, 65, 124, 125]. Mg-Al alloys are the most common category of magnesium alloys where Mg can form with Al an intermetallic compound Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Nevertheless, magnesium alloys are reactive in marine environments [60, 126, 127]. The corrosion behavior of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> has been reported previously [62, 128]. The hydrogen produced during the corrosion of Mg-based materials can be used as an energy carrier for clean energy economy.

Here, we report the examination of the surface modification by collecting vibrational Raman spectra during anodic polarization of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in 3.5 wt.% NaCl solution. Increasing the potential beyond the OCP led us to observe the hydrogen formation, by the cathodic reaction (*i.e.* reduction of water), and its possible adsorption on the formed MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Diffusion of H atoms from the oxide to the metal surface is verified experimentally by the integration of peaks from the corroded surface in the Raman spectra.

## 2. Material and methods

Before corrosion tests, the as-cast  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (Extended Data Fig. 1) was mechanically polished up to 4000 grit SiC paper with absolute ethanol as lubricant until a clean surface was obtained. A conventional three-electrode configuration was used with  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  as the working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode, and a titanium grid as the counter electrode in a model seawater solution (*i.e.* 3.5 wt.% NaCl aqueous solution) to perform the “electrochemical measurement” using a Biologic SP-150 potentiostat with a current resolution of 760 pA and a voltage resolution of 5  $\mu\text{V}$ . For the anodic polarization test, the sample was maintained for 60 min at OCP in the model seawater solution until it reaches its steady-state as previously observed [62], then, the potential was switched to -50 mV/OCP and scanned up to 100 mV/OCP at 0.05 mV/s. Therefore,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  was immersed in the solution for 110 min: 60 min for the OCP measurement and 50 min for the anodic polarization test. During the anodic polarization (from -50 mV/OCP to +100 mV/OCP at 0.05 mV/s), vibrational Raman spectra were recorded with a Labram HR Evolution Spectrometer (Horiba Jobin Yvon, Villeneuve d’Ascq, France) using a 532 nm wavelength laser as the excitation source. An Olympus LUMPlanFI 100x /1.00 water immersion objective allows the incident laser beam to be focused on a micrometer-sized part of the sample (Extended Data Fig. 2a and b). Raman spectra were collected in the 400–4380  $\text{cm}^{-1}$  range near a corroded area (Extended Data Fig. 2c). Reference spectra acquired by measuring the Raman spectra of the salt solution (*e.g.* 3.5 wt.% NaCl), Mg, Al (pure Al (fcc crystal structure) do not show Raman spectra in similarity to zirconium metal (bcc crystal structure) [129] so that the peaks observed in Extended Data Fig. 3c are attributed to the thin oxide layer covering Al particles),  $\text{MgO}$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  were taken as reference (Extended Data Fig. 3). The corroded surface of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  after anodic polarization was analyzed using a TESCAN VEGA3 SB scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer for the identification of magnesium, aluminum and oxygen.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Surface modification during anodic polarization

Fig. 1a shows the evolution of peaks in the Raman spectra for different duration of the polarization test (where 60 min is the start of the polarization test).

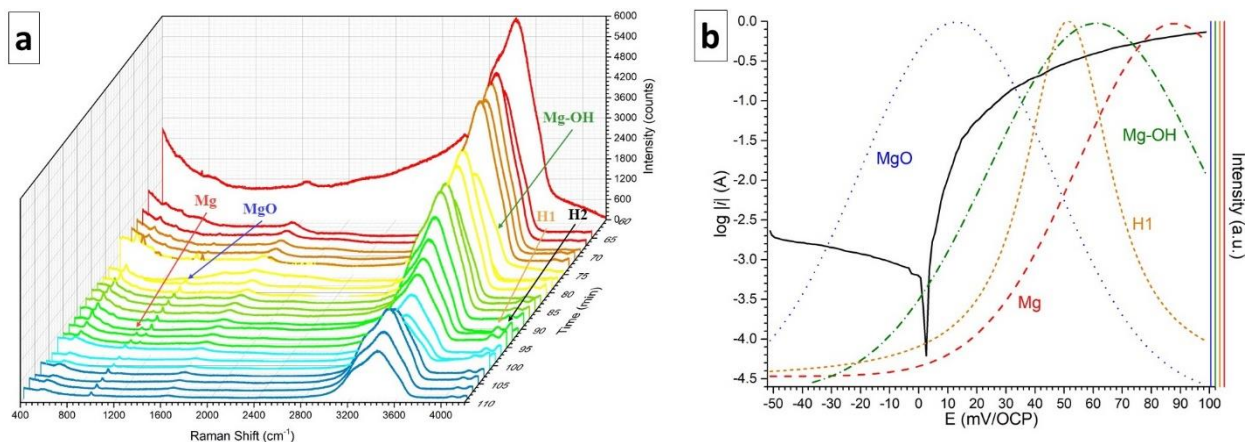


Fig. 1. a) Vibrational Raman spectra of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  under anodic polarization as a function of time and b) anodic polarization plot of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  from  $-50\text{mV/OCP}$  to  $+100\text{mV/OCP}$  and the corresponding variation of the intensities of the Mg peak ( $960\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ), MgO peak ( $1030\text{--}110\text{cm}^{-1}$ ), Mg-OH peak ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ), and H1 peak ( $4015\text{--}4135\text{ cm}^{-1}$ ).

Peaks attributed to pure Mg crystalline modes (between  $960\text{ cm}^{-1}$  and  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), Mg-O vibration (between  $1030\text{ cm}^{-1}$  and  $1170\text{ cm}^{-1}$ ), Mg-OH vibration (between  $3600\text{ cm}^{-1}$  and  $3700\text{ cm}^{-1}$ ) were observed as well as other peaks during the anodic polarization of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . The peaks shown in the  $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  (Extended Data Fig. 4.a) are identified as follows :  $500\text{--}630\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of Mg materials (in pure Mg,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  or MgO),  $630\text{--}720\text{ cm}^{-1}$  to NaCl, MgO and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , between  $960\text{ cm}^{-1}$  and  $1000\text{ cm}^{-1}$  to pure Mg crystalline modes, between  $1030\text{ cm}^{-1}$  and  $1170\text{ cm}^{-1}$  to MgO, the broad peaks in the  $1230\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  and  $1500\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  range may be respectively (i) an overlap of the fluorescence of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and the OH bending of water and (ii)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  present on the surface of Al. Furthermore, the broad peak in the  $3000\text{ cm}^{-1} - 3770\text{ cm}^{-1}$  range (Extended Data Fig. 4b) consist of three overlapped peaks: those of the OH stretching modes centered at  $3233\text{ cm}^{-1}$  and  $3393\text{ cm}^{-1}$  and the third peak at  $3650\text{ cm}^{-1}$  is attributed to Mg-OH vibration (Extended Data Fig. 3d and e). The two peaks (denoted H1 and H2 respectively) shown in the  $4015\text{--}4135\text{ cm}^{-1}$  range and  $4135\text{--}4255\text{ cm}^{-1}$  range are not, we believe, identified as  $\text{H}_2$ ; the vibration of dissolved  $\text{H}_2$  in water is located at  $4138\text{ cm}^{-1}$  [100]. Meanwhile H1 and H2 are observed in the vibrational region of molecular hydrogen. These two peaks could be attributed to the molecular hydrogen formed at the interface solid/electrolyte. The broad H2 peak is characteristic of highly bonded molecular hydrogen interacting with its environment, and exhibits a frequency slightly higher than that of dissolved  $\text{H}_2$  in water. The low vibration frequency of H1 indicates a weaker intramolecular interaction compared to the standard H-H interaction. This weaker interaction may be a result of reinforced interactions between the formed hydrogen and its environment. On one hand, Song *et al.* [101] considered that monovalent magnesium ion ( $\text{Mg}^+$ ) is formed during the corrosion of magnesium. On the other hand, the formation of  $\text{MgH}^+$  [103] in MgO was reported previously. These species may weaken the H-H bond, favoring the

appearance of a shifted Raman peak H1. Even though Ma *et al.* [102] provided an estimation of the free energy of formation of  $Mg^+$  implying that it may be the expected surface species, this hypothesis cannot be adopted without evaluating the effect of  $Mg^+$  on the vibration frequency of the H–H bond.

Fig. 1b shows the variation of the peaks attributed to Mg, MgO,  $Mg(OH)_2$  and H1 as a function of the applied potential. Applying a higher potential than the OCP leads to the destruction of the passivation layer (MgO), localized by pitting corrosion induced by  $Cl^-$  ions [130], favoring the appearance of fresh Mg and Mg-OH. Furthermore, the intensity of H1 peak increases simultaneously with both the Mg and Mg-OH peaks. The proposed mechanism of  $H_2$  generation after the breaking of the passivation layer is illustrated in Fig. 2.

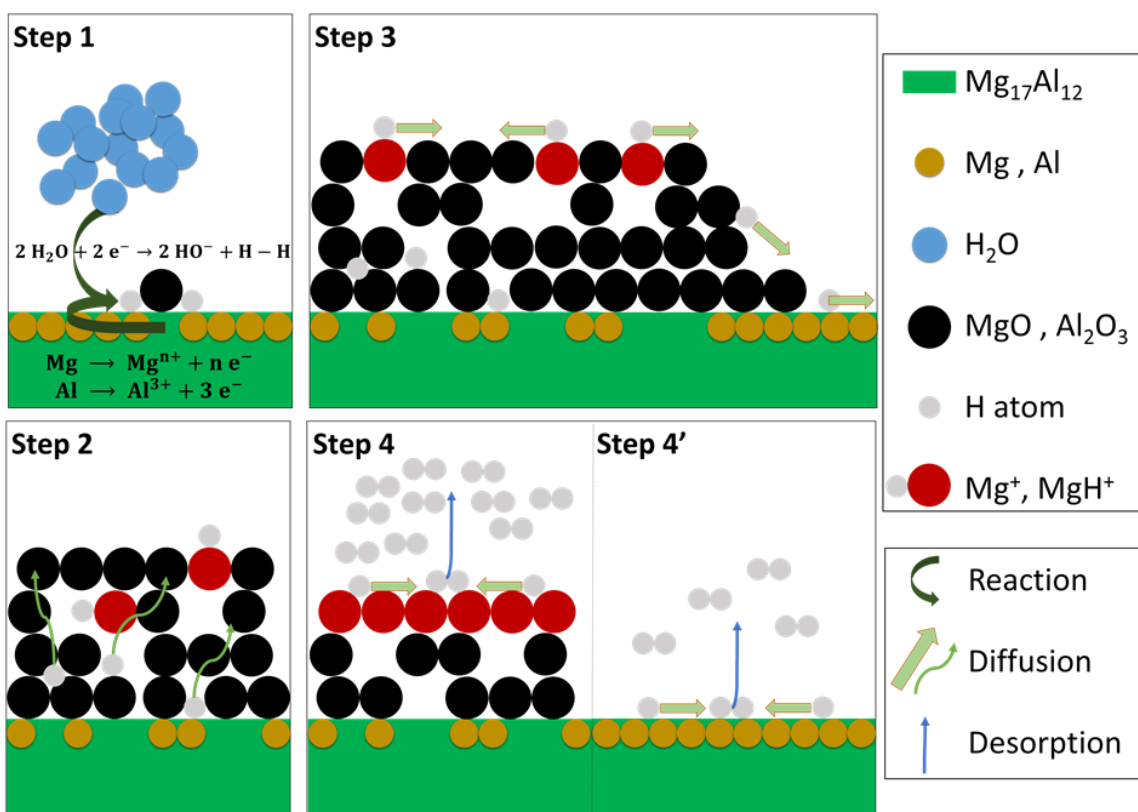


Fig. 2. Scheme of hydrogen production during  $Mg_{17}Al_{12}$  anodic polarization considering the generation, the adsorption and the diffusion of H atoms as well as  $H_2$  desorption.

The author's previous work shows that the reaction of  $Mg_{17}Al_{12}$  in HCl produced  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  and unreacted Al [10]. Reaction of  $Mg_{17}Al_{12}$  with water generates H atoms by the reduction of  $H_2O$  (step 1) and forms MgO and  $Al_2O_3$  on the surface (Extended Data Fig. 5). The formed H atom diffuses through the metal oxide film and is adsorbed on MgO and  $Al_2O_3$  to form  $MgH^+$  [103] or to interact with  $H_2$  (step 2). Since the diffusion of H on Mg and Al is favorable [103, 121] (step 3),

two H atoms recombine either on the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface (step 4) or the unreacted Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> surface (step 4') to form an H<sub>2</sub> molecule and desorb. However, since the H-atoms are formed during the corrosion of Mg, step 4 is more favorable than step 4'.

### 3.2. Corroded zone mapping

Raman mapping of the corroded surface after the anodic polarization test (Fig. 3 and Extended Data Fig. 6) revealed the presence of more peaks than those shown in Fig. 1.

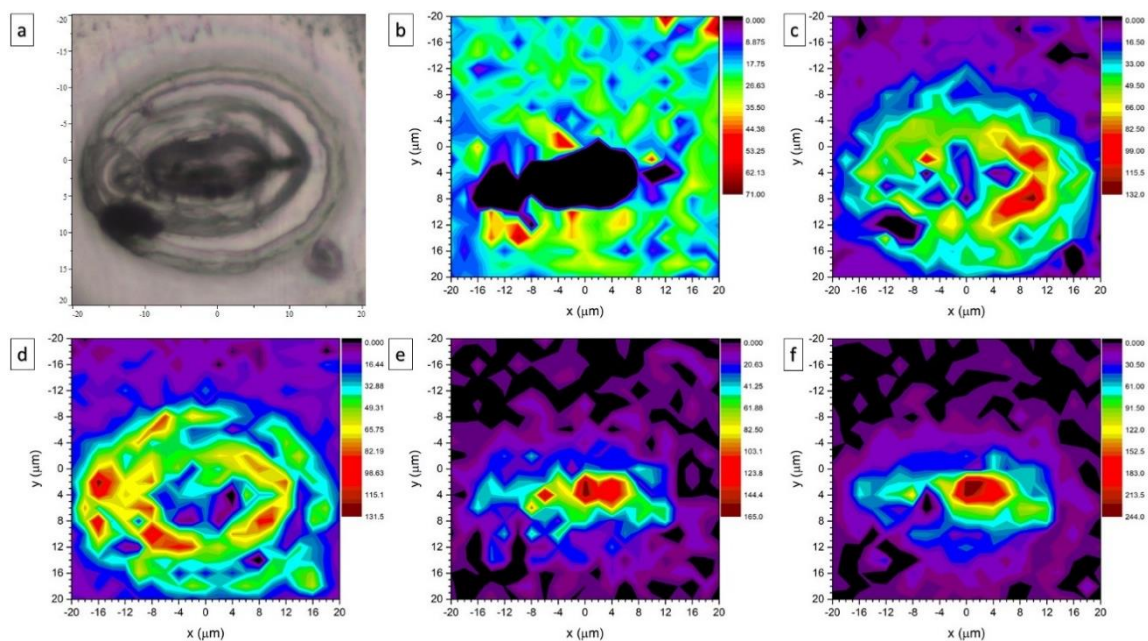


Fig. 3. a) Optical micrograph of the scanned area test and the variation of the intensity of the following peaks: b) Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (700–900 cm<sup>-1</sup>), c) Mg (960–1000 cm<sup>-1</sup>), d) MgO (1030–1110 cm<sup>-1</sup>), e) H1(4015–4135 cm<sup>-1</sup>), and f) H2 (4135–4255 cm<sup>-1</sup>).

After the reaction of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> with salt water, the corroded surface is covered by Mg and MgO (Fig. 3b, c and d), while energy dispersive X-ray (EDX) mapping (Extended Data Fig. 5) revealed the presence of two zones: the corroded surface (consisting of Mg-Al-O) and the non-corroded surface (consisting of Mg-Al). H1 and H2 enrichment is found on the oxide surface (Fig. 3e and f) proving the adsorption of H atoms on MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while the intensity of H1 decreases in the direction of the Mg-Al surface. The formation of the hydrogen atoms is dependent on the formation of the oxide layer – H atoms are formed during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Subsequently, H atoms formed during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> adsorb on the metal oxide surface and diffuse either on the oxide surface or on the metal surface. In fact, H diffusion is favorable on both the oxide and the intermetallic surface [119, 122, 123]. Since H atoms are

formed in the corroded zone (MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the interaction of two H atoms on this surface is more probable than that on the non-corroded surface due to the smaller diffusion path. As a consequence, H<sub>2</sub> recombination and desorption is detected over the oxide surface. The variation of the other observed peaks is presented in Extended Data Fig. 6.

Huang *et al.* [131] stated that “Mg is first electrochemically oxidized to the intermediate active univalent Mg<sup>+</sup> ion on the Mg surface only in the film-free areas”. Nevertheless, Fig. 3.e shows that the highest intensity of H1 peak is in the film area (corroded surface) implying that Mg<sup>+</sup> and/or MgH<sup>+</sup> is formed in this zone. Moreover, it is supposed that the univalent Mg<sup>+</sup> reacts immediately with water converting into Mg<sup>2+</sup> and producing hydrogen [131]. If this is true, H1 peak, attributed to the weakening of the H–H bond by Mg<sup>+</sup> [101, 102] and/or MgH<sup>+</sup> [103], should not be detectable. In fact, this peak persists after the anodic polarization implying that Mg<sup>+</sup> and/or MgH<sup>+</sup> are chemically stable and does not immediately oxidize into Mg<sup>2+</sup>.

#### 4. Conclusion

In summary, our work clearly highlights the mechanism of H<sub>2</sub> production during the anodic polarization of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in model seawater solution (*i.e.* 3.5 wt.% NaCl).

A mechanism of formation of H<sub>2</sub> during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was proposed:

- H atoms formed on Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> are adsorbed at the surface (Raman peak H2);
- H atoms then diffuse in the formed oxide layer and on the intermetallic surface.
- A reaction intermediate (Mg<sup>+</sup> and/or MgH<sup>+</sup>) is formed during the anodic polarization and weakens the standard H–H bond (Raman peak H1).
- The interaction of two H atoms on the oxide surface (more probable) or on the uncorroded surface (less probable) lead to the recombination and desorption of molecular H<sub>2</sub>.

The mechanism of hydrogen production (*i.e.* H atoms generation, adsorption, diffusion, recombination and H<sub>2</sub> desorption) is experimentally proven by vibrational Raman spectroscopy.

Looking forward, we anticipate that our experimental results will also prove valuable when exploring the effect of monovalent Mg ion in the corrosion mechanism of metals and their alloys.

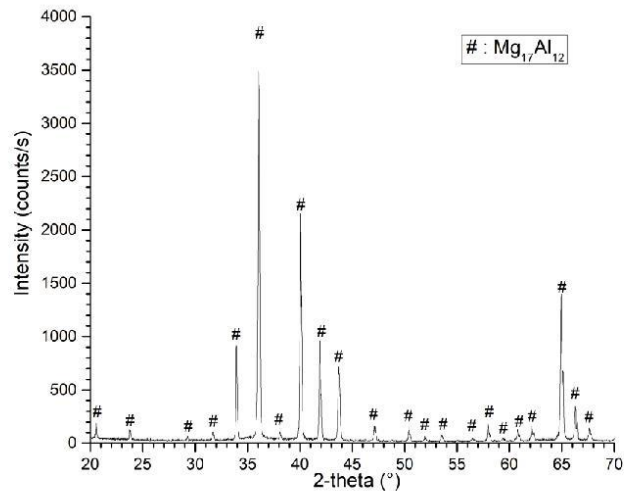
#### Acknowledgements

S. Al Bacha acknowledges financial support from the Lebanese University and the AZM & SAADE Association. We thank Jean-Luc BRUNEEL for assistance with the Raman Microspectrometer and Prof. Neil Ayres for discussion.

# Experimental evidence of H<sub>2</sub> spillover during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

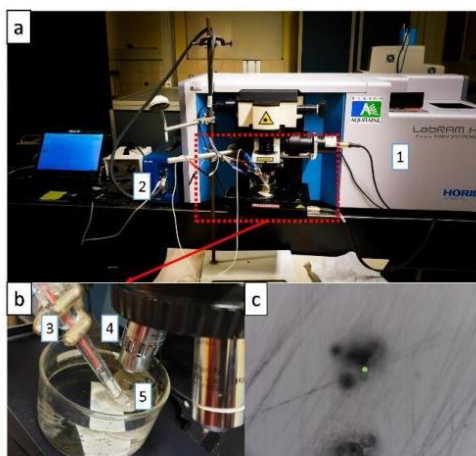
S. Al Bacha, A. Desmedt, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet.

## Extended Data



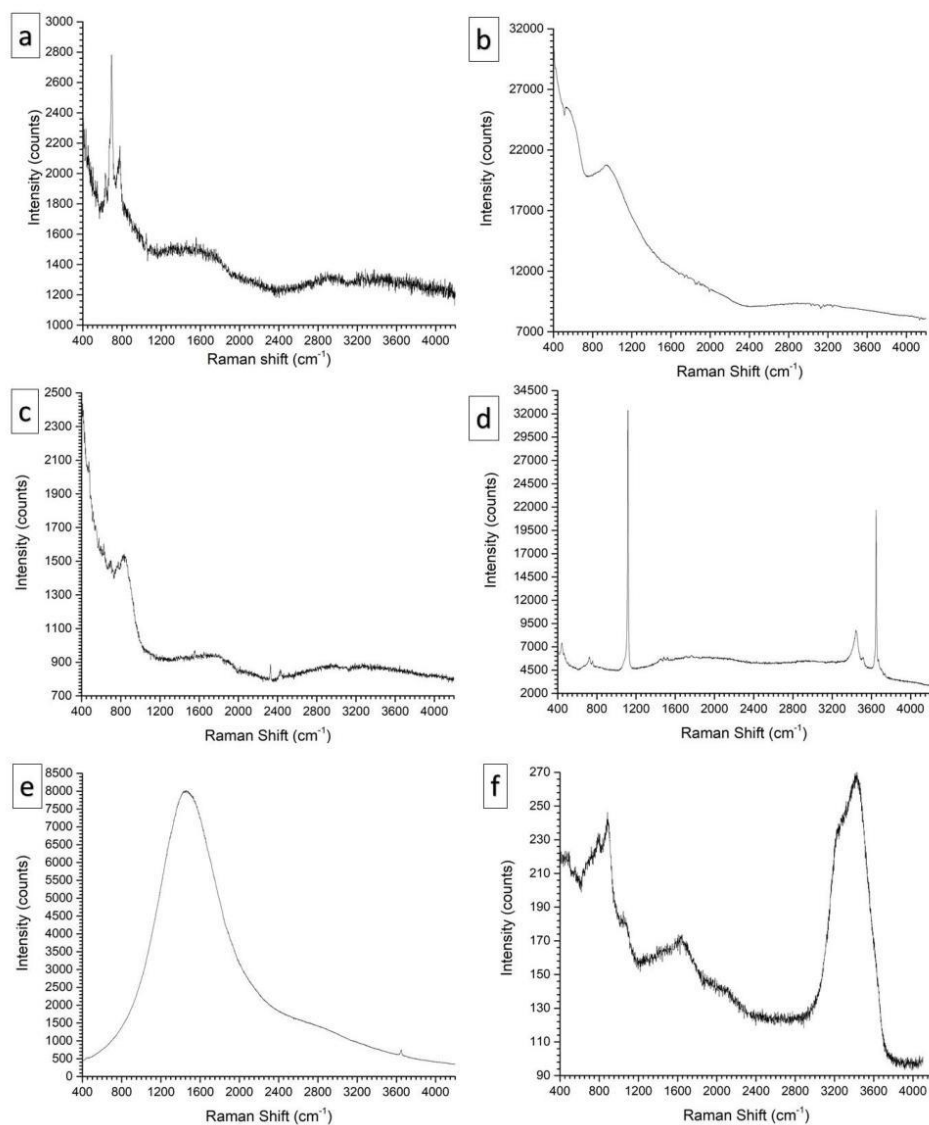
Extended Data Figure 1: XRD pattern of the as-cast Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.



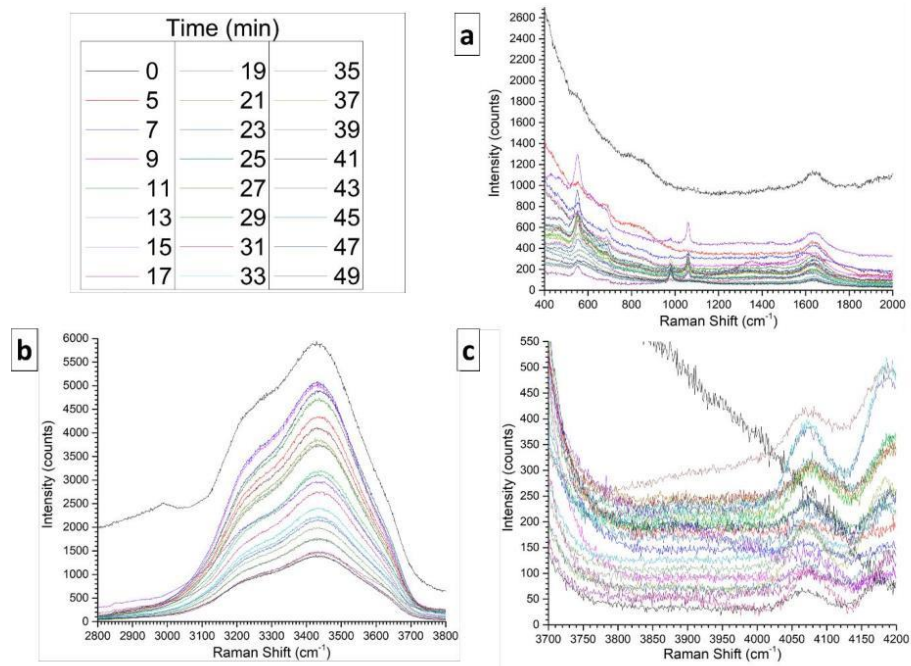


Extended Data Figure 2: a) 1. Labram HR Evolution Spectrometer, 2. Bio-Logic SP-150 Potentiostat; b) 3. saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode, 4. Titanium grid as counter electrode, 5. As-Cast Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> as working electrode and c) optical micrograph of the area where the spectra acquisition was made during anodic polarization test after 1h of immersion in salted solution.

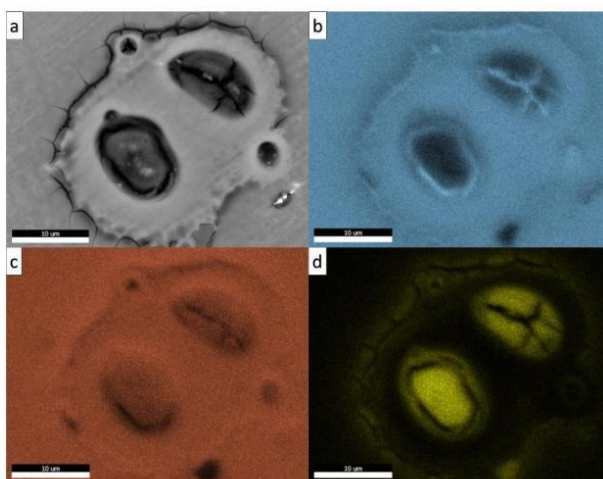




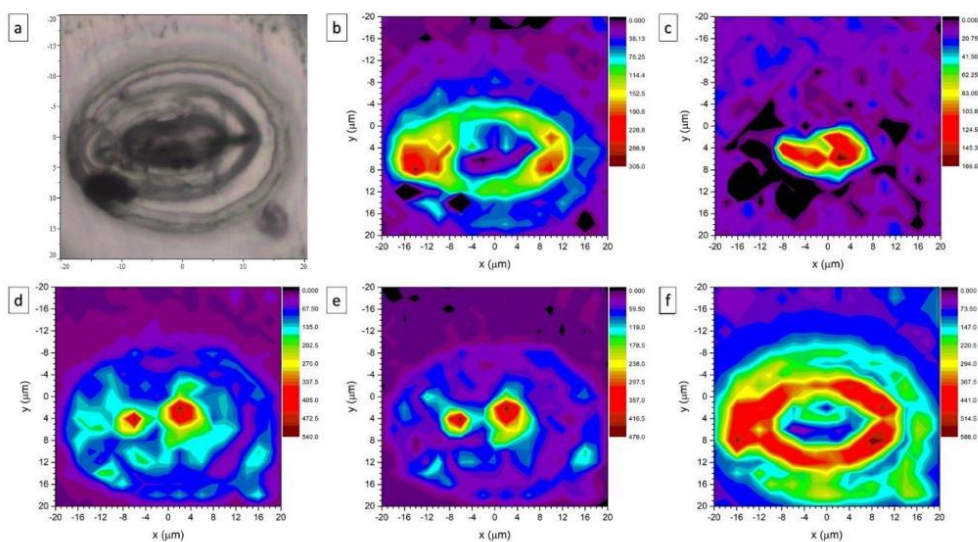
Extended Data Figure 3: Vibrational Raman spectra of: a) Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, b) Mg, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, d) MgO, e) Mg(OH)<sub>2</sub>, and f) salt solution (3.5 wt.% NaCl).



Extended Data Figure 4: Vibrational Raman spectra of  $Mg_{17}Al_{12}$  under anodic polarization as a function of time in: (a) the  $400\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$  range; b) the  $2800\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$  range, and c) the  $3700\text{ cm}^{-1} - 4200\text{ cm}^{-1}$  range.



Extended Data Figure 5: SEM of  $Mg_{17}Al_{12}$  (a) and the corresponding EDX mapping showing the elements: Mg (b), Al (c) and O (d).



Extended Data Figure 6: a) Optical micrograph of the scanned area and the variation of the intensity of the following peaks: b) Mg ( $500\text{ cm}^{-1} - 630\text{ cm}^{-1}$ ), c) MgO ( $630\text{ cm}^{-1} - 720\text{ cm}^{-1}$ ), d) OH bending in  $H_2O$  and  $Mg(OH)_2$  ( $1230\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ ), e)  $Al_2O_3$  ( $1500\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ ), and f)  $H_2O$  and Mg-OH ( $3045\text{ cm}^{-1} - 3770\text{ cm}^{-1}$ ).

### III.4. Conclusions

Les aspects chimiques et électrochimiques de la réaction de  $Mg_{17}Al_{12}$  avec une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* solution aqueuse à 3,5% en masse de NaCl) ont été présentés dans ce chapitre en illustrant les effets du broyage mécanique et de l'ajout des additifs sur la réactivité de l'intermétallique. Sur la base des résultats obtenus dans notre étude, les conclusions suivantes peuvent être énoncées :

- L'intermétallique réagit faiblement avec l'eau de mer ce qui est en accord avec la valeur élevée de l'énergie d'activation de son hydrolyse [10, 62].
- Le broyage mécanique sous atmosphère inerte améliore les performances d'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  et augmente la vitesse de corrosion. Les meilleures performances ont été obtenues pour  $Mg_{17}Al_{12}$  broyé 5h avec l'ajout simultané de G et d' $AlCl_3$  avec une génération de 16% de sa capacité de production théorique en deux minutes. Ceci est probablement dû à la dissolution exothermique d' $AlCl_3$  qui génère des cations acides et augmente localement la température favorisant ainsi la dissolution de la couche de passivation  $Mg(OH)_2$  [10].
- Les contributions contradictoires de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la corrosion des alliages AZ s'expliquent comme suit : l'effet « barrière » est dû à la faible vitesse de corrosion de l'intermétallique pur par rapport au magnésium pur ( $5,3 \mu A/cm^2$  vs.  $558 \mu A/cm^2$ ) alors que l'effet « accélérateur » est attribué au couplage galvanique entre Mg ( $E = -1,6$  V/ECS) et  $Mg_{17}Al_{12}$  ( $E = -1,2$  V/ECS) [10, 62].
- Le mécanisme de corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur et broyé a été investigué par spectroscopie d'impédance électrochimique. La corrosion de l'intermétallique pur est limitée par l'étape de transfert de charge alors que celle des matériaux broyés est limitée par la diffusion. En plus, nous avons montré comment les variations des paramètres du circuit de Randles équivalent proposé peuvent être expliquées en fonction du broyage et des additifs ajoutés [62].
- Finalement, l'analyse de l'évolution de la composition de la couche de passivation qui se forme lors de la polarisation anodique de  $Mg_{17}Al_{12}$  par spectroscopie Raman *in-situ* a montré expérimentalement, pour la première fois, la formation d'intermédiaire réactionnel ( $Mg^+$  et/ou  $MgH^+$ ) qui affaiblit la liaison H–H. En se basant sur ces observations, un mécanisme de

formation de  $H_2$  lors de la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  a été proposé. Il se résume par la formation des atomes H, leurs adsorptions à la surface, leurs migrations à travers les couches d'oxydes, leurs recombinaisons et leurs désorptions sous forme de  $H_2$  moléculaire [40].

Une des perspectives à cette étude serait l'étude théorique de l'interaction entre  $Mg^+$  et/ou  $MgH^+$  avec la liaison H–H pour justifier, d'une manière précise, les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman.

## Références bibliographiques du chapitre III

1. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 20883-20893.
2. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction". *Journal of Power Sources*, 2020, 479, 228711.
3. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 17515-17524.
4. K. Gusieva *et al.*, "Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying". *International Materials Reviews*, 2015, 60, 169-194.
5. T. J. O'Keefe, "Pourbaix Diagrams" dans *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, Elsevier, Oxford, 7774-7781.
6. Yongan Liu *et al.*, "Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with  $AlCl_3$ ". *Energy*, 2013, 53, 147-152.
7. Shu Li *et al.*, "Influence of chloride salts on hydrogen generation via hydrolysis of  $MgH_2$  prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27, 562-568.
8. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Hydrolysis of Mg-salt and  $MgH_2$ -salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production". *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 416, 296-302.
9. A. S. Awad *et al.*, "Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides ( $Nb_2O_5$  and  $V_2O_5$ ) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell". *Energy*, 2016, 95, 175-186.
10. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling in presence of additives (Graphite,  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  and NaCl) on the hydrolysis performances of  $Mg_{17}Al_{12}$ ". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 6102-6109.
11. H. Friedrich *et al.*, "Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry". *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 117, 276-281.
12. Yuki Kurihara, "The role of aluminum in automotive weight reduction—Part II". *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 1994, 46, 33-35.
13. Horst Michael Aichinger, "Reduced fuel consumption through weight-saving in passenger vehicles—importance of steel as a lightweight material". *Stahl Und Eisen*, 1996, 116, 71-81.
14. Sihang You *et al.*, "Recent research and developments on wrought magnesium alloys". *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, 5, 239-253.

15. G. Hanko *et al.*, "Recycling automotive magnesium scrap". *Jom*, 2002, 54, 51-54.
16. A Javaid *et al.*, "Literature review on magnesium recycling" dans *Magnesium technology*, 2006, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7-12.
17. Jun-Yen Uan *et al.*, "Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 2337-2343.
18. Jun-Yen Uan *et al.*, "Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 1677-1687.
19. Jun-Yen Uan *et al.*, "Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 6137-6142.
20. Shih-Hao Yu *et al.*, "Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 3033-3040.
21. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>)". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7483-7489.
22. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 16169-16177.
23. Guangling Song *et al.*, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D". *Corrosion Science*, 1998, 41, 249-273.
24. Ming-Chun Zhao *et al.*, "Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91". *Corrosion Science*, 2008, 50, 1939-1953.
25. G. Song *et al.*, "Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance". *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5, 837-858.
26. M. C. Zhao *et al.*, "Corrosion of AZ91 - Influence of the  $\beta$ -Phase Morphology". *Materials Science Forum*, 2009, 618-619, 473-478.
27. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling". *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404-406, 712-715.
28. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 109-119.
29. Mei-Shuai Zou *et al.*, "The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 6478-6483.

30. O. V. Kravchenko *et al.*, "Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 5522-5527.
31. SeKwon Oh *et al.*, "Fabrication of Mg–Ni–Sn alloys for fast hydrogen generation in seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 7761-7769.
32. Shuang Wang *et al.*, "Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 6771-6775.
33. Qian Sun *et al.*, "A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg–CoCl<sub>2</sub> (magnesium–cobalt chloride) composite with pure water for portable applications". *Energy*, 2015, 79, 310-314.
34. E. Alasmar *et al.*, "Hydrogen generation from Nd-Ni-Mg system by hydrolysis reaction". *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740, 52-60.
35. Sheng-Long Lee *et al.*, "Effects of Ni addition on hydrogen storage properties of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> alloy". *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126, 319-324.
36. Wenqi Peng *et al.*, "Investigation on preparation and hydrogen storage performance of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> alloy". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 1759-1765.
37. J. C. Crivello *et al.*, "Hydrogen absorption properties of the  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase and its Al-rich domain". *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446-447, 157-161.
38. Yan Xiao *et al.*, "Hydrogen generation by CaH<sub>2</sub>-induced hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> hydride". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 15698-15703.
39. T. Tayeh *et al.*, "Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 3109-3117.
40. S. Al Bacha *et al.*, "Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>". *Electrochemistry Communications*, 2020, 119, 106813.
41. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions ", Houston, Texas, USA, 1974, NATIONAL ASSOCIATION of CORROSION ENGINEERS.
42. Song-Lin Li *et al.*, "Production of an Mg/Mg<sub>2</sub>Ni lamellar composite for generating H<sub>2</sub> and the recycling of the post-H<sub>2</sub> generation residue to nickel powder". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 13520-13528.
43. Yusuke Hattori *et al.*, "Dissolution process analysis using model-free Noyes–Whitney integral equation". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 102, 227-231.
44. O. A. Buryakovskaya *et al.*, "Hydrogen production properties of magnesium and magnesium-based materials at low temperatures in reaction with aqueous solutions". *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785, 136-145.



45. Wei Tan *et al.*, "Isothermal hydrogen production behavior and kinetics of bulk eutectic Mg–Ni-based alloys in NaCl solution". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826, 152363.
46. Xiaojiang Hou *et al.*, "Enhanced hydrogen generation behaviors and hydrolysis thermodynamics of as-cast Mg–Ni–Ce magnesium-rich alloys in simulate seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 24086-24097.
47. Cheng-Hong Liu *et al.*, "Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91, 368-379.
48. Eliane Alasmar, "Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2018.
49. Michael L. Pinsky *et al.*, "Property Estimation for Electrolyte Systems" dans *Computer Aided Property Estimation for Process and Product Design*, 2004, Elsevier, 181-204.
50. Minghong Huang *et al.*, "Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of Mg doped with flower-like MoS<sub>2</sub> for fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 2017, 365, 273-281.
51. Song-Lin Li *et al.*, "Mg-Mg<sub>2</sub>X (X=Cu, Sn) eutectic alloy for the Mg<sub>2</sub>X nano-lamellar compounds to catalyze hydrolysis reaction for H<sub>2</sub> generation and the recycling of pure X metals from the reaction wastes". *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 772, 489-498.
52. Chunyan Meng *et al.*, "Mechanical properties, intergranular corrosion behavior and microstructure of Zn modified Al–Mg alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617, 925-932.
53. Guangling Song *et al.*, "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride". *Corrosion Science*, 1998, 40, 1769-1791.
54. Nguyen Dang Nam *et al.*, "Corrosion behavior of Mg–5Al–xZn alloys in 3.5wt.% NaCl solution". *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616, 662-668.
55. O. Lunder *et al.*, "The Role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91". *Corrosion*, 1989, 45, 741-748.
56. F. H. Froes *et al.*, "Rapid Solidification of Al, Mg and Ti". *JOM*, 1987, 39, 14-21.
57. Hui Feng *et al.*, "Effect of the second phases on corrosion behavior of the Mg–Al–Zn alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695, 2330-2338.
58. Ying-liang Cheng *et al.*, "Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19, 517-524.
59. Alejandro Samaniego *et al.*, "Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61". *Corrosion Science*, 2013, 68, 66-71.

60. I. B. Singh *et al.*, "A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution". *Journal of Magnesium and Alloys*, 2015, 3, 142-148.
61. E. Alasmar *et al.*, "Hydrogen generation from Mg NdNiMg15 composites by hydrolysis reaction". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 523-530.
62. S. Al Bacha *et al.*, "Corrosion of pure and milled Mg17Al12 in "model" seawater solution". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 15805-15813.
63. B. L. Mordike *et al.*, "Magnesium". *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 302, 37-45.
64. R. Udhayan *et al.*, "On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques". *Journal of Power Sources*, 1996, 63, 103-107.
65. Mustafa Kemal Kulekci, "Magnesium and its alloys applications in automotive industry". *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 39, 851-865.
66. E. Aghion *et al.*, "The role of the magnesium industry in protecting the environment". *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 117, 381-385.
67. L. J. Liu *et al.*, "Corrosion of magnesium and its alloys". *Corrosion Science*, 2009, 51, 1733-1737.
68. A. Pardo *et al.*, "Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl". *Corrosion Science*, 2008, 50, 823-834.
69. G. Song *et al.*, "The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions". *Corrosion Science*, 1997, 39, 1981-2004.
70. G. Song *et al.*, "The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl". *Corrosion Science*, 1997, 39, 855-875.
71. Zhiming Shi *et al.*, "Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation". *Corrosion Science*, 2010, 52, 579-588.
72. Nobuyoshi Hara *et al.*, "Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions". *Corrosion Science*, 2007, 49, 166-175.
73. ASTM, "Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought", ASTM B275-05, 2005.
74. M. Pekguleryuz, "Alloying behavior of magnesium and alloy design" dans *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy*, 2013, Woodhead Publishing, 152-196.
75. A. Pardo *et al.*, "Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media". *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 7890-7902.
76. Sennur Candan *et al.*, "A comparative study on corrosion of Mg–Al–Si alloys". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27, 1725-1734.

77. S. Candan *et al.*, "Effectiveness of Ti-micro alloying in relation to cooling rate on corrosion of AZ91 Mg alloy". *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 672, 197-203.
78. S. Candan *et al.*, "Improvement of mechanical and corrosion properties of magnesium alloy by lead addition". *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 501, 115-118.
79. Rong-chang Zeng *et al.*, "Review of studies on corrosion of magnesium alloys". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16, s763-s771.
80. S. Candan *et al.*, "Effects of titanium addition on mechanical and corrosion behaviours of AZ91 magnesium alloy". *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509, 1958-1963.
81. H. Y. Choi *et al.*, "The improvement of corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through development of dense and tight network structure of Al-rich  $\alpha$  phase by addition of a trace amount of Ti". *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696, 736-745.
82. S. A. Salman *et al.*, "A Comparative Electrochemical Study of AZ31 and AZ91 Magnesium Alloy". *International Journal of Corrosion*, 2010, 2010, 1-7.
83. Lei Wang *et al.*, "Electrochemical behaviour of AZ61 magnesium alloy in dilute NaCl solutions". *Materials & Design*, 2012, 33, 345-349.
84. A. D. Südholz *et al.*, "Electrochemical Properties of Intermetallic Phases and Common Impurity Elements in Magnesium Alloys". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14, C5-C7.
85. Davood Ghanbari *et al.*, "Preparation of flower-like magnesium hydroxide nanostructure and its influence on the thermal stability of poly vinyl acetate and poly vinyl alcohol". *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45, 550-555.
86. M. Esmaily *et al.*, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion". *Progress in Materials Science*, 2017, 89, 92-193.
87. Mustafa Anik *et al.*, "Effect of the eutectic phase mixture on the anodic behavior of alloy AZ91". *Materials & Design*, 2006, 27, 347-355.
88. Tien Quang Nguyen *et al.*, "Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data". *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165, E826-E831.
89. Loïc Lacroix *et al.*, "Localized Approach to Galvanic Coupling in an Aluminum–Magnesium System". *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156, C259-C265.
90. R. Matthew Asmussen *et al.*, "Microstructural Effects on Corrosion of AM50 Magnesium Alloys". *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161, C501-C508.
91. Geneviève Baril *et al.*, "Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy". *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150, B488-B493.

92. Pedro Córdoba-Torres, "Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity". *Electrochimica Acta*, 2017, 225, 592-604.
93. Wolfgang G. Bessler, "A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction–diffusion models". *Solid State Ionics*, 2005, 176, 997-1011.
94. C. Criado *et al.*, "Diffusion with general boundary conditions in electrochemical systems". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 488, 59-63.
95. V. Encinas-Sánchez *et al.*, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): An efficient technique for monitoring corrosion processes in molten salt environments in CSP applications". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 191, 157-163.
96. C. Ubeda *et al.*, "The role of the beta-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase on the anomalous hydrogen evolution and anodic dissolution of AZ magnesium alloys". *Corrosion Science*, 2020, 165, 108384.
97. William S. Tait, "Electrochemical Corrosion Basics" dans *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2018, William Andrew Publishing, 97-115.
98. Jun Chen *et al.*, "MgCl<sub>2</sub> promoted hydrolysis of MgH<sub>2</sub> nanoparticles for highly efficient H<sub>2</sub> generation". *Nano Energy*, 2014, 10, 337-343.
99. Douglas A Skoog *et al.*, "Principles of instrumental analysis", 2017, Cengage learning.
100. Carolina Ziparo *et al.*, "Raman spectroscopy study of molecular hydrogen solubility in water at high pressure". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 7951-7955.
101. G. L. Song *et al.*, "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys". *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1, 11-33.
102. Hui Ma *et al.*, "First-principles modeling of anisotropic anodic dissolution of metals and alloys in corrosive environments". *Acta Materialia*, 2017, 130, 137-146.
103. Kersti Hermansson *et al.*, "A combined molecular dynamics–*ab initio* study of H<sub>2</sub> adsorption on ideal, relaxed, and temperature-reconstructed MgO(111) surfaces". *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109, 7515-7521.
104. R. Prins, "Hydrogen Spillover. Facts and Fiction". *Chemical Reviews*, 2012, 112, 2714-2738.
105. W. Curtis Conner *et al.*, "Spillover in Heterogeneous Catalysis". *Chemical Reviews*, 1995, 95, 759-788.
106. R. Prins *et al.*, "Hydrogen Spillover to Nonreducible Supports". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 14274-14283.
107. M. W. Bartczak *et al.*, "Hydrogen atoms at the palladium surface, at the MgO surface and at the Pd-MgO metal-support boundary. Towards computer modelling of the spillover effect". *Materials Science- Poland*, 2006, 24, 421-432.

108. Tomoyasu Ito *et al.*, "Active sites for hydrogen adsorption on magnesium oxide". *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87, 4411-4416.
109. Andreas Markmann *et al.*, "Chemisorption of HCl to the MgO(001) surface: A DFT study". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8, 4359-4367.
110. Guangxin Wu *et al.*, "Adsorption and dissociation of hydrogen on MgO surface: A first-principles study". *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480, 788-793.
111. Igor A. Pašti *et al.*, "Adsorption of nonmetallic elements on defect-free MgO(001) surface – DFT study". *Surface Science*, 2015, 632, 39-49.
112. Hisayoshi Kobayashi *et al.*, "Dissociative Adsorption of Hydrogen Molecule on MgO Surfaces Studied by the Density Functional Method". *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98, 5487-5492.
113. Salvatore Coluccia *et al.*, "Evidence for Heterolytic Dissociation of H<sub>2</sub> on the Surface of Thermally Activated MgO Powders". *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1980, 121, 141-143.
114. N. Zobel *et al.*, "Activation energy for hydrogen abstraction from methane over Li-doped MgO: A density functional theory study". *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125, 074715.
115. W. Karim *et al.*, "Catalyst support effects on hydrogen spillover". *Nature*, 2017, 541, 68-71.
116. M. Digne *et al.*, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces". *Journal of Catalysis*, 2004, 226, 54-68.
117. A. L. Shluger *et al.*, "Molecular properties of the magnesia surface". *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96, 10389-10397.
118. Evgueni N. Gribov *et al.*, "Vibrational and Thermodynamic Properties of H<sub>2</sub> Adsorbed on MgO in the 300–20 K Interval". *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 16174-16186.
119. I. E. Castelli *et al.*, "Effects of the cooperative interaction on the diffusion of hydrogen on MgO(100)". *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149, 034704.
120. E. A. Colbourn *et al.*, "Theoretical aspects of H<sub>2</sub> and CO chemisorption on MgO surfaces". *Surface Science*, 1982, 117, 571-580.
121. S. A. Pope *et al.*, "Ab initio study of the symmetric reaction path of H<sub>2</sub> with a surface V center in magnesium oxide". *Physical Review B*, 1983, 28, 2191-2198.
122. X. W. Zhou *et al.*, "Molecular Dynamics Simulations of Hydrogen Diffusion in Aluminum". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120, 7500-7509.
123. A. J. Du *et al.*, "Hydrogen Spillover Mechanism on a Pd-Doped Mg Surface as Revealed by ab initio Density Functional Calculation". *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 10201-10204.

124. C. Castellani *et al.*, "*Bone-implant interface strength and osseointegration: Biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control*". *Acta Biomaterialia*, 2011, 7, 432-40.
125. Alan A. Luo, "*Magnesium casting technology for structural applications*". *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, 1, 2-22.
126. T. R. Thomaz *et al.*, "*The negative difference effect of magnesium and of the AZ91 alloy in chloride and stannate-containing solutions*". *Corrosion Science*, 2010, 52, 2235-2243.
127. Changcheng Liu *et al.*, "*Flammability and the oxidation kinetics of the magnesium alloys AZ31, WE43, and ZE10*". *Corrosion Science*, 2015, 100, 177-185.
128. E. Koç, "*Corrosion Behaviour of as Cast  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase in 3.5 wt% NaCl Solution*". *Acta Physica Polonica A*, 2019, 135, 881-883.
129. H. Olijnyk *et al.*, "*Effect of pressure on Raman phonons in zirconium metal*". *Physical Review B*, 1997, 56, 10751-10753.
130. Fuyong Cao *et al.*, "*Corrosion and passivation of magnesium alloys*". *Corrosion Science*, 2016, 111, 835-845.
131. Jufeng Huang *et al.*, "*What activates the Mg surface—A comparison of Mg dissolution mechanisms*". *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 57, 204-220.

## **Chapitre IV : Interaction entre Mg et Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dans les alliages AZ91**





Suite à l'étude de la réactivité de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans l'eau à 3,5% en masse de NaCl, il est nécessaire d'évaluer le comportement de l'intermétallique en présence de magnésium. L'état de l'art présenté dans le chapitre I ainsi que les résultats du chapitre III expliquent l'impact de  $Mg_{17}Al_{12}$  sur la corrosion du Mg (couplage galvanique) et sur celle des alliages AZ (effet « barrière »). Cet impact est généralement corrélé à la composition et à la distribution des phases secondaires dans l'alliage. Toutefois, la variation des performances de production d'hydrogène (*i.e.* hydrolyse et corrosion) de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans ces systèmes (en présence de Mg) n'est pas totalement clarifiée. Quant à l'interaction des deux matériaux, trois phénomènes sont probables : (i) soit la réactivité de l'intermétallique n'est pas modifiée par la présence du magnésium, soit elle est (ii) accélérée ou (iii) réduite.

Pour répondre à cette problématique, l'hydrolyse et la corrosion de plusieurs matériaux-modèles d'AZ91 (*i.e.* Mg + 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$ ) ont été comparées. Des techniques électrochimiques locales tel que la microscopie électrochimique à balayage ont permis de visualiser la production d'hydrogène à l'interface Mg –  $Mg_{17}Al_{12}$ . Finalement, une étude comparative des diverses stratégies de broyage adoptées au cours de cette thèse (*e.g.* vitesse de broyage, additifs) pour améliorer les performances de production d'hydrogène à partir d'un alliage commercial d'AZ91 clôturera ce chapitre.

## IV.1. Interaction Mg – $Mg_{17}Al_{12}$

L'effet de la présence simultanée de  $Mg_{17}Al_{12}$  et de Mg est étudié en simulant le contact entre ces deux phases pures dans les alliages AZ91. Trois matériaux « modèles » et une poudre de référence ont été comparés à un alliage AZ91 commercial. La référence est un mélange de 90% en masse de Mg, 9% en masse d'Al et 1% en masse de Zn alors que les matériaux « modèles » sont (i) une poudre d'AZ91 (le mélange de poudre de référence subit le traitement thermique adopté lors de la synthèse de  $Mg_{17}Al_{12}$  pour obtenir un mélange de 78% en masse de Mg, 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$  et 1% en masse de Zn) (ii) un mélange de 79% en masse de Mg pur et de 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur synthétisé par co-fusion et (iii) un mélange de 79% en masse de

Mg pur et de 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$  broyé mécaniquement. Les performances d'hydrolyse et de corrosion de ces matériaux offrent une meilleure compréhension de la production d'hydrogène à partir des alliages Mg–Al. Ceci permettra de dégager des pistes d'amélioration de nos matériaux. En plus de cette étude chimique, quelques considérations mécaniques (dureté) seront également présentées.

#### IV.1.1. Dureté Vickers

La dureté correspond à la résistance à la pénétration d'un corps plus dur sous l'action d'une charge constante. La figure IV.1 schématise le principe de la mesure de dureté Vickers et l'indentation résultante. Le pénétrateur est une pyramide à base carrée (ayant un angle interfacial de  $136^\circ$ ) en diamant sur laquelle on applique une force déterminée [1].

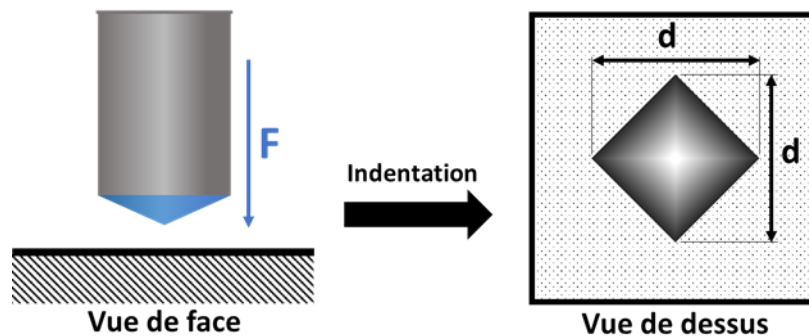


Figure IV.1: Schéma de principe de la mesure de dureté Vickers.

La réponse du matériau à la charge appliquée se traduit par une empreinte carrée (dans le cas idéal) sur la surface (figure IV.1) dont les diagonales sont directement liées à la dureté HV par l'équation IV.1 [2]:

$$HV = \frac{2 \sin(136/2) \times F}{d^2} \quad (\text{Équation IV.1})$$

avec F la charge appliquée et d la diagonale de l'indentation résultante mesurée à l'aide d'un microscope optique calibré. Ainsi, la dureté est évaluée comme la contrainte moyenne appliquée sous le pénétrateur.

### IV.1.2. Résumé des résultats

A l'exception de la poudre de référence de Mg–Al–Zn, les matériaux de notre étude sont tous composés de  $\approx 79\%$  en masse de Mg et  $\approx 21\%$  en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$  mais présentent des propriétés structurales et microstructurales différentes. La poudre de référence est homogène avec des particules plates alors que la poudre d'AZ91 présente des particules à structure poreuse en raison de la faible liaison chimique entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  [3]. Le broyage mécanique de Mg en présence de  $Mg_{17}Al_{12}$  sous argon réduit la taille des particules et crée des défauts de surface. L'analyse bibliographique sur les propriétés mécaniques de l'intermétallique montre que  $Mg_{17}Al_{12}$  est fragile [4] et plus dur que Mg (la dureté Vickers de  $Mg_{17}Al_{12}$  mesurée dans l'alliage AZ91 est reporté de 133,5 Hv alors que celle de Mg est de 86,3 Hv) [5]. La dureté de l'intermétallique pur est 5 fois supérieure à celle du magnésium pur (250 Hv contre 45 Hv) ce qui explique la morphologie de Mg broyé avec l'intermétallique. De plus, la microdureté de  $Mg_{17}Al_{12}$  est influencée par la présence de Mg (*i.e.* elle augmente progressivement de l'interface vers le centre des particules de l'intermétallique). Ceci permet d'expliquer la variation de la dureté des alliages AZ91 suite aux traitements post-synthèse qui modifient la distribution de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans le Mg.

La comparaison des performances d'hydrolyse des matériaux modèles, de Mg et de  $Mg_{17}Al_{12}$  purs et broyés, montre l'effet bénéfique du couplage galvanique entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  sur les performances d'hydrolyse de la poudre. Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$  broyé présente les meilleures performances d'hydrolyse avec un rendement de 80% de sa capacité théorique de production d'hydrogène en raison du couplage galvanique et de la corrosion par piqûres favorisée par la présence simultanée des ions chlorures  $Cl^-$  et des défauts de surface.

Nous avons ensuite reporté une dissimilarité entre les résultats obtenus à partir des tests électrochimiques et de l'hydrolyse pour les matériaux très réactifs. Ces observations sont attribuables à la formation d'une couche épaisse de passivation qui empêche la corrosion du matériau massif de sorte que le comportement de la couche de passivation isolante est prépondérant.

### **IV.1.3. Publication**

Nous avons rédigé ces résultats sous forme d'un article scientifique intitulé « Hydrolysis properties, corrosion behavior and microhardness of AZ91 "model" alloys » [6] soumis le 5 Mai 2020 dans *Journal of Alloys and Compounds* et accepté le 2 Juillet 2020.

# Hydrolysis properties, corrosion behavior and microhardness of AZ91 "model" alloys

S. Al Bacha<sup>a,b</sup>, I. Aubert<sup>c</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>, M. Nakhl<sup>a</sup>, J.-L. Bobet<sup>b\*</sup>.

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Lebanon.

<sup>b</sup> University of Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> University of Bordeaux, CNRS, Arts et Metiers Institute of technology, Bordeaux INP, INRAE, I2M Bordeaux, F-33400 Talence, France.

\* corresponding author: jean-louis.bobet@icmcb.cnrs.fr (J.-L. Bobet)

---

## Highlights

- Galvanic coupling improves the hydrolysis (corrosion) of AZ alloys.
  - The weak bond between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was indirectly proved by SEM observations.
  - The hardness of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> decreases at the interface Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.
  - The thick passivation layer formed during the corrosion results in underestimating the corrosion rate.
- 

## Abstract

A model AZ91 alloy containing the same amount of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> than a commercial AZ91 alloy was reproduced using various strategies. These "model" materials consist of a "homemade AZ91" powder, Mg melted or milled with Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. The properties of the various model materials were compared to the commercial alloy (used as reference). The weak bond between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is highlighted by SEM observations. Milling Mg with Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> enhances the formation of microstructural defects due to the brittleness of the intermetallic. Vickers microhardness of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is 250 Hv while that of AZ91 is 72 Hv. The hardness of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> decreases gradually from the center of the particle to its border in contact with Mg while the hardness of Mg is higher at the interface Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. The galvanic coupling between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> improves the hydrolysis performance of the materials. The best hydrolysis performance was 80% of the theoretical capacity of hydrogen production reached in 60 minutes by the milled Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. The preparation method of the models strongly affects their corrosion behavior. The passivation layer formed during the corrosion of highly-reactive materials affects the electrochemical measurements results. The mechanical properties and the corrosion behavior of the model materials depends on their composition and their structure.

## 1. Introduction

Corrosion is considered among the main challenges to widen the usage of materials. It is defined as the destruction of the material by a chemical and/or electrochemical reaction with its environment [7]. The degradation is usually accompanied by a loss of the useful properties of the material. Based on the interaction between the material and its environment, the corrosion may be localized or uniform. Localized corrosion reactions are more frequent than uniform corrosion reactions and include: pitting corrosion (studied a lot in chloride solution), crevice corrosion, filiform corrosion, galvanic corrosion, stress corrosion cracking, intergranular corrosion and corrosion fatigue [8]. In this work, we will be focusing on galvanic corrosion since it affects the most the corrosion mechanism of the alloys, which is described as the interaction between different species (*e.g.* metals) in the presence of an electrolyte and an electron conductive path [8, 9]. The electron flow caused by the potential difference favors the oxidation of the more negative potential metal (becomes the anode) while it lowers the corrosion of the more positive potential metal (becomes the cathode) [7]. Many factors affect galvanic corrosion such as the size of the anode and the cathode, the conditions of the aqueous media (*i.e.* composition, temperature, pH, ...), the potential difference and most significantly the surface ratio between the anode and the cathode. From these factors, it is clear that galvanic corrosion occurs at the microstructure scale in multiphase materials as in magnesium-based materials. In these alloys, magnesium (Mg) acts as anode ( $E_{\text{corr}} = -1.65 \text{ V/SCE}$  [10]) while second phases (owing higher open circuit potentials) act as cathodes.

Among all Mg alloys, AZ91 is one of the most popular commercial alloy due to its good mechanical and corrosion resistance properties [11, 12]. The microstructure of AZ91 alloys consists of a primary  $\alpha$  phase (*i.e.* Mg rich), a second  $\beta$ -phase (*i.e.* Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>), a binary solid solution Mg<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub> and Al<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> phases [13-23] depending on the solidification and the processing route [24, 25]. In AZ91, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, with an open circuit potential of  $-1.2 \text{ V/SCE}$  [26, 27], acts as a cathode. As the surface ratio between the anode and the cathode influences the galvanic corrosion, the role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in the corrosion process of AZ91 alloys was evaluated by changing its distribution and morphology in the Mg matrix [11, 25, 28, 29]. It was found that, depending on the surface ratio of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg,  $\beta$ -phase may act as a corrosion barrier or a galvanic cathode [15, 16, 20, 30-32]. However, the corrosion behavior of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> investigation [33] clarified its role in the corrosion of AZ alloys where the barrier effect was explained by the lower corrosion kinetics compared to Mg ( $J_{\text{corr}}(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}) = 5.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [33] vs.  $J_{\text{corr}}(\text{Mg}) = 558 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [10]).

Most of the previous studies tended to investigate the corrosion behavior of AZ91 alloys in order to enhance their corrosion resistance. However, the corrosion of Mg-based materials may have some benefits. The oxidation of Mg (during its corrosion) is accompanied by the reduction of water from the aqueous media to produce hydrogen gas ( $H_2$ ). This reaction is usually reported as the hydrolysis reaction of Mg or Mg-based materials [34-36]. For instance, the hydrolysis reactivity of a material is the same as its anodic dissolution without taking into consideration the negative difference effect (NDE) [37, 38].

Hydrogen production by the hydrolysis/corrosion of AZ91 alloy appears to be an ideal solution for low-cost hydrogen production and for the waste management of Mg-based scrap [13, 39-42]. The reactivity of AZ91 and  $Mg_{17}Al_{12}$  was improved by ball milling with cheap additives such as graphite and aluminum chloride [13, 26, 33, 39, 40]. However, the interaction between pure Mg and pure  $Mg_{17}Al_{12}$  in the same material is not clear yet. In fact, previous studies explained this interaction based on the variation of their morphology and their distribution.

Besides, the effect of  $Mg_{17}Al_{12}$  on the mechanical properties of Mg-Al alloys was also investigated [4, 5, 43, 44]. Chowdary *et al.* [5] attributed the highest measured Vickers micro-hardness value, measured on AZ91 sample, to  $Mg_{17}Al_{12}$  (133.5 Hv) and the lowest one to Mg (86.3 Hv). When heat treatment was applied on AZ91 alloy, the distribution of  $Mg_{17}Al_{12}$  in Mg becomes more homogeneous and as consequence the overall hardness of the alloy was improved [5, 43, 44]. The influence of  $Mg_{17}Al_{12}$  on the hardness of Mg-Al alloys was highlighted by Sunil *et al.* [4] when comparing the Vickers microhardness of AZ31 and AZ91. In fact, the presence of the brittle  $Mg_{17}Al_{12}$  increases the hardness of AZ91 to an average of 110 Hv vs. an average of 85 Hv for AZ31 (note that AZ31 does not contain  $Mg_{17}Al_{12}$ , Cf reference [4]).

This work attempts to elucidate the effect of  $Mg_{17}Al_{12}$  on the corrosion behavior and the hardness of AZ91 alloys. The contribution of the ultra-minority phases  $Mg_{0.97}Zn_{0.03}$  and  $Al_xMn_y$  is not considered throughout this study. In an attempt to simulate the contact between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  in AZ91 alloys, three “model” materials and a reference were compared to a commercial AZ91 alloy. The reference consists of a Mg-Al-Zn powder mixture (90:9:1 in wt.%) while the “model” materials are a homemade AZ91 powder (Mg powder melted with Al and Zn powders, 90:9:1 in wt.%) and a mixture of pure Mg and pure  $Mg_{17}Al_{12}$  synthesized by co-fusion and by ball milling. The results will clarify the role of  $Mg_{17}Al_{12}$  during the hydrolysis/corrosion of Mg-Al alloys offering better understanding on how the hydrolysis of these alloys could be improved. Corrosion behavior (*i.e.* hydrogen production) investigated by anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and hydrolysis tests will be discussed in terms of microstructural (XRD) and morphological (SEM-EDS, Laser granulometry and Vickers microhardness) analysis.

## 2. Experimental details

### 2.1. Models preparation

Magnesium powder (Strem Chemicals, 99.8%), aluminum powder (Strem Chemicals, 99.7%) and Zinc powder (Prolabo, 99.5%) were used as starting material. “Mg-Al-Zn” was prepared by mixing 90 wt.% of Mg, 9 wt.% of Al and 1 wt.% of Zn in ultrasonic homogenizer in acetone. The mixture was placed into a stainless-steel container and dried for 48 h at 373 K under Ar atmosphere to get fully rid of air contamination. The same mixture (*i.e.* Mg-Al-Zn) was heated following the temperature program adopted for the synthesis of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33] to obtain a homemade AZ91 powder (subsequently named AZ91 powder). AZ91 alloy was provided from a local supplier in Bordeaux, France. In order to study the influence of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> on the corrosion behavior of Mg, 78 wt.% of Mg and 21 wt.% of pre-synthesized Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (*i.e.* 90 wt.% of Mg and 10 wt.% of Al) mixtures were synthesized following two procedures: (i) the mixtures was heated at 813 K following the temperature program of the synthesis of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33], hence this material will be named “Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion” and (ii) the mixture was ball milled under Ar for 1h with a rotational speed of 250 rpm following the milling procedure reported previously [13, 33], hence this material will be named “Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling”.

### 2.2. Materials characterization

The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Philips PANalytical X'Pert (PW1820) diffractometer with Cu K $\alpha$ 1 radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) for structural characterization and crystalline phases identification. From the XRD refinement using EVA software, Mg crystallite size ( $\tau_{\text{Mg}}$ ) and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> crystallite size ( $\tau_{\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}}$ ) were estimated according to the weighted Scherrer formula. Morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM) using a TESCAN VEGA3 SB microscope equipped with a secondary electron detector (SE), a backscattered electron detector (BSE) and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) for the elemental surface composition analysis. Particle size distribution was evaluated by laser granulometry in absolute ethanol using a MASTERSIZER2000 from Malvern® and results ( $d_{90}$ ; *i.e.* 90% of the particles have a diameter smaller than the represented  $d_{90}$ ) are expressed as number distribution. The Vickers microhardness was measured using a Leica VMHT Auto testing instrument equipped with a pyramidal diamond indenter. An indent force of 1N was applied for 10 seconds on the polished surfaces. The microhardness (Hv) for each sample was estimated using the equation 6.2.6 reported in Ref. [45]. Average hardness of a minimum of 10 indentations at different regions of the samples is estimated.



### **2.3. Hydrogen production and electrochemical measurements**

The hydrolysis performances of the materials were evaluated by monitoring the volume of hydrogen produced over time in a 3.5 wt.% NaCl solution (*i.e.* similar to seawater) [13, 33, 34, 40, 46]. Hydrogen production is presented as the conversion yield (%), which is defined as the volume of produced hydrogen over the theoretical volume of hydrogen calculated using the hydrolysis equation of pure Mg [47] and pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33].

Mg-Al-Zn, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling were cold-pressed by applying a load of 5500 kg/cm<sup>2</sup> for 3 minutes (min) to obtain dense pellets with an exposed surface of 0.8 cm<sup>2</sup>. Whereas, AZ91 powder was hot-pressed at 200°C for 30 min while applying a load of 500 kg/cm<sup>2</sup> due to the weak bond between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [3]. A sample of 0.8 cm<sup>2</sup> was cut from the AZ91 alloy in order to investigate its corrosion behavior and microhardness. All samples were embedded in an insulating resin before electrochemical tests.

Electrochemical measurements (*e.g.* Open Circuit Potential (OCP), anodic polarization curve and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) were performed using an electrochemical workstation (Ametek VersaSTAT 3F type) at room temperature in 3.5 wt.% NaCl solution with a classical three-electrode cell setup [10, 13, 26, 27]. Titanium mesh was used as the counter electrode. All given potentials refer to the saturated calomel electrode (SCE) used as the reference electrode. Before each test, pellets were wet ground with ethanol to a 4000-grit finish. After immersion in NaCl solution for 30 minutes while measuring the OCP, anodic polarization tests were performed by switching the potential to -50 mV/OCP and scanned up to +250 mV/OCP at a scan rate of 0.5 mV/s. The EIS measurements were carried out over a frequency ranging from 100 kHz to 700 mHz with a 10 mV amplitude sinusoidal voltage at OCP after 30 min of immersion in the solution. The EIS results were fitted using the commercial ZView 3.5f software. All above electrochemical measurements were repeated at least twice for better reproducibility. The results obtained from the best fit are reported in the present manuscript.

Note that structural analysis, morphological analysis and hydrolysis tests were performed on powders while electrochemical measurements and Vickers hardness tests were achieved on pellets. For AZ91 alloy, hydrolysis tests were made using pellets obtained by face-milling [13].

## **3. Results and discussion**

### **3.1. AZ91 models characterization**

Fig. 1 shows the XRD patterns of Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloy, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling. The Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase is not observed in Mg-Al-Zn powder since the heating temperature is lower than that needed to form the intermetallic (750 K) [33, 48]. However, the

other materials are principally composed of approximately 78 wt.% of Mg and 20 wt.% of  $Mg_{17}Al_{12}$  with a minor presence of MgO (2 wt.%).

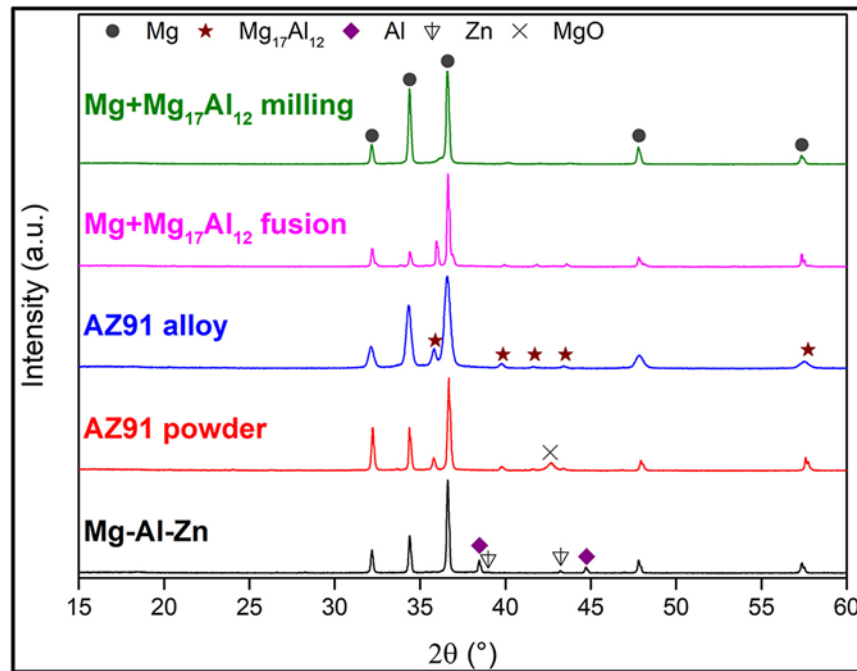


Fig. 1. XRD patterns of Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloy, Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion and Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  milling.

In an earlier investigation [13], the presence of  $Mg_{0.97}Zn_{0.03}$  in the same AZ91 alloy was highlighted. In the present work, the contribution of this MgZn solid solution in the mechanical properties, the corrosion behavior and the hydrogen generation is considered identical to that of pure Mg. The broadening of the X-ray diffraction peaks is attributed to crystallite size reduction. Mg crystallite size ( $\tau_{Mg}$ ) decreases from 86 nm for Mg-Al-Zn to an average of 65 nm for the model materials and it shows a minimum of 25 nm for AZ91 alloy (Table 1). The commercial alloy was manufactured at low temperature, which does not favor the growth of Mg crystals.  $Mg_{17}Al_{12}$  crystallite size ( $\tau_{Mg_{17}Al_{12}}$ ) shows the highest value (83 nm) for Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion where the pure  $Mg_{17}Al_{12}$  was co-fused with pure Mg without any further treatment (Table 1).  $\tau_{Mg_{17}Al_{12}}$  is approximately the same for AZ91 powder and AZ91 alloy (*i.e.*  $\tau_{Mg_{17}Al_{12}} = 32$  nm, *Cf* Table 1) and decreases to a minimum of 8 nm for Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  milling as previously reported [33].

Table 1. Mg crystallite size ( $\tau_{Mg}$ ),  $Mg_{17}Al_{12}$  crystallite size ( $\tau_{Mg_{17}Al_{12}}$ ), particle size  $d_{90}$  and Vickers microhardness (HV0.1) of all the materials involved in this study.

Sample	$\tau_{Mg}$ (nm)	$\tau_{Mg_{17}Al_{12}}$ (nm)	Particle size $d_{90}$ ( $\mu m$ )	HV0.1
Mg-Al-Zn	86	-	54	47 $\pm$ 2
AZ91 powder	65	32	18	110 $\pm$ 8
AZ91 alloy	25	34	Flakes	72 $\pm$ 2
Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$ fusion	65	83	33	110 $\pm$ 67
Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$ milling	69	8 <sup>a</sup>	28	66 $\pm$ 10

<sup>a</sup> The uncertainty on this value is significant but it is indicative that the size of crystallites is very small.

AZ91 powder shows the lowest particle size distribution with a  $d_{90}$  of 18  $\mu m$  (Table 1). During the synthesis of this AZ91 homemade powder, the intermetallic  $Mg_{17}Al_{12}$  is formed and detached from Mg due to the weak bond between them [3]. This explains the low particle size and the fact that AZ91 powder could not be densified by cold-pressing. On the other hand,  $d_{90}$  for Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  milling is lower than that of Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion (*i.e.* 28  $\mu m$  vs. 33  $\mu m$ ) due to the presence of brittle  $Mg_{17}Al_{12}$  [4] during ball milling of Mg which favors particle size reduction.

SEM images (Fig. 2) were captured via two detectors (*i.e.* BSE and SE) in order to get information about (i) the chemical composition (elucidate the presence of Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$ ) with BSE and (ii) surface morphology (by SE).

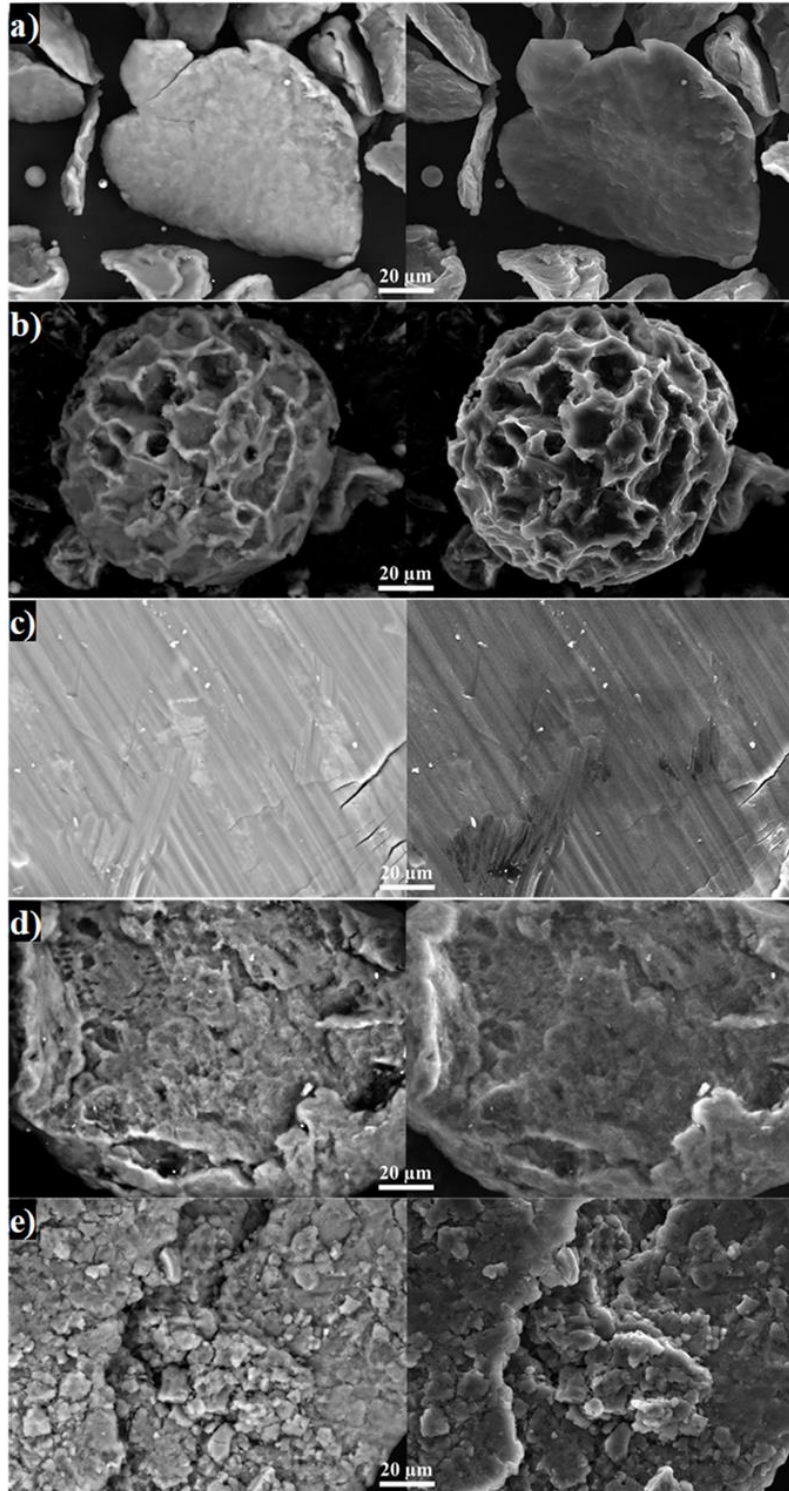


Fig. 2. BSE (left) and SE (right) images of a) Mg-Al-Zn, b) AZ91 powder, c) AZ91 alloy, d) Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and e) Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling.

Mg-Al-Zn powders are flat and relatively homogeneous (Fig. 2a) whereas AZ91 powder shows particles with a porous structure (Fig. 2b). It is possible to attribute this structure to the weak bond between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  [3] where the formed intermetallic detaches from Mg leaving empty spaces as Raney Nickel (pores of 10  $\mu\text{m}$ ). Fig. 2c reveals the presence of  $Mg_{17}Al_{12}$  (white stains) and Mg. When  $Mg_{17}Al_{12}$  is heated with Mg, small fibers type are observed on the surface of Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion (Fig. 2d) while Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  shows a rough surface with surface defects (Fig. 2e).

Fig. 3 highlights the distribution of Mg and Al atoms on the surface of Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  milling where surface defects were formed as shown also in Fig. 2e. On overlay of Mg and Al distribution is presented in Fig. 3 to highlight the presence of  $Mg_{17}Al_{12}$  on the surface of Mg. It is shown that  $Mg_{17}Al_{12}$  forms small particles on the surface and the reduction of  $Mg_{17}Al_{12}$  particle size is accompanied by the formation of microstructural defects (*i.e.* cracks).

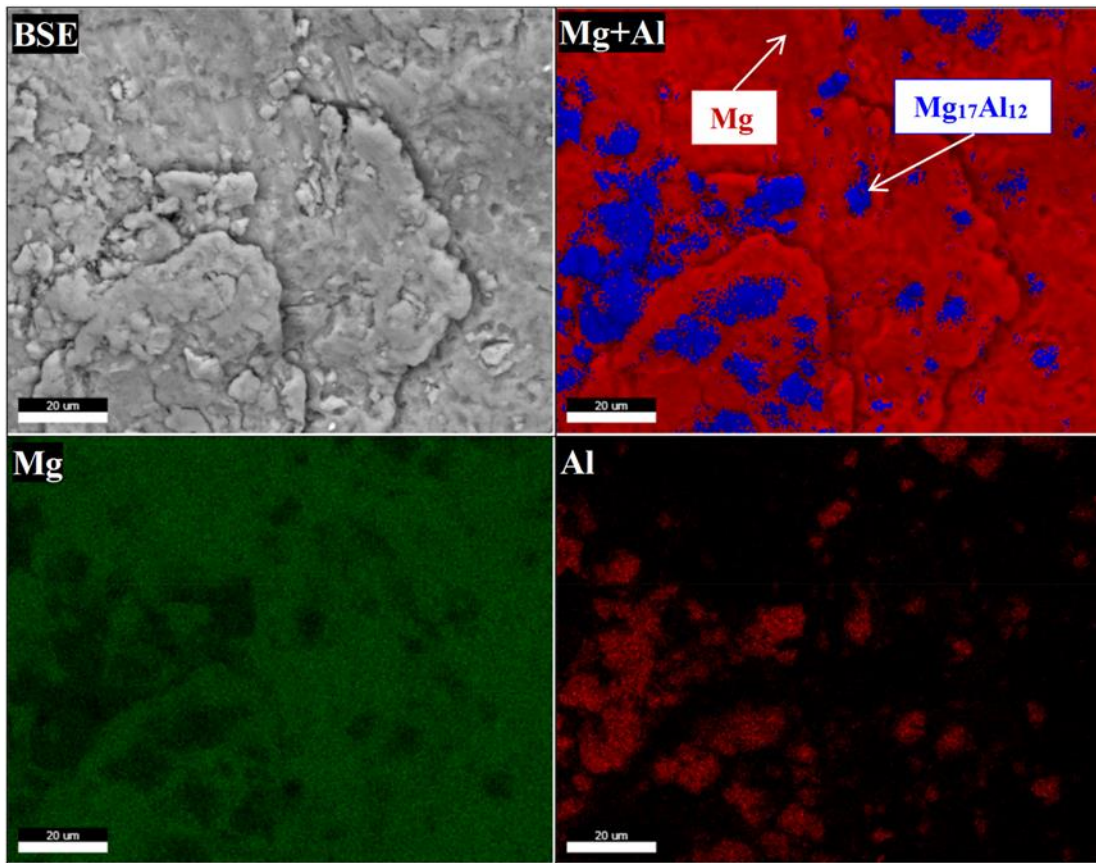


Fig. 3. BSE image and EDS mapping of Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  milling.

In order to better understand this microstructure, Vickers microhardness of pure  $Mg_{17}Al_{12}$  was evaluated. Furthermore, the mechanical properties of the models were compared to the commercial alloy.

### 3.2. Vickers hardness

The resistance of a material to a deformation can be quantified by the Vickers microhardness (Hv). The average hardness of pure  $Mg_{17}Al_{12}$  is  $250 \pm 5$  Hv while that of Mg is  $45 \pm 2$  Hv [1, 49]. The hardness of pure  $Mg_{17}Al_{12}$  is higher than that of  $Mg_{17}Al_{12}$  in AZ91 alloy reported by Chowdary *et al.* (*i.e.* 133.5 Hv, *Cf* reference [5]). Table 1 (last left column) shows the mean Vickers hardness for Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloys and Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  materials. The reference powder (*i.e.* Mg-Al-Zn) has, as expected, approximately the same hardness as Mg ( $47 \pm 2$  Hv, *Cf* Table 1) since no intermetallic compound is formed. The microhardness of Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  milling is relatively equivalent to that of AZ91 alloy (72 Hv). But the hardness of this alloy is lower than that reported previously and this is probably due to the repartition of  $Mg_{17}Al_{12}$  in the Mg matrix (suggesting that the hardness is expressed only by the rule of mixture [1]). The higher hardness values (*i.e.* 110 Hv) measured for AZ91 powder and Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion indicates an extensive contribution of  $Mg_{17}Al_{12}$  in the mechanical properties of the material. Higher measurement uncertainty is indicative of material heterogeneity especially for Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion.

In order to investigate the mechanical properties of Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  in a “model” AZ91, microhardness indents were carried out by linear scanning on the surface of Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion (Fig. 4). The indenter was placed on Mg surface, on  $Mg_{17}Al_{12}$  surface and on a surface containing Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$  (Mg,  $Mg_{17}Al_{12}$  and Mg- $Mg_{17}Al_{12}$  in the legend of Fig. 4 respectively).

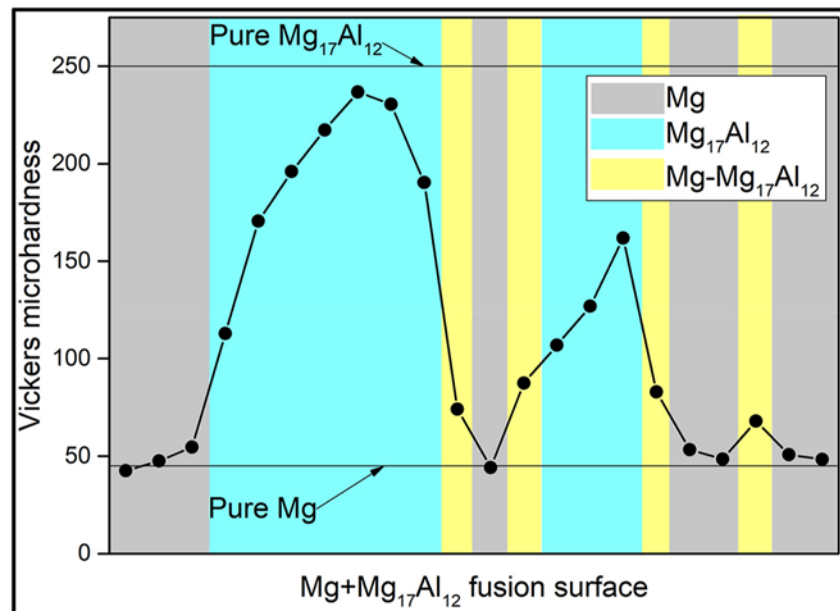


Fig. 4. Vickers micro-hardness variation on Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  fusion surface.

Fig. 4 shows that the hardness of Mg slightly increases at the interface between Mg and  $Mg_{17}Al_{12}$ . For  $Mg_{17}Al_{12}$ , the hardness increases gradually from the border (the interface between Mg and



Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) to the center of the grain. This is a typical composite effect where the weak bond between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> decreases the hardness of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in contact with Mg. Based on our results, the lowest value of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> hardness (133.5 Hv [5]) can be explained by the small size of its particles. In other word, the measured hardness was not that of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> but was influenced by the Mg matrix. The higher hardness values of Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> materials (compared to pure Mg) offer new perspectives for giving a “second life” as ball milling additive. In fact, milling Mg with AZ91 alloys will induce the formation of surface defects which acts as the initiator sites for the hydrolysis reaction in the presence of Cl<sup>-</sup> ions [8, 50].

### 3.3. Hydrogen production by the hydrolysis reaction

Hydrolysis test of powder were performed in a model seawater solution (*i.e.* 3.5 wt.% of NaCl) using powders. Fig. 5 shows that the reactivity, in term of hydrogen generation, varies as follow: Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling > AZ91 powder > Mg + Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion > Mg-Al-Zn > AZ91 alloy.

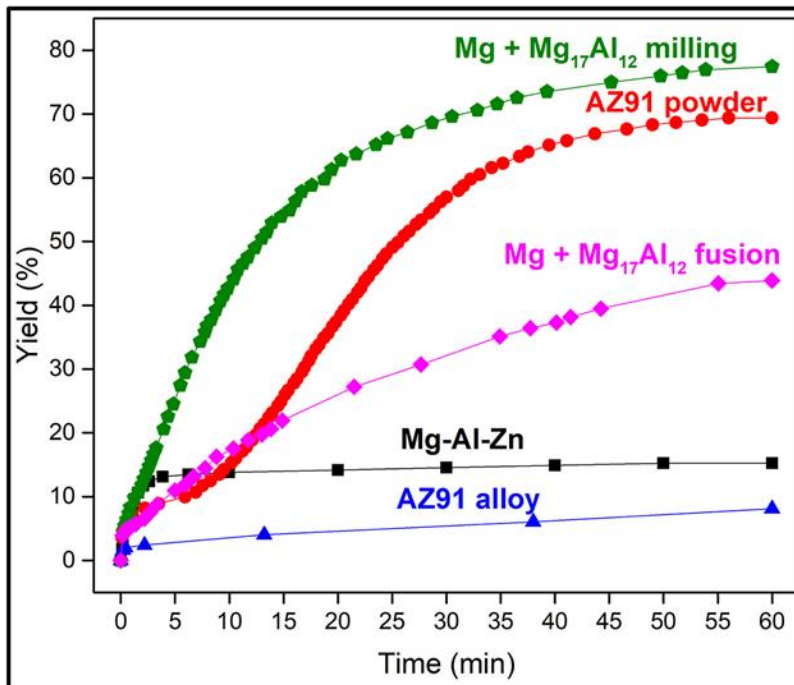


Fig. 5. Hydrogen generation of Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloy, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling.

The highest hydrolysis performance (*i.e.* both yield and kinetics) of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling is justified by the establishment of micro-galvanic cells between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (as reported between Mg and Ni [34, 36, 50]) and the presence of microstructural defects which enhances the pitting corrosion in the presence of Cl<sup>-</sup> ions [8, 34, 50]. Note that the hydrolysis reaction of AZ91 powder occurs in 2 steps: in the first step (during the first 5 min), only Mg reacts with the

electrolyte to form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  while in the second step (from 5 min till the end of the reaction) a magnesium-aluminum hydroxide is formed indicating the contribution of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in the hydrogen production process. The pellets of AZ91 alloy barely react with a production of 10% of their theoretical hydrogen production capacity in 60 min. The relative low surface area of the pellets does not favor the dissolution of the passivation film of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formed during the hydrolysis (this phenomenon is well described by the Noyes-Whitney equation [51]).

In order to highlight the effect of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  on the hydrolysis performance of Mg, the reactivity of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  fusion was compared to that of pure Mg and pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  while the performance of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  milling was compared to milled Mg and milled  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (with the same milling conditions). These results are shown in Fig. 6a and 6b respectively.

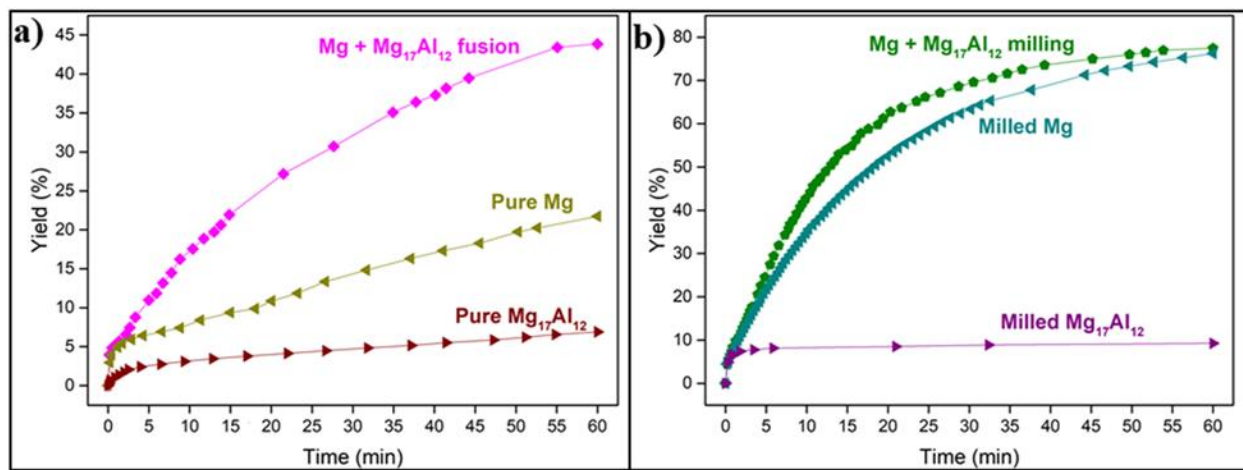


Fig. 6. Hydrogen generation of a) pure Mg, pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  fusion and b) milled Mg, milled  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  milling.

Pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  barely reacts with NaCl solution with a generation of 6% of its theoretical  $\text{H}_2$  production capacity in 60 min whereas pure Mg produces 20% in the same duration. Conversely, the hydrolysis performances of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  fusion are better than that of the pure materials with a yield of 43% reached in 60 min of reaction. Note that the theoretical hydrogen production capacity by the hydrolysis of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  materials was calculated by considering the hydrogen production from both Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Henceforth, the enhancement in the hydrolysis reactivity of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  fusion is attributed to the galvanic coupling between both compounds, which accelerates the corrosion of the anode (Mg in this case).

On the other hand, ball milling was reported as an efficient method to ameliorate the hydrolysis reactivity of Mg-based materials [52, 53]. In fact, ball milling improves the hydrolysis performance of Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  without exceeding the hydrolysis performance of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  milling (Fig. 6b). Once again, the better kinetics obtained with  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  milling is attributed



to the galvanic coupling. This is attributed to the reduction of the particle size of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (promotion of the surface distribution) which increases the contact between the anode and the cathode.

### 3.4. Corrosion behavior

Open Circuit Potential (OCP) for each material involved in this investigation was recorded during 30 min of immersion in NaCl solution. Table 2 shows the average OCP values calculated in when the corrosion of the material is in a full steady state (*i.e.* the potential was stable from 15 min to 30 min of immersion). It is important to point out the difference between two physical values that are very close but different in concept: the OCP and the corrosion potential  $E_{\text{corr}}$ . On the one hand, the OCP is the equilibrium potential between oxidation/reduction of a Mg-based material and it is measured when the material is immersed in electrolyte without applying any potential. On the other hand, the corrosion potential is obtained in similar conditions where cathodic and anodic reactions have the same intensity so that the current at  $E_{\text{corr}}$  is minimal [54]. In the present study, the OCP was estimated when the corrosion of the material is in fully steady state. Consequently, OCP is practically equal to  $E_{\text{corr}}$  (Table 2 and Fig. 7a).

Table 2. OCP values and corrosion current density ( $J_{\text{corr}}$ ) for all the materials involved in this study.

Sample	OCP (V/SCE)	$J_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Mg-Al-Zn	-1.63 ± 0.05	4.0 ± 0.1
AZ91 powder	-1.44 ± 0.04	0.35 ± 0.02
AZ91 alloy	-1.63 ± 0.05	0.03 ± 0.001
Mg+Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> fusion	-1.62 ± 0.05	9.5 ± 0.4
Mg+Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> milling	-1.61 ± 0.05	0.40 ± 0.02

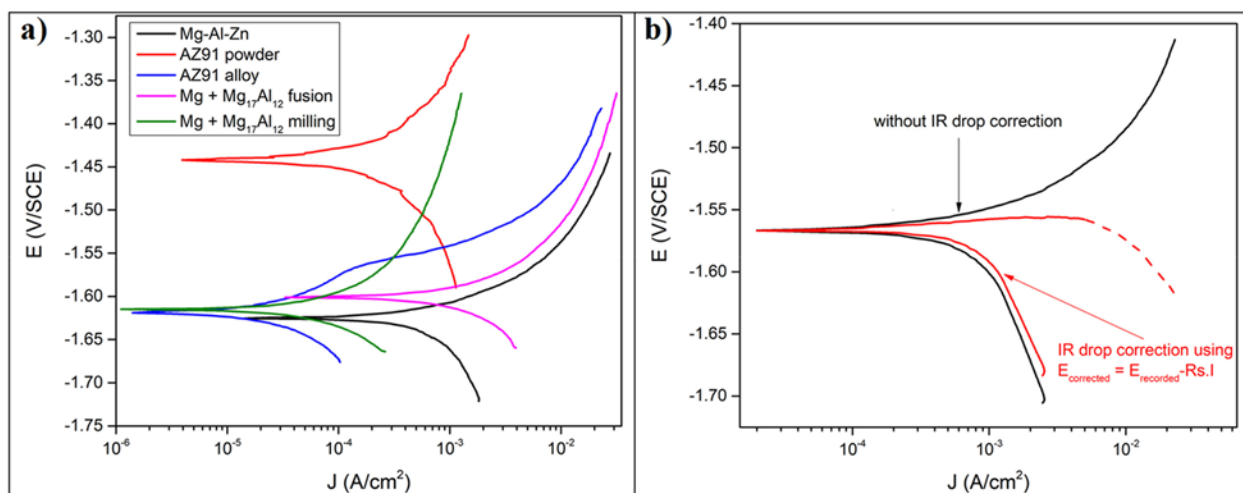


Fig. 7. a) Anodic polarization curve for Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloy, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling and b) anodic polarization curve for Mg-Al-Zn obtained after IR drop correction using the relative and the absolute value of the measured current  $I$ .

The OCP can be estimated following the rule of mixture [1] by taking into consideration the surface distribution and the OCP of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. The structural and morphological dissimilarities (*i.e.* the surface distribution of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) between Mg-Al-Zn, AZ91 alloy, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and milling didn't affect their corrosion potential (*i.e.*  $E_{corr}$  of -1.6 V/SCE,  $C_f$  Table 2). AZ91 powder exhibits higher OCP value (*e.g.* -1.44 V/SCE); this increase is probably attributed to its smaller particles (implied Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>,  $C_f$  section 3.1) which increase the surface distribution of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> leading to higher OCP values.

During the polarization of Mg-based materials (Fig. 7a), even with a minimal anodic polarization, a very high anodic current is observed, accompanied by an evolution of hydrogen and a local alkalization [55]. This phenomenon produces the ohmic drop (subsequently named IR drop) in proximity of the working electrode surface and can be corrected according to the equation:

$$E_{corrected} = E_{recorded} - R_s \cdot I \quad (1)$$

where  $E_{corrected}$  and  $E_{recorded}$  are the applied potential before and after IR drop correction respectively,  $R_s$  is the solution resistance estimated from electrochemical impedance spectroscopy measurements and  $I$  is the measured current.

Fig. 7b shows the influence of IR drop correction on the intensity-potential curve obtained for Mg-Al-Zn. The shape of the curves alteration after IR drop correction is attributed to the complicated nature of Mg alloys in anodic polarization state [56, 57] but essentially to the evolution of the solution resistance [55, 58]. In fact,  $R_s$  depends on the applied potential and is strongly affected by the generation of hydrogen bubbles and the local variation of the pH

(formation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [58]. Therefore and as recommended by Curioni [58], the anodic polarization results are not corrected for the IR drop. On the other hand, the fact that hydrogen generation is favored with increasing the applied potential during the anodic dissolution of Mg based materials (so that the anodic polarization is not only affected by the anodic reaction) questions the application of Tafel approximation for the estimation of long-term corrosion rates mainly for highly corroding materials [57, 59]. However, we consider that this behavior occurs for all the materials involved in this study.

Corrosion current densities ( $J_{\text{corr}}$ ) shown in Table 2 were estimated from the anodic polarization curves presented in Fig. 7a using the method described previously [60, 61]. During anodic corrosion, Mg-Al-Zn and the “model” materials do not reveal the presence of a passivation plateau as observed for the commercial AZ91 alloy (from 0 mV/ $E_{\text{corr}}$  to 50 mV/ $E_{\text{corr}}$ ). As expected, Mg-Al-Zn powder corrodes faster than the commercial AZ91 alloy known as one of the best corrosion resistant Mg-based alloys ( $J_{\text{corr}} = 4 \text{ mA/cm}^2$  for Mg-Al-Zn vs.  $J_{\text{corr}} = 0.03 \text{ mA/cm}^2$ , Cf Table 2). The corrosion current density of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion is greater than that of Mg-Al-Zn powder ( $4 \text{ mA/cm}^2$ ) and AZ91 alloy ( $0.03 \text{ mA/cm}^2$ ) respectively, in total agreement with the results of the hydrolysis tests.

On the other hand, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion exhibits higher corrosion current densities than Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling and AZ91 powder respectively (*i.e.*  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  and  $0.35 \text{ mA/cm}^2$  for Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling and AZ91 powder respectively, Cf Table 2). The apparently conflicting results between hydrolysis and anodic polarization come from the fact that hydrolysis allows the study of the reactivity of the whole material while anodic polarization allows to estimate the reactivity of its surface. Therefore, these results are complementary and not contradictory. In fact, low  $J_{\text{corr}}$  indicates that the surface of the working electrode is less electrochemically reactive. This decrease is attributed to the formation of thick passivation layer on the surface due to the rapid corrosion during immersion in NaCl solution so that the surface is covered by an insulating material (considering that AZ91 powder and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling show the best hydrolysis performances, Cf Fig. 5). As a consequence, whether the surface is totally or partially covered by the passivation layer, the active surface of Mg decreases which decreases the measured corrosion current, and consequently the corrosion current density drawn in Fig. 7a, which is defined by the ratio between the current and the sample surface. However, if this is the case, the resistance at the interface material-electrolyte should increase due to the presence of an “insulator” and the behavior of the system should be identical to that of a moderately or poorly conductive electrolyte [62]. Indeed, EIS measurements confirm that the solution resistances  $R_s$  (Table 3) are higher for the materials showing the highest hydrolysis performances and the lowest corrosion current densities (*i.e.* AZ91 powder and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling). These findings justify that the passivation layer formed during the corrosion of highly reactive materials affects long-term corrosion rate estimation.

Table 3. Electrochemical parameters calculated from best fit of impedance data of Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloy, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling.

	Mg-Al-Zn	AZ91 powder	AZ91 alloy	Mg+Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> fusion	Mg+Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> milling
<b>R<sub>s</sub> (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	12	32	13	25	104
<b>C<sub>1</sub> (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	13	X	4.7	10	15
<b>C<sub>2</sub> (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	63	<b>332</b>	<b>9</b>	51	72
<b>R<sub>t</sub> (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	54	57	1246	24	40
<b>R<sub>p</sub> (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>54</b>	<b>57</b>	<b>700</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
<b>R<sub>3</sub> (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	472	225	1372	105	655
<b>L (H/cm<sup>2</sup>)</b>	9	0.001	842	5	0.002

X: C<sub>1</sub> value is negligible and it does not have a physical meaning since the surface impedance distribution is 0.46 (≈0.5) [26].

Electrochemical impedance data for all the materials were recorded at OCP after 30 min of immersion in NaCl. The experimental data were fitted according to the electrical equivalent circuit adopted previously to explain the effect of ball milling on the corrosion behavior of AZ91 [13, 57]. The equivalent circuit is defined by  $R_s (CPE1 // (R1 (CPE2 // R2))) // (R3L)$  where the parenthesis groups the components connected in series (*e.g.* (R3L)) and the parallel lines (//) represent the components connected in parallel (*e.g.* CPE2//R2). From this circuit, the following EIS parameters are determined: R<sub>s</sub> is the solution resistance, C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> are the effective capacitances of CPE1 and CPE2 respectively, R<sub>t</sub> the charge transfer resistance and R<sub>p</sub> the polarization resistance [13, 57, 63]. The inductive loop (indicative of the presence of reaction intermediates such as Mg<sup>+</sup> [24, 64-66] or MgH<sup>+</sup> [27]) contribution is expressed by the inductor (L) incorporated in the electrical equivalent circuit [57, 67]. The Nyquist and Bode spectra of the 5 materials in the 3.5 wt.% NaCl solution are depicted in Fig. 8a and Fig. 8b respectively. The experimental data are displayed as scatter plot while the EIS fitting results are represented as line plot.

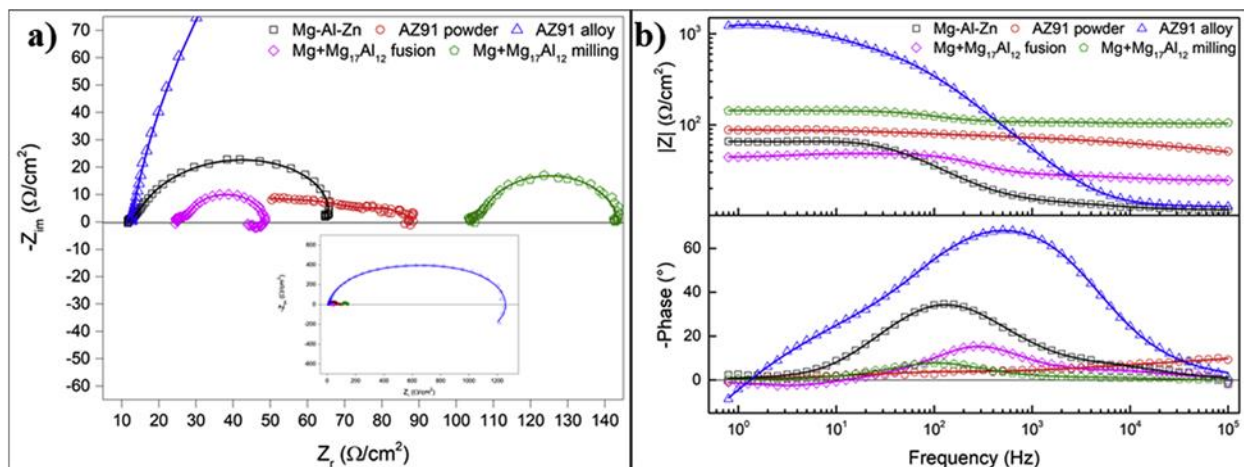


Fig. 8. Nyquist (left) and bode (right) plots for Mg-Al-Zn, AZ91 powder, AZ91 alloy, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling. The inset in Fig. 8a presents the Nyquist plot of AZ91 in 100 kHz – 700 mHz range.

The reference, the commercial alloy and the 3 models have different corrosion behaviors indicating the influence of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> on the corrosion behavior of Mg-Al based materials. The double layer capacitance C1 [57, 67, 68] for AZ91 alloy is lower than that of Mg-Al-Zn, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and milling respectively (Table 3). As previously described [13], when corrosion rate increases, the working electrode surface becomes rougher (its surface area increases) and the double layer capacitance increases. For AZ91 powder, the surface impedance distribution (the order of the CPE1) is 0.46 indicating that this CPE1 has no significant physical meaning. It indicates that the corrosion is very fast and that the reaction mechanism is limited by the diffusion [26].

C2 characterizes the adsorption pseudo capacitance of corrosion intermediate, corrosion product (*i.e.* Mg(OH)<sub>2</sub>) and/or cathodic reaction initiator sites [57, 69, 70]. Song *et al.* [70] showed that this capacitance increases when species, such as Mg(OH)<sub>2</sub> are adsorbed on the surface. AZ91 shows the lowest C2 (9 μF/cm<sup>2</sup>) indicating the lowest adsorption of the corrosion product Mg(OH)<sub>2</sub>. On the other side, AZ91 powder shows the highest C2 value of 332 μF/cm<sup>2</sup>.

The charge transfer resistance  $R_t$  is determined from the EIS Nyquist plot where  $Z_{im} \rightarrow 0$  Ω/cm<sup>2</sup> (at  $f > 0$  Hz) and the polarization resistance  $R_p$  is estimated for this equivalent circuit according to Refs. [13, 57] (where  $Z_{im} \rightarrow 0$  Ω/cm<sup>2</sup> at  $f \rightarrow 0$  Hz). Apart AZ91 alloy,  $R_p$  and  $R_t$  are the same for all the other materials due to the less significant contribution of the inductive loop. This suggests that, if a reaction intermediate (*e.g.* Mg<sup>+</sup> or MgH<sup>+</sup>) is formed, it is oxidized to form Mg<sup>2+</sup> without adsorbing on the surface.  $R_p$  is maximal for AZ91 alloy (700 Ω/cm<sup>2</sup>, Cf Table 3) due to the low corrosion rate for the reason that  $R_p$  is inversely proportional to the surface area (while the surface area varies as the corrosion rate) [63]. Nevertheless, Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion exhibits the

lowest polarization resistance (*i.e.* 20  $\Omega/\text{cm}^2$ , Cf Table 3) indicating the higher corrosion rate. The values of  $R_p$  of AZ91 powder and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling (57  $\Omega/\text{cm}^2$  and 40  $\Omega/\text{cm}^2$  respectively) comparable to that of Mg-Al-Zn (54  $\Omega/\text{cm}^2$ ) is attributed to the formation of a thick passivation layer which hinder the corrosion of the bulk material as previously clarified.

#### 4. Conclusion

In conclusion, we demonstrated how the manufacturing of Mg-Al alloys (*i.e.* the distribution of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) affect the hardness, the hydrolysis performance and the corrosion behavior of the materials. The porous morphology of AZ91 powder proves the weak bond between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and results from the leaving phase (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>).

The brittle characteristics of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> were demonstrated. The hardness of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is 5 times higher than that of pure Mg (250 Hv vs. 45 Hv). As a consequence, when Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is used as ball mill additive (*i.e.* Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling), particle size is reduced and surface defects (*e.g.* cracks) are formed on Mg surface. On the other hand, the microhardness of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is influenced by the presence of Mg due to composite effect. For instance, the hardness of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> increases gradually from Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> interface to the center of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> particle.

The comparison of the hydrolysis performance of (i) pure Mg, pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion and (ii) milled Mg, milled Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling shows the beneficial effect of the galvanic coupling between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> on the hydrolysis performance of the powder. Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling presents the best hydrolysis performance with a yield of 80% of its theoretical hydrogen production capacity reached in 60 min of reaction with 3.5 wt.% NaCl aqueous solution. This is probably attributed to the galvanic corrosion and the pitting corrosion favored by the presence of Cl<sup>-</sup> and surface defects in this latter model material. Based on electrochemical test results, the corrosion reactivity is maximal for Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion with the highest corrosion current density ( $J_{\text{corr}} = 9.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) and lowest polarization resistance ( $R_p = 20 \Omega/\text{cm}^2$ ) compared to Mg-Al-Zn ( $J_{\text{corr}} = 4.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  and  $R_p = 54 \Omega/\text{cm}^2$ ) and AZ91 alloy ( $J_{\text{corr}} = 0.03 \text{ mA}/\text{cm}^2$  and  $R_p = 700 \Omega/\text{cm}^2$ ).

Hydrolysis and electrochemical tests are generally complementary to evaluate the hydrogen production (the same phenomenon as the anodic corrosion) from Mg-based materials except when the anodic corrosion is very fast. In this case, the thick passivation layer formed hinder the corrosion of the bulk material so that the behavior of the insulating passivation layer is exploited instead of the bulk material.

Our results show that when the particle size of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is reduced, the galvanic coupling between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is more expressed. It is then worth pointing out that increasing ball milling efficiency of AZ91 until reaching the same powder state as “Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> milling” will

improve the hydrogen generation by the hydrolysis reaction. The complete hydrolysis with AZ91 can then be reached by ball milling with additives such aluminum chloride to dissolve the formed  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Moreover, AZ91 alloy can be given a “second life” as ball milling additive due to the fact that it shows a higher microhardness than that of Mg.

### **Acknowledgments**

This work was financially supported by the AZM & SAADE Association, the Lebanese University and Bordeaux foundation. The authors gratefully acknowledge Lionel Teule-Gay for his technical support with Vickers microhardness measurements.

---

## IV.2. Interface Mg – Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

Les résultats présentés ci-avant renseignent sur le comportement global des deux composants lors de la corrosion des matériaux Mg – Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. La compréhension des interactions entre Mg et Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> nécessite une observation à l'échelle de l'interface entre ces deux matériaux. Au niveau expérimental, cela signifie l'utilisation de mesures locales permettant l'obtention d'informations sur une zone suffisamment petite pour que la microstructure de la surface étudiée puisse être totalement déterminée. Parmi ces méthodes, la microscopie électrochimique à balayage (Scanning ElectroChemical Microscopy SECM) est la seule technique capable de construire la cartographie d'un échantillon hétérogène, immergé dans une solution, en fonction de l'activité électrochimique de ses composants et de la topographie de la surface à l'échelle micrométrique [71-75].

### IV.2.1. Microscopie électrochimique à balayage

La SECM repose sur l'utilisation d'ultramicroélectrodes (UME), qui sont approchées et déplacées par rapport au substrat alors que le courant les traversant est mesuré simultanément. Positionner de telles sondes à proximité de la surface de l'échantillon permet d'obtenir des informations à haute résolution sur les processus électrochimiques se produisant à l'interface solide-liquide. Le courant en question est le courant de réduction (ou d'oxydation) d'une espèce à la surface de l'UME. Les mesures SECM peuvent être effectuées selon différents modes de fonctionnement dont les plus utilisés pour les études de corrosion sont les modes « feedback » et « Generation / Collection ». Dans la suite, nous adopterons l'appellation anglaise des modes de fonctionnement de SECM.

#### IV.2.1.1. Fonctionnement

La SECM se caractérise par les interactions entre une espèce présente dans le milieu et l'UME. Ces interactions dépendent de la nature et du processus de génération des espèces actives. La figure IV.2 illustre le principe des mesures SECM selon les deux modes utilisés en corrosion.



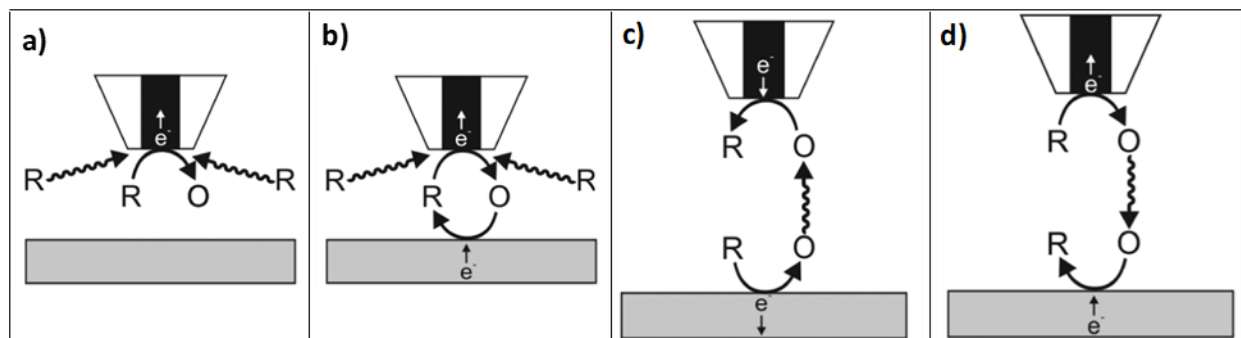


Figure IV.2: Principe du SECM en mode a) feedback sur une surface inerte (feedback négatif), b) feedback sur une surface conductrice (feedback positif), c) Substrate-Generation / Tip-Collection (SG/TC) et d) Tip-Generation / Substrate-Collection (TG/SC) [74].

En mode « Feedback », une espèce électrochimiquement active (médiateur), présente dans le milieu, réagit au niveau de l'UME. Lorsque la sonde est loin de la surface, le courant est contrôlé par la diffusion du médiateur. Lorsque la microélectrode est proche de la surface, le courant, résultant de la réaction électrochimique du médiateur, dépend de la topographie et de la réactivité du substrat. Si le substrat est isolant (figure IV.2.a), le courant diminue car la surface ralentit la diffusion et la régénération du médiateur [74]. Dans ce cas, le courant ne dépend que de la topographie de la surface. Si la surface est conductrice (figure IV.2.b), le courant augmente en raison de la réaction électrochimique à la surface qui régénère le médiateur. Le courant est alors le résultat des contributions de la topographie et de la réactivité de surface. Dans le cas de la corrosion du magnésium, nous observons un comportement intermédiaire. En effet, la surface de Mg est conductrice alors que la couche de passivation de MgO / Mg(OH)<sub>2</sub> qui se forme est isolante. Ce « mélange » isolant/conducteur entraîne ainsi le caractère mixte de la réponse SECM.

Il existe deux types de mesures en mode « Generation-Collection » :

- Substrate-Generation / Tip-Collection SG/TC (figure IV.2.c);
- Tip-Generation / Substrate-Collection TG/SC (figure IV.2.d) [74].

Le mode SG/TC implique la formation d'un médiateur rédox au niveau du substrat qui subit ensuite une réaction d'oxydoréduction au niveau de l'UME (figure IV.2.c). Ce mode peut être

utilisé pour détecter localement des espèces générées au cours d'un processus électrochimique au niveau du substrat tel que l'hydrogène produit lors de la corrosion de Mg [76]. Le mode TG-SC implique la génération d'une espèce électroactive au niveau de la microélectrode (figure IV.2.d, similitude avec le mode « feedback »). Cependant, le produit de la réaction ne peut pas être régénéré au niveau de la microélectrode, ce qui empêche la formation d'une boucle de « feedback ».

#### IV.2.1.2. Aspect expérimental

Le microscope électrochimique à balayage que nous avons utilisé pour l'étude de l'interaction entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  est schématisé en Figure IV.3.

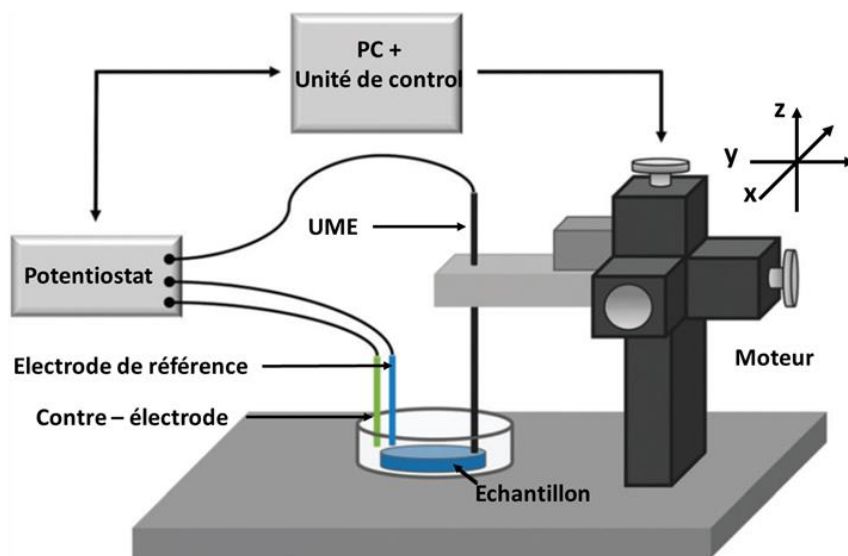


Figure IV.3: Schéma simplifié d'un microscope électrochimique à balayage [77].

Pratiquement, l'UME est positionnée dans l'espace (3 directions X, Y et Z) grâce à un moteur pas-à-pas (*e.g.* déplacement de quelques dizaines de microns) ou des piézoélectriques (*e.g.* pour un déplacement de quelques microns). La microélectrode est immergée dans une cellule électrochimique avec la contre-électrode, l'électrode de référence et l'échantillon (figure IV.3). Dans la suite, les mesures de SECM pour l'étude de la corrosion seront uniquement présentées.

Une mesure de SECM classique débute par le choix de la polarisation de la microélectrode (selon la nature du médiateur) et la réalisation des courbes d'approche (*i.e.* variation du courant en

s'approchant de la surface) pour positionner l'UME selon l'axe Z. L'allure de la courbe, en mode « feedback », peut être modélisée pour extraire la constante cinétique indicative de l'interaction entre le substrat et le médiateur. Ensuite, le balayage de la surface en XY permet d'obtenir la cartographie de la surface en illustrant (i) la réactivité électrochimique de ses composants (mode SG/TC) et/ou (ii) la topographie de la surface (modes feedback et SG/TC).

#### **IV.2.2. Résumé des résultats**

La corrosion de Mg et de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dans le matériau Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> synthétisé par co-fusion des deux phases pures est investiguée par la microscopie électrochimique à balayage. Le défi principal de cette étude est la modification de la surface du matériau au cours des mesures (positionnement de l'UME et l'acquisition des cartographies). Pour cette raison, les courbes d'approche sont réalisées dans une solution de 1 mmol/l de ferrocène diméthanol (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> communément nommé Fc(MeOH)<sub>2</sub>) dans de l'éthanol absolu alors que la production d'hydrogène pour l'acquisition des cartographies de la surface est faite dans une solution aqueuse à 0,06 mol/l de NaCl (10 fois plus diluée que l'eau de mer) afin de ralentir la corrosion de Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> et réduire l'évolution de la surface au cours du temps. Le matériau modèle est comparé au magnésium seul et à l'intermétallique seul pour mettre en lumière l'effet du couplage galvanique sur la réactivité des deux matériaux.

La voltamétrie cyclique obtenue sur l'UME en platine avant les essais SECM loin du substrat dans la solution de Fc(MeOH)<sub>2</sub> montre que le plateau observé pour un potentiel supérieur à 0,6 V/Ag est la zone à favoriser pour obtenir un courant de sonde régi par la diffusion de l'espèce Fc(MeOH)<sub>2</sub> depuis le substrat. L'UME est donc polarisée à 0,6 V/Ag pendant les essais en mode feedback.

De manière surprenante, l'allure des courbes d'approche de Mg, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> et Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (tous conducteurs) est typique du comportement d'une surface isolante (feedback négative). En fait, même dans une solution faiblement concentrée en Fc(MeOH)<sub>2</sub> dans l'éthanol absolu, une couche de passivation se forme et masque l'interaction entre le médiateur et la surface conductrice. Les cartographies en mode feedback pour l'analyse de la topographie de la surface ne sont donc pas

fiables et représentatives en raison de la corrosion non homogène de la surface. De ce fait, le courant ne dépend plus de la topographie de la surface uniquement mais de la couche de passivation non uniforme qui modifie l'interaction entre le médiateur et la surface. La SECM utilisée en mode « feedback » permet d'étudier la réaction d'oxydoréduction d'un médiateur à la surface d'un substrat et de calculer une constante cinétique locale. Précédemment, il a été démontré que la constante cinétique  $k_{app}$  dépendait de l'épaisseur de la couche de passivation [78]. Cependant,  $k_{app}$  trouvée pour  $Mg_{17}Al_{12}$  est supérieure à celle calculée pour Mg ( $1,54 \times 10^{-3}$  cm/s vs.  $0,49 \times 10^{-3}$  cm/s) alors que la densité de courant de corrosion de Mg est largement supérieure à celle de  $Mg_{17}Al_{12}$  ( $558 \mu A/cm^2$  vs.  $5,3 \mu A/cm^2$ ). Ces résultats suggèrent que l'interaction du médiateur avec le substrat est affectée également par la composition de la couche de passivation (*i.e.* MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> dans le cas de Mg et MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(OH)<sub>3</sub> dans le cas de  $Mg_{17}Al_{12}$ ). A partir des courbes d'approche, la distance entre l'UME et le substrat ( $d = 20 \mu m$ ) est ajustée avec précision. Une distance UME-substrat constante réduit les paramètres pouvant altérer les mesures en modifiant l'intensité du courant.

Par la suite, le comportement en corrosion des trois matériaux est investigué par les mesures SECM en mode SG/TC en oxydant l'hydrogène généré à partir de la surface sur le platine de l'UME. A cet égard, la solution de Fc(MeOH)<sub>2</sub> est remplacée par la solution de NaCl en conservant la distance UME-substrat constante et sans polarisation de la microélectrode. La distance a été choisie de manière à ce que l'UME soit proche de la surface tout en limitant l'effet accélérateur de la corrosion des ions H<sup>+</sup> généré par l'oxydation de H<sub>2</sub>. Le taux de H<sub>2</sub> collecté diminue au cours du temps d'immersion dans NaCl en raison de la formation de la couche protectrice de passivation. Les courants enregistrés au-dessus de Mg pur et de  $Mg_{17}Al_{12}$  pur sont considérés comme références pour révéler l'effet du couplage galvanique entre les deux matériaux. Le suivi de la production d'hydrogène à partir de Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  signale que la réactivité du  $Mg_{17}Al_{12}$  pur est inférieure à celle observée lorsqu'il est en contact avec le Mg. Cela suggère que le couplage galvanique dans les alliages Mg-Al favorise non seulement la corrosion de l'anode (*i.e.* Mg) mais également celle de la cathode (*i.e.*  $Mg_{17}Al_{12}$ ).

Le balayage de l'UME au-dessus de la surface de Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, tout en oxydant l'hydrogène produit, permet d'identifier la réactivité des composants de la surface (*i.e.* performances d'hydrolyse). Nous avons reporté précédemment que Mg est plus réactif que Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [26]. De ce fait, la production d'hydrogène sur Mg donne le courant maximal initialement. Toutefois, la couche de passivation se forme simultanément entraînant la diminution du courant au même endroit. D'autre part, la couche de passivation n'est pas formée aussi rapidement sur la surface de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> en raison de sa vitesse de corrosion plus faible.

Le courant mesuré diminue du cœur de Mg vers l'interface (*i.e.* l'intensité est maximale au cœur de Mg) et de l'interface vers le cœur de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (*i.e.* l'intensité est minimale au cœur de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>). Ces observations démontrent que le couplage galvanique entre Mg et Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> augmente la corrosion à l'interface Mg – Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Le faible courant détecté à l'interface du côté du Mg ( $i_{\max}$  au cœur de Mg) s'explique par la forte passivité qui résulte de l'augmentation de la vitesse de corrosion. De plus, malgré la faible cinétique de corrosion de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, l'augmentation de la production d'hydrogène à partir de l'intermétallique à l'interface Mg – Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> a pu être mise en évidence expérimentalement par la SECM.

### **IV.2.3. Publication**

L'article scientifique « Local enhancement of hydrogen production by the hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> with Mg “model” material » détaillant l'étude de l'effet du couplage galvanique sur la corrosion de Mg et de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dans les alliages Mg–Al par la SECM a été soumis à *Journal of Alloys and Compounds* le 24 Septembre 2021 et accepté le 28 Octobre 2028.

# Local enhancement of hydrogen production by the hydrolysis of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ with Mg “model” material

S. Al Bacha<sup>a,b,c,d</sup>, E. D. Farias<sup>e</sup>, P. Garrigue<sup>e</sup>, M. Zakhour<sup>a</sup>, M. Nakhl<sup>a</sup>, J.-L. Bobet<sup>b\*</sup>, D. Zigah<sup>e,f\*</sup>

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Lebanon.

<sup>b</sup> University of Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) – ERIEE, UMR 8182 CNRS, Université Paris-Saclay, 91400, Orsay, France.

<sup>d</sup> Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180 CNRS, UVSQ, Université Paris-Saclay, 78035 Versailles Cedex, France.

<sup>e</sup> Univ. Bordeaux, CNRS UMR 5255, Bordeaux INP, ENSCBP, 33607 Pessac Cedex, France.

<sup>f</sup> Université de Poitiers, IC2MP UMR-CNRS 7285, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

\* corresponding authors: jean-louis.bobet@u-bordeaux.fr (J.-L. Bobet) and dodzi.zigah@univ-poitiers.fr (D. Zigah).

---

## Highlights

- Galvanic coupling accelerates the corrosion of the unconventional cathode  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ .
  - Detection of local flux of  $\text{H}_2$  production from pure Mg and pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  by SECM.
  - Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in model Mg- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  show higher  $\text{H}_2$  production.
  - Hydrogen production by the hydrolysis reaction increases at the interface between Mg- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ .
- 

## Abstract

The effect of galvanic coupling on the corrosion behavior of Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in Mg-Al alloys was studied by Scanning ElectroChemical Microscopy (SECM). The effect of galvanic coupling between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  was investigated using a “model” Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  material with a controlled microstructure to evaluate the hydrogen evolution at a micrometric scale. SECM maps revealed that galvanic coupling between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  accelerates the corrosion rate (formation of a thicker passive layer) of both components.  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  acts controversially to a

conventional cathode in galvanic system since hydrogen production by its hydrolysis reaction was found to increase due to the electron transfer with the anode (Mg).

**Keywords:** SECM, galvanic coupling, corrosion, Mg, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, hydrogen.

---

## 1. Introduction

The expend of magnesium (Mg) based materials used in many applications requiring lightweight materials (automotive, biomedical, technological, etc. ) has shown many advantages [79, 80]. Regarding the various applications of Mg-based alloys, their production continuously increases leading to a large accumulation of waste [81, 82]. However, their recycling is not economically favorable [83, 84] since the processes (*e.g.* electrolytic (from MgCl<sub>2</sub>) and thermal (reduction of MgO using graphite, Si, or Al)) are expensive [83, 84]. In recent years, the production of hydrogen by hydrolysis reaction of metal and their hydrides (*e.g.* Mg/MgH<sub>2</sub> [53, 85-89], NaBH<sub>4</sub> [90, 91], LiBH<sub>4</sub> [92], ...) attracts increased attention for its safety and its amenability to mild reaction conditions. Mg-based materials can be valorized by the hydrolysis reaction (corresponding to their corrosion where Mg is oxidized to Mg<sup>2+</sup> and water is reduced to H<sub>2</sub> at normal conditions of pressure and temperature and without applying potential) in seawater (*i.e.* 0.6 mol/L NaCl) to produce the energy carrier H<sub>2</sub> [34, 39, 40, 93, 94].

AZ91 alloy (Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) is one of the most common Mg alloys due to its low production cost, its good mechanical strength, and its corrosion resistance compared to pure Mg [11, 12, 95-97]. To better understand the corrosion (corresponding to the hydrogen production by the hydrolysis of Mg-based material) of AZ alloys, the behavior of each material, Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> as well as their interaction must be revealed. The corrosion of Mg was reported in previous studies [21, 24, 95, 98] and the effect of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> on the corrosion mechanism of Mg-Al alloys has been previously discussed where it has been shown that the intermetallic may act as a cathode (accelerating Mg corrosion) or as a corrosion barrier (improving Mg corrosion resistance) [15, 17, 18, 20, 30, 31, 99-103]. This paper discusses the effect of the interaction between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and their behavior during the corrosion process. Previous studies on the corrosion behavior of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in NaCl solution (where Cl<sup>-</sup> anions favor the formation of water-soluble MgCl<sub>2</sub> inhibiting the formation of Mg(OH)<sub>2</sub> passive layer) [26, 104] confirmed that a galvanic coupling between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> exist and that “global” corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is slower than that of Mg. The effect of the galvanic coupling between these two phases was studied indirectly through several AZ91 model materials where the microstructures of the materials can be controlled. The change in the corrosion rate of Mg was attributed to the galvanic coupling between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [6].

The local corrosion behavior of magnesium alloys has been studied using local probe techniques, providing microscopic information on electrochemical processes occurring locally on the surface. These techniques (*e.g.* localized electrochemical impedance spectroscopy [105, 106], scanning vibrating electrode technique [107], Kelvin probe force microscopy [108]) can measure currents and/or potentials with high spatial resolution, to elucidate differences in electrochemical behavior between different components on the same surface [71]. However, SECM has the ability to measure the current based on a faradic reaction at a microelectrode. This technique encompasses a wide variety of modes (feedback, generation/collection, redox competition, direct and potentiometric) which provide information on local electrochemical activity and/or surface topography on a micrometric scale [72-75]. Because of its high reactivity in water, studying the corrosion of magnesium-based materials by SECM is challenging [71, 109].

In this study, the hydrogen evolution reaction on pure Mg, pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> model material (with a similar composition of AZ91 alloy but a different microstructure) was investigated locally through SECM. This original microstructure allows us to better identify each material during the SECM imaging. Also by comparing the corrosion behavior of the same Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> powders as pure phases and when in contact in an AZ91 alloy, the effect of galvanic coupling on the hydrogen production performances can be revealed. In fact, the use of a “model” Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> synthesized by mixing pure Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> offer the advantage (i) to control the composition of each phase (*e.g.* second phase in AZ alloys is usually a mix Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> while in the model material the second phase is pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>), (ii) to be able to compare the corrosion behavior of pure Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and the same Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in the alloy and (iii) to reduce the effect of particle size on the hydrolysis performance [110] of the model material (conserving the same particle size in the model material as those in each pure material).

The vertical tip-substrate distance was first adjusted through Z-approach curves using feedback mode in an absolute ethanol solution while the electrochemical reactivity of the surface was investigated by collecting the generated H<sub>2</sub> in NaCl solution. Measurements carried out on pure Mg and pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> confirmed the previously reported results on the corrosion of each of the two materials [6, 10, 26]. The effect of galvanic coupling on the corrosion behavior of both Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was clarified through SECM mapping of “Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>” material with the same composition of AZ91 (apart from the presence of 1 wt.% of Zn) but with a controlled microstructure [6]. Our findings allow to better understand the effect of galvanic coupling on the corrosion of both Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.



## 2. Experimental details

### 2.1. Materials and samples preparation

The studied materials are pellets, with an exposed surface of 0.8 cm<sup>2</sup>, manufactured by cold-pressing of magnesium powder (Strem Chemicals, 99.8%), homemade Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33] and a Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> powder (corresponding to “Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fusion” in reference [6]). Pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was prepared by melting 56 wt.% of Mg with 44 wt.% of Al under inert atmosphere (*i.e.* Ar) at 813K for 8h followed by a sintering at 725K for 18h and cooling-down to ambient temperature normally [33]. Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was prepared by melting 78 wt.% of pure Mg with 21 wt.% of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (to facilitate the identification of both phases at glance during the positioning of the UME during SECM measurements) following the same process adopted for the synthesis of pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [6]. XRD patterns and elemental composition of the materials involved in this study are presented in Supplementary materials Figures S1 and S2 respectively. The specimens were abraded with SiC paper from 600 to 4000 grit in absolute ethanol consecutively. Experiments were performed in 60 mmol/L NaCl (UNI-CHEM, 99.8%) prepared in ultrapure distilled water (18.2 MΩ.cm). The concentration of NaCl is 10 times less concentrated than the average concentration of NaCl in seawater (*i.e.* 0.6 mol/L) to reduce the corrosion rate (consequently the surface evolution and intense hydrogen bubbles formation) while retaining the effect of chloride ions.

### 2.2. Microstructural analysis

The microstructure of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> was analyzed using a TESCAN VEGA3 SB microscope equipped with a backscattered electron detector (BSE) and an energy dispersive X-ray spectrometer (QUANTAX EDS from Bruker) for the identification of both phases. Optical micrographs before and after tests were acquired using a Leica Z16 APO microscope.

### 2.3. SECM setup

All electrochemical measurements were performed using the SECM, CHI920C from CH Instruments, Inc. The instrument is equipped with an adjustable stage for tilt correction. It was used in a typical three electrode configuration; the substrate was unbiased. The cell was made from Teflon with an opening of 0.2 cm<sup>2</sup> in the middle into which the sample was tightly fitted. The tip was a homemade Pt disk ultramicroelectrode (UME) with a radius (*a*) of 12.5 μm and an RG ≈ 7. The Pt UME was used as the working electrode, a Pt wire as the auxiliary electrode and an Ag/AgCl/NaCl 3 mol/L as the reference electrode. The sample was left at open circuit potential during experiments.

Line scan experiments were performed in the x-direction over a distance of 500  $\mu\text{m}$  every 5 minutes after immersion in 60 mmol/L NaCl solution with a scan rate of 10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . SECM images were gathered as the tip was moved by the stepper controller over the sample surface (500  $\mu\text{m}$   $\times$  500  $\mu\text{m}$ ) with a scan rate of 100  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . This scan rate was chosen to limit the surface evolution between the start and the end of the measurement. The entire scanning time was approximately 22 minutes. All experiments were carried out in a Faraday cage at room temperature.

### 3. Results and discussion

During SECM measurements using an amperometric probe [74], the recorded current, resulting from the collection of redox species, depends on the sample surface electrochemical reactivity and the distance between the probe and the sample [111]. In order to improve the collection efficiency of the tip, a small distance between the tip and the substrate should be achieved ( $L < 2$ ) [112]. Nowadays, SECM can be coupled with an optical microscope to adjust the distance  $L$  [113] or with a shear force system [78]. Considering that this combination is not always available, the feedback mode was used to control the tip-substrate distance.

The positioning of the tip above the surface was achieved by locating defects on the surface of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. These defects were visible at a glance (Figure 1).

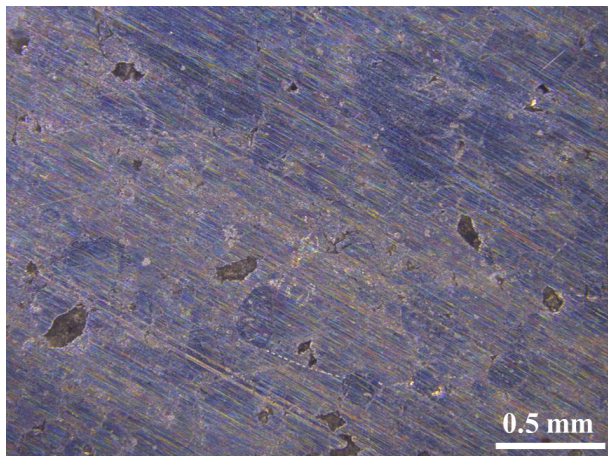
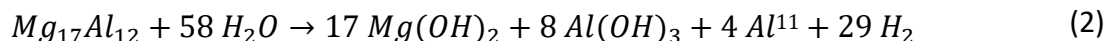
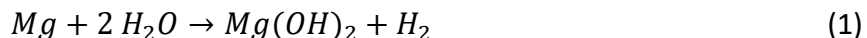


Figure 1: Optical micrographs of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> surface before immersion in 60 mmol/L NaCl solution.

### 3.1. Tip-substrate distance control

Mg-based material (Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Cf reactions (1) and (2) respectively) reacts with the aqueous NaCl solution to produce H<sub>2</sub> and a hydroxide by-product [33].



Generated hydrogen, during the corrosion of Mg and/or Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, is an electroactive species that can be oxidized at the Pt UME following reaction (3) (figure 2.a):

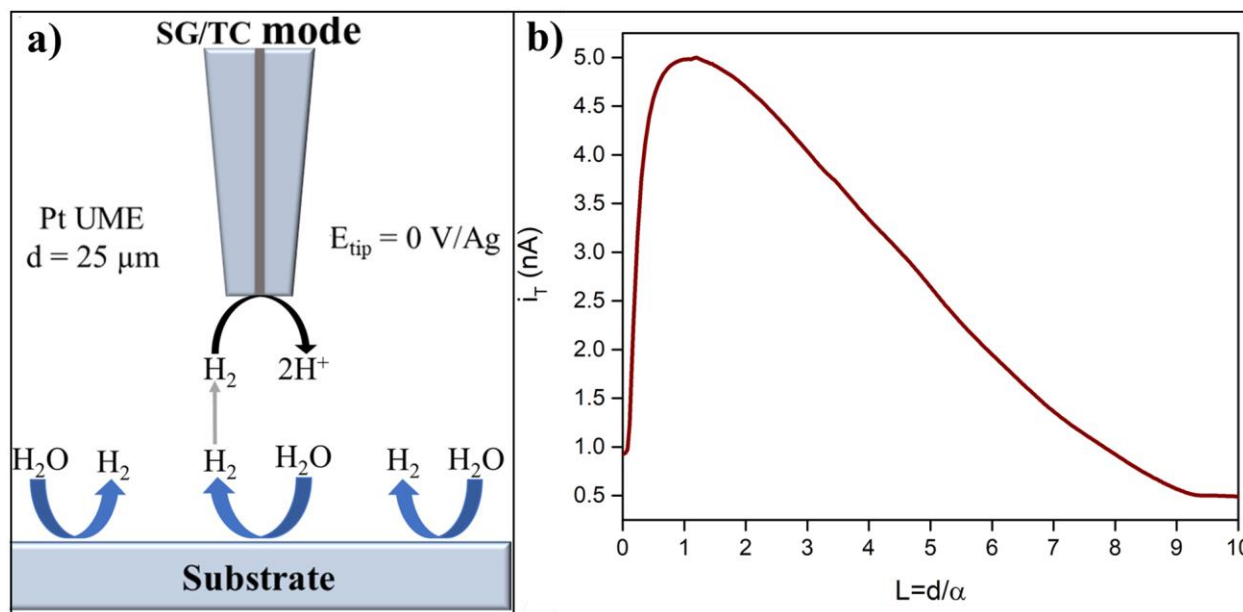


Figure 2: a) SECM experiment on a 25 μm Pt UME using SG/TC mode for the detection of hydrogen,  $E_{\text{tip}} = 0 \text{ V/Ag}$  and b) the approach curve recorded above Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> surface using SG/TC mode with detection of H<sub>2</sub>. Tip radius = 12.5 μm, approach rate = 1 μm.s<sup>-1</sup>.

Figure 2.b shows the approach curve above on the less reactive material Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> surface [6] in 60 mmol/L NaCl solution monitoring the flux of the generated H<sub>2</sub> (the same approach curves are presented using micron scale in Supplementary materials Figure S3). The measured current  $i_T$ , proportional to the concentration of H<sub>2</sub> in the medium, increase when the dimensionless factor

<sup>11</sup> Al is covered by a protective Al(OH)<sub>3</sub> layer preventing its hydrolysis in “extreme” hydrolysis solutions (e.g. 0.5M HCl).

$L$  ( $L = \frac{d}{\alpha}$ , with  $d$  the tip-substrate distance and  $\alpha$  the tip radius) with decreases from 10 to 1 as expected due to the formation of  $H_2$  on the substrate. Nevertheless, the current gradually decreases for  $L < 1$ , indicating lower  $H_2$  concentration when the tip is closer to the substrate. Consequently, the determination of the tip-to-substrate distance by the collection of hydrogen in SG/TC mode is not straightforward and may differ according to the corrosion behavior of the sample, in this case it is not clear if  $L = 0$  is really the surface of our substrate. The poor reproducibility of the curves obtained in SG/TC mode, and the difficulty in determining the surface of the substrate, led us to use the feedback mode to control the distance between the tip and the substrate.

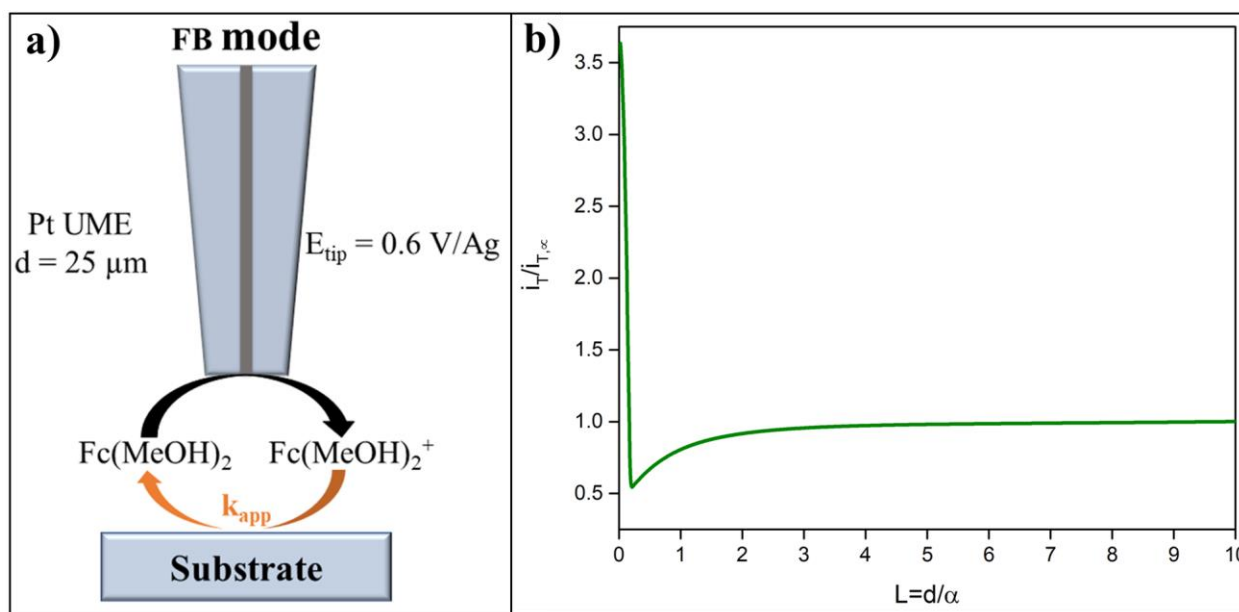


Figure 3: a) SECM experiment on a 25  $\mu\text{m}$  Pt UME using Feedback mode in 1 mmol/L of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  in ethanol,  $E_{\text{tip}} = 0.6 \text{ V/Ag}$  and b) the approach curve recorded above  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  surface using Feedback mode with  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  as mediator at 1 mmol/L in ethanol,  $E_{\text{tip}} = 0.6 \text{ V/Ag}$ . Tip radius = 12.5  $\mu\text{m}$ , approach rate = 1  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

$\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  was used as a mediator in an absolute ethanol solution for the approach curve in feedback mode (Figure 3) since the corrosion rate of Mg in pure ethanol is much slower than in pure  $H_2O$  or in NaCl aqueous solution [114, 115]. Lowering the corrosion rate of the substrate during the SECM adjustment is necessary to decrease the hydrogen evolution since its generation will disturb the steady state current due to the oxidation of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ . Indeed, at  $E_{\text{tip}} = 0.6 \text{ V}$ , the potential applied to oxidize the  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ ,  $H_2$  can also be oxidized, and the current measured at the tip is proportional to both the concentration and the diffusion coefficient of the electroactive species. Figure 3.b shows the approach curve on  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  surface in 1 mmol/L  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  solution. A typical approach curve represents the normalized current,  $i_T = i_T/i_{T,\infty}$  (tip

current/steady state current) in function of the normalized distance  $L$ . The calculated [116] steady state current  $i_{T,\infty}$  was 3.0 nA while the experimental value of  $i_{T,\infty}$  was in the range of 2.7 nA to 3.0 nA. Since  $i_{T,\infty}$  is almost constant regardless the substrate composition as shown in Supplementary materials Figure S5, we can conclude that the substrate does not affect the composition of the  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  solution.

When the tip is positioned close to the surface ( $0.1 < L < 1$ , Cf Figure 1.b),  $i_T$  is lower than  $i_{T,\infty}$  indicating that the surface has an intermediate behavior that tends to the negative probe approach curve. This result indicates that the Mg alloy is covered by an oxide layer (*i.e.* corresponding to the passivation layer [27]) that hinders the diffusion of the mediator. However, the pure negative FB behavior, that can be obtained for example on a Teflon surface (Figure S6), is not reached. This result indicates that the  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  can penetrate inside the oxide layer to react with metallic layer below, which means that the oxide is porous [117, 118]. In fact, corrosion of Mg-based materials occurs in ethanol with a lower corrosion rate as mentioned above. However, it was not possible to observe a fast electron transfer between the mediator and the substrate and the current did not increase when the distance between the tip approaches near the surface. At lower  $L$  ( $L < 0.1$ ), the tip seems in direct contact with the conductive  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and an increase of the current is observed in Figure 3.b. For more details about the adjustment of the tip to substrate distance, the reader can refer to the supplementary materials section “SECM using feedback mode”.

### 3.2. Hydrogen generation

The working distance of the UME tip above the surface was set to 20  $\mu\text{m}$  ( $L=1.6$ ) for the reasons mentioned below:

- (i) for optimum collection efficiency of the tip,  $L$  is recommended to be lower than 2 [112].
- (ii) the oxidation reaction of hydrogen at the tip generates  $\text{H}^+$  ions which lower the pH and favors the dissolution of the passivation layer (following the Henderson-Hasselbalch equation [33]). This favors the oxidation of unreacted Mg and therefore, the current modification is attributed to the destabilization of the passivation layer. Hence the tip should not be too close to the substrate so that the effect of  $\text{H}^+$  ions will be less pronounced (figure 2.a).
- (iii) the formation of the passivation layer can reduce the distance between the tip and the surface. Keeping the tip at  $L = 1.6$ , allow us to avoid any damage to the tip.

Hydrogen evolution (*e.g.* hydrogen collection, ...) is one of the most efficient methods of measuring the corrosion rate of magnesium and its alloys in aqueous media [6, 34, 39, 40]. Using SECM in SG/TC mode presents an alternative way of studying the corrosion rate by collecting hydrogen at the tip (Figure 2.a). After the approach curves measurements and the positioning of the tip, the  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  solution was replaced by a 60 mmol/L NaCl solution to investigate the corrosion behavior of the samples by SG/TC mode by collecting the generated  $\text{H}_2$ .

### 3.3. Interaction between Mg and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

SECM has shown great potential to map the corrosion process in heterogeneous materials [119]. In order to investigate the electrochemical interaction between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , SECM maps were carried out in 60 mmol/L NaCl solution.

Figures 4.a and 4.b show the SEM micrographs with BSE detector and EDS mapping respectively. The yellow zone in Figure 6.b corresponds to  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  while Mg appears red. The area of interest of  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  is delimited by the white square on Figures 4.a and 4.b. However, the measured surface during immersion may deviated and the overlay of the SECM and the micrograph is complicated since the surface evolves even in low conductivity (1 mmol/L  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  in ethanol) solution.

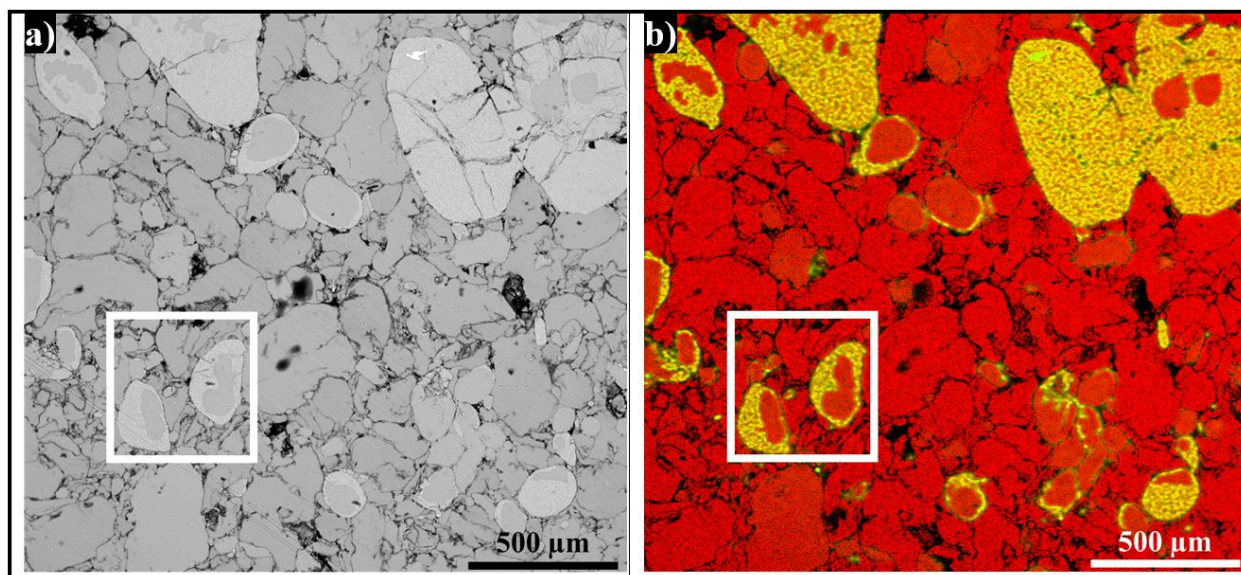


Figure 4: SEM image with a) BSE detector and b) EDS detector of the surface of  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . The area of interest ( $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ ) is delimited in the white square.



### 3.3.1. Surface mapping in NaCl solution

SECM mapping was carried out without applying any voltage. Higher  $i_T$  reflects higher  $H_2$  production hence higher corrosion reactivity while lower  $i_T$  is indicative of either unreacted surface or passivated surface. To distinguish between the latter cases, the maps were collected successively after 1 min (Figure 5.a) and 23 min (Figure 5.b).

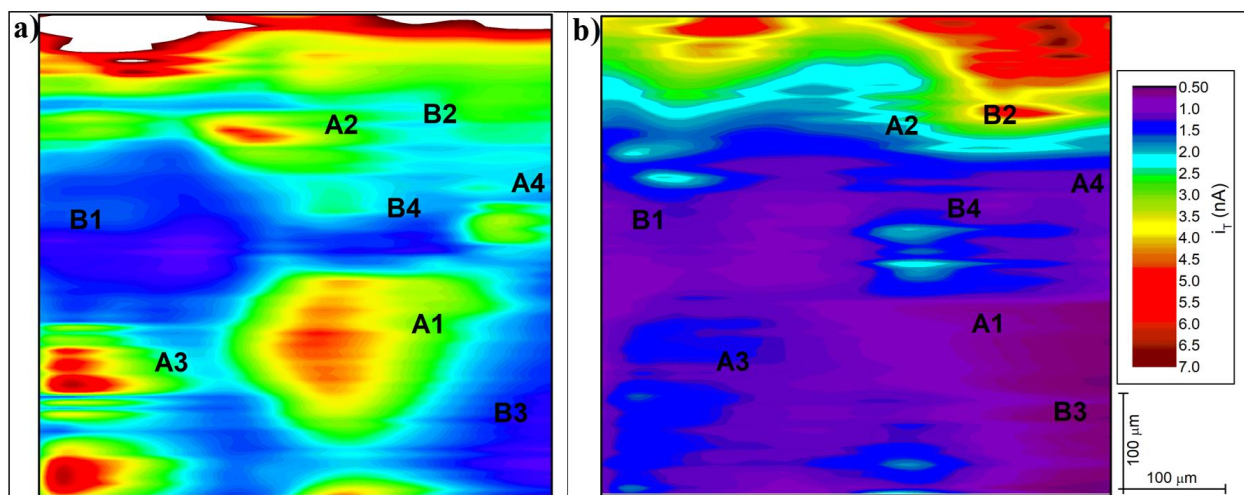


Figure 5: Hydrogen evolution maps of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> acquired by SG/TC mode without applying any voltage after a) 1 min and b) 23 min of immersion in NaCl 60 mmol/L. Scan rate = 100  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  and acquisition time for each image = 22 minutes.

The contrast observed in Figures 5.a and 5.b shows the difference in the reactivity between surface components.  $i_T$  varies in a wide range (*e.g.* 27-1.2 nA when immersed for 5 minutes) due to the presence of different materials with different corrosion reactivities (the “global” corrosion kinetics of pure Mg is higher than pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [6]). After 23 minutes of immersion (Figure 5.b), the corrosion reactivity of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> decreased due to the formation of the passivation film on the surface.

The evolution of the surface was investigated by comparing Figures 5.a and 5.b to identify Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Pure Mg corrodes faster than pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> as reported in references [6, 26, 33]. This will induce the formation of an oxide layer on Mg much faster than on Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. As a consequence, for Mg,  $i_T$  will significantly decrease between both figures while it increases or varies slightly for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Based on this reasoning, Mg zones were marked as “A1, A2, A3 and A4” and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> zones were marked as “B1, B2, B3 and B4” on Figures 5.a and 5.b. We were obliged to use this reasoning because it was not possible to match the SEM image with the image obtained by SECM.

The main variance between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, in the alloy, is their spatial reactivity where the current recorded above Mg is minimal at the Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> interface while it is maximal at the interface for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. The galvanic coupling between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> increases their corrosion at their interface:

- This effect is noticeable for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (e.g. zone “B4”) where the current is maximal at the interface between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in Figure 5.a while it becomes minimal in the same region as shown in Figure 5.b. Moreover, zone “B3” shows that, for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, the hydrogen production is higher at the interface.
- For Mg, considering its corrosion rate, the interface is rapidly passivated ( $i_T$  decreases) resulting in lower current at the interface. The current recorded above the zone “A1” decreases from 6.0 nA to 0.8 nA with a maximal current above the interface while carrying out the second SECM map (Figure 5.b).

The higher corrosion rate at the interface is attributed to the electronic transfer between the anode (Mg with  $E_{OCP}(\text{Mg}) = -1.65 \text{ V/SCE}$  [10]) and the cathode (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> with  $E_{OCP}(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}) = -1.2 \text{ V/SCE}$  [26]) and to the surface defects (e.g. grain boundaries, cracks, ...) that acts as corrosion initiator sites [120]. The passivation of Mg when it is in contact with Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is favored.

The overlay of SECM maps and SEM images is necessary in the corrosion investigation by SECM. However, optical micrographs of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> after SECM measurements (Figures 6) show the surface evolution which complicates the overlay of SECM results with morphological analysis (scanning electron microscopy and optical microscopy images).

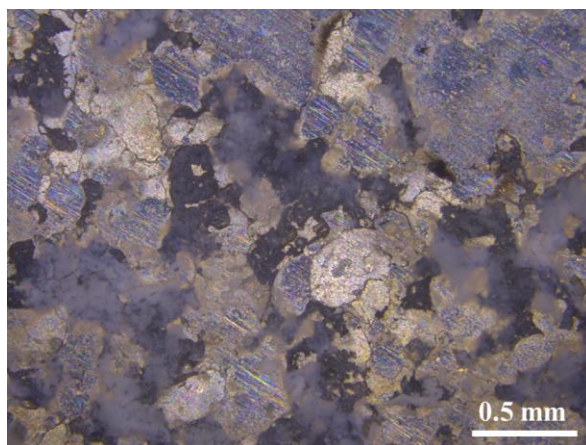


Figure 6: Optical micrographs of Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> surface after immersion in 60 mmol/L NaCl solution.



### 3.3.2. Comparison with pure materials

In an attempt to reveal the effect of galvanic coupling on the corrosion (consequently hydrogen production) of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in the model material, current was recorded along the same line every 5 minutes above pure Mg and pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (*i.e.* the same materials used for the synthesis of the model material) for better comparison. The measurements were acquired without applying any voltage (at their OCP), the samples were scanned in x direction, at a constant distance of 20 μm, for 500 μm.

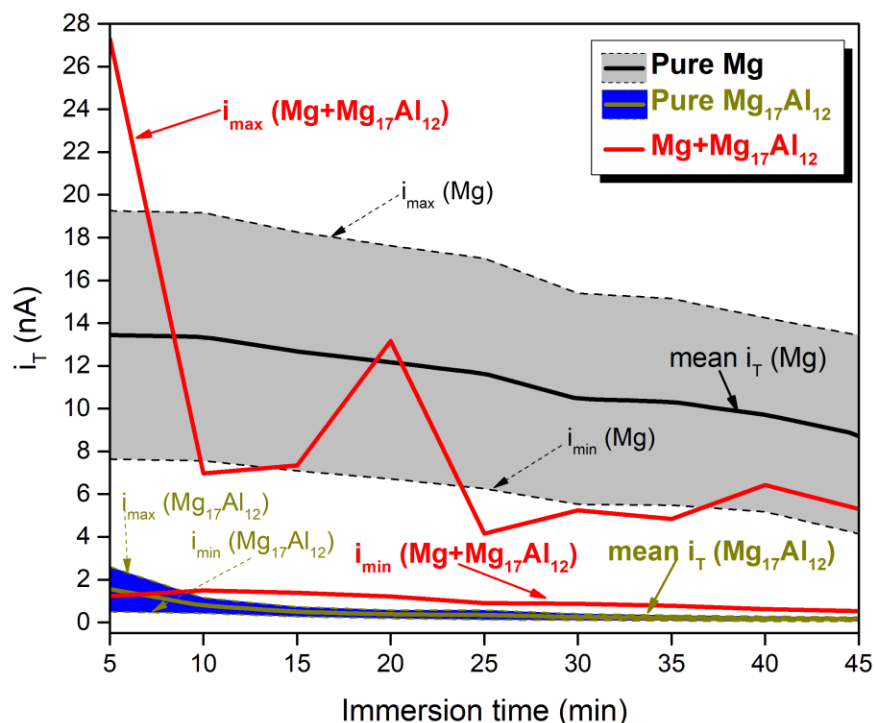


Figure 7: Variation of the measured current  $i_T$  in SG/TC mode using the generated H<sub>2</sub> for pure Mg, pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> with immersion time in 60 mmol/L NaCl solution.

Figure 7 shows the mean current  $i_T$  calculated by averaging the results from each line scan, every five minutes. These measurements were repeated at least thrice. An example of the line scan recorded after 5 minutes and 25 minutes of immersion in NaCl solution is presented in Supplementary materials Figure S4. This calculation allows us to reduce the impact of the inhomogeneity on the surface to be able to compare the samples. However, as the current measured at each time represents the average on the line, it allows us to have an order of magnitude on the average reactivity of the surface. The variation of  $i_T$  values during SECM maps acquisition (Figures 5.a and 5.b) are presented as  $i_{max}(Mg+Mg_{17}Al_{12})$  and  $i_{min}(Mg+Mg_{17}Al_{12})$  in Figure 7 to compare the corrosion behavior of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in the model material to pure Mg

and pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . The values from 5 to 20 minutes correspond to the first map (Figure 5.a) while the values from 25 to 45 minutes correspond to the second map (Figure 5.b).

Scanning above  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , after 5 min in the corrosive solution, the average current measured is around 1.6 nA. This low current indicates a low production of  $\text{H}_2$  on the material compared to pure Mg where the current start at 14.7 nA. This value is around 10 times higher than that reached for  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . This high difference between the two surfaces allows us to conclude that a high production of  $\text{H}_2$  is stretched above Mg, as expected. This current decreases with time in both cases, suggesting the formation of the passivation layer that slow down the production of  $\text{H}_2$  as previously reported [121]. Above  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  the production of  $\text{H}_2$  is almost stopped. Comparing the values of  $i_T$  recorded above pure Mg and pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  to those measured during the SECM map acquisition (Figure 5), the Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  has the higher current at the beginning of the experiment. This result suggests that the combination of the two materials induces a higher generation of  $\text{H}_2$  which implies a higher corrosion reactivity. Nevertheless, the value of the current is of the same order of magnitude that the one for Mg. However, the current decreases faster on Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  than above Mg confirming the higher corrosion rate when the galvanic coupling is established. Hydrogen collection decreases by prolonging the immersion time in NaCl solution for pure Mg, pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in total agreement with previous observations [6, 104]. The corrosion is interrupted by the formation of an inhomogeneous passivation layer of solid  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  on the surface [27] which inhibits the reaction between water and Mg/ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  thus limiting the hydrogen production [46]. The current above Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  becomes lower than Mg due to the faster formation of the passivation layer, implying higher initial corrosion reactivity.

The variation of  $i_T$  extracted from SECM mapping results is represented for comparison between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (*i.e.*  $i_{max}$  and  $i_{min}$ , Cf Figure 7). These results should be taken with caution because the surface scanned in SECM is not homogeneous. The gap between  $i_{max}$  and  $i_{min}$  is related to the non-uniform corrosion of Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [24]. After 5 minutes of immersion in NaCl solution, the current varies in the range 19.3 – 10.5 nA, 2.6 – 0.54 nA and 27.3 – 1.2 nA for pure Mg, pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  respectively (Figure 7). The greater difference between  $i_{max}$  and  $i_{min}$  for Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (*i.e.* 27.3 – 1.2 nA) is attributed to the heterogeneous composition of the surface (Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ).  $i_{min}$  (Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) is higher than  $i_{max}$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) while  $i_{max}$  (Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) is greater than  $i_{max}$  (Mg) after 5 min of immersion in NaCl solution. These results show that the galvanic coupling established between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  accelerates  $\text{H}_2$  production by the hydrolysis (*i.e.* corrosion) of both materials in contradiction with previous studies stating that galvanic coupling is not significant between both materials [99]. By definition, galvanic coupling favors the oxidation of the less noble material (Mg) while it lowers the one of the more noble ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) [7]. Note that  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in Mg-Al alloys can behave simultaneously as an anode (reaction 2) and a cathode ( $\Delta E$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Mg) > 250 mV considered for galvanic coupling [10]

which accelerates the corrosion of the anode Mg [26, 122]). For the latter reasons,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  is considered as an “unconventional cathode” in Mg-Al alloys (*e.g.* AZ alloys).

Our results indicate that, in Mg-Al alloys, the galvanic coupling between Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  accelerates  $\text{H}_2$  production (*i.e.* corrosion) from both the anode (Mg) and the unconventional cathode ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ).

#### 4. Conclusions

The present study demonstrates the efficiency of the scanning electrochemical microscopy to investigate the corrosion of Mg-based materials by standard equipment (without optical devices). Approach curves were carried out by feedback mode in 1 mmol/L  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  in absolute ethanol to decelerate the corrosion of Mg-based materials before performing the corrosion measurements in NaCl solution to keep the same tip-to-substrate distance. The local corrosion behavior was investigated by SG/TC mode using the generated  $\text{H}_2$ . Our method was used to study the galvanic coupling of Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  at the micrometric scale.

Hydrogen collection in SG/TC SECM mode is an efficient method to investigate the corrosion behavior of heterogeneous Mg-based materials surface. Hydrogen production decreases when prolonging immersion time in NaCl due to the formation of the protective passivation layer. The current recorded above pure Mg and pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  were taken as references to distinguish the effect of galvanic coupling between both materials. Monitoring the hydrogen production above the surface of Mg+ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  shows that the reactivity of pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  is lower than that of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  in contact with Mg. This suggests that galvanic coupling in Mg-Al alloys not only promotes corrosion of the less noble material (*i.e.* Mg) but also the corrosion of the more noble material ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ). Local corrosion measurements map the hydrogen production at the interface between Mg- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Above  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , higher reactivity is recorded at the interface while the reactivity was maximal above the surface of Mg. The corrosion rate of Mg increases owing to galvanic coupling; hence Mg corrodes faster at the interface Mg- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , resulting in rapid formation of a passivation layer. This results in recording a lower current for Mg above the Mg- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  interface, instead of measuring the highest current above the same region. Nevertheless, this phenomenon is observed above  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  due to its low corrosion rate.

In conclusion, the present investigation showed that galvanic coupling increases the corrosion rate of the unconventional cathode (anode and cathode simultaneously) in Mg-Al alloys. We anticipate that these findings will offer better understanding of the galvanic coupling between

Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in Mg-Al alloys and of the effect of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> on the corrosion mechanism of the alloy.

## **Acknowledgments**

This work was financially supported by the AZM & SAADE Association, the Lebanese University (Scientific research support program) and Bordeaux foundation. This work was partially funded and performed within the framework of the Labex AMADEUS ANR-10-LABEX-0042-AMADEUS with the help of the French state Initiative d'Excellence IdEx ANR-10-IDEX-003-02.

---

## Local enhancement of hydrogen production by the hydrolysis of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ with Mg “model” material

S. Al Bacha, E. D. Farias, P. Garrigue, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet, D. Zigah.

### Supplementary materials

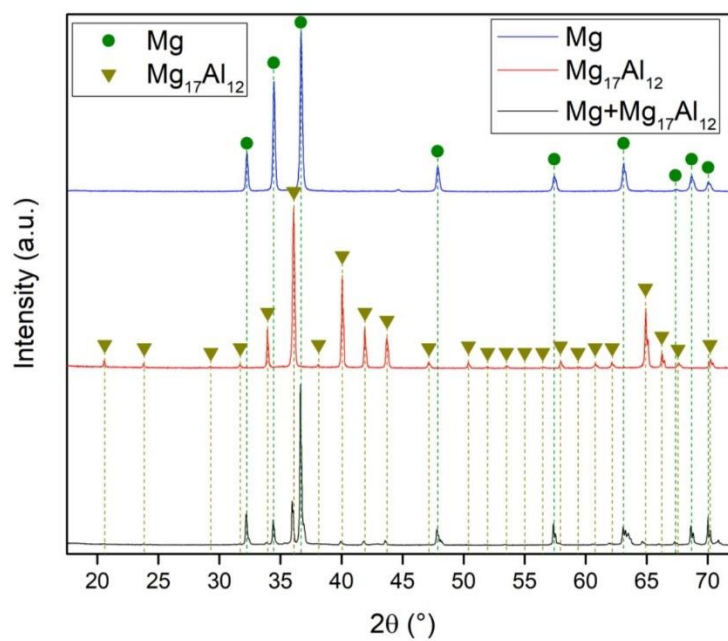


Figure S1: XRD patterns of pure Mg, pure  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and the model material  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ .

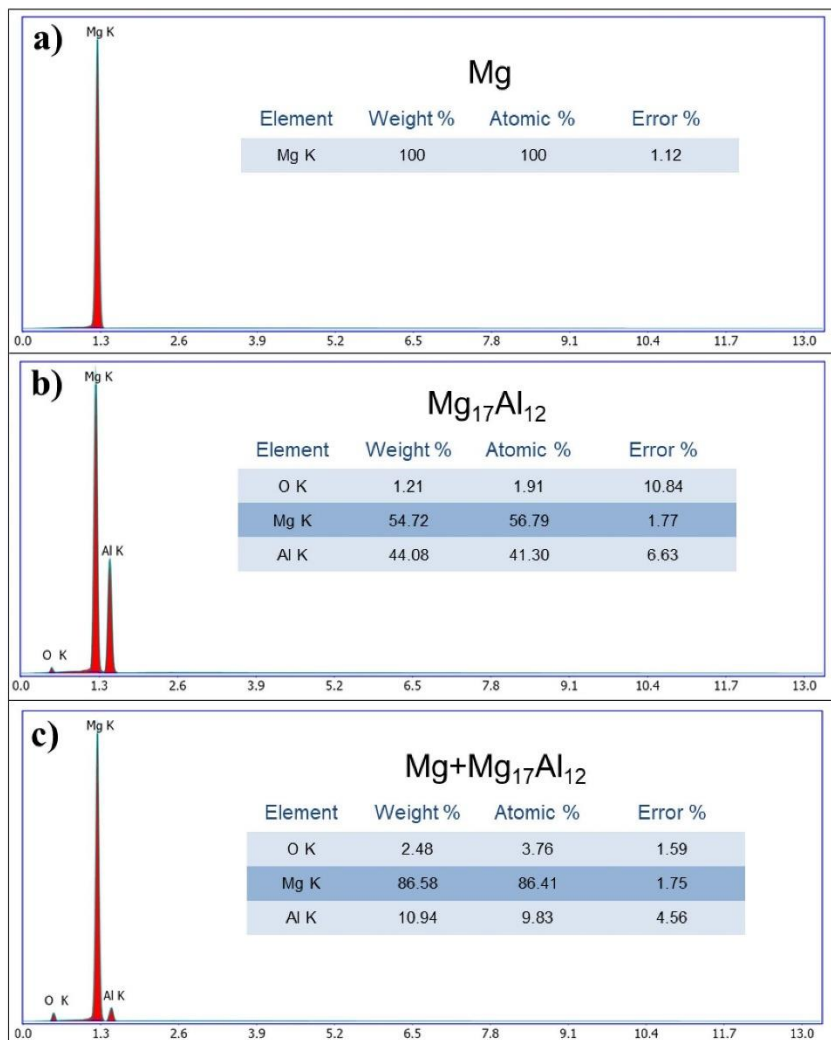


Figure S2: Elemental composition of the surface of a) pure Mg, b) pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and c) Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> evaluated by EDS.

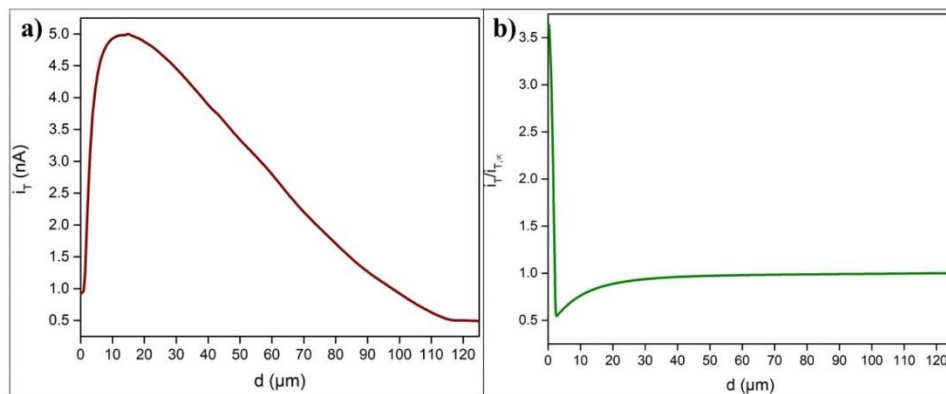


Figure S3: Approach curves recorded above  $Mg_{17}Al_{12}$  surface using a) SG/TC mode with detection of  $H_2$  at the tip,  $E_{tip} = 0$  V vs. Ag/AgCl/NaCl and b) Feedback mode with  $Fc(MeOH)_2$  as mediator at 1 mmol/L in ethanol,  $E_{tip} = 0.6$  V vs. Ag/AgCl/NaCl. Tip radius =  $12.5 \mu m$ , approach rate =  $1 \mu m \cdot s^{-1}$ .

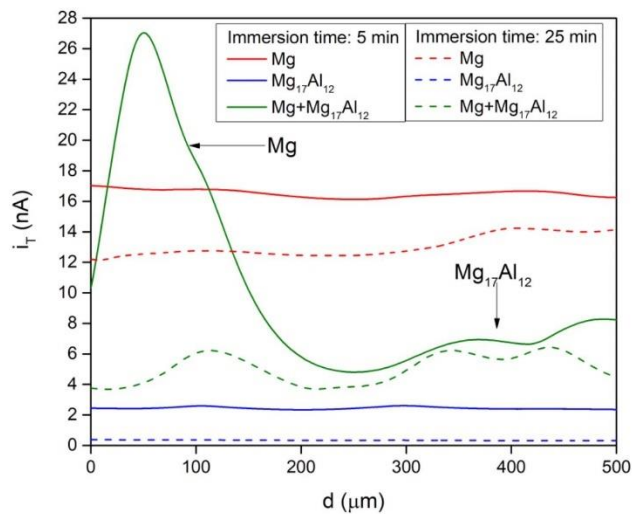


Figure S4: Line scan recorded above the surface of pure Mg, pure  $Mg_{17}Al_{12}$  and  $Mg+Mg_{17}Al_{12}$  after 5 minutes (solid line plot) and 25 minutes (dash line plot) of immersion in 0.06 M NaCl solution. Tip scan rate =  $10 \mu m \cdot s^{-1}$ .

## SECM using feedback mode

Cyclic voltammetry in the bulk of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  solution was performed at the microelectrode without any influence of the substrate (Supplementary materials Figure S5). The steady state current appeared above 0.6 V/Ag and the oxidation of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  at the tip is limited by diffusion. Therefore, the tip was biased at 0.6 V vs. Ag in order to obtain complete diffusion-limited electrochemical oxidation of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  to  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  in feedback mode.

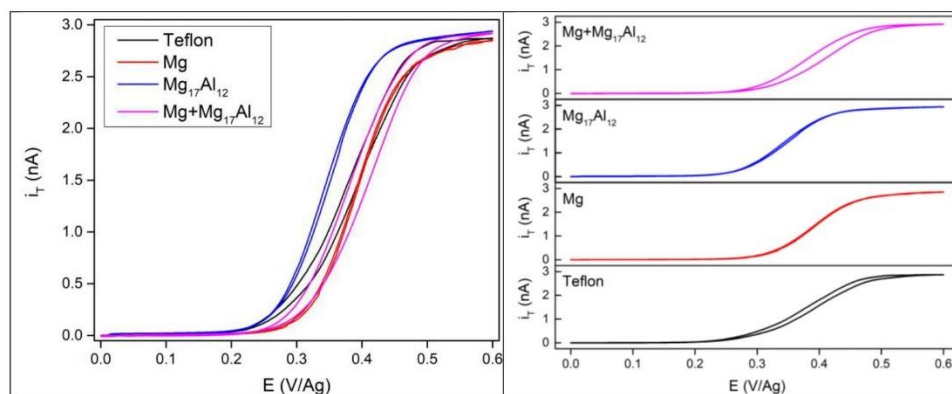


Figure S5: Cyclic voltammogram on the SECM probe in 1 mmol/L  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  between 0 V/Ag and 0.6V/Ag above a Teflon surface, Mg,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  and  $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Scan rate =  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

The shape of the negative feedback approach curves in ethanol can be fitted with the model described by Cornut *et al.* [1]. This model suggests that the variation of the approach curve is directly related to the geometry of the UME and to the tip-substrate distance ( $i_T/i_{T,\infty} = f(d, a, \text{RG})$ ) where  $d$  the tip-substrate distance,  $a$  the UME radius and  $\text{RG}$  the ratio between the radius of the insulating sheath and the radius of the conductive disk; hence it is used to verify the  $\text{RG}$  ratio of the UME. Cornut *et al.* [2] developed an analytical approximation of kinetically limited feedback behavior, permitting the evaluation of the apparent heterogeneous rate constant  $k_{\text{app}}$ , between the



$\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  and the surface. Since we worked without supporting electrolyte, the migration must play a role in the mass transport of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$ . However, because the shape of the approach curves is close to the pure negative feedback, where the diffusion of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  is the limited step, we made the hypothesis that the migration can be neglected. By consequence, these theoretical curves have made it possible to evaluate the apparent heterogeneous rate constant  $k_{\text{app}}$  corresponding to the redox conversion of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  to  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  on the substrate [2].

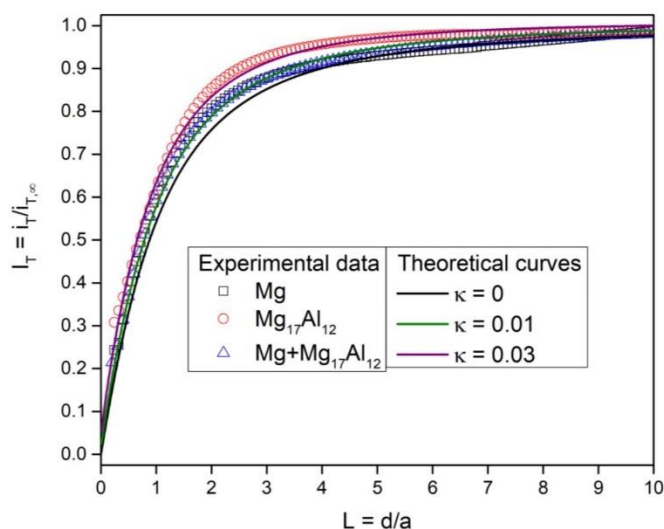


Figure S6: Z-approach curves (expressed as scatter line plot) recorded above pure Mg (□), pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (○) and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (△) in feedback mode using Fc(MeOH)<sub>2</sub> as mediator and the theoretical curves (expressed as continuous line plot) calculated for RG = 7 and  $\kappa = 0$  (—),  $\kappa = 0.01$  (—) and  $\kappa = 0.03$  (—). Approach rate = 1  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

The experimental (scatter line plot) and the theoretical (continuous line plot) approach curves recorded above the surface of pure Mg, pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> are shown in Figure S6. Table S1 shows the values of the apparent heterogeneous rate constant  $k_{\text{app}}$  and the corrosion rate densities of the three materials. Tefashe *et al.* [3] showed that prolonging the immersion time of Mg in Fc(MeOH)<sub>2</sub> solution increases the thickness of the passivation layer and decreases the

apparent heterogeneous rate constant  $k_{app}$ . All the curves were recorded after an immersion time of 15 min. In our case, we never observed the positive feedback with  $Fc(MeOH)_2$  in ethanol. This result suggests that a passivation layer is present even by using ethanol [4].

Table S1: The apparent heterogeneous rate constant  $k_{app}$  estimated from feedback approach curves fitting and the corrosion current densities ( $J_{corr}$ ) in 0.6 mol/L NaCl solution for the three materials.

	<b>Pure Mg</b>	<b>Pure Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub></b>	<b>Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub></b>
$k_{app}$ ( $\times 10^{-3}$ cm.s <sup>-1</sup> )	0.49	1.54	0.51
$J_{corr}$ ( $\mu$ A.cm <sup>-2</sup> )	558 [5]	5.3 [6] 2 [7]*	9500 [8]

\* measurements were performed in 0.1 mol/L NaCl solution [7].

The  $k_{app}$  calculated for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is greater than that on pure Mg while  $k_{app}$  (Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) was similar to Mg because the approach curve is performed on the Mg part of the material. The corrosion current densities estimated from the Tafel plots varies as follow: Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> < Mg < Mg+Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [5-8]. The fact that  $k_{app}$  value for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is higher while the corrosion current density of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> is extremely lower than that of Mg indicates that the apparent heterogeneous rate constant is probably affected by the composition of the passivation layer as well as its thickness, which influence the diffusion of the mediator.

### IV.3. Production d'hydrogène à partir d'AZ91

Nous avons adopté deux stratégies de broyage pour améliorer la production d'hydrogène à partir des matériaux à base de Mg : le broyage à haute énergie des déchets Mg–Al (400 tours/min) [39, 40] et le broyage à faible énergie de  $Mg_{17}Al_{12}$  (250 tours/min) [33].

Précédemment (parties III.1 et III.2), nous avons montré l'effet bénéfique du broyage mécanique sur le rendement de l'hydrolyse de  $Mg_{17}Al_{12}$  [33] et sur l'accélération de la corrosion [26]. Parmi les diverses combinaisons « durée de broyage–additifs », nous avons montré que 5h de broyage et l'ajout simultané de G et d' $AlCl_3$  étaient optimaux (*e.g.* 16% du volume de  $H_2$  théorique en 5 minutes de réaction).

Dans la partie II.2, des déchets d'alliages Mg–Al ont été broyés sous  $H_2$  [40] ou sous Ar [39] en présence de graphite (G) et/ou d' $AlCl_3$ . La formation de  $MgH_2$ , moins réactive que Mg (en hydrolyse), a réduit les performances d'hydrolyse des matériaux (broyés sous  $H_2$ ) même si la capacité de production totale a été améliorée. Le graphite améliore davantage la production d'hydrogène comparé à  $AlCl_3$  en raison de la formation de la couche protectrice à la surface [36]. Cependant, la génération d'hydrogène augmente en ajoutant successivement le graphite puis  $AlCl_3$ . En effet, l'hydrolyse est totale en 5 minutes pour le déchet Mg–Al broyé pendant 2 heures en présence du graphite suivi d'un broyage supplémentaire de 2 heures avec  $AlCl_3$ .

De ce fait, il est apparu essentiel de comparer ces méthodes de traitement en broyant sous Ar, en présence de G et/ou d' $AlCl_3$  et avec un même broyeur, un alliage commercial d'AZ91 dans lequel l'Al forme avec le Mg l'intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$ . Ainsi, les stratégies de broyage qui ont permis l'obtention des matériaux les plus performants dans chacune des deux études précédentes (*i.e.* broyage de  $Mg_{17}Al_{12}$  [33] et broyage des déchets Mg–Al sous Ar [39]) ont été reproduites avec l'alliage AZ91.

### IV.3.1. Résumé des résultats

Le broyage d'AZ91 à faible énergie (250 tours/min) ou à haute énergie (350 tours/min) permet d'activer l'alliage AZ91 et d'améliorer ses performances d'hydrolyse. La taille des cristallites est faiblement affectée par l'énergie de broyage alors que l'augmentation de la vitesse de broyage et l'ajout des additifs réduisent davantage la taille des particules. En comparant l'alliage broyé en présence d'un additif (soit G ou  $\text{AlCl}_3$ ), nous remarquons que le broyage avec  $\text{AlCl}_3$  est plus avantageux que celui avec le G. Cependant, les alliages broyés à 350 tours/min sont plus réactifs en hydrolyse et présentent des taux de corrosion plus élevés.

Dans les deux études [33, 39], le broyage pendant 5h a été identifié comme optimal en présence de graphite. Ainsi, le broyage en présence de graphite pendant 5h à 350 tours/min et à 250 tours/min permet de mettre en exergue l'effet de la vitesse de broyage. AZ91 + G 5h broyé à 250 tours/min produit 45% de sa capacité de production théorique en 30 minutes de réaction alors que le même matériau broyé à 350 tours/min produit 65% pendant la même durée. Ceci est dû à la meilleure répartition du graphite sur la surface de l'AZ91 avec l'augmentation de la vitesse de broyage. D'autre part, l'ajout d' $\text{AlCl}_3$  est plus bénéfique que le graphite pour augmenter la production d'hydrogène des alliages AZ91. A titre d'exemple, AZ91 +  $\text{AlCl}_3$  broyé 2h à 350 tours/min génère 70% de sa capacité de production théorique en 5 minutes alors qu'AZ91 +  $\text{AlCl}_3$  5h broyé à 250 tours/min ne produit que 60% pendant la même durée. En fait,  $\text{AlCl}_3$  améliore notamment les performances d'hydrolyse des deux composants de l'alliage (*i.e.* Mg [123, 124] et  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [33]) alors que le graphite n'a aucun effet sur la réactivité de  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [33]. La comparaison des différents matériaux broyés à la même vitesse indique que la réactivité d'AZ91 broyé en présence des deux additifs (*i.e.* graphite et  $\text{AlCl}_3$ ) est maximale. Néanmoins, le matériau le plus performant pour la production d'hydrogène (rendement de 75% atteint en moins de 5 minutes) est synthétisé par addition chronologique de G et  $\text{AlCl}_3$  où AZ91 est broyé à 350 tours/min pendant 2h avec du graphite suivi d'un broyage supplémentaire pendant 2h avec  $\text{AlCl}_3$ .

La densité du courant de corrosion est estimée d'après les résultats de polarisation anodique. Cependant, l'évaluation de la réactivité des matériaux broyés par les méthodes électrochimiques est plus difficile lorsque les cinétiques de corrosion sont trop rapides. Cependant, la densité de

courant de corrosion est maximale pour AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h (11,3 mA/cm<sup>2</sup>). Les spectres d'impédance des matériaux broyés présentent une allure particulière avec deux boucles : (i) une boucle capacitive ( $Z_{im} < 0$ ) qui représente le transfert de charge et la diffusion et (ii) une boucle inductive ( $Z_{im} > 0$ ) qui est attribuée à la formation et à l'adsorption d'intermédiaires réactionnels [24, 27, 64, 65].

Ces résultats sont modélisés en utilisant un circuit équivalent développé par King *et al.* [57]. La variation des grandeurs des éléments électriques constitutifs du circuit de Randles est reliée aux additifs de broyage. Les mesures d'impédance montrent que les alliages broyés en présence des mêmes additifs mais à une vitesse et une durée différente présentent des spectres similaires ne permettant pas de mettre en évidence l'effet des deux paramètres variés.

Cette étude prouve que le remplacement du magnésium pur par des déchets à base de Mg pour la production d'hydrogène est une alternative possible qui réduira notablement le coût de production de l'hydrogène.

#### **IV.3.2. Publication**

Cette étude comparative est présentée sous forme d'un article scientifique intitulé « Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach) » [13], qui a été soumis le 17 Juin 2020 dans *Journal of Magnesium and Alloys* et accepté le 6 Décembre 2020.

# Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach)

S. Al Bacha <sup>a,b</sup>, I. Aubert <sup>c</sup>, M. Zakhour <sup>a</sup>, M. Nakhl <sup>a</sup>, J.-L. Bobet <sup>b\*</sup>.

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Liban.

<sup>b</sup> University of Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> University of Bordeaux, CNRS, Arts et Métiers, Institute of technology, Bordeaux INP, INRAE, I2M Bordeaux, F-33400 Talence, France.

\* corresponding author: jean-louis.bobet@icmcb.cnrs.fr (J.-L. Bobet)

---

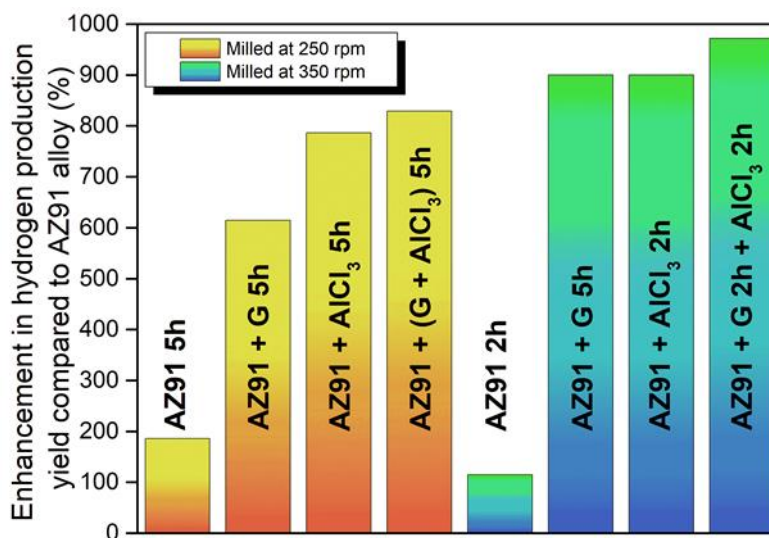
## Highlights

- AZ91 milled with chronological addition of G and AlCl<sub>3</sub> at 350 rpm generates 75% of its theoretical capacity in few minutes.
  - The corrosion rate of AZ91 was increased by 375 times in 3.5 wt.% NaCl solution.
  - Electrochemical impedance spectroscopy only elucidates the effect of ball milling additives.
- 

## Abstract

The hydrolysis of Mg-based materials appears to be an ideal solution for clean energy production. Green hydrogen was produced by the hydrolysis reaction of a “standard” AZ91 alloy (called AZ91 in the following) in “model” seawater solution. Two milling speeds (*i.e.* 250 rpm and 350 rpm) were tested to enhance the reactivity of AZ91. Graphite and AlCl<sub>3</sub> were used as ball milling additives. Milling at higher rotational speed is more energetic, hence it ameliorates the most the hydrolysis performance of AZ91. Comparing both milling additives, AlCl<sub>3</sub> enhances the most the hydrolysis of AZ91 with a generation of 65% of its theoretical H<sub>2</sub> generation capacity. The best material was obtained by milling AZ91 at 350 rpm with graphite for 2h followed by a further milling with AlCl<sub>3</sub> for 2h – a yield of 75% of its theoretical H<sub>2</sub> generation capacity was reached within a few minutes. The corrosion behavior of milled AZ91 was investigated by anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The calculated electrochemical parameters from EIS fitting of two materials milled under different conditions but with the same milling additive are approximately the same. This suggests that, in order to fully evaluate the reactivity of AZ91, hydrolysis, anodic polarization and EIS must be considered.

## Graphical abstract



**Graphical abstract:** Enhancement in hydrogen production yield by the hydrolysis reaction of all the materials involved in this study in 3.5 wt.% NaCl solution compared to AZ91 alloy.

**Keywords:** Ball milling, AZ91, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, corrosion, hydrogen, electrochemical impedance spectroscopy

---

## 1. Introduction

The way we use fossil fuels as our main source of energy since the industrial revolution has caused a massive increase in the levels of CO<sub>2</sub> and other greenhouse gases in our atmosphere, which is the main cause of global warming [125]. Decarbonizing the energy supply using clean, sustainable and renewable alternative energies is essential for future energy sustainability, global security and climate change [126-131]. Renewable energy resources will play a key role in the transition to a clean and sustainable energy system [132, 133]. In fact, hydrogen as an energy carrier is among the most promising solutions to the problems mentioned above [125, 134-136].

Hydrogen can be produced using diverse domestic resources, including nuclear, natural gas, coal, biomass, and other renewable sources [137]. The latter include solar, wind, hydroelectric, or geothermal energy. The production of hydrogen can be achieved via various process technologies, namely electrolysis, photolysis, biolysis, thermolysis, plasma arc decomposition of methane, coal gasification, fermentation, etc. [125, 133, 137-139]. Nowadays, hydrogen is mainly

produced by steam reforming of natural gas, a process that leads to massive emissions of greenhouse gases [140, 141]. However, all these production techniques are limited for economic, environmental reasons and dependence on resources (especially for production from biomass).

Conversely, hydrogen production by the hydrolysis reaction of magnesium can occur spontaneously under normal conditions of temperature and pressure without any catalyst. However, magnesium hydrolysis is rapidly interrupted by the formation of a passivation layer of solid magnesium hydroxide on the surface of Mg, which limits the hydrolysis by blocking the diffusion of H<sub>2</sub>O to Mg matrix. Recently, many highly reactive Mg-based materials have been developed to improve the hydrogen production by the hydrolysis reaction (*e.g.* Mg<sub>2</sub>Si [85], Mg-Mg<sub>2</sub>X (X = Cu, Sn) [142], Mg-Ni-Ce [143], MgNdNi<sub>15</sub> [10], Mg-Mg<sub>2</sub>Si [87] Mg – Graphite composites elaborated by plasma-assisted milling [86]) and have been reviewed elsewhere [53]. On the other hand, it has been demonstrated that the hydrolysis of magnesium can be replaced by that of Mg-based alloys and waste [34, 39-42, 94, 144-146]. This can enable the low-cost production of pure hydrogen by the hydrolysis reaction. On the other hand, ball milling has been shown to be beneficial in improving the reactivity of Mg-based materials. Several milling strategies were investigated such as using various additives, changing the milling atmosphere, varying the rotational speed, using different milling devices, ... [33, 34, 36, 39-42, 94, 144-149]. In this work, we present the production of hydrogen by the hydrolysis reaction of an AZ91 alloy. This “standard” alloy has schematically an Mg matrix and an Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetallic phase [99, 104, 150].

Previously [33], we showed that ball milling for 5h at 250 rpm under inert atmosphere (*i.e.* Ar) enhances the hydrolysis reaction performance of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (from 6% to 11% of the theoretical hydrogen production capacity in 60 minutes). Upon all the tested additives (*i.e.* graphite, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and AlCl<sub>3</sub>), AlCl<sub>3</sub> showed the best performance due to the beneficial effect of its exothermic dissolution. The addition of graphite and AlCl<sub>3</sub> simultaneously during ball milling of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> further enhances its hydrolysis with a yield of 16% reached in less than 5 minutes.

In our prior works [39, 40], Mg alloys waste (AZ31 mixed with Al scraps in a proportion closer to that existing in AZ91) provided from the sacrificial anode industry was ball milled to enhance its hydrolysis reactivity. Milling under H<sub>2</sub> was found to be less efficient than that under Ar. When using a single additive (*i.e.* graphite or AlCl<sub>3</sub>), the best hydrolysis properties are obtained with graphite (yield of 95% of its theoretical capacity reached in 5 min) due to the formation of the protective graphite layer. By incorporating both additives sequentially, the best material from the hydrogen production point of view was obtained by milling Mg alloy with G for 2h and with AlCl<sub>3</sub> for 2 extra hours (complete hydrolysis reached in 5 minutes).



In this present investigation, a “standard” AZ91 (*i.e.* in which Al forms with Mg the intermetallic  $Mg_{17}Al_{12}$ ) is ball milled under Ar using the same mill device following two strategies: the first was used to enhance the hydrolysis performance of  $Mg_{17}Al_{12}$  [33] and the second was applied to improve the reactivity of Mg alloy waste [39]. The comparison between both strategies was done by reproducing the best “additive + milling duration” combination on the present AZ91. Hydrogen production by AZ91 is an electrochemical reaction where Mg is oxidized to  $Mg^{2+}$  and water is reduced to produce  $H_2$  gas [42]. Thus, the higher hydrolysis performance of Mg-based materials corresponds to higher oxidation of magnesium. As a consequence, both anodic polarization (corresponding to the oxidation of Mg) and hydrolysis tests estimate the reactivity of the powder from an electrochemical and chemical aspects respectively. Hydrolysis test, anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy are used to evaluate the corrosion rate of the milled materials and to investigate the effect of milling strategy on the hydrolysis properties of the materials [26].

## 2. Experimental details

### 2.1. Ball milling

The plate of AZ91 (from a local supplier in Pessac, France) was crushed by face milling to reduce it into pellets. AZ91 milling was performed under Ar at room temperature in a Fritsch Pulverisette 7 planetary mill. The milling strategies used in this work will be named according to the rotational speed. The milling conditions for both strategies are summarized in Table 1.

Table 1. Milling conditions used in each strategy.

Parameter	$Mg_{17}Al_{12}$ study conditions [33]	AZ91 study conditions [39]
Rotational speed	<b>250 rpm</b>	<b>350 rpm</b>
Powder-to-ball mass ratio	1/17	1/40
Mill gas	Ar	Ar
Continuous milling	15 min	10 min
Pause	2 min	20 min
<b>Nomenclature</b>	<b>250 rpm</b>	<b>350 rpm</b>

Based on our previous studies [33, 34, 36, 39, 40], we have adopted the addition of 5 wt. % of additives (*i.e.* graphite G (Aldrich) and anhydrous aluminum chloride powder  $AlCl_3$  (98.5%, Acros Organics)) during ball milling. The powder obtained after ball milling was passed through a sieve of 200  $\mu m$  and was stored in Argon-filled glove box to avoid air exposure.

## **2.2. Materials characterization**

The structural and morphological properties of AZ91 alloy and milled AZ91 are investigated by X-ray diffraction (Philips PANalytical X'Pert (PW1820) diffractometer with Cu K $\alpha$ 1 radiation ( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )), scanning electron microscope (TESCAN VEGA3 SB microscope) equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and laser granulometry in absolute ethanol (MASTERSIZER2000 from Malvern®). Particles size data are expressed as number distribution where  $d_{90}$  corresponds to the point in the size distribution, up to and including which, 90% of the total number of particles in the sample is contained.

## **2.3. Hydrogen production and electrochemical measurements**

The hydrolysis reaction was carried out in a “model seawater” solution (*i.e.* 3.5 wt. % NaCl) at room temperature (the experimental setup is detailed in reference [46]). Hydrogen production is presented as the conversion yield (%), which is defined as the volume of produced hydrogen over the theoretical volume of hydrogen if AZ91 (Mg + Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) powder is completely consumed.

Open circuit potential (OCP), anodic polarization curve and electrochemical impedance spectrum (EIS) were determined using an electrochemical workstation (Ametek VersaSTAT 3F type) at room temperature in 3.5 wt.% NaCl solution with a classical three-electrode cell setup (described in ref. [10]). The working electrode was a pellet of  $0.80\text{ cm}^2 \pm 0.05\text{ cm}^2$  (measured using ImageJ software) and was wet ground with ethanol to a 4000-grit finish before each test. The preparation of the working electrode and the details about the electrochemical tests conditions were performed following the procedure reported in references [10, 26]. The EIS measurements were carried out over a frequency ranging from 100 kHz to 700 mHz with a 10 mV amplitude sinusoidal voltage at OCP. The EIS results were fitted using the commercial ZView 3.5f software. All above electrochemical measurements were repeated at least twice to ensure reproducibility.

Throughout this work, the materials will be named as follows:

- AZ91 mh: AZ91 milled for m hours,
- AZ91 + X mh: AZ91 milled with 5 wt.% of X for m hours,
- AZ91 + (X + Y) mh: AZ91 milled with 5 wt.% of X and 5 wt.% of Y for m hours and
- AZ91 + X mh + Y nh: AZ91 milled with 5 wt.% of X for m hours followed by a milling with 5 wt.% of Y for n hours, (X,Y = AlCl<sub>3</sub>, G).

### 3. Results

#### 3.1. AZ91 cast alloy

AZ91, consisting mainly of 90 wt.% Mg, 9 wt.% Al and 1 wt.% Zn, is a part of AZ family used in the field of transportation, agriculture, chemical, construction and energy industries owing to its impressive efficient properties such as castability, weldability, good machinability, rigidity, toughness and lightness [96, 151, 152].

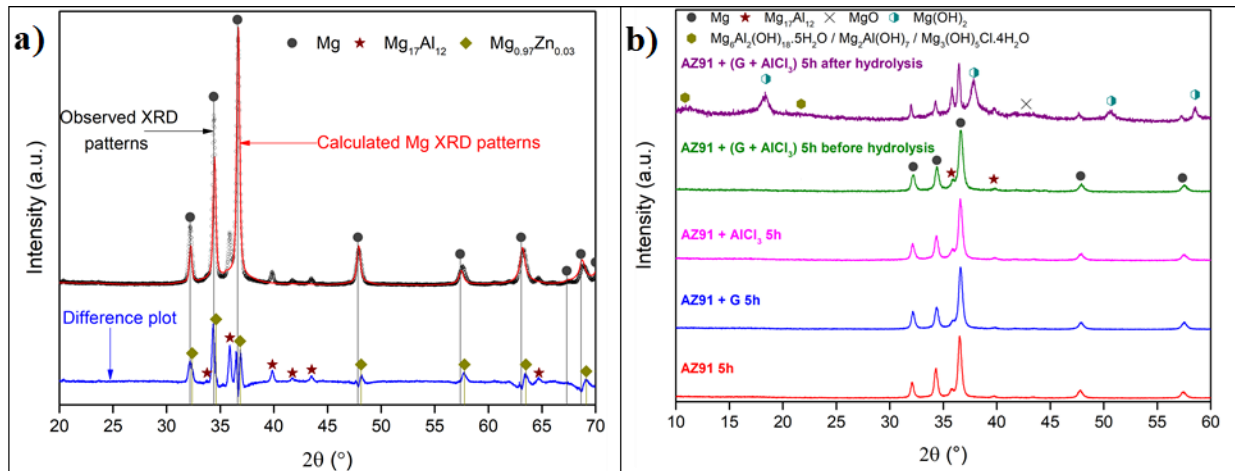


Fig. 1. a) Observed (open circles) and calculated (red line) X-ray diffraction patterns of AZ91 with the difference (blue line) at the same scale plotted below and b) XRD patterns of AZ91 5h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm before hydrolysis and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h after hydrolysis.

Fig. 1.a shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of the AZ91 used in this work. The difference plot of the experimental XRD patterns of AZ91 alloy (open circles) and the calculated XRD patterns of Mg (red line) allows highlighting the presence of the intermetallic Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. In addition, the difference curve shows that the peaks of Mg are doubled. This is indicative of the existence of a solid solution of Zn into Mg (Mg<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub> [153]). Indeed, the substitution of Mg atoms by Zn atoms in the hexagonal crystal lattice of Mg decreases the cell parameters by 0.6% ( $a$  decreases from 3.21 Å to 3.19 Å and  $c$  decreases from 5.21 Å to 5.18 Å). In fact, Zn metallic radius ( $r_{\text{Zn}} = 134$  pm) is smaller than the one of Mg ( $r_{\text{Mg}} = 160$  pm). This results in a slight displacement of the peaks of Mg towards higher  $2\theta$  angles (e.g. peak of the plane (101) of Mg at 36.62° while that of Mg<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub> is at 36.85°). Since the alloy contains 1 wt.% of Zn, the contribution of Mg<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub> in the hydrogen production / corrosion behavior of the alloys is considered similar to that of Mg.

### 3.2. Ball milling at 250 rpm

In our previous work [33], we stated that cheap additives (*e.g.* Graphite and  $\text{AlCl}_3$ ) can be used to improve the hydrolysis of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . In this section, we present the effect of ball milling at 250 rpm for 5h without additives (named AZ91 5h), with 5 wt.% G (named AZ91 + G 5h), with 5 wt.%  $\text{AlCl}_3$  (named AZ91 +  $\text{AlCl}_3$  5h) and with 5 wt.% G and 5 wt.%  $\text{AlCl}_3$  (named AZ91 + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 5h).

#### 3.2.1. Structural and morphological modifications

Fig. 1.b shows the X-ray diffractograms of AZ91 alloys milled at 250 rpm before hydrolysis and AZ91 + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 5h after hydrolysis. The slight variation of the width of the diffraction peaks indicates an insignificant variation in the size of Mg crystallites ( $\tau_{\text{Mg}}$  of approximately 23 nm, *Cf* Table 2). Nevertheless, mechanical milling reduces the particles size from more than 300  $\mu\text{m}$  for unmilled AZ91 to 6  $\mu\text{m}$  for AZ91 + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 5h (Table 2). These observations indicate that the milling at 250 rpm is not energetic enough to decrease Mg crystallite size. The reduction in particles size, on the other hand, is probably due to the effect of ball milling additives.

Table 2. Mg crystallite size ( $\tau_{\text{Mg}}$ ) and particles size  $d_{90}$  of all the materials involved in this study.

Sample	Milling speed (rpm)	$\tau_{\text{Mg}}$ (nm)	Particles size $d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
AZ91	-	23	>300
AZ91 5h	250	24	33
AZ91 + G 5h	250	23	16
AZ91 + $\text{AlCl}_3$ 5h	250	22	9
AZ91 + (G + $\text{AlCl}_3$ ) 5h	250	21	6
AZ91 2h	350	22	20
AZ91 + G 5h	350	19	18
AZ91 + $\text{AlCl}_3$ 2h	350	20	12
AZ91 + G 2h + $\text{AlCl}_3$ 2h	350	17	9

Indeed, the milling of AZ91 for 5 hours without additives reduces the particles size to 33  $\mu\text{m}$  (Fig. 2.a and Table 2) while milling with 5 wt.% of graphite for 5 hours decreases the particles size to 16  $\mu\text{m}$  (Fig. 2.b and Table 2). Milling with  $\text{AlCl}_3$  (*i.e.* AZ91 +  $\text{AlCl}_3$  5h) and with both graphite and  $\text{AlCl}_3$  (*i.e.* AZ91 + (G +  $\text{AlCl}_3$ ) 5h) further reduces the particles size and creates surface defects (Figs. 2.c and 2.d and Table 2). The beneficial effect of ball milling of Mg and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (*i.e.* the main components of the AZ91 alloy) with both additives has been reported in the literature [33, 36, 148]. Indeed, graphite forms a protective layer on the surface of Mg [36, 148] and  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [33] while the addition of  $\text{AlCl}_3$  reduces the particles size and favors the formation of surface defects (*e.g.* cracks).

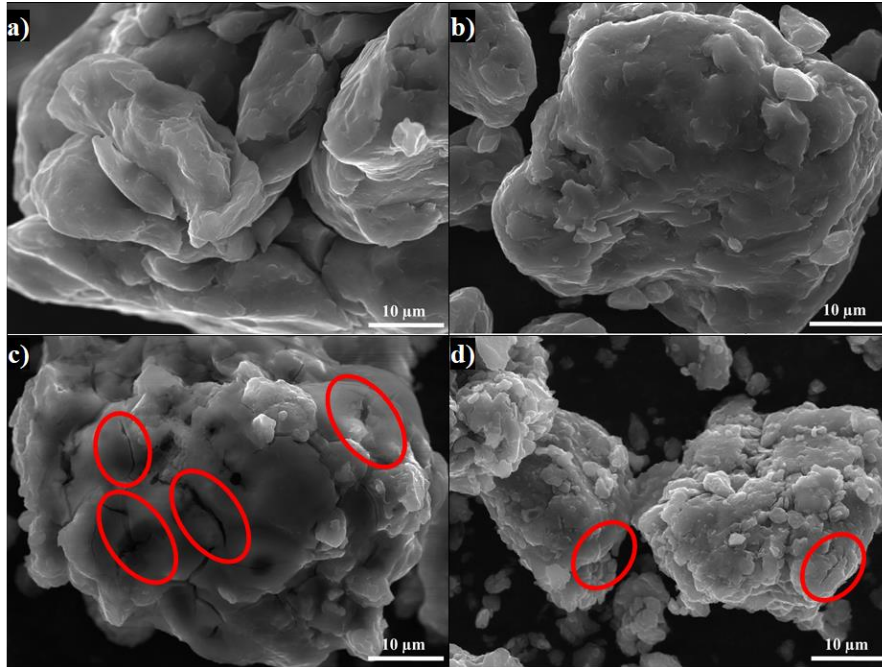


Fig. 2. SEM images of a) AZ91 5h, b) AZ91 + G 5h, c) AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and d) AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm. Red circles indicate surface defects formed during ball milling with AlCl<sub>3</sub>.

### 3.2.2. Hydrogen production

Figs. 3.a and 3.b show the hydrogen production evolution by the hydrolysis of the milled AZ91 at 250 rpm and 350 rpm respectively. AZ91 flakes barely react with NaCl solution with only a production of 7% of its theoretical production capacity in 60 minutes of reaction. Note that the theoretical production capacity was calculated for each sample taking into account the equations for the hydrolysis of Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33] and the composition of the milled material (*i.e.* quantification of the 2 phases) evaluated from XRD refinements (78 wt.% of Mg and 21 wt.% of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>).

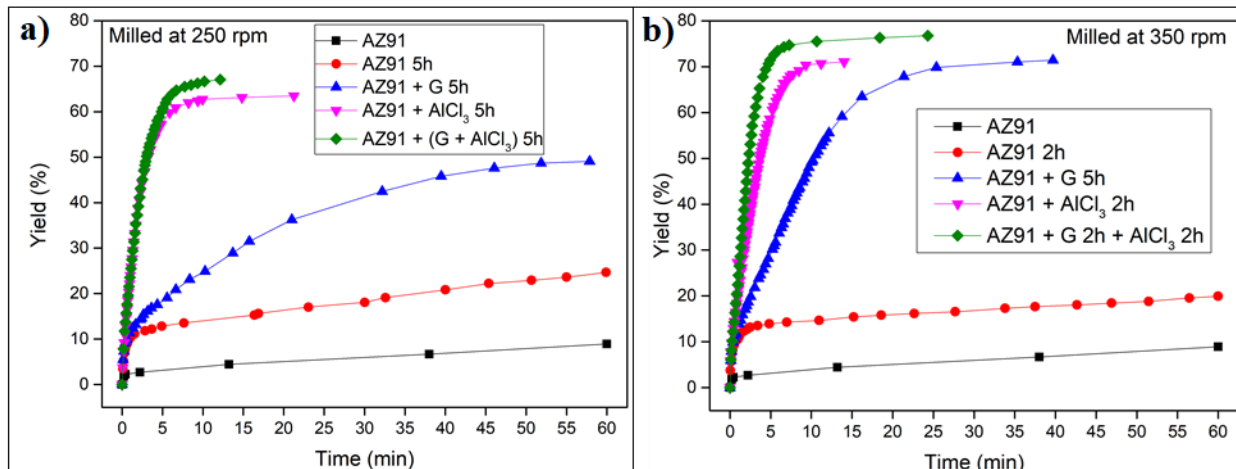


Fig. 3. Hydrogen generation of a) AZ91, AZ91 5h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm and b) AZ91, AZ91 2h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm.

Milling AZ91 for 5 h at 250 rpm improves hydrolysis performance with a production of 20% of the theoretical H<sub>2</sub> generation capacity in 60 minutes while milling with graphite for the same duration (*i.e.* AZ91+ G 5h) increases the production of hydrogen to 50% (Fig. 3.a). This can be explained by the formation of the protective layer of graphite [34, 36] which prevents the adhesion of the passive Mg(OH)<sub>2</sub> on the surface. However, the best performances were obtained for AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h with a production of 65% of the theoretical capacity in approximately 25 minutes and 10 minutes of reaction respectively. The exothermic dissolution of AlCl<sub>3</sub> during the hydrolysis of AZ91 milled with AlCl<sub>3</sub> generates, at the material-solution interface, H<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup> acidic ions which promotes the dissolution of Mg(OH)<sub>2</sub> [33, 123, 124, 154]. Previously, we have shown that ball milling improves the hydrolysis of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and the reactivity was reported as follow: Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + G 5h < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 5h < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + AlCl<sub>3</sub> 5h < Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> + G + AlCl<sub>3</sub> 5h [33]. As expected, the reactivity of ball milled AZ91 varies in the same way as that of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> with a dissimilarity when milling with graphite which enhances the hydrolysis performance more than AZ91 5h. These results highlight that contribution of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> plays a key role in the overall hydrolysis reaction of AZ alloys. When AZ91 is milled with an additive, this latter will affect the reactivity of both Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. AlCl<sub>3</sub> enhances the hydrolysis performance of Mg [124, 154] and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33] while graphite only improves the hydrolysis performance of Mg [36] (no significant improvement was observed for Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33]).

XRD patterns of AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h after the hydrolysis (Fig. 1.b) reveal the presence of Mg peaks which confirm the incomplete reaction between AZ91 and the aqueous solution. Moreover, the formation of Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> phases confirms that the milling strategy increases the hydrolysis reactivity of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> since a part of Al (from Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) contributes in the hydrogen

production while the XRD patterns of AZ91 5h and AZ91 + G 5h after the hydrolysis (Cf Supplementary material Fig. 1) reveals the presence of Mg, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> but no Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> can be detected.

Table 3. OCP values and corrosion current density ( $J_{corr}$ ) for all the materials involved in this study.

Sample	Milling speed (rpm)	OCP (V/SCE)	$J_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
AZ91	-	-1.63 ± 0.05	0.03 ± 0.001
AZ91 5h	250	-1.55 ± 0.04	4.1 ± 0.2
AZ91 + G 5h	250	-1.51 ± 0.04	0.7 ± 0.05
AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 5h	250	-1.52 ± 0.04	4.8 ± 0.8
AZ91 + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5h	250	-1.50 ± 0.04	7.5 ± 0.3
AZ91 2h	350	-1.54 ± 0.04	4.9 ± 0.2
AZ91 + G 5h	350	-1.51 ± 0.04	8.3 ± 0.4
AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 2h	350	-1.53 ± 0.04	10.4 ± 0.4
AZ91 + G 2h + AlCl <sub>3</sub> 2h	350	-1.50 ± 0.04	11.3 ± 0.4

Open circuit potential (implying the corrosion potential  $E_{corr}$ ) for all the materials were recorded during 30 minutes of immersion in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution. The corrosion potentials  $E_{corr}$  presented in Table 3 were obtained by averaging OCP values from 15 min to 30 min where the potential was the most stable. AZ91 alloy has an  $E_{corr}$  of -1.63 V/SCE (Table 3) while Singh *et al.* [18] reported an OCP of -1.5 V/SCE. In fact, galvanic coupling exists between Mg and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [10, 26]. Mechanical and thermal treatments during the manufacture of Mg-Al alloys affect the precipitation of the intermetallic in Mg so that the distribution of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in the matrix varies [155]. This affects the surface area between each phase as well as the OCP [1]. Ball milling at 250 rpm for 5h shifts the OCP toward higher potentials ( $E_{corr} = -1.55$  V/SCE). The increase in  $E_{corr}$  for milled AZ91 indicates a higher reactivity to form the passivation layer Mg(OH)<sub>2</sub> [52]. The variation of the OCP of AZ91 + G is attributed to the galvanic coupling established between Mg-G and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-G

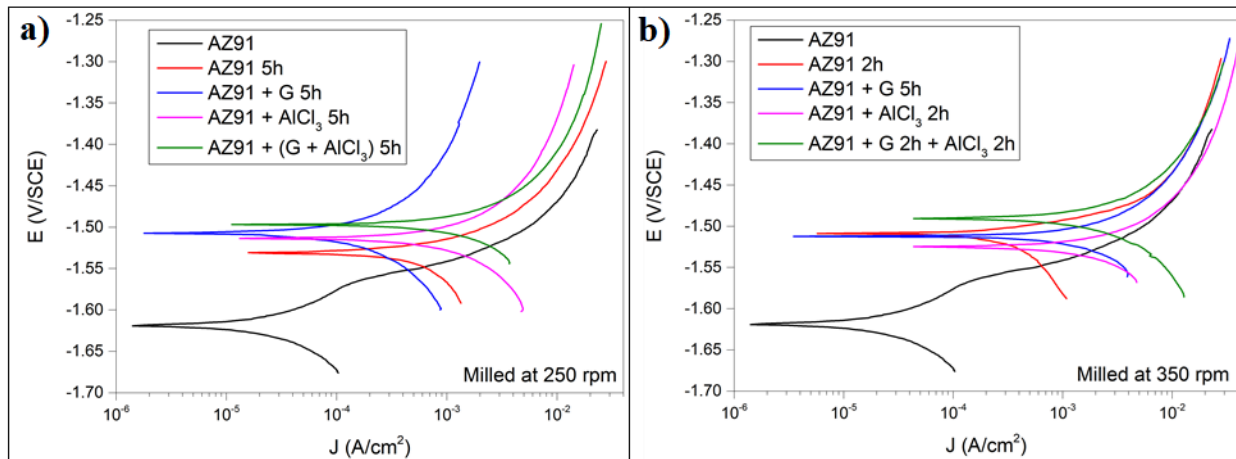


Fig. 4. Anodic polarization curves for a) AZ91, AZ91 5h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm and b) AZ91, AZ91 2h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution.

The corrosion current densities ( $J_{\text{corr}}$ ) are determined from the anodic polarization curves [24]. The anodic polarization curve (Fig. 4.a) demonstrates the formation of a passivation film for AZ91, while the passivation is negligible when the alloy is milled with and without additives. AZ91 corrodes in the “model” seawater solution with a corrosion current density of 0.03 mA/cm<sup>2</sup> (Table 3) in total agreement with that reported previously ( $J_{\text{corr}} = 0.0255$  mA/cm<sup>2</sup> according to ref. [18]). As evaluated by the hydrolysis tests, ball milling increases the corrosion rate of the milled materials to 4.1 mA/cm<sup>2</sup> for AZ91 5h and a maximum reactivity for AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h with  $J_{\text{corr}} = 7.5$  mA/cm<sup>2</sup> (Table 3).

On the other hand, a dissimilarity between the hydrolysis test and anodic polarization is observed for AZ91 + G 5h: the hydrolysis test shows that AZ91 + G 5h is more reactive than AZ91 5h while the anodic polarization test shows that AZ91 5h is more reactive. Such dissimilarity is due to the presence of the protective graphite layer on the surface of the pellets during the polarization test which changes the electrical properties of the surface.

### 3.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy

EIS is known as an efficient method to investigate the effect of ball milling additives on the corrosion behavior of materials [34]. Therefore, we investigate the electrical properties of the milled materials surface during immersion in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy measurements. The Nyquist EIS spectra of AZ91 and milled AZ91 at OCP display a capacitive loop ( $Z_{\text{im}} < 0$ ) and an inductive loop ( $Z_{\text{im}} > 0$ , Cf Fig. 5). Previously, Cao *et al.* [156] fitted the EIS experimental data of AZ91 by neglecting the presence of the inductive loop. King *et al.* [57] considered the contribution of the inductive loop (by adding an inductor to their electrical



equivalent circuit) while fitting the EIS data of pure Mg in NaCl solution. The inductive loop can be interpreted by the formation of a reaction intermediate (*i.e.* multi-step reaction) [24, 27, 64, 65] and its adsorption on the surface. It is worth noting that the inductive loop is not a measurement artefact.

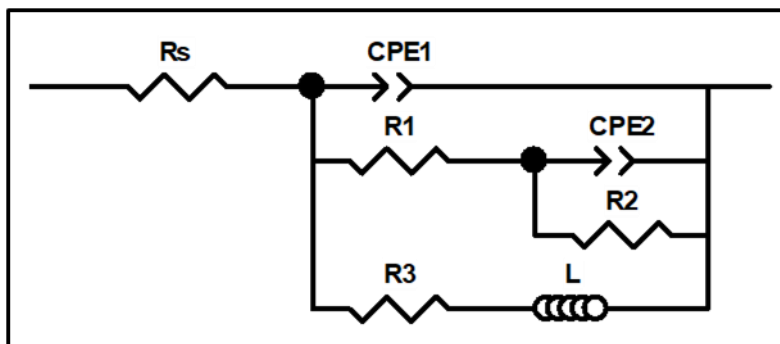


Fig. 5. Electrical equivalent circuit used to interpret the experimental impedance data.

In the present study, we adopted the equivalent circuit of King *et al.* [57] to fit our experimental data and we used constant phase element (CPE) for the representation of the capacitive elements (Fig. 5).

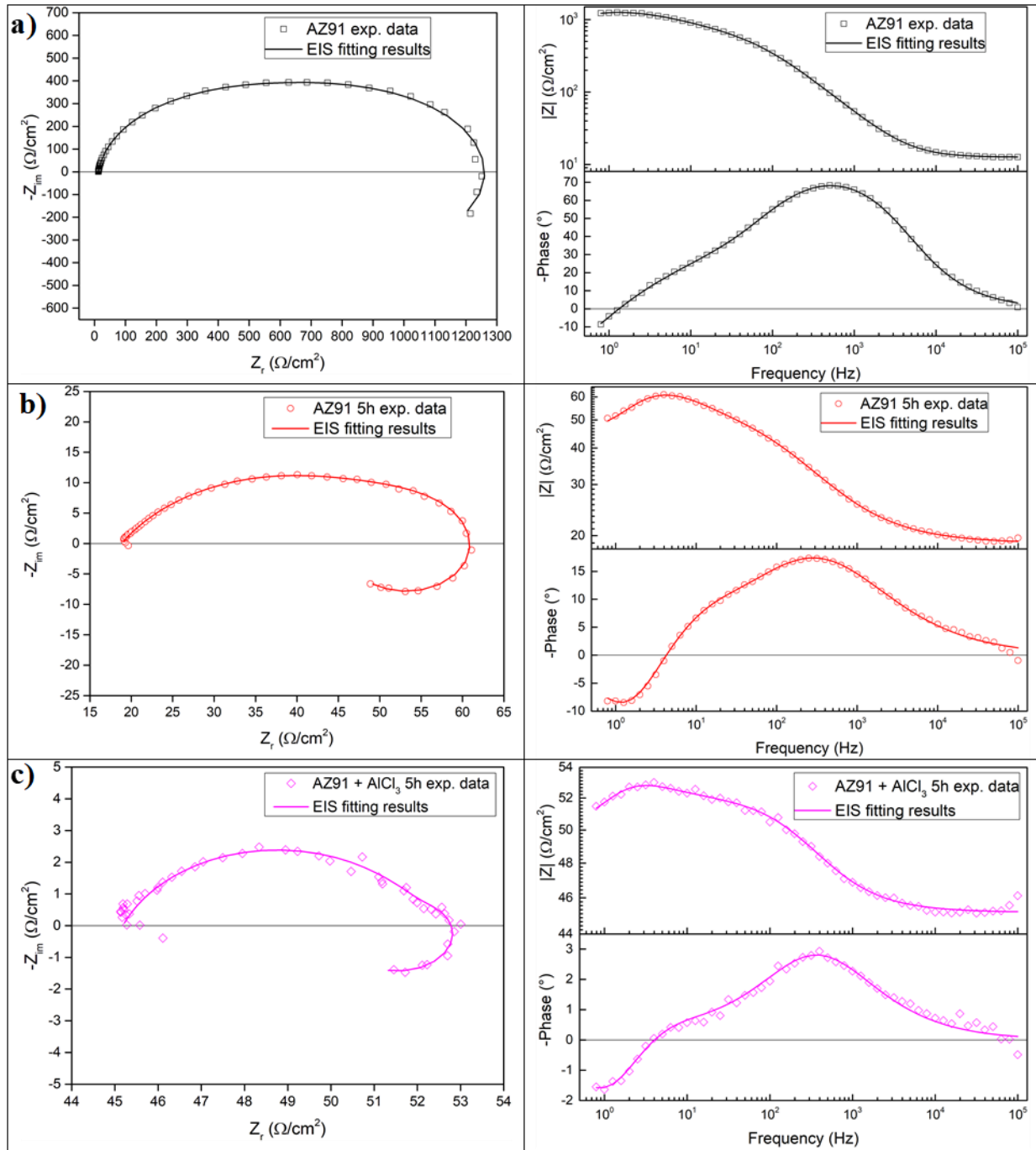


Fig. 6. Nyquist (left) and Bode (right) plots for: a) AZ91, b) AZ91 5h, and c) AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h milled at 250 rpm.

Fig. 6 shows relevant examples of the various impedance curves obtained for AZ91 and AZ91 milled at 250 rpm. EIS spectra of AZ91 + G 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h (Supplementary material Figs. 2.a and 2.b respectively) are similar to AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h (Fig. 6.c). The effective capacitances for both CPE1 and CPE2 were calculated from the values of the capacitance Q(i), the CPE

exponent order  $n(i)$  and the associated resistance  $R(i)$  [63]. For CPE1,  $n_1$  values are greater than 0.5 while for CPE2,  $n_2$  decreases to 0.55 in the case of AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h indicating that the corrosion mechanism becomes diffusional. The values of all electrochemical parameters of AZ91 and milled AZ91 at 250 rpm determined using ZView software are summarized in Supplementary material Table 1.

From the EIS fitting results, equivalent circuit parameters were calculated and presented in Table 4.  $R_s$  is the solution resistance,  $C_1$  and  $C_2$  are the effective capacitances of CPE1 and CPE2 respectively,  $R_t$  the charge transfer resistance and  $R_p$  the polarization resistance. Based on the calculated values of the capacitances,  $C_1$  is most likely a double layer capacitance on a roughened electrode [57, 67, 68] while  $C_2$  characterizes the pseudo capacitance of the adsorption of a corrosion intermediate (*e.g.* Mg<sup>+</sup> [24, 64-66] or MgH<sup>+</sup> [27]) or a corrosion product (*i.e.* Mg(OH)<sub>2</sub>). High  $C_2$  values were justified and discussed for pseudo capacitance in previous investigations [57, 69] and the variation in the capacitance is proportional to the surface of the working electrode. Ball milling for 5h at 250 rpm reduces the particles size of AZ91 to 33  $\mu\text{m}$  (Table 2). Note that electrochemical tests are performed using condensed powder. Consequently, milled AZ91 electrode shows more grain boundaries than unmilled AZ91 which act as reaction (*i.e.* corrosion and hydrolysis) initiator sites and increase the reaction kinetics. Moreover, when corrosion rate increases, the surface of the pellets (*i.e.* working electrode) becomes rougher (consequently the surface area increases) due to the formation of soluble MgCl<sub>2</sub> in NaCl solution [10].  $C_1$  increases from 5  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  for AZ91 to 47  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  for AZ91 5h and higher than 100  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  for AZ91 milled with additives (Table 4). This variation is expected since the capacitance is proportional to the surface area of the working electrode (*i.e.* AZ91 pellets).

Table 4. Electrochemical parameters calculated from best fit of impedance data of AZ91, AZ91 5h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm.

	AZ91	AZ91 5h	AZ91 + G 5h	AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 5h	AZ91 + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5h
$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	13	19	26	45	16
$n_1$	0.92	0.64	0.9	0.75	1
$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	5	47	181	240	140
$n_2$	0.67	0.9	0.67	0.89	0.55
$C_2$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	9	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
$R_t$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	1245	42	16	8	11
$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	700	27	13	5	8

The charge transfer resistance  $R_t$  is determined from the EIS Nyquist plot where  $Z_{im} \rightarrow 0 \Omega/\text{cm}^2$  (at  $f > 0$  Hz) and the polarization resistance  $R_p$  is estimated by  $\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_1+R_2} + \frac{1}{R_3}$  (where  $Z_{im} \rightarrow 0 \Omega/\text{cm}^2$  at  $f \rightarrow 0$  Hz) [57]. For both resistances, the rise in their value is attributed to lower

corrosion resistance. In the literature,  $R_t$  is considered when evaluating the corrosion rate by EIS without considering the inductive loop. Hence, the corrosion rate is underestimated by a factor of 2 [57]. Table 4 shows that  $R_t$  is higher than  $R_p$  as stated by King *et al.* [57] due to the contribution of the inductive loop (by the resistance  $R_3$ ) in the calculation of the polarization resistance.  $R_p$  decreases from  $700 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$  for AZ91 to  $27 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$  after ball milling mainly for the reason that  $R_p$  is inversely proportional to the surface area (while the surface area varies and the corrosion rate vary proportionally previously indicated) [63]. The calculated  $R_p$  for milled AZ91 shows that AZ91 + G 5h is less corrosion resistant than AZ91 5h as stated by the hydrolysis test. This dissimilarity between  $J_{\text{corr}}$  determined by anodic polarization technic and  $R_p$  is probably attributed to the protective graphite layer as previously mentioned. The increase of C1 values and the diminution of  $R_p$  and  $R_t$  for milled AZ91 is attributed to the destabilization of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  induced by the presence of additives. In fact, the exothermic dissolution of  $\text{AlCl}_3$  during the immersion of AZ91 +  $\text{AlCl}_3$  5h in NaCl solution increase the temperature at the interface material-solution and generates locally Lewis acid cations  $\text{Al}^{3+}$  et Brønsted acid cations  $\text{H}^+$  [52, 124] which increase the solubility of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  at the interface. While the presence of graphite during the mechanical treatment forms a protective layer which prevents the adhesion of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on the surface.

The inclusion of inductor was justified in previous reports [57, 67] and is attributed to the adsorption of corrosion intermediate (*e.g.*  $\text{Mg}^+$  [24, 64-66] or  $\text{MgH}^+$  [27]). However, the inductance values (L) shown in Supplementary materials Table 1 are only considered as qualitative indication of the formation of reaction intermediate.

### **3.3. Ball milling at 350 rpm**

Ball milling of Mg alloy used in sacrificial anode industry at high speed under  $\text{H}_2$  [40] and under Ar [39] ameliorates its hydrolysis performance. We showed that milling under  $\text{H}_2$  is less efficient than that under Ar, in term of hydrolysis performances, due to the formation of less reactive  $\text{MgH}_2$  [40]. Extending milling time to more than 2h without additives or with  $\text{AlCl}_3$  deteriorated the hydrolysis performance while Mg alloy milled with graphite for 5h was optimal and generates 95% of its total  $\text{H}_2$  production capacity in 5 minutes [39]. The best hydrolysis performance was obtained by milling with graphite for 2h followed by milling for additional 2h with  $\text{AlCl}_3$ . Finally, we showed that milling using the “high-energy” Fristch Pulverisette (the same mill device used in this investigation) was more beneficial than the “low-energy” Australian Uni-Ball-II.

Higher milling speed was proved beneficial to ameliorate the hydrolysis reactivity of Mg-based alloy, so that AZ91 was milled at 350 rpm and the milling time was chosen based on these previous studies. Therefore, AZ91 2h, AZ91 +  $\text{AlCl}_3$  2h, AZ91 + G 5h and AZ91 + G 2h +  $\text{AlCl}_3$  2h milled at 350 rpm were analyzed in this work. The structural and morphological properties and

the hydrogen production performances (*i.e.* hydrolysis, anodic polarization and EIS) of AZ91 2h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h, AZ91 + G 5h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm are reported below.

### 3.3.1. Structural and morphological modifications

Milling AZ91 at higher energy (*i.e.* 350 rpm) decreases Mg crystallite size from 22 nm to 17 nm and particles size from 20 μm to 9 μm for AZ91 2h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h respectively (*Cf* XRD patterns are shown in Supplementary material Fig. 3). Milling with AlCl<sub>3</sub> further decreases particles size to 12 μm for AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h. In fact, chlorides are known as excellent milling agents because they improve the efficiency of the milling process by creating microstructural defects and enabling the reduction of particles size thus increasing the surface area [157].

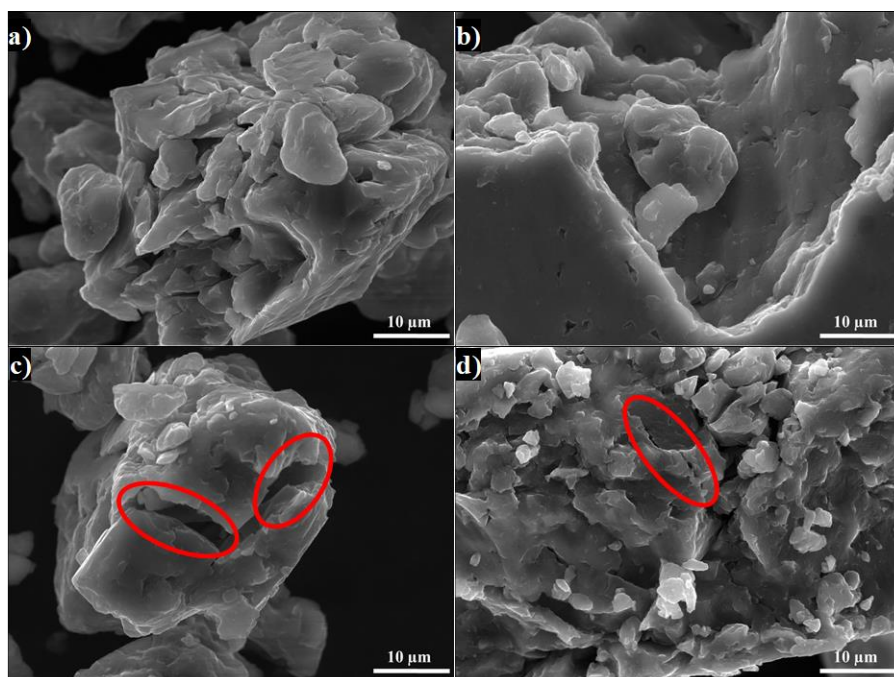


Fig. 7. SEM images of a) AZ91 2h, b) AZ91 + G 5h, c) AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and d) AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm. Red circles indicate surface defects formed during ball milling with AlCl<sub>3</sub>.

SEM micrographs display particles size reduction after ball milling for 2h (Fig. 7.a), the formation of relative flat surface in AZ91 + G 5h (Fig. 7.b) and microstructural defects (*i.e.* cracks) in AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h (Fig. 7.c). The surface roughness of AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h is justified by the effect of both additives (flat surface during the first milling with G and cracks formation when AlCl<sub>3</sub> is added, *Cf* Fig. 7.d).

### 3.3.2. Hydrogen production

Ball milling AZ91 for 2h at 350 rpm enhances its hydrolysis performance with a production of 15% of the theoretical H<sub>2</sub> volume in 60 minutes (Fig. 3.b). AZ91 + G 5h generates 65% of its theoretical generation capacity in 35 minutes while AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h produces the same H<sub>2</sub> volume in only 8 minutes. Fig. 3.b shows that the best hydrolysis performances were obtained for AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h with 75% of its theoretical H<sub>2</sub> generation capacity reached in less than 5 minutes. The reactivity, in term of hydrolysis performances, of the AZ91 milled in this study varies in the same order as the milled AZ91 sacrificial anodes [40]. The slightly lower hydrolysis performance obtained with this present AZ91 alloy is attributed to the presence of less corrosive Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [33] since only Al (no Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) was detected in the sacrificial anode AZ91 [39].

Open circuit potential of AZ91 milled at 350 rpm increases from -1.63 V/SCE for un-milled AZ91 to an average of -1.52 V/SCE. This variation is attributed, as mentioned in section 3.2.2, to the formation of Mg(OH)<sub>2</sub> on the surface during the immersion in the “model” seawater solution while the increase of the OCP for AZ91 milled with graphite is attributed to a galvanic coupling between Mg – G and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> – G. On the other hand, anodic polarization measurements (Fig. 3.b and last 4 rows of Table 3) confirm the hydrolysis results mentioned above. Indeed, the calculated current density ( $J_{corr}$ ) increases from 0.03 mA/cm<sup>2</sup> for AZ91 alloy to 4.9 mA/cm<sup>2</sup> for AZ91 2h, 8.3 mA/cm<sup>2</sup> for AZ91 + G 5h, 10.4 mA/cm<sup>2</sup> for AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and 11.3 mA/cm<sup>2</sup> for AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h (Table 3). The effect of each milling additive was reported in section 3.2.

### 3.3.3. Electrochemical impedance spectroscopy

EIS spectra (Nyquist plot) of AZ91 milled at 350 rpm display the presence of a capacitive and an inductive loop (Fig. 8). AZ91 2h and AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h spectra display the same trend as AZ91 + G 5h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h (Supplementary material Fig. 4). Electrochemical parameters calculated from the fit of the experimental data are represented in Table 5. The electrochemical parameters determined using ZView software are summarized in supplementary material Table 2.

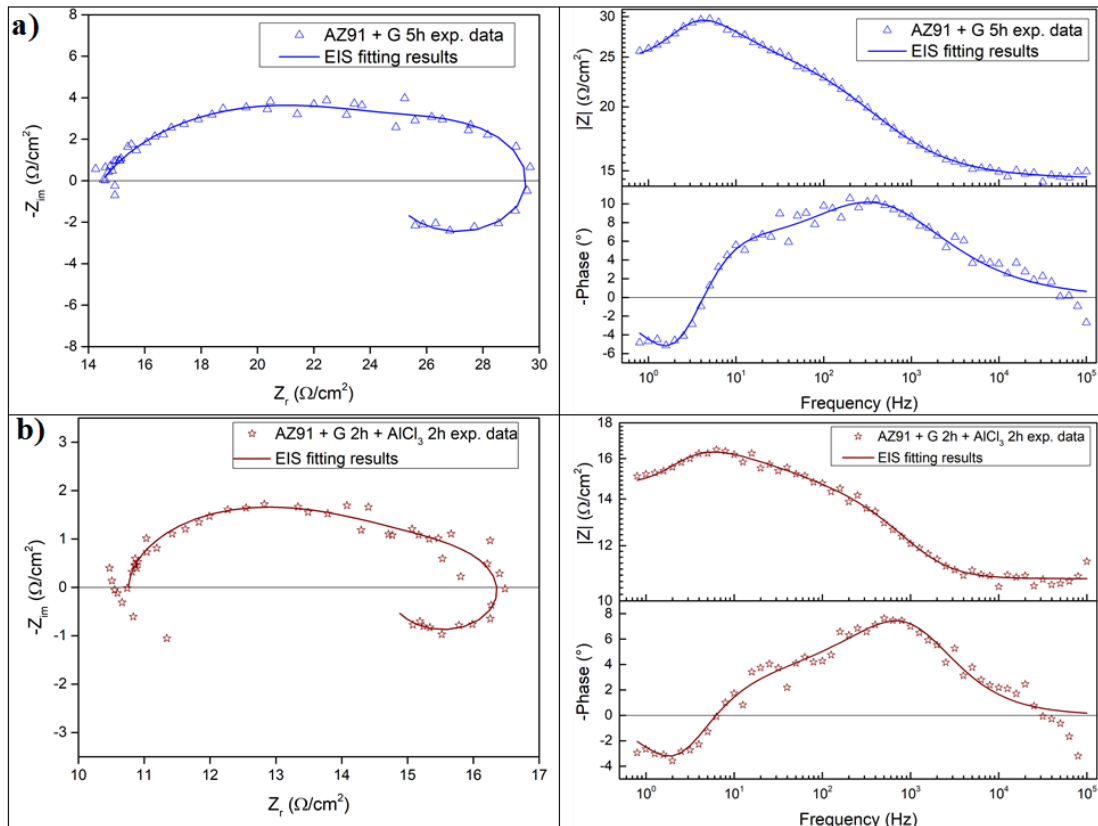


Fig. 8. Nyquist (left) and Bode (right) plots for: a) AZ91 + G 5h and b) AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm.

The double layer capacitance C<sub>1</sub> increases to 20 μF/cm<sup>2</sup> for AZ91 2h and 130 μF/cm<sup>2</sup> for AZ91 + G 5h (Table 5). The decrease in C<sub>1</sub> for AZ91 milled with AlCl<sub>3</sub> may be attributed to the dissolution of AlCl<sub>3</sub> which changes the composition of the electrolyte at the interface material-electrolyte. As observed previously (section 3.2.3), R<sub>t</sub> are higher than R<sub>p</sub> due to the consideration of the inductive loop in the calculations. Moreover, both R<sub>p</sub> and R<sub>t</sub> decrease in the following order: AZ91 2h < AZ91 + G 5h < AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h < AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h.

Table 5. Electrochemical parameters calculated from best fit of impedance data of AZ91, AZ91 2h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm.

	AZ91	AZ91 2h	AZ91 + G 5h	AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 2h	AZ91 + G 2h + AlCl <sub>3</sub> 2h
R <sub>s</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	13	15	15	10	11
C <sub>1</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	5	20	130	90	80
C <sub>2</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	9	1.3	∞	∞	∞
R <sub>t</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	1245	90	15	8	6
R <sub>p</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	700	56	10	5	4

EIS results are in accordance with the results obtained by the hydrolysis tests and the anodic polarization measurements. In fact, ball milling with the chronological addition of graphite and  $\text{AlCl}_3$  is beneficial to improve the reactivity of AZ91 alloy. On the other hand, milling for shorter duration (*e.g.* 2h) with  $\text{AlCl}_3$  is better than milling with graphite for 5h ( $J_{\text{corr}}(\text{AZ91} + \text{AlCl}_3 \text{ 2h}) = 10.4 \text{ mA/cm}^2 > J_{\text{corr}}(\text{AZ91} + \text{G 5h}) = 8.3 \text{ mA/cm}^2$ ).

#### 4. Comparison between both milling strategies

The crystallinity of AZ91 is affected by the milling strategy: Mg crystallite size is approximately constant for AZ91 milled at 250 rpm while  $\tau_{\text{Mg}}$  decreases more for AZ91 milled at 350 rpm (Table 2). As for particles size  $d_{90}$ , milling at 350 rpm without additives further decreases the particles size (33  $\mu\text{m}$  for AZ91 5h vs. 20  $\mu\text{m}$  for AZ91 2h, *Cf* Table 2). For AZ91 + G 5h milled at 250 rpm and 350 rpm, the approximately same  $d_{90}$  values can be attributed to the lubricant effect of G which minimizes the effect of ball-powder collisions.

AZ91 milled at 350 rpm are more reactive with the “model” seawater solution than those milled at 250 rpm. Indeed, AZ91 + G 5h milled at 350 rpm generates 65% of its theoretical  $\text{H}_2$  generation capacity in 35 minutes while the same material milled at 250 rpm generates only 45% of its theoretical  $\text{H}_2$  generation capacity in 60 minutes. Extending milling time with graphite promotes the homogeneous repartition of graphite on the surface of AZ91 hence forming a “continuous” protective layer. On the other hand, the addition of  $\text{AlCl}_3$  improves the hydrolysis performance of AZ91 more than graphite. In fact,  $\text{AlCl}_3$  enhanced the hydrolysis performance of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [33] which constitutes 21 wt.% of AZ91 alloy. The synergetic effect of G and  $\text{AlCl}_3$  is beneficial whatever the milling rotation speed. Nevertheless, the chronological addition of G followed by  $\text{AlCl}_3$  (*i.e.* AZ91 + G 2h +  $\text{AlCl}_3$  2h) leads to the highest reactivity in term of hydrolysis performances with a generation of 75% of its theoretical capacity in few minutes [39, 40].

OCP of milled materials is only affected by the milling additives. For example, each of the following couple of materials have the same potential: AZ91 milled without additives, AZ91 milled with graphite, AZ91 milled with  $\text{AlCl}_3$  and AZ91 milled with graphite and  $\text{AlCl}_3$  (Table 3). The corrosion current densities were higher for AZ91 milled at 350 rpm (except for AZ91 milled without additives) in agreement with the hydrolysis tests results.

EIS measurements are an efficient tool to evaluate the effect of milling strategies. In this study, we are interested in evaluating the variation of  $R_p$  and  $R_t$  since it permits the estimation of the corrosion rate (*i.e.*  $R_p$  and  $R_t$  are inversely proportional to  $J_{\text{corr}}$ ). The double layer capacitance  $C_1$  is higher for AZ91 milled at 250 rpm suggesting higher thickness of the passivation layer formed on the surface during the immersion in 3.5 wt.% NaCl solution. Conversely,  $R_t$  and  $R_p$  are lower for AZ91 milled at 350 rpm indicating higher corrosion rate for these materials. Note that AZ91 +



G 5h in both cases (*i.e.* 250 rpm and 350 rpm) reveals approximately the same electrochemical parameters calculated from EIS fitting. Moreover, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h shows approximately the same R<sub>p</sub> and R<sub>t</sub>. This suggests that the electrical properties of the surface in combination with physico-chemical processes are only affected by the milling additive and not by the global milling strategy (*i.e.* milling rotational speed, powder to ball mass ratio and milling sequence).

## 5. Conclusion

In brief, both milling strategies lead to activate a “standard” AZ91 alloy (*i.e.* contains Mg, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and Mg<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>) and enhance its hydrolysis performance. However, milling at 350 rpm is more energetic and improves the most the reactivity of AZ91. The best material (yield of 75% reached in less than 5 minutes) was obtained by chronological addition of G and AlCl<sub>3</sub> where AZ91 was milled at 350 rpm for 2h with graphite followed by further milling for 2h with AlCl<sub>3</sub>. By this process, the hydrolysis yield and consequently the corrosion rate increased by more than 400 percent compared to AZ91 ball milled 2h at 350 rpm and almost 1000 percent compared to AZ91 alloy. H<sub>2</sub> production was also faster: this ball milling strategy leads to the multiplication of the hydrogen generation rate by 60 times and 128 times compared to AZ91 ball milled 2h at 350 rpm and AZ91 alloy respectively.

The evaluation of the reactivity of the milled materials is more complex. The rapid Mg dissolution rates complicates the process of determining long-term corrosion rates via anodic polarization. Furthermore, EIS measurements elucidate the effect of the presence of milling additives without distinguishing between 2 materials milled with the same additives but with different strategies. Additionally, the dissimilarity between electrochemical tests and hydrolysis tests can be attributed to the morphological properties of the material. In fact, powders are used for the hydrolysis test while pellets from condensed powder are used in the electrochemical tests. We believe that, in order to investigate the hydrogen production from a material (hence its corrosion), the three technics (*i.e.* hydrolysis, anodic polarization and EIS) should be considered. The corrosion rate estimated by EIS measurements (*i.e.* R<sub>p</sub> and R<sub>t</sub>) is only relevant on the milling additive effect and not on the milling strategy effect.

To conclude, starting from a “standard” AZ91, one of the most corrosion-resistant Mg-based alloys, we improved the hydrogen production by its hydrolysis in a “model” seawater solution with a generation of 75% in a few minutes. Replacing pure Mg with Mg-based waste will reduce the cost of hydrogen production by this technology. Therefore, by using this “green” hydrogen generator with a proton-exchange membrane fuel cell, a clean energy generator can be established for light and/or short distance mobility.

## **Acknowledgments**

This work was financially supported by the AZM & SAADE Association, the Lebanese University (Scientific research support program), the Lebanese Council of Scientific Research (CNRSL) and Bordeaux foundation. The authors thank Prof. Olivier Devos for valuable discussion on the EIS results.

---

# Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach)

S. Al Bacha, I. Aubert, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet.

## Supplementary materials

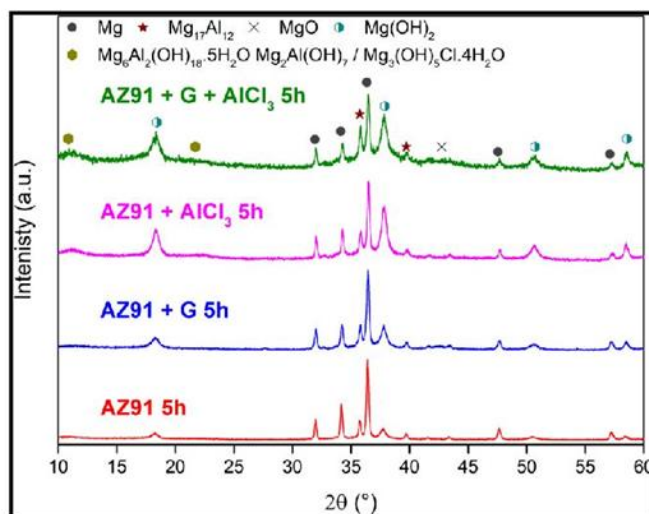


Figure 1: XRD patterns of AZ91 5h, AZ91 + G 5h, AZ91 +  $AlCl_3$  5h and AZ91 + (G +  $AlCl_3$ ) 5h milled at 250 rpm after hydrolysis.

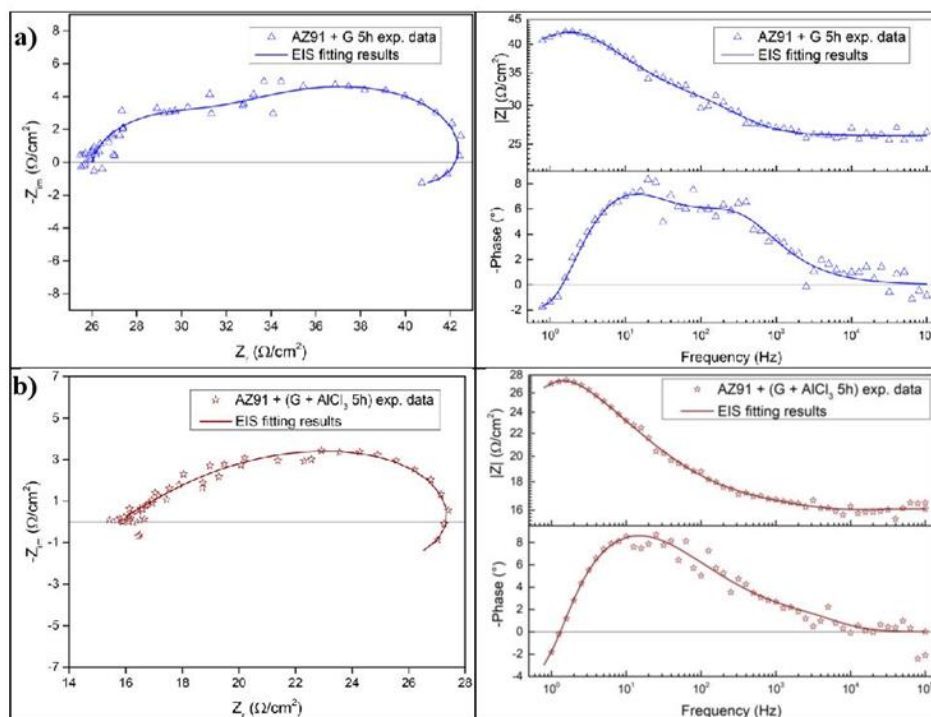


Figure 2: Nyquist (left) and Bode (right) plots for: a) AZ91 + G 5h and b) AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm.

Table 1: EIS fitting parameters obtained from best fit of impedance data of AZ91, AZ91 5h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 5h and AZ91 + (G + AlCl<sub>3</sub>) 5h milled at 250 rpm.

	AZ91	AZ91 5h	AZ91 + G 5h	AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 5h	AZ91 + (G + AlCl <sub>3</sub> ) 5h
<b>Rs (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	13	19	26	45	16
<b>CPE1</b> (μF/cm <sup>2</sup> .s <sup>n1</sup> )	10	581	308	740	138
n1	0.92	0.64	0.9	0.75	1
<b>R1 (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	663	40	6	1	0.7
<b>CPE2</b> (μF/cm <sup>2</sup> .s <sup>n2</sup> )	174	3954	9552	67281	14647
n2	0.67	0.9	0.67	0.89	0.55
<b>R2 (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	767	9	15	1	15
<b>R3 (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	1372	61	38	12	16
<b>L (H/cm<sup>2</sup>)</b>	842	10	8	3	5

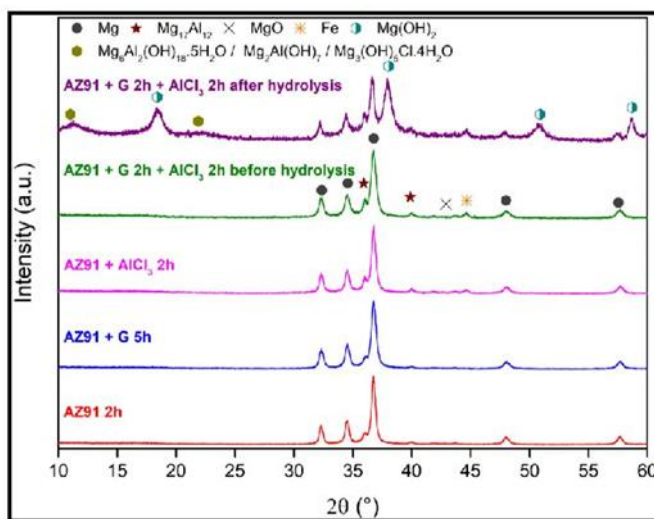


Figure 3: XRD patterns of AZ91 2h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm before hydrolysis and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h after hydrolysis.

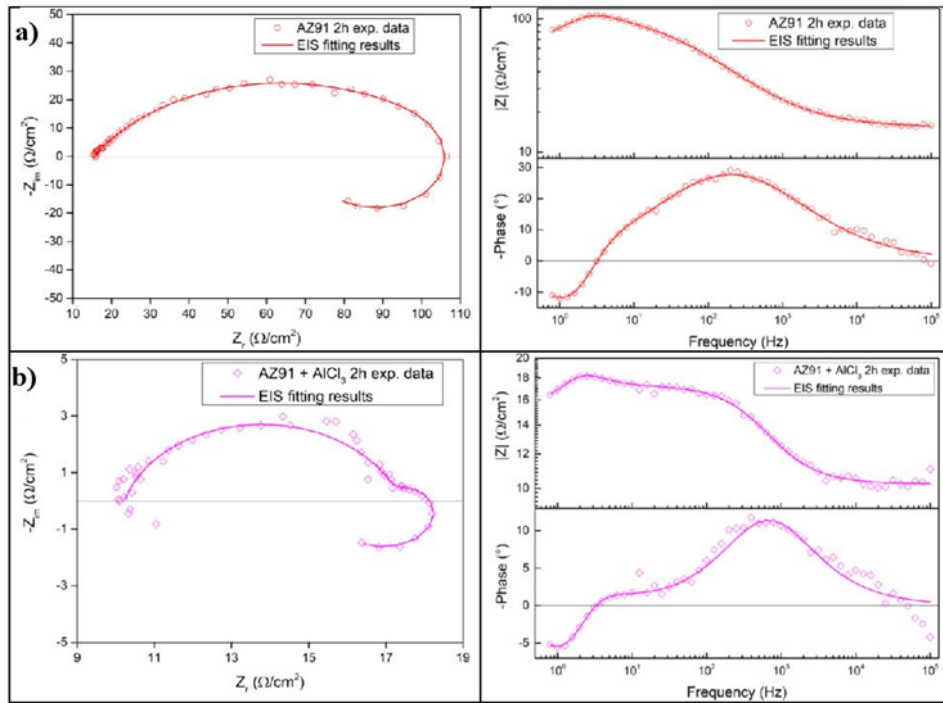


Figure 4: Nyquist (left) and Bode (right) plots for: a) AZ91 2h and b) AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm.

Table 2: EIS fitting parameters obtained from best fit of impedance data of AZ91, AZ91 2h, AZ91 + G 5h, AZ91 + AlCl<sub>3</sub> 2h and AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h milled at 350 rpm.

	AZ91	AZ91 2h	AZ91 + G 5h	AZ91 + AlCl <sub>3</sub> 2h	AZ91 + G 2h + AlCl <sub>3</sub> 2h
<b>Rs (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	13	15	15	10	11
<b>CPE1</b> $\frac{Q1}{(\mu F/cm^2 \cdot s^{n1})}$	10	213	953	302	79
n1	0.92	0.71	0.68	0.83	1
<b>R1 (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	663	0.01	12	7.1	0.1
<b>CPE2</b> $\frac{Q2}{(\mu F/cm^2 \cdot s^{n2})}$	174	1537	17271	36554	46900
n2	0.67	0.34	0.7	1	0.24
<b>R2 (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	767	127	11	3	9
<b>R3 (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	1372	100	20	10	9
<b>L (H/cm<sup>2</sup>)</b>	842	20	2	2	1

## IV.4. Conclusions

Dans ce chapitre, la problématique liée à l'interaction entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  est résolue. La comparaison entre divers matériaux modèles possédant la même composition que l'alliage commercial AZ91 (79% en masse de Mg + 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$ ) a signalé que la présence de  $Mg_{17}Al_{12}$  avec le Mg améliore les performances d'hydrolyse ainsi que la cinétique de corrosion des matériaux Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$ . Pourtant, ces alliages sont connus parmi les matériaux les plus résistants à la corrosion. Ceci est explicable à partir des résultats des tests d'hydrolyse et électrochimiques. En effet, l'Al ajouté au Mg forme  $Mg_{17}Al_{12}$  qui, possédant un potentiel plus élevé, se comporte comme une cathode en présence de Mg (anode). Ainsi, la corrosion est accélérée initialement en raison du couplage galvanique entre les deux composants du matériau. De ce fait, une couche de passivation de  $MgO/Mg(OH)_2$  et  $Al_2O_3/Al(OH)_3$  très protectrice se forme, empêche (ou limite) l'accès des oxydants (eau, air) vers les couches internes du matériau et réduit le taux de corrosion. La réduction de la taille des particules d'AZ91 est bénéfique pour l'hydrolyse. A l'opposé des matériaux massifs, les petites particules permettent un nombre plus élevé de sites actifs d'hydrolyse accélérant ainsi la corrosion initiale de l'alliage. En conséquence, la formation d'une couche de passivation très protectrice en raison de la corrosion favorisée de Mg et de  $Mg_{17}Al_{12}$  explique la bonne résistance à la corrosion des matériaux Mg – Al.

L'interface Mg– $Mg_{17}Al_{12}$  a été étudiée localement par microscopie électrochimique à balayage. Les cartographies de la surface du matériau Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$ , immergé dans une solution à 0,35% en masse de NaCl, enregistrées en détectant l'hydrogène produit, montre que la production de  $H_2$  est maximale à l'interface entre les deux composants. En comparant Mg pur et  $Mg_{17}Al_{12}$  pur au mélange Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$ , nous avons mis en évidence, de manière expérimentale, l'amélioration des performances d'hydrolyse de Mg et de  $Mg_{17}Al_{12}$  suite au couplage galvanique établi entre ces deux phases. En fait, le couplage galvanique favorise normalement la corrosion de l'anode (*e.g.* Mg) et réduit celle de la cathode (*e.g.*  $Mg_{17}Al_{12}$ ). Toutefois, nous avons démontré que, dans les alliages AZ91, le couplage galvanique accélère la corrosion de l'anode et de la cathode.

Ainsi, lorsque l'interface entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  augmente, le couplage galvanique entre ces deux phases est plus important. Il convient de souligner que l'augmentation de l'efficacité du broyage d'AZ91 jusqu'à atteindre les mêmes propriétés (structurales et microstructurales) que Mg broyé en présence de  $Mg_{17}Al_{12}$  améliorera la génération d'hydrogène par la réaction d'hydrolyse.

En outre, la production d'hydrogène par hydrolyse d'un alliage commercial d'AZ91 a été évaluée en illustrant l'effet de la vitesse et des additifs de broyage. Le rendement d'hydrolyse du matériau le plus réactif AZ91 + G 2h +  $AlCl_3$  2h broyé à 350 tours/min est augmenté de plus de 400% et la vitesse moyenne de production de  $H_2$  est augmentée de 60 fois par rapport à AZ91 broyé pendant 2h sans additifs à 350 tours/min et ce rendement augmente de presque 1000% et la vitesse moyenne de production de  $H_2$  est augmentée de 128 fois par rapport à l'alliage AZ91 commercial.

Pour conclure, des alliages d'AZ91 non recyclables peuvent être traités mécaniquement, en ajoutant des additifs peu coûteux tel que le graphite et le chlorure d'aluminium, pour les utiliser en tant que réactifs pour la production d'hydrogène par hydrolyse dans l'eau de mer.

Ainsi, une production d'hydrogène vert significative peut être obtenue à partir de déchets d'alliages de magnésium non recyclables. C'est la raison pour laquelle nous parlons de seconde vie des déchets d'alliages de magnésium.



## Références bibliographiques du chapitre IV

1. Eliane Alasmar, "Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2018.
2. R. E. Smallman *et al.*, "Characterization and Analysis" dans Modern Physical Metallurgy, 2014, Butterworth-Heinemann, Oxford, 159-250.
3. Ebrahim Tolouie *et al.*, "Effect of  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase on microstructure, texture and mechanical properties of AZ91 alloy processed by asymmetric hot rolling". Materials Science and Engineering: A, 2018, 738, 81-89.
4. B. Ratna Sunil *et al.*, "Effect of aluminum content on machining characteristics of AZ31 and AZ91 magnesium alloys during drilling". Journal of Magnesium and Alloys, 2016, 4, 15-21.
5. Swetha Chowdary V *et al.*, "Influence of heat treatment on the machinability and corrosion behavior of AZ91 Mg alloy". Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6, 52-58.
6. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrolysis properties, corrosion behavior and microhardness of AZ91 "model" alloys". Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845, 156283.
7. Sukanchan Palit, "Recent Advances in Corrosion Science: A Critical Overview and a Deep Comprehension" dans Direct Synthesis of Metal Complexes, 2018, Elsevier, 379-411.
8. Abdel Salam Hamdy Makhlouf, "Intelligent Stannate-Based Coatings of Self-Healing Functionality for Magnesium Alloys" dans Intelligent Coatings for Corrosion Control, 2015, Butterworth-Heinemann, Boston, 537-555.
9. Branko N. Popov, "Galvanic Corrosion" dans Corrosion Engineering, 2015, Elsevier, Amsterdam, 239-287.
10. E. Alasmar *et al.*, "Hydrogen generation from Mg NdNiMg<sub>15</sub> composites by hydrolysis reaction". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 523-530.
11. Ying-Chao Zhao *et al.*, "Formation and characteristic corrosion behavior of alternately lamellar arranged  $\alpha$  and  $\beta$  in as-cast AZ91 Mg alloy". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770, 549-558.
12. E. Rocca *et al.*, "Corrosion behaviour of chemical conversion treatments on as-cast Mg-Al alloys: Electrochemical and non-electrochemical methods". Corrosion Science, 2010, 52, 2172-2178.
13. S. Al Bacha *et al.*, "Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach)". Journal of Magnesium and Alloys, 2021,
14. M. S. Dargusch *et al.*, "The effect of aluminium content on the eutectic morphology of high pressure die cast magnesium-aluminium alloys". Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492, L64-L68.

15. Guangling Song *et al.*, "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride". Corrosion Science, 1998, 40, 1769-1791.
16. Guangling Song *et al.*, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D". Corrosion Science, 1998, 41, 249-273.
17. O. Lunder *et al.*, "The Role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91". Corrosion, 1989, 45, 741-748.
18. I. B. Singh *et al.*, "A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution". Journal of Magnesium and Alloys, 2015, 3, 142-148.
19. Leslie G. Bland *et al.*, "Assessing the Corrosion of Multi-Phase Mg-Al Alloys with High Al Content by Electrochemical Impedance, Mass Loss, Hydrogen Collection, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Solution Analysis". Corrosion, 2017, 73, 526-543.
20. Hui Feng *et al.*, "Effect of the second phases on corrosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys". Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695, 2330-2338.
21. Zhaohui Wen *et al.*, "Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid". Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488, 392-399.
22. Jian Chen *et al.*, "States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution". Corrosion Science, 2008, 50, 1292-1305.
23. Sang Kyu Woo *et al.*, "Effects of combined addition of Ca and Y on the corrosion behaviours of die-cast AZ91D magnesium alloy". Corrosion Science, 2020, 166, 108451.
24. M. Esmaily *et al.*, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion". Progress in Materials Science, 2017, 89, 92-193.
25. Zhe Zhang *et al.*, "Influence of trace As content on the microstructure and corrosion behavior of the AZ91 alloy in different metallurgical conditions". Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8, 301-317.
26. S. Al Bacha *et al.*, "Corrosion of pure and milled Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in "model" seawater solution". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 15805-15813.
27. S. Al Bacha *et al.*, "Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>". Electrochemistry Communications, 2020, 119, 106813.
28. Ming-Chun Zhao *et al.*, "Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91". Corrosion Science, 2008, 50, 1939-1953.
29. M. C. Zhao *et al.*, "Influence of Homogenization Annealing of AZ91 on Mechanical Properties and Corrosion Behavior". Advanced Engineering Materials, 2008, 10, 93-103.
30. Ying-liang Cheng *et al.*, "Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19, 517-524.

31. M. C. Zhao *et al.*, "Corrosion of AZ91 - Influence of the  $\beta$ -Phase Morphology". Materials Science Forum, 2009, 618-619, 473-478.
32. Ezgi Bütev Öcal *et al.*, "Comparison of the short and long-term degradation behaviors of as-cast pure Mg, AZ91 and WE43 alloys". Materials Chemistry and Physics, 2020, 241, 122350.
33. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling in presence of additives (Graphite,  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  and NaCl) on the hydrolysis performances of  $Mg_{17}Al_{12}$ ". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 6102-6109.
34. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 17515-17524.
35. E. Alasmar *et al.*, "Hydrogen generation from Nd-Ni-Mg system by hydrolysis reaction". Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740, 52-60.
36. A. S. Awad *et al.*, "Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides ( $Nb_2O_5$  and  $V_2O_5$ ) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell". Energy, 2016, 95, 175-186.
37. Wentai Zhang *et al.*, "Anodic dissolution dictates the negative difference effect (NDE) of magnesium corrosion more in chemical pathway". Materials Letters, 2018, 232, 54-57.
38. T. R. Thomaz *et al.*, "The negative difference effect of magnesium and of the AZ91 alloy in chloride and stannate-containing solutions". Corrosion Science, 2010, 52, 2235-2243.
39. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 20883-20893.
40. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction". Journal of Power Sources, 2020, 479, 228711.
41. Jun-Yen Uan *et al.*, "Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 1677-1687.
42. Jun-Yen Uan *et al.*, "Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 6137-6142.
43. S. W. Xu *et al.*, "Effect of  $Mg_{17}Al_{12}$  precipitates on the microstructural changes and mechanical properties of hot compressed AZ91 magnesium alloy". Materials Science and Engineering: A, 2009, 523, 47-52.
44. Jong Un Lee *et al.*, "Effects of homogenization time on aging behavior and mechanical properties of AZ91 alloy". Materials Science and Engineering: A, 2018, 714, 49-58.
45. Fukui *et al.*, "Evaluation methods for properties of nanostructured body" dans Nanoparticle Technology Handbook, 2012, Elsevier, Amsterdam, 317-383.

46. T. Tayeh *et al.*, "Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis". International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 3109-3117.
47. Fei Xiao *et al.*, "Hydrogen generation from hydrolysis of activated magnesium/low-melting-point metals alloys". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 1366-1373.
48. Alexander Monas *et al.*, "Divorced Eutectic Solidification of Mg-Al Alloys". JOM, 2015, 67, 1805-1811.
49. R Winston Revie, "Uhlig's corrosion handbook", 2011, John Wiley & Sons.
50. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling". Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404-406, 712-715.
51. Yusuke Hattori *et al.*, "Dissolution process analysis using model-free Noyes–Whitney integral equation". Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 102, 227-231.
52. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media". Electrochimica Acta, 2004, 49, 2461-2470.
53. XiuBo Xie *et al.*, "Recent advances in hydrogen generation process via hydrolysis of Mg-based materials: A short review". Journal of Alloys and Compounds, 2020, 816, 152634.
54. Xiaoge Gregory Zhang, "Corrosion Potential and Corrosion Current" dans Corrosion and Electrochemistry of Zinc, 1996, Springer US, Boston, MA, 125-156.
55. M. Curioni *et al.*, "Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging". Electrochimica Acta, 2015, 166, 372-384.
56. Zhongyu Cui *et al.*, "Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate". Electrochimica Acta, 2018, 278, 421-437.
57. A. D. King *et al.*, "Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study". Electrochimica Acta, 2014, 121, 394-406.
58. M. Curioni, "The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging". Electrochimica Acta, 2014, 120, 284-292.
59. Zhiming Shi *et al.*, "Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation". Corrosion Science, 2010, 52, 579-588.
60. Jithu Jayaraj *et al.*, "Composite magnesium phosphate coatings for improved corrosion resistance of magnesium AZ31 alloy". Corrosion Science, 2016, 113, 104-115.
61. Tianxu Zheng *et al.*, "Fabrication of corrosion-resistant superhydrophobic coating on magnesium alloy by one-step electrodeposition method". Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7, 193-202.

62. Serge Chechirlian, "*Contribution à l'étude électrochimique de la corrosion dans les milieux a faible conductivité : application à l'étude du comportement d'aciers inoxydables austénitiques dans les solutions concentrées d'acide acétique*". Thèse de l'Université de Lyon, 1989.
63. Pedro Córdoba-Torres, "*Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity*". *Electrochimica Acta*, 2017, 225, 592-604.
64. Dino Klotz, "*Negative capacitance or inductive loop? – A general assessment of a common low frequency impedance feature*". *Electrochemistry Communications*, 2019, 98, 58-62.
65. J. A. L. Dobbelaar *et al.*, "*Impedance Measurements and Analysis of the Corrosion of Chromium*". *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137, 2038-2046.
66. S. Bender *et al.*, "*A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion*". *Materials and Corrosion*, 2012, 63, 707-712.
67. Mark E Orazem *et al.*, "*Electrochemical impedance spectroscopy*", 2017, John Wiley & Sons.
68. Pankaj Agarwal, "*Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy*". *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139, 1917.
69. J. N. Murray *et al.*, "*Utilization of the Specific Pseudocapitance for Determination of the Area of Corroding Steel Surfaces*". *Corrosion*, 1988, 44, 533-538.
70. Guangling Song *et al.*, "*Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol*". *Corrosion Science*, 2004, 46, 1381-1399.
71. Philippe Dauphin-Ducharme *et al.*, "*Corrosion Product Formation Monitored Using the Feedback Mode of Scanning Electrochemical Microscopy with Carbon Microelectrodes*". *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162, C677-C683.
72. M. V. Mirkin *et al.*, "*Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. Update 1: Five years after*". *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13, 21196-212.
73. G. Wittstock *et al.*, "*Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates*". *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46, 1584-617.
74. D. Polcari *et al.*, "*Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015*". *Chem Rev*, 2016, 116, 13234-13278.
75. Nicholas A. Payne *et al.*, "*The Application of Scanning Electrochemical Microscopy to Corrosion Research*". *Corrosion*, 2017, 73, 759-780.
76. Hong Li *et al.*, "*Kinetic Study of Hydrogen Evolution Reaction over Strained MoS<sub>2</sub> with Sulfur Vacancies Using Scanning Electrochemical Microscopy*". *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 5123-5129.
77. E. Ventosa *et al.*, "*Scanning electrochemical microscopy of Li-ion batteries*". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 28441-28450.

78. Ushula Mengesha Tefashe *et al.*, "Local flux of hydrogen from magnesium alloy corrosion investigated by scanning electrochemical microscopy". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 720-721, 121-127.
79. S. Schumann, "The Paths and Strategies for Increased Magnesium Applications in Vehicles". *Materials Science Forum*, 2005, 488-489, 1-8.
80. Carlos H. Caceres, "Economical and Environmental Factors in Light Alloys Automotive Applications". *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38, 1649-1662.
81. Robert E. Brown, "Magnesium Recycling Yesterday, Today, Tomorrow" dans *Recycling of Metals and Engineercd Materials*, 2013, 1317-1329.
82. Robert L. Edgar, "Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys" dans *Magnesium Alloys and their Applications*, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, FRG., 1-8.
83. G. Hanko *et al.*, "Recycling automotive magnesium scrap". *Jom*, 2002, 54, 51-54.
84. A Javaid *et al.*, "Literature review on magnesium recycling" dans *Magnesium technology*, 2006, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7-12.
85. Z. H. Tan *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of Mg<sub>2</sub>Si". *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770, 108-115.
86. Miaolian Ma *et al.*, "Promoting hydrogen generation from the hydrolysis of Mg-Graphite composites by plasma-assisted milling". *Energy*, 2019, 167, 1205-1211.
87. Zhenhua Tan *et al.*, "Hydrogen generation by hydrolysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Si composite and enhanced kinetics performance from introducing of MgCl<sub>2</sub> and Si". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 2903-2912.
88. Minghong Huang *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis of Mg-oxide composites". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 22305-22311.
89. S. A. Pighin *et al.*, "Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020 827, 154000.
90. Liuzhang Ouyang *et al.*, "Enhancing the Regeneration Process of Consumed NaBH<sub>4</sub> for Hydrogen Storage". 2017, 7, 1700299.
91. Yongyang Zhu *et al.*, "Closing the Loop for Hydrogen Storage: Facile Regeneration of NaBH<sub>4</sub> from its Hydrolytic Product". 2020, 59, 8623-8629.
92. Kang Chen *et al.*, "Converting H<sup>+</sup> from coordinated water into H<sup>-</sup> enables super facile synthesis of LiBH<sub>4</sub>". *Green Chemistry*, 2019, 21, 4380-4387.
93. S. Al Bacha *et al.*, "Clean hydrogen production by the hydrolysis of magnesium-based material: Effect of the hydrolysis solution". *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282,

94. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 16169-16177.
95. L. J. Liu *et al.*, "Corrosion of magnesium and its alloys". *Corrosion Science*, 2009, 51, 1733-1737.
96. G. L. Song *et al.*, "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys". *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1, 11-33.
97. B. L. Mordike *et al.*, "Magnesium". *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 302, 37-45.
98. Rong-chang Zeng *et al.*, "Review of studies on corrosion of magnesium alloys". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16, s763-s771.
99. A. Pardo *et al.*, "Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media". *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 7890-7902.
100. S. A. Salman *et al.*, "A Comparative Electrochemical Study of AZ31 and AZ91 Magnesium Alloy". *International Journal of Corrosion*, 2010, 2010, 1-7.
101. Lei Wang *et al.*, "Electrochemical behaviour of AZ61 magnesium alloy in dilute NaCl solutions". *Materials & Design*, 2012, 33, 345-349.
102. Alejandro Samaniego *et al.*, "Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61". *Corrosion Science*, 2013, 68, 66-71.
103. Andrej Atrens *et al.*, "Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion". *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17, 400-453.
104. C. Ubeda *et al.*, "The role of the beta-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase on the anomalous hydrogen evolution and anodic dissolution of AZ magnesium alloys". *Corrosion Science*, 2020, 165, 108384.
105. Geneviève Baril *et al.*, "Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy". *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150, B488.
106. Gonzalo Galicia *et al.*, "Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy". *Corrosion Science*, 2009, 51, 1789-1794.
107. Geraint Williams *et al.*, "Localized Corrosion of Magnesium in Chloride-Containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique". *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155, C340.
108. Martin Jönsson *et al.*, "The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe". *Corrosion Science*, 2006, 48, 1193-1208.
109. G. S. Frankel *et al.*, "Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces". *Corrosion Science*, 2013, 70, 104-111.

110. J. M. Huang *et al.*, "The effect of particle size on hydrolysis properties of Mg<sub>3</sub>La hydrides". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 13564-13568.
111. Dodzi Zigah *et al.*, "Micro- and Nanoscopic Imaging of Enzymatic Electrodes: A Review". *ChemElectroChem*, 2019, 6, 5524-5546.
112. Feimeng Zhou *et al.*, "Scanning electrochemical microscopy. 16. Study of second-order homogeneous chemical reactions via the feedback and generation/collection modes". *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, 96, 4917-4924.
113. D. Filotás *et al.*, "A novel scanning electrochemical microscopy strategy for the investigation of anomalous hydrogen evolution from AZ63 magnesium alloy". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 308, 127691.
114. M. Grosjean *et al.*, "Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 1159-1163.
115. Henry Hu *et al.*, "Corrosion and surface treatment of magnesium alloys" dans *Magnesium Alloys- Properties in Solid and Liquid States*, 2014, IntechOpen, 67-108.
116. Allen J. Bard *et al.*, "Scanning electrochemical microscopy - a new technique for the characterization and modification of surfaces". *Accounts of Chemical Research*, 2002, 23, 357-363.
117. Juhyouon Kwak *et al.*, "Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode". *Analytical Chemistry*, 2002, 61, 1221-1227.
118. R. Cornut *et al.*, "A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 608, 59-66.
119. P. Dauphin-Ducharme *et al.*, "Surface Analytical Methods Applied to Magnesium Corrosion". *Anal Chem*, 2015, 87, 7499-509.
120. Song-Lin Li *et al.*, "Production of an Mg/Mg<sub>2</sub>Ni lamellar composite for generating H<sub>2</sub> and the recycling of the post-H<sub>2</sub> generation residue to nickel powder". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 13520-13528.
121. Emmanuel Mena-Morcillo, "In situ Investigation of the Initial Stages of AZ91D Magnesium Alloy Biodegradation in Simulated Body Fluid". *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13, 5141-5150.
122. A. D. Südholz *et al.*, "Electrochemical Properties of Intermetallic Phases and Common Impurity Elements in Magnesium Alloys". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14, C5-C7.
123. Deyu Gan *et al.*, "Kinetic performance of hydrogen generation enhanced by AlCl<sub>3</sub> via hydrolysis of MgH<sub>2</sub> prepared by hydriding combustion synthesis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 10232-10239.
124. Yongan Liu *et al.*, "Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl<sub>3</sub>". *Energy*, 2013, 53, 147-152.



125. Furat Dawood *et al.*, "*Hydrogen production for energy: An overview*". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 3847-3869.
126. John C. Radcliffe, "*The water energy nexus in Australia – The outcome of two crises*". Water-Energy Nexus, 2018, 1, 66-85.
127. Méziane Boudellal, "*Power-to-Gas: Renewable Hydrogen Economy for the Energy Transition*", 2018, Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
128. David A. J. Rand, "*A journey on the electrochemical road to sustainability*". Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15, 1579-1622.
129. Uttara Sahaym *et al.*, "*Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'*". Journal of Materials Science, 2008, 43, 5395-5429.
130. D. J. Durbin *et al.*, "*Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications*". International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 14595-14617.
131. F. Mueller-Langer *et al.*, "*Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term*". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 3797-3810.
132. Gregorio Marbán *et al.*, "*Towards the hydrogen economy?*". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 1625-1637.
133. A. Midilli *et al.*, "*On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs*". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9, 255-271.
134. Emma S. Hanley *et al.*, "*The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives*". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82, 3027-3045.
135. Kaveh Mazloomi *et al.*, "*Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges*". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16, 3024-3033.
136. J. O. Abe *et al.*, "*Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 15072-15086.
137. Kalamaras *et al.*, "*Hydrogen production technologies: current state and future developments*". Conference Papers in Energy, 2013, 2013, 690627.
138. J. D. Holladay *et al.*, "*An overview of hydrogen production technologies*". Catalysis Today, 2009, 139, 244-260.
139. Ibrahim Dincer *et al.*, "*Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*". International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40, 11094-11111.
140. A. Konieczny *et al.*, "*Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen*". International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 264-272.

141. Mustafa Balat *et al.*, "Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 3589-3603.
142. Song-Lin Li *et al.*, "Mg-Mg<sub>2</sub>X (X=Cu, Sn) eutectic alloy for the Mg<sub>2</sub>X nano-lamellar compounds to catalyze hydrolysis reaction for H<sub>2</sub> generation and the recycling of pure X metals from the reaction wastes". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772, 489-498.
143. Xiaojiang Hou *et al.*, "Enhanced hydrogen generation behaviors and hydrolysis thermodynamics of as-cast Mg-Ni-Ce magnesium-rich alloys in simulate seawater". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 24086-24097.
144. Jun-Yen Uan *et al.*, "Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution". International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 2337-2343.
145. Shih-Hao Yu *et al.*, "Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap". International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 3033-3040.
146. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>)". International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40, 7483-7489.
147. Cuiping Wang *et al.*, "Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium-aluminum-iron material in aqueous solutions". International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 10843-10852.
148. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Hydrolysis of Mg-salt and MgH<sub>2</sub>-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production". Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416, 296-302.
149. O. A. Buryakovskaya *et al.*, "Hydrogen production properties of magnesium and magnesium-based materials at low temperatures in reaction with aqueous solutions". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785, 136-145.
150. Sennur Candan *et al.*, "A comparative study on corrosion of Mg-Al-Si alloys". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27, 1725-1734.
151. ASTM, "Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought", ASTM B275-05, 2005.
152. MY Hacıbrahimoglu *et al.*, "Structural and the corrosion characteristic study of AZ91 alloy with and without CuZn coating in 3% NaCl solution". Digest journal of nanomaterials and biostructures, 2015, 10, 1439-1447.
153. Chander Prakash *et al.*, "Synthesis, Characterization, Corrosion Resistance and In-Vitro Bioactivity Behavior of Biodegradable Mg-Zn-Mn<sup>-</sup>(Si-HA) Composite for Orthopaedic Applications". Materials (Basel, Switzerland), 2018, 11, 1602.
154. Yongan Liu *et al.*, "Hydrogen generation from Mg-LiBH<sub>4</sub> hydrolysis improved by AlCl<sub>3</sub> addition". Energy, 2014, 68, 548-554.

155. K. Gusieva *et al.*, "*Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying*". International Materials Reviews, 2015, 60, 169-194.
156. F. H. Cao *et al.*, "*Corrosion behavior of magnesium and its alloy in NaCl solution*". Russian Journal of Electrochemistry, 2007, 43, 837-843.
157. Shu Li *et al.*, "*Influence of chloride salts on hydrogen generation via hydrolysis of MgH<sub>2</sub> prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling*". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27, 562-568.

## **Chapitre V : Réflexions réalisées**



Les résultats présentés dans le paragraphe « production d'hydrogène à partir d'AZ91 » (partie IV.4) ont suggéré fortement qu'une seconde vie peut être offerte aux déchets à base de Mg en tant que réactifs d'hydrolyse pour la production d'hydrogène. Ceci montre que cette méthode permet (i) de surmonter la problématique du recyclage de ces déchets et (ii) de réduire le coût de H<sub>2</sub> en substituant Mg par des déchets moins coûteux. Suite aux résultats obtenus, il nous est apparu important de nous focaliser sur la problématique de la qualité de l'hydrogène produit par l'hydrolyse du magnésium ainsi que sur celle du recyclage du produit secondaire de l'hydrolyse en réactif.

## V.1. Pureté de l'hydrogène

L'hydrogène produit doit répondre (sans traitements supplémentaires si possible) aux exigences posées par la norme ISO 14687: 2019 pour l'alimentation des piles à combustibles à membranes échangeuses de protons [1]. L'analyse bibliographique montre que la composition de la solution d'hydrolyse est toujours reliée aux performances de la réaction [2-12] sans toutefois reporter son effet sur la qualité de l'hydrogène produit. Tan *et al.* [13] ont montré l'effet de l'anion (*e.g.* F<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>) associé au cation ammonium sur la formation de silane lors de l'hydrolyse de Mg<sub>2</sub>Si. La grande affinité chimique des fluorures pour l'ion silicium transforme, en une seule étape, les silanes explosifs en hydrogène. Bien que cette étude signale l'effet de la nature de la solution d'hydrolyse sur la composition du mélange gazeux, elle ne répond pas à l'objectif de l'évaluation de la qualité de l'hydrogène produit par hydrolyse.

De ce fait, l'effet de la nature de la solution d'hydrolyse sur la composition du mélange gazeux produit et la cinétique d'hydrolyse d'un des matériaux les plus performants reconnus par la littérature<sup>12</sup> – la poudre du magnésium broyé pendant 3h sous Ar avec 5% en masse de graphite et 5% en masse de nickel – est investigué. Pour limiter les paramètres influençant la cinétique de la réaction, la concentration en ions chlorures est maintenue constante. Subséquemment, les

---

<sup>12</sup> Pour réduire le nombre des facteurs pouvant affecter les résultats, l'étude n'a pas menée avec les alliages de Mg.

résultats obtenus lors de l'hydrolyse dans une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* 0,6 mol/l ou 3,5% en masse de NaCl) sont comparés à ceux obtenus dans les solutions à 0,6 mol/l de NH<sub>4</sub>Cl et de HCl.

### **V.1.1. Méthodes et techniques expérimentales**

Afin de mener à bien l'analyse chimique de l'hydrogène produit par l'hydrolyse de Mg–Ni–G dans les différentes solutions, deux méthodes ont été utilisées pour évaluer la composition du gaz collecté et estimer son humidité : la chromatographie en phase gazeuse et la psychrométrie.

#### V.1.1.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation de constituants d'un mélange en phase liquide ou gazeuse suite à l'interaction de ses composants avec une phase stationnaire. Il existe plusieurs types de chromatographies selon la nature de la phase stationnaire (*e.g.* solide ou liquide), la phase mobile (liquide ou gaz) et le soluté (solide dissous, liquide ou gaz). Nous avons utilisé la chromatographie gazeuse (GC). Cette technique présente plusieurs avantages : elle est rapide (l'analyse est faite en quelques minutes), efficace (offrant une bonne résolution), sensible (dépend du détecteur), nécessite souvent une petite quantité d'échantillons (quelques  $\mu\text{L}$ ), fiable et relativement simple [14]. Nous avons eu recours à un type spécifique de chromatographe en phase gazeuse : la micro chromatographie gaz (micro GC) qui est un système d'analyse de gaz miniature (comparé à un GC classique) construit sur la base des principes de la chromatographie en phase gazeuse. Sa petite taille permet de l'intégrer plus facilement sur une expérience et de consommer moins de gaz qu'une GC classique.

La figure V.1 schématise la configuration standard d'un chromatographe en phase gazeuse comportant une alimentation en gaz vecteur, un contrôleur de débit, un système d'injection, une colonne placée à l'intérieur d'un four à colonne, un détecteur et un système d'acquisition des données. L'échantillon à analyser est injecté à l'entrée d'une colonne chromatographique et entraîné par une phase mobile (*i.e.* gaz vecteur) à travers cette colonne. Les composants de l'échantillon (*i.e.* solutés ou analytes) se séparent les uns des autres en fonction de leurs

interactions avec la phase stationnaire à une température bien définie [14]. A la sortie de la colonne, les solutés séparés passent par un détecteur qui enregistre pour chaque éluant un signal (pic) dépendant de ses propriétés physico-chimiques.

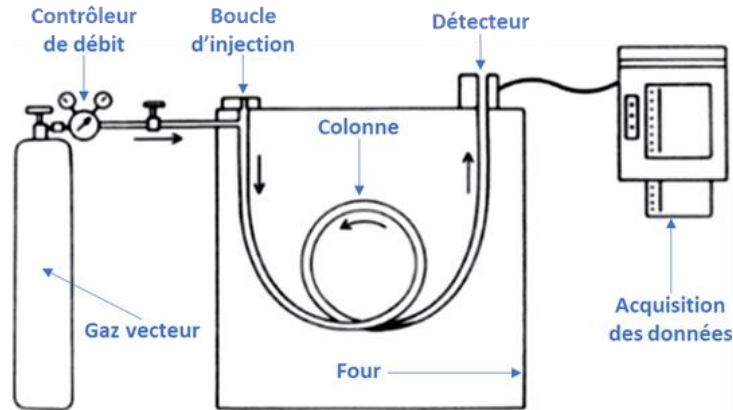


Figure V.1: Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse standard [14].

La chromatographie en phase gazeuse sert pour les analyses qualitatives et quantitatives. La figure V.2 est un exemple d'un pic chromatographique. D'une part, la position du pic ou le temps de rétention est le paramètre chromatographique adopté pour l'analyse qualitative (figure V.2). Il dépend principalement du débit, de la température, de la composition de la phase mobile et de l'état de la colonne. L'identité des pics peut être confirmée en enregistrant la réponse de chacun des solutés purs [14]. D'autre part, l'aire du pic permet la quantification du soluté dans l'échantillon en se référant à des droites d'étalonnage préalablement établies [14].

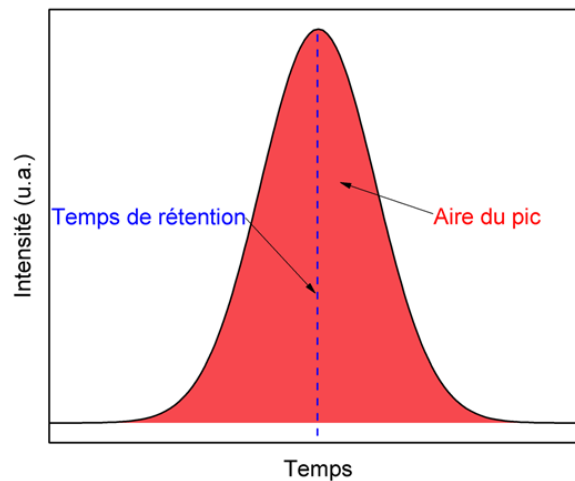


Figure V.2: Profil du pic chromatographique.



Un micro chromatographe en phase gazeuse VARIAN (CP-4900 PRO) équipé de deux colonnes en parallèle est utilisé dans cette thèse. La première colonne CP – Molsieve 5A, 10 m permet la séparation de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO tandis que les hydrocarbures volatils (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), le CO<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub>S et le SO<sub>2</sub> sont séparés à l'aide de la deuxième colonne CP-PoraPLOT Q, 10 m. Les molécules séparées sont analysées selon leurs conductivités thermiques à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) [15].

Le TCD se compose de quatre résistances identiques formant un pont de Wheatstone. Lorsqu'un soluté est élué avec le gaz vecteur, la conductivité thermique de ce mélange varie par rapport au gaz vecteur pur. Ainsi, le passage du mélange gaz vecteur-soluté à travers le canal d'analyse du détecteur rompt l'équilibre du pont et une tension de sortie est obtenue [16, 17].

#### V.1.1.2. Psychrométrie

L'humidité du gaz produit par l'hydrolyse de Mg-Ni-G est mesurée à l'aide d'un psychromètre transmetteur d'humidité et de température Delta Ohm DO 9861T (figure V.3).

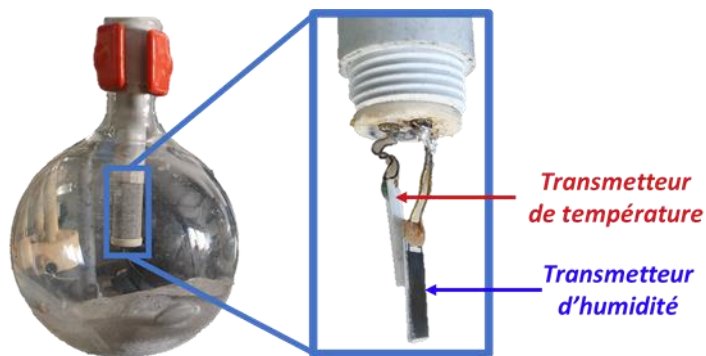


Figure V.3: Psychromètre DO 9861T.

Le transmetteur d'humidité est constitué de 3 plaques : une couche de polymère hygroscopique placée entre une électrode métallique en platine et une électrode perméable à l'eau. Selon le polymère utilisé, nous mesurerons des changements de résistance ou de capacité qui seront liés à l'humidité. Le polymère est un matériau hydrophile où l'adhérence de l'eau sur la surface est caractérisée par des liaisons hydrogène avec les groupements hydrophiles. Tout changement d'humidité relative et de température affecte la teneur en eau physisorbée sur le polymère (qui

est en équilibre thermodynamique avec l'eau de l'atmosphère). Cela modifie les caractéristiques électriques du capteur qui enregistre un courant proportionnel à la quantité d'eau adsorbée [18]. Le temps de réponse des capteurs à couche mince dépend de la capacité du polymère à atteindre l'équilibre avec l'air et de la présence du filtre de protection contre les poussières. Le filtre ralentit le libre-échange avec l'atmosphère et augmente le temps de réponse réel.

### V.1.2. Résumé des résultats

La production d'hydrogène via l'hydrolyse de Mg pour un système de génération de H<sub>2</sub> à la demande en étudiant l'effet de la composition de la solution d'hydrolyse sur les performances d'hydrolyse de Mg–Ni–G et sur la qualité de l'hydrogène est reportée ci-après.

L'abaissement du pH de la solution, par remplacement de la solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* 3,5% en masse de NaCl correspondant à 0,6 mol/l de NaCl) par l'acide faible NH<sub>4</sub>Cl ou l'acide fort HCl, améliore la cinétique de génération d'hydrogène. Ceci est attribué à la favorisation de la dissolution de la couche de passivation de Mg(OH)<sub>2</sub> (la concentration en ions chlorures dans les trois solutions étant fixée à 0,6 mol/l). Lors de l'hydrolyse dans NH<sub>4</sub>Cl, (i) des oxychlorures de magnésium ( $x\text{Mg(OH)}_2 + y\text{MgCl}_2$ ) se forment et (ii) nous avons observé une production excessive de gaz (*i.e.* rendement supérieur à 100%) attribuée à la production de NH<sub>3</sub>.

Les performances d'hydrolyse de Mg–Ni–G sont investiguées en fonction de la température du milieu, dans les trois solutions, pour estimer l'énergie d'activation. L'énergie d'activation de la réaction diminue de 15,1 kJ/mol à 9 kJ/mol et 6,9 kJ/mol en réduisant le pH de la solution de NaCl (pH = 7) à NH<sub>4</sub>Cl (pH = 4,74) et HCl (pH = 0,22) respectivement.

L'analyse chromatographique du mélange gazeux collecté lors de l'hydrolyse confirme la production d'hydrogène sans dégagement de CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, ... En revanche, dans des conditions d'hydrolyse sévères (*i.e.* solutions acides et températures élevées), la concentration de CO<sub>2</sub> dans le mélange gazeux est supérieure à celle de l'air signalant l'oxydation possible du graphite en dioxyde de carbone favorisée par l'exothermicité de la réaction.

Quant à l'humidité de l'hydrogène, nous avons montré qu'elle augmente avec la cinétique de la réaction (*i.e.* diminution du pH et augmentation de la température) et le rapport de la masse de la poudre au volume de la solution. L'humidité absolue est directement liée à l'exothermicité de la réaction.

Ces résultats suggèrent fortement que l'utilisation d'acide n'est avantageuse qu'en terme de cinétique alors qu'elle favorise la production de CO<sub>2</sub>, humidifie l'hydrogène et accélère la corrosion du réacteur. En conséquence, l'hydrolyse dans l'eau de mer à la température ambiante apparaît comme la solution optimale d'hydrolyse. En outre, la quantité du matériau à base de Mg à utiliser par rapport au volume de la solution dépendra de la conception du réacteur (capacité à dissiper la chaleur) et de la qualité de l'hydrogène demandée (*e.g.* taux d'humidité).

### **V.1.3. Publication**

Les résultats présentés ci-dessus ont été explicités dans un article scientifique intitulé « Clean hydrogen production by the hydrolysis of Magnesium-based material: effect of the hydrolysis solution » [19], qui a été soumis le 26 Juin 2020 dans *Journal of Cleaner Production* et accepté le 16 Septembre 2020.

# Clean hydrogen production by the hydrolysis of Magnesium-based material: effect of the hydrolysis solution

S. Al Bacha <sup>a,b</sup>, A. Thienpont <sup>c</sup>, M. Zakhour <sup>a</sup>, M. Nakhl <sup>a</sup>, J.-L. Bobet <sup>b\*</sup>.

<sup>a</sup> LCPM/PR<sub>2</sub>N (EDST), Lebanese University, Faculty of Sciences II, 90656 Jdeidet El Metn, Liban.

<sup>b</sup> University of Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>c</sup> University of Bordeaux, ISM, UMR 5255, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence, France.

\* corresponding author: jean-louis.bobet@icmcb.cnrs.fr (J.-L. Bobet)

---

## Highlights

- Lowering the hydrolysis solution pH enhances the hydrolysis performance.
  - In HCl solution, the hydrolysis activation energy is reduced to 6.86 kJ/mol.
  - The humidity of hydrogen is affected by the exothermicity of the reaction.
  - Graphite is oxidized when extra heat is generated in the reaction media.
  - Mg-based hydrolysis is a clean hydrogen production technique.
- 

## Abstract

Autonomous low-pressure hydrogen on demand system was found promising to supply fuel cell technology for light or short distance mobility applications. Among the various hydrogen production technologies, the hydrolysis reaction method of magnesium-based materials is one of the most suitable. Magnesium (Mg) powder ball milled with the simultaneous addition of graphite and nickel under Ar was used as the hydrolysis reagent for hydrogen production. The effects of the solution composition (*i.e.* NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl) and the temperature (*i.e.* from 0°C to 60°C) of the solution on the hydrolysis performances were discussed. The hydrolysis reaction was complete (*i.e.* yield = 100%) in less than 5 minutes, except that performed at 0°C, regardless the hydrolysis solution. The activation energy of the reaction decreases with lowering the pH of the hydrolysis solution. Semi-quantitative analysis was performed to evaluate the variation of CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and moisture contents in the hydrogen produced by the hydrolysis. The exothermicity of the reaction and the composition of the hydrolysis solution showed a major impact on the purity of hydrogen. Under standard pressure and ambient temperature conditions, the hydrolysis of magnesium-based materials is considered as a clean hydrogen production

technique. Our results should be taken as the starting point to evaluate the purity of the hydrogen produced by the hydrolysis of Mg-based materials according to the ISO standard 14687:2019.

**Keywords:** Hydrogen production, Hydrolysis, Humidity, CO<sub>2</sub>, Magnesium, Clean hydrogen.

---

## 1. Introduction

The technological revolution, the continuous growth of both the population and the world economy increase drastically the energy demand [20, 21]. As a consequence, energy issue has become a key point of our daily life and a need to almost all human activities [22]. Nowadays, fossil fuels such as petroleum, natural gas and coal provide more or less 80% of all the energy consumed worldwide [23, 24]. World energy consumption is expected to reach a peak in 2035 while the world economy could enter a long period of depression around 2020 [23-25]. Moreover, current fossil fuel reserves are supposed to support a maximum of 40 years for petroleum, 60 years for natural gas and 156 years for coal [26]. In addition, considering the energy production from fossil fuels since the industrial revolution, a massive emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and other greenhouse gases (*e.g.* CO, NO, NO<sub>2</sub>, ...) in the atmosphere is evidenced causing the global warming [27]. The world's shift away from the fossil fuel economy toward a much cleaner energy production system is essential for future energy sustainability, global security and climate change [21, 25, 28-30]. Renewable energy resources will play a key role in the transition to a clean and "green" energy system [26, 31]. In this context, dihydrogen gas (H<sub>2</sub>) as an energy carrier is among the most promising solutions for the next generation energy economy [22, 27, 32]. The hydrogen-based energy system comprises four main stages; production (including purification and transport), storage, safety and utilization [27]. Considering the main uses, hydrogen can be considered to power an internal combustion engine or a fuel cell (*e.g.* PEMFC) [31, 33]. The International Organization for Standardization listed, in standard ISO 14687:2019, the specifications for hydrogen gas (Type I) as a fuel for internal combustion engines (Grade A), for fuel cells used in road vehicles (Grade D) and for stationary appliances (Grade E-3) [1].

One of the main challenges of the transition to the "hydrogen" energy is its unavailability in nature (abundant in the combined state) and the need to optimize eco-friendly and inexpensive production methods [34, 35]. Hydrogen can be extracted from fossil fuels, biomass, renewable resources and water [22, 27, 32, 36-38]. The emission of carbon byproduct (*e.g.* CO<sub>2</sub>, CO, tar aerosol, ...) during the hydrocarbon reforming (*i.e.* steam reforming, partial oxidation, autothermal steam reforming) involve research to develop alternative production techniques

[36]. The major disadvantages of hydrogen production from biomass (*i.e.* pyrolysis, gasification, bio-photolysis, fermentation, ...) remain the seasonal availability, the dioxygen gas (O<sub>2</sub>) sensitivity and the low efficiency. The conventional process to extract hydrogen by water splitting (*i.e.* electrolysis and thermolysis) needs relatively important infrastructures and high capital costs in addition to corrosive problems. "Green" hydrogen production describes the procedures where the energy produced (*i.e.* thermal, electrical, biochemical and photonic) from renewable resources (*i.e.* solar, geothermal, wind, ...) is used to generate hydrogen either from biomass or by water splitting [38].

In contrast, storage of hydrogen is a primary issue enabling technology for hydrogen energy systems development. Hydrogen can be stored in gaseous state, liquid state or in solid metal hydrides [22, 39, 40]. However, the storage system must meet certain requirements, in particular a low operating pressure and temperature, a multicyclic reversibility and rapid kinetics of hydrogen absorption / desorption, stability against oxygen and humidity and low cost of recycling and charging infrastructure system [30, 41, 42].

Hydrogen on demand (HOD) generation system is a promising solution for clean energy production [43-45]. Using the hydrogen produced directly to power a fuel cell (*e.g.* Proton-Exchange Membrane Fuel cell (PEMFC)) solves both the hydrogen supply and storage problems offering a suitable system for low power applications as well as light or short distance mobility applications. This HOD generator is based on the hydrolysis reaction of magnesium-based materials (Mg) [46]. This method is promising since the reaction occurs spontaneously at normal conditions of pressure and temperature. Unfortunately, the quickly formed magnesium hydroxide layer hinders the interaction between Mg and water which reduces hydrogen generation performances (*i.e.* yield and kinetics) [46, 47].

Recently, a large-scale hydrogen supply test of Mg milled with 5 wt.% of expanded graphite was carried out via an HOD system [48]. The results reported by Ma *et al.* [48] showed that this material is very promising for efficient low-cost hydrogen production with a maximum hydrogen generation rate of 12.3 L.min<sup>-1</sup> and a hydrolysis yield of 94% in 3 minutes.

Among the Mg-based mixtures elaborated for enhancing the hydrolysis reaction, Mg ball milled under hydrogen with the simultaneous addition of 5 wt.% of nickel (Ni) and 5 wt.% of graphite (G) (subsequently named Mg-Ni-G) showed the best performances with a complete hydrolysis reaction in less than few minutes [49] due to the formation of a protective layer which hinder the adhesion of the formed Mg(OH)<sub>2</sub> (effect of graphite [49-51]), the modification of the microstructural properties of Mg powder and the establishment of micro-galvanic cell between Mg and Ni which improve the galvanic corrosion (effect of Ni [50, 52-54]). In our previous study, powder milling under Ar was found to be more suitable for industrial application and more

efficient than that under H<sub>2</sub> atmosphere, in term of hydrolysis performances, due to the formation of less reactive MgH<sub>2</sub> [55, 56]. Consequently, Mg-Ni-G was ball milled under Ar for better hydrolysis reactivity. On the other hand, several studies have reported the hydrolysis of magnesium-based materials (*i.e.* Mg and MgH<sub>2</sub>) in chlorides solutions showing the beneficial effect of chloride ions (Cl<sup>-</sup>) [52, 55-58] as well as acidic solutions (MgCl<sub>2</sub> [3-5], AlCl<sub>3</sub> [3], citric acid [6-9], acetic acid [8, 10], NH<sub>4</sub>Cl [11]). Recently, Tan *et al.* [13] analyzed the purity of the hydrogen produced by the hydrolysis of Mg<sub>2</sub>Si in NH<sub>4</sub>F and NH<sub>4</sub>Cl to highlight the beneficial effect of F<sup>-</sup> anions on suppressing the formation of the “explosive” silane. However, in these studies, the effect of the composition of the hydrolysis solution and its temperature on the purity of the produced hydrogen was not reported. It is mandatory to evaluate the effect of the hydrolysis conditions (*e.g.* hydrolysis solution, reaction temperature, Mg/water ratio) not only on the hydrogen generation performances (as reported in the literature) but on the purity of the formed fuel.

In this study, the effect of the hydrolysis solution (*i.e.* NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl) on the hydrolysis performances of Mg-Ni-G with estimating the activation energies using Avrami-Erofeev model are examined. The effect of the exothermicity of the reaction as well as the composition of the hydrolysis solution on the humidity and the purity of the gas mixture, in term of CO<sub>2</sub> footprint, generated during the hydrolysis are also investigated. Our results show the best experimental conditions for a clean hydrogen production based on the hydrolysis reaction of Mg-based materials.

## 2. Experimental details

Magnesium powder (Strem Chemicals, 99.8%) was ball milled with 5 wt.% of nickel powder (Alfa Aesar, 99.5%) and 5 wt.% of graphite powder (Fischer Scientific) in a Fritsch Pulverisette 7 under 5 bar of Ar atmosphere. Milling was performed at 250 rpm with the sequence of 15 minutes of continuous milling followed by 2 minutes of rest and a ball to powder weight ratio of 17:1. Powder was passed through a sieve of 200 μm and stocked in a glove box filled with purified argon.

Materials before and after hydrolysis were analyzed by X-ray diffraction (Philips PANalyticalX'Pert (PW1820) diffractometer with Cu Kα1 radiation ( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )), laser granulometry in absolute ethanol (MASTERSIZER 2000 from Malvern<sup>®</sup>) and scanning electron microscopy (TESCAN VEGA3 SB). Hydrolysis tests were carried using a homemade setup previously described in 0.6 mol/L aqueous chloride solution prepared by mixing NaCl (UNI-CHEM, 99.8%), NH<sub>4</sub>Cl (Sigma Aldrich, 99.9%) or HCl (Sigma Aldrich, 37%) with pure deionized water. The tests were repeated at least three times for better reproducibility.

The gas mixture produced by the hydrolysis was collected in Tedlar® gas sampling bags (Sigma Aldrich, Cf Supplementary materials Fig. S1) and analyzed using a VARIAN (CP-4900 PRO) micro-gas chromatograph (GC, Cf Supplementary materials Fig. S2) equipped with two columns in parallel: a CP–Molsieve 5A, 10 m and a CP-PoraPLOT Q, 10 m (subsequently named MS and PPQ respectively). MS column heated at 90°C with pure Ar as carrier gas allows the separation of permanent gases such as H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO while volatile hydrocarbons C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> are separated using the PPQ column heated at 70 °C with pure He as carrier gas. Upstream of each column, a protective column prevents the passage of incompatible gases with the selected column (Supplementary materials Fig. S3). For instance, the stationary phase of the protection column allows the retention of water, CO<sub>2</sub> and hydrocarbons, which prevents their injection into the MS column. Separated gases were detected using a thermal conductivity detector (TCD). Each gas mixture analysis was repeated 5 times with a sample loop of 10 µL.

The moisture in the gas produced by the hydrolysis of Mg was evaluated using a humidity and temperature transmitters DO 9861T (Delta Ohm) psychrometer at room temperature (Supplementary materials Fig. S4). The system was purged with pure argon before each measurement until minimal absolute humidity of 0.08 g/m<sup>3</sup> was reached.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Hydrogen generation

The improvement in the hydrolysis performances of Mg depends on the success in disrupting the formation of the passivation layer. Magnesium hydroxide Mg(OH)<sub>2</sub> (solubility = 0.00178 g/L in pure water at 20°C) is formed when the concentration of Mg<sup>2+</sup> ions reaches 7 mmol/L [6]. Chloride ions promote the formation of water soluble MgCl<sub>2</sub> (s = 468.7 g/L in pure water at 20°C) which forms water channels through the passivation layer and prevents the small dispersed Mg(OH)<sub>2</sub> particles adhesion to Mg particles [49]. Furthermore, according to Pourbaix diagram of the magnesium-water system [59], lowering the pH increases the solubility of Mg(OH)<sub>2</sub> which enhances the hydrolysis performances.

X-ray diffraction patterns of Mg ball milled under Ar for 3h with the simultaneous addition of 5 wt.% of Ni and 5 wt.% of G (Fig. 1) shows the presence of Mg (Powder Diffraction File PDF: 00-035-0821) without any preferential orientation along the *c*-axis and the presence of Ni (PDF: 00-004-0850) while the absence of peaks of graphite (PDF: 00-056-0159) can be assigned to its amorphisation during ball milling as previously reported [50, 55, 56]. No chemical reaction (*e.g.* mechanical alloying) occurs between Mg, Ni metal and carbon graphite (G) since only the diffraction peaks of pure elements are observed.



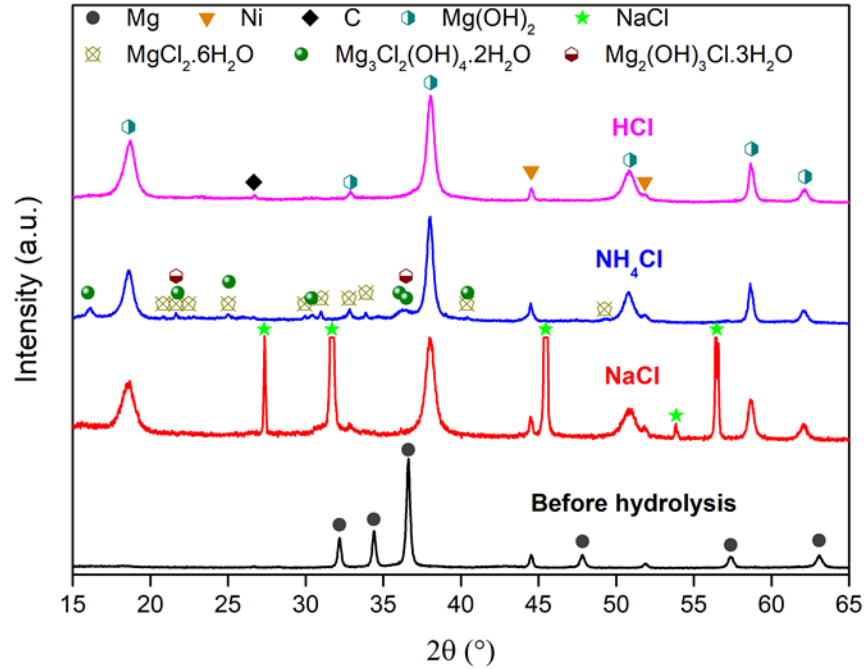


Fig. 1. XRD patterns of Mg-Ni-G before hydrolysis and after hydrolysis in NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl solutions.

The presence of metallic elements as ball milling additives improves the efficiency of the milling process by creating microstructural defects and reducing particles size [49, 50, 52]. Laser granulometry measurements show that particles size decrease from 54  $\mu\text{m}$  to 19  $\mu\text{m}$  after ball milling while BSE mode micrographs reveal the presence of Ni particles (white stains implying different chemical composition) on the surface of Mg (Fig. 2a).

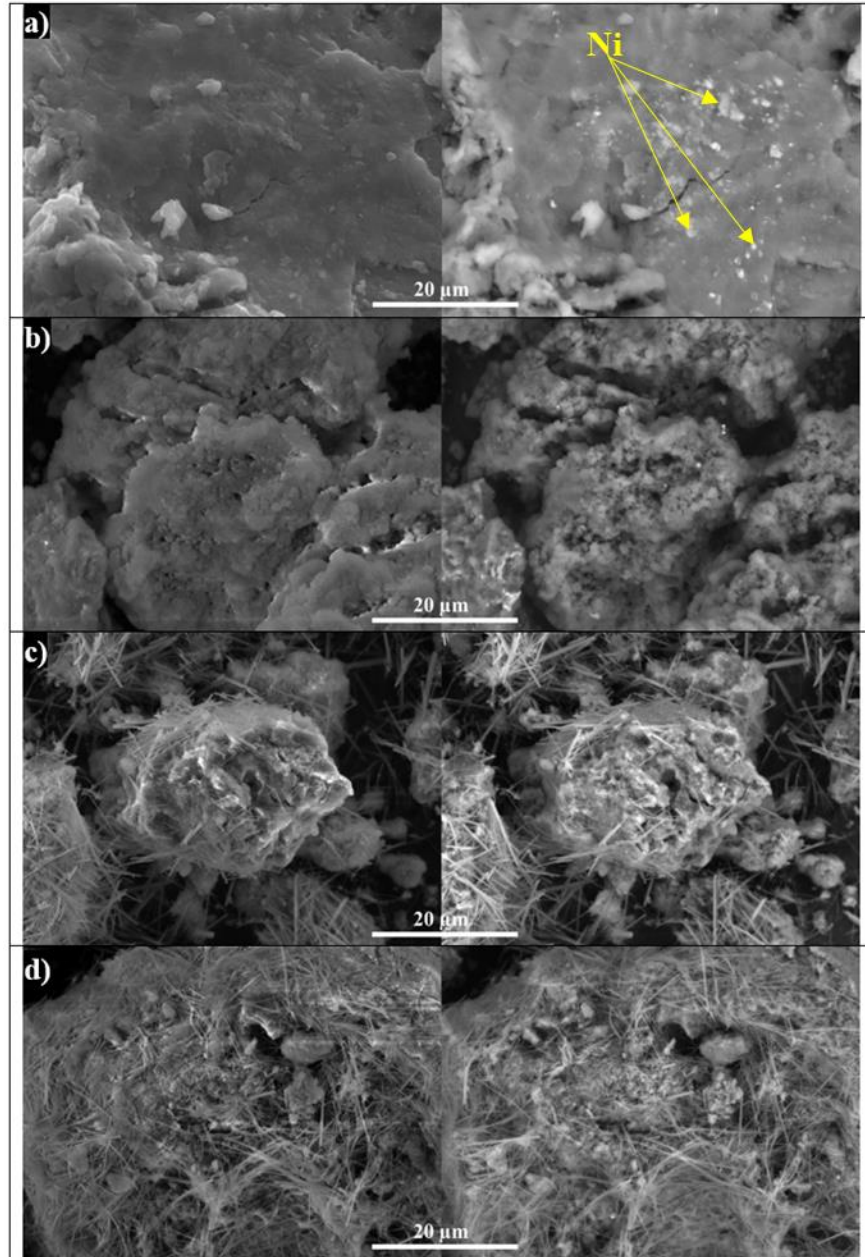


Fig. 2. SE (left) and BSE (right) images of Mg-Ni-G: a) before hydrolysis, b) after hydrolysis in NaCl, c) after hydrolysis in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and d) after hydrolysis in HCl.

Hydrogen generation by the hydrolysis of Mg-Ni-G was carried out using 0.6 mol/L NaCl (*i.e.* average concentration of NaCl in seawater (*i.e.* 3.5wt.%, Fig. 3a), 0.6 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Fig. 3b) and 0.6 mol/L HCl (Fig. 3c) at various temperature (*e.g.* 0°C, 25°C, 35°C, 45°C and 60°C).

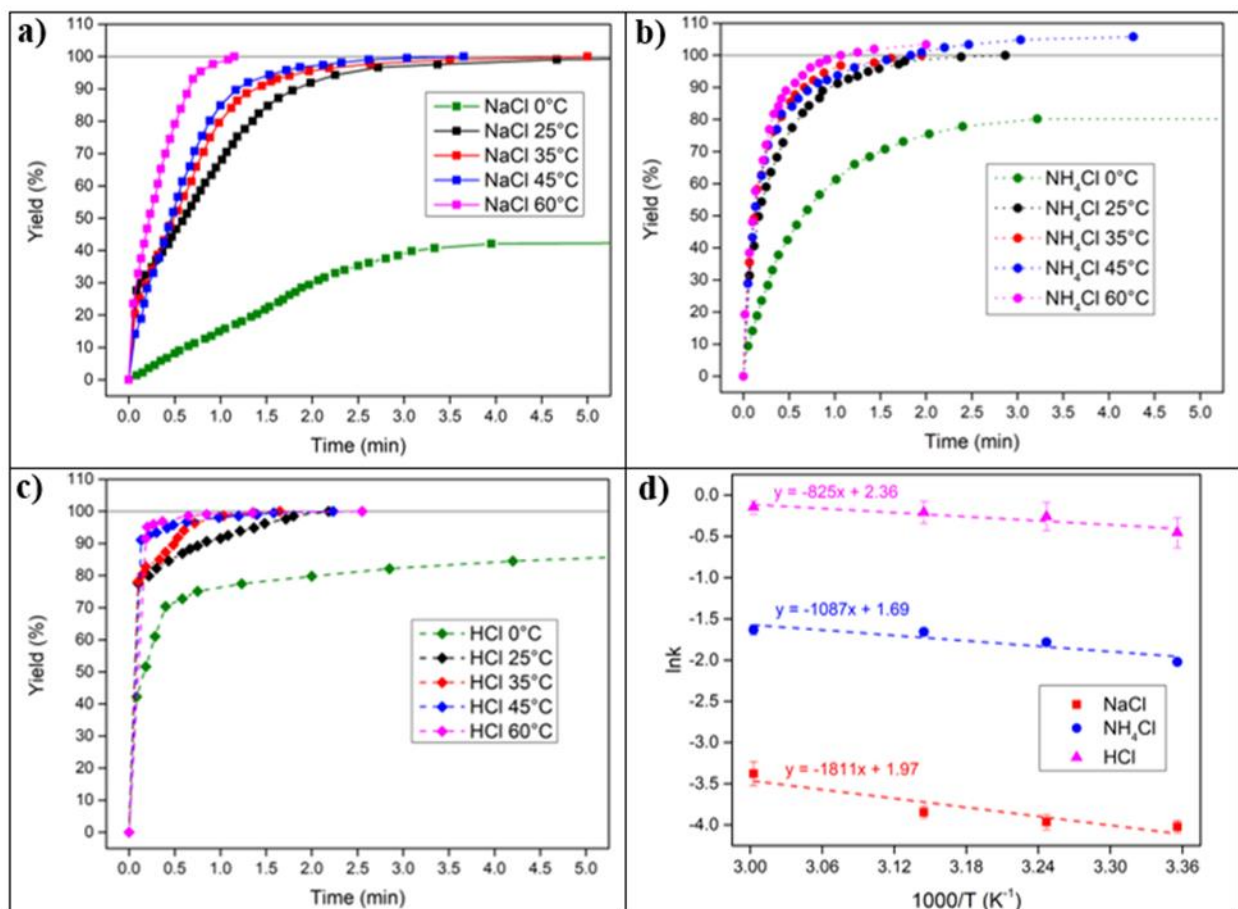


Fig. 3. Hydrogen generation by the hydrolysis of Mg-Ni-G at various temperatures in: a) NaCl solution, b) NH<sub>4</sub>Cl solution<sup>1</sup>, c) HCl solution and d) Kissinger plot.

<sup>1</sup> the excess of hydrogen production (*i.e.* yield > 100%) when the hydrolysis is performed in NH<sub>4</sub>Cl is attributed to the evaporation of NH<sub>3</sub> from the hydrolysis solution.

As expected, hydrolysis performances are enhanced by increasing reaction media temperature from 0°C to 60°C of each of the chloride solution. Apart the hydrolysis test carried out at 0°C, total hydrolysis reactions (*i.e.* production of 889 mL.g<sup>-1</sup> corresponding to a yield of 100%) are reached in less than 5 minutes. Pure Mg produced 98.7 mL.g<sup>-1</sup> (corresponding to 10% of its theoretical H<sub>2</sub> production capacity) within 5 minutes of hydrolysis in 3.5 wt.% NaCl solution at 25°C [49]. At 25°C, the average hydrogen generation rate increase from 196 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> to 317 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> and 553 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> by substituting NaCl with NH<sub>4</sub>Cl and HCl solutions respectively (Supplementary materials Table S1). For instance, while rising the temperature of NaCl solution from 0°C to 60°C, hydrogen generation becomes faster with an average production rate varying from 98 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> to 320 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> while in HCl a maximum generation rate of 786 mL.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> was estimated (Supplementary materials Table S1). Huang *et al.* [60] reached an average

hydrogen generation rate of approximately  $160 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  (the mass of the additive is included in the calculations) in 5 minutes of hydrolysis of Mg milled with 10 wt.% of  $\text{MoS}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . In fact, rapid hydrogen generation is one of the advantages for the *in-situ* hydrogen on demand system so that the hydrogen is released directly when the solution is mixed with the powder. The improvement in the reaction kinetics with the temperature is attributed to:

- (i) the vibrational energy of water that increases with the temperature. It inhibits the thickening and the accumulation of the passivation layer of magnesium hydroxide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on fresh Mg surface,
- (ii) the solubility of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  which increases when increasing the temperature following the equation:

$$\ln K_s = A + \frac{B}{T} + C \times \ln T \quad (1)$$

where  $K_s$  is the solubility constant, A, B and C are experimental parameters and T is temperature in K [61].

On the other side, the hydrolysis solution composition has a major impact on the hydrolysis performances of Mg-Ni-G. The three solutions share the same concentration of  $\text{Cl}^-$  ions (*i.e.* 0.6 M) so that the effect of the solution cation can be identified. As previously reported [62], the pH decrease is expected to raise the solubility of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  according to Henderson-Hasselbalch equation with increasing concentration of the ionized species. The reaction kinetics are maximal when using HCl solution while they decrease with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and NaCl respectively (Fig. 3c, 3b and 3a respectively). These results can be explained by the strength of the considered acid. Indeed, HCl is a strong acid while  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is a weak acid.

Fig. 3b shows that the hydrogen production in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  exceeds the theoretical generated hydrogen volume calculated using the hydrolysis equation of Mg (*i.e.* yield > 100% and the total  $\text{H}_2$  volume exceeds  $919 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $940 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  at  $45^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$  respectively). In fact,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dissolution generates HCl and  $\text{NH}_3$  in the reaction media following the dissolution reaction:



considering that the enthalpy and the entropy of the reaction are constant in the temperature range ( $0^\circ\text{C}$  to  $60^\circ\text{C}$ ).

The very low Gibbs Energy ( $\Delta_r G$ ) needed to evaporate ammonia gas  $\text{NH}_3$  (according to reaction 2) can be easily supplied from the hydrolysis reaction which is exothermic. Consequently, it will induce an increase of the volume of the generated gases (*i.e.*  $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ ).

After the hydrolysis tests, the reaction media (Mg-Ni-G + hydrolysis solution) was dried overnight at 100°C under air. XRD patterns of the solid products (Fig. 1) after hydrolysis shows that all Mg has reacted to form magnesium hydroxide (PDF: 00-044-1482) after the hydrolysis in NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl solutions. Magnesium chloride (PDF: 00-025-0515) and magnesium oxychloride (*i.e.*  $x\text{Mg}(\text{OH})_2 + y\text{MgCl}_2$  in aqueous solution; *e.g.*  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF:00-007-0403) and  $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF:00-012-0133)) were formed after the reaction in NH<sub>4</sub>Cl solution. The dissociation of NH<sub>4</sub>Cl (implying the production of NH<sub>3</sub>) is demonstrated in Fig. 1 where the XRD diffractogram of Mg-Ni-G after the hydrolysis in NH<sub>4</sub>Cl does not show peaks attributed to NH<sub>4</sub>Cl (PDF: 00-002-0887). Conversely, peaks attributed to NaCl (PDF:00-005-0628) are observed in the XRD diffractogram of Mg-Ni-G after the hydrolysis in NaCl.

Particles size (estimated by laser granulometry measurements) decreases from 19 μm (before hydrolysis) to 3 μm, 1 μm and 5 μm after hydrolysis in NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl media respectively. The morphology of the materials changes significantly after the hydrolysis. After reaction in NaCl, the smaller particles tend to agglomerate (Fig. 2b) while after the reaction in NH<sub>4</sub>Cl (Fig. 2c) and HCl (Fig. 2d), needle-like structure is observed. This structure type was previously reported for magnesium oxychloride cements [63].

The hydrogen production by the hydrolysis of Mg-based materials follows the nucleation and growth mechanism modeled by Avrami-Erofeev equation [64]:

$$\alpha(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (3)$$

where  $\alpha(t)$  is the reaction rate, *i.e.* the hydrolysis yield,  $k$  is the reaction rate coefficient,  $n$  is a constant that depends on the mechanism, and  $t$  is reaction time.  $n$  values characterize the diffusion process where a value near 0.62 determines a one-dimensional diffusion process while a value close to 1.07 is characteristic of a three-dimensional interface reaction process [65, 66]. In the present study, the observed average values of  $n$  are close to 1.06, 0.7 and 0.41 for the hydrolysis of Mg-Ni-G in NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl respectively implying a change on the diffusion mode: the hydrogen production process of Mg-Ni-G in NaCl seems to be controlled by the three-dimensional interface reaction while the mechanism of the hydrolysis in NH<sub>4</sub>Cl (and by default the one in HCl) could be a one-dimensional diffusion-controlled reaction.

The hydrolysis activation energy ( $E_A$ ) is estimated using the Arrhenius equation:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4)$$

where  $A$  is the pre-exponential factor of the reaction,  $R$  is the molar gas constant and  $T$  is the hydrolysis media temperature (K). The activation energy represents the minimal energy for a reaction to occur. An active catalyst reduces the activation energy which enhance the reaction

performances. For instance, the decrease in  $E_A$  values for the hydrolysis of Mg-based materials means higher hydrolysis performances [49].

The fit of the experimental data to the Arrhenius equation (*i.e.* Kissinger plots) is represented in Fig. 3d and Table 1. Activation energy results are in good agreement with the activation energy of Mg-Ni-G reported by Awad *et al.* [49] (14.34 kJ/mol) even though the milling conditions are different (*i.e.* in the present study, Mg-Ni-G is elaborated by ball milling under Ar for 3h while in reference [49] ball milling was performed under H<sub>2</sub> for 1h). Hydrolysis performances improvement can be assigned to the effect of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> cation (pH (HCl) < pH (NH<sub>4</sub>Cl) < pH (NaCl)) which favors the dissolution of the passivation layer. The activation energies vary as the pH of the solutions (*i.e.*  $E_A$  (HCl) <  $E_A$  (NH<sub>4</sub>Cl) <  $E_A$  (NaCl)) and inversely to the hydrolysis kinetics. This result confirms that the hydrolysis rate is only limited by the formation of the passivation layer of MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>.

Table 1. Kissinger plot equations and activation energy values calculated from the best fit of the experimental results of the hydrolysis of Mg – Ni – G in NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl solutions.

Hydrolysis solution	Equation	$E_A$ (kJ/mol) <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>
NaCl	$y = -1811x + 1.97$	$15.1 \pm 4.1$	0.8056
NH <sub>4</sub> Cl	$y = -1087x + 1.69$	$9.0 \pm 2.8$	0.7573
HCl	$y = -825x + 2.36$	$6.9 \pm 1.9$	0.7994

<sup>a</sup> The high uncertainty on the activation energy values is attributed to the narrow temperature range from 0°C to 60°C even if the experimental values of  $\ln k$  fit the Arrhenius equation (Fig. 3.d).

### 3.2. Gas Analysis

Out of the 13 gaseous contaminants specified in ISO 14687:2019 [1], only few are likely to be present in the hydrogen produced by Mg hydrolysis namely CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and moisture (H<sub>2</sub>O). The permitted limits (PL) of each of these contaminants, as listed in ISO standard depend on the application of hydrogen (Type I, Grades A, D and E-3). On one hand, the PL for these impurities in H<sub>2</sub> type I (regardless their grade) are as follow: 100 μmol/mol for CH<sub>4</sub>, 0.2 μmol/mol for CO, 2 μmol/mol for CO<sub>2</sub> and 0.1 μmol/mol for NH<sub>3</sub>. On the other hand the PL for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O depend on the grade of H<sub>2</sub> : 300 μmol/mol for N<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> Grade A and B vs. 300 μmol/mol for N<sub>2</sub>+He+Ar in H<sub>2</sub> Grade E-3, 5 μmol/mol and 50 μmol/mol for O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> Grade A and B and E-3 respectively, 5 μmol/mol are permitted in H<sub>2</sub> Grade A and B while moisture should not condense at any ambient conditions in H<sub>2</sub> Grade E-3. NH<sub>3</sub> is produced when the hydrolysis was performed in NH<sub>4</sub>Cl (reaction (2) and section 3.1). Based on the hydrolysis results, 1 ml of NH<sub>3</sub> per liter of gas is produced exceeding the permitted limit (0.1 ppm = 0.1 mL/L) according to the ISO standard 14687:2019. Nitrogen and oxygen originate from air present in the hydrolysis reactor. In the following, a semi-quantitative analysis of CO<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> content (section 3.2.1)

and the humidity (section 3.2.2) of the gas mixture obtained after the hydrolysis of Mg-Ni-G in each of the temperature-solution composition conditions is detailed.

### 3.2.1. Gas chromatography analysis

The variation of CO<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> content was evaluated by micro-GC analysis on the as-produced gas mixture without adding external standards. For this reason, the results were considered as semi-quantitative. The gaseous composition of the air was considered as reference. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO are separated using the MS column with retention time (t<sub>R</sub>) of 0.6 minutes (min), 0.8 min, 1.1 min, 1.6 min and 2.0 min respectively while the PPQ column splits up CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at t<sub>R</sub> = 0.3 min and 0.4 min respectively.

Fig. 4a shows the chromatograms of air obtained after separation in both columns as well as the position of the peaks of the potentially produced gases. In all cases (regardless the temperature and the hydrolysis solution), no peaks attributed to CO and CH<sub>4</sub> were observed indicating that either CO and CH<sub>4</sub> are not produced or their concentration is so low that the variation of their concentration cannot be estimated. The chromatograms of hydrogen mixture generated by the hydrolysis in NaCl, NH<sub>4</sub>Cl and HCl are presented in Fig. 4b, 4c and 4d respectively. Only peaks attributed to H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are observed while H<sub>2</sub>O was eliminated by the protection column installed before the MS and the PPQ columns. H<sub>2</sub> produced during hydrolysis is mixed with air present in the hydrolysis reactor before the test. With that being said, the ratio of the peak area A(X) implying the concentration of O<sub>2</sub> over that of N<sub>2</sub> is constant ( $\frac{A(O_2)}{A(N_2)} \approx 0.33$ ) so that it can be considered as standard for the evaluation of CO<sub>2</sub> amount variation.

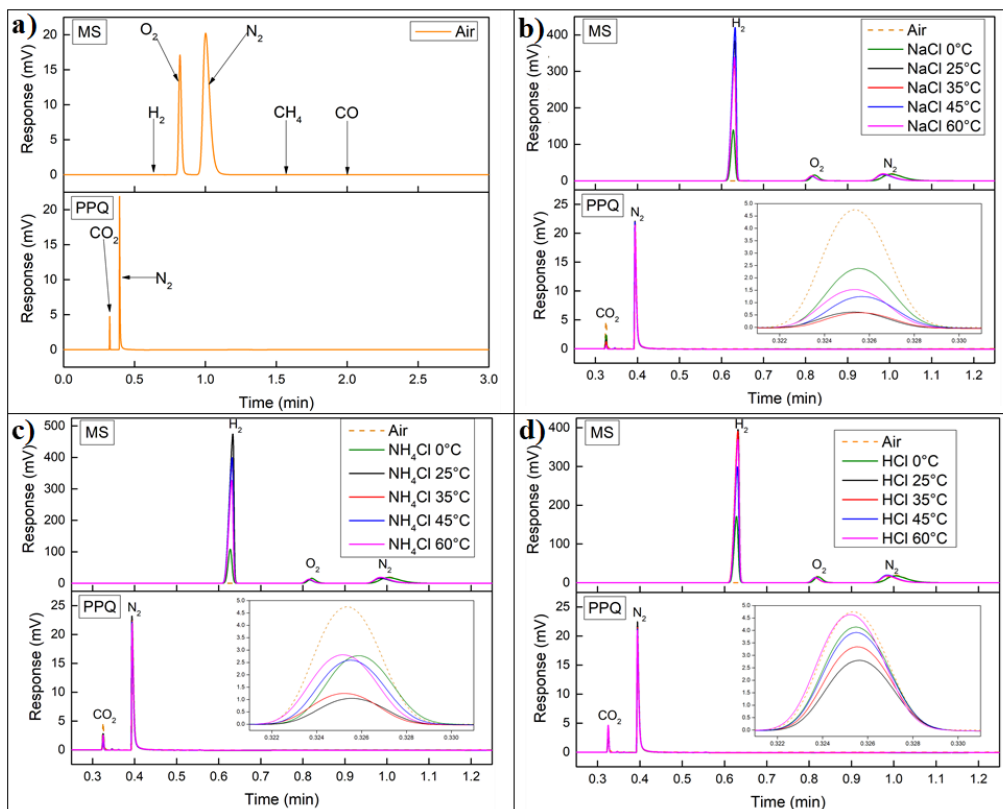


Fig. 4. Chromatograms of a) Air (the arrows highlight the position of the peaks attributed to all tested gases) and gaseous mixture obtained after the hydrolysis of Mg-Ni-G, at various temperatures (*i.e.* 0°C, 25°C, 35°C, 45°C and 60°C), in b) NaCl, c) NH<sub>4</sub>Cl and d) HCl using the PPQ and MS columns in parallel. The insets show the variation of the intensities of CO<sub>2</sub> peak.

The variation of CO<sub>2</sub> amount can be deduced comparing the amount of CO<sub>2</sub> in each hydrogen mixture to that in air by taking O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> as internal standards. Considering  $A(\text{CO}_2)$  as the peak area of CO<sub>2</sub> and  $A(X)$  that of X ( $X = \text{O}_2, \text{N}_2$ ) in the same gas mixture,  $A(\text{CO}_2)/A(X)$  was estimated for each mixture. For better comparison, the ratio  $f(\text{CO}_2/X)$  is used to determine the variation of the concentration of CO<sub>2</sub> and it is calculated as follows:

$$f\left(\frac{\text{CO}_2}{X}\right) = \frac{\left(\frac{A(\text{CO}_2)}{A(X)}\right)_{\text{hydrolysis}}}{\left(\frac{A(\text{CO}_2)}{A(X)}\right)_{\text{air}}} (\%) \quad (5)$$

where  $A(\text{CO}_2)$  is the peak area of CO<sub>2</sub>,  $A(X)$  ( $X = \text{O}_2, \text{N}_2$ ) is the peak area of the considered standard, “hydrolysis” designates the corresponding peak area in the gas mixture collected during the hydrolysis reaction and “air” labels the corresponding peak area in air.  $f(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ ,  $f(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  and  $f(\text{O}_2/\text{N}_2)$  fractions are shown in Table 2.



Table 2.  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  ( $\text{X} = \text{O}_2, \text{N}_2$ ) and  $f(\text{O}_2/\text{N}_2)$  calculated as mentioned in section 3.2.1 for each condition of the hydrolysis solution and temperature.

Hydrolysis solution	Temperature (°C)	$f(\text{CO}_2/\text{X})$ (%)	$f(\text{O}_2/\text{N}_2)$ (%)
NaCl	0	53.6	99.8
	25	14.5	99.7
	35	16.9	99.9
	45	32.3	100.0
	60	42.0	99.9
NH <sub>4</sub> Cl	0	62.4	99.9
	25	28.9	100.0
	35	34.6	99.5
	45	35.1	99.9
	60	69.4	99.8
HCl	0	96.3	99.9
	25	79.2	99.6
	35	95.2	99.8
	45	101.2	99.6
	60	128.9	99.9

$f(\text{O}_2/\text{N}_2)$  was calculated to verify the quality of the semi-quantitative analysis. The values closed to 100% demonstrate that  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  from air can be considered as internal standard for the analysis of  $\text{CO}_2$  amount in the hydrogen mixture collected during the hydrolysis as mentioned above (Table 2). The difference between  $f(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  and  $f(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  is insignificant so that  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  will be used for the comparison in the following.

For instance, an  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  greater than 100% indicates that the  $\text{CO}_2$  amount in the hydrolysis gas is higher than that in air which is only explained by the production of  $\text{CO}_2$ . While an  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  lower than 100% points out that  $\text{CO}_2$  is consumed during the hydrolysis. This can be attributed to the dissolution of  $\text{CO}_2$  in water moisture (the humidity in the hydrogen is discussed in section 3.2.2) resulting in the possible formation of carbonic acid  $\text{H}_2\text{CO}_3$  [67, 68].

As described previously, in order to collect the hydrogen gas produced in the hydrolysis reactor, the pressure should be higher than the atmospheric pressure so that the gases pass through the sampling bags. At 0°C, the reaction kinetics are relatively slow and consequently the amount of gases collected in the sampling bags is lower. Then, the high values of  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  at 0°C (compared to those at 25°C) may be attributed to the poor hydrolysis performance of Mg-Ni-G as described previously (see Section 3.1 and Fig. 3a, 3b and 3c). In addition, the  $\text{CO}_2$  concentration may be affected by the hydrolysis kinetics where  $\text{CO}_2$  amount is higher in the gas mixture obtained by

the hydrolysis at higher temperature. This hypothesis is justified by comparing  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  in NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and HCl where the highest values were estimated in HCl followed by  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and NaCl. The highest  $f(\text{CO}_2/\text{X})$  (128.93%) is observed in  $\text{H}_2$  produced by the hydrolysis using HCl solution at 60 °C (more severe hydrolysis conditions). These results suggest that, when the exothermicity of the reaction increases (*i.e.* extra heat is dissipated),  $\text{CO}_2$  may be produced by the reaction of graphite (ball milling additive) with the oxygen from air. In fact, this reaction is thermodynamically favorable compared to the formation of CO and  $\text{CH}_4$  since the enthalpy of formation of  $\text{CO}_2$  (-393.52 kJ/mol) is lower than that of CO (-110.53 kJ/mol) and  $\text{CH}_4$  (-74.87 kJ/mol) respectively [69].

### 3.2.2. Gas mixture humidity

Gas mixture humidity is one of the factors affecting the performance of energy systems based on hydrogen consumption. The excess of water content in hydrogen affects the performance and durability of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) [70, 71] and may reduce flame properties in internal combustion engine (in similarity to convention fuels) [72, 73].

The humidity of the hydrogen produced by hydrolysis originates mainly from the evaporation of water due to the exothermicity of the reaction. In the following, the molar ratio of Mg over water is defined by  $R_h$  (*i.e.*  $R_h = \frac{n(\text{Mg})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ ). In order to validate this hypothesis, the mass of the powder placed in the hydrolysis reactor was varied to 100 mg ( $R_h = 3.3 \times 10^{-3}$ ), 200 mg ( $R_h = 6.7 \times 10^{-3}$ ) and 400 mg ( $R_h = 13.3 \times 10^{-3}$ ) while retaining the same volume of solution (20 mL, still in large excess). In an adiabatic system and assuming that the heat capacity of the system is conserved, the overall enthalpy of the reaction ( $\Delta H$ ) is proportional to the mass of the powder which increases the temperature of the media according to the equation:

$$\Delta H = n_{\text{Mg}} \times \Delta_r H = C_p \times \Delta T \quad (6)$$

where  $n_{\text{Mg}}$  is the number of moles of Mg,  $\Delta_r H$  is the molar reaction enthalpy (-354 kJ/mol [50]),  $C_p$  is the heat capacity of the system and  $\Delta T$  is the change of temperature.

In order to investigate the moisture in hydrogen produced during hydrolysis of Mg, the absolute humidity (hereby referred to as AH, equation (7)) in hydrogen produced while varying  $R_h$ , the temperature of the reaction media and the hydrolysis solution was estimated.

$$\text{AH} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{net}}} \quad (7)$$

where  $m(\text{H}_2\text{O})$  is the mass of water vapor in g and  $V_{\text{net}}$  is the volume of the measuring system (hydrogen + water vapor) in  $\text{m}^3$ .

Fig. 5a, 5b and 5c show the maximal absolute humidity (AH) measured in hydrogen produced by the hydrolysis of Mg-Ni-G at different  $R_h$  in NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and HCl respectively. For instance, at  $25^\circ\text{C}$  and for  $R_h = 6.7 \times 10^{-3}$ , AH of hydrogen produced by the hydrolysis in HCl is  $0.57 \text{ g/m}^3$  (equivalent to  $0.57 \text{ ppm}$  or  $0.57 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ ) compared to  $0.42 \text{ g/m}^3$  and  $0.36 \text{ g/m}^3$  for  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and NaCl respectively. For the reaction carried out with  $R_h = 13.3 \times 10^{-3}$  at  $45^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$ , the sudden and quick hydrogen production reaction increases the pressure and consequently the leaks in the low-pressure hydrogen generation system. The experimental results were fitted using an empirical exponential-type equation (8):

$$AH = \alpha e^{\beta T} \quad (8)$$

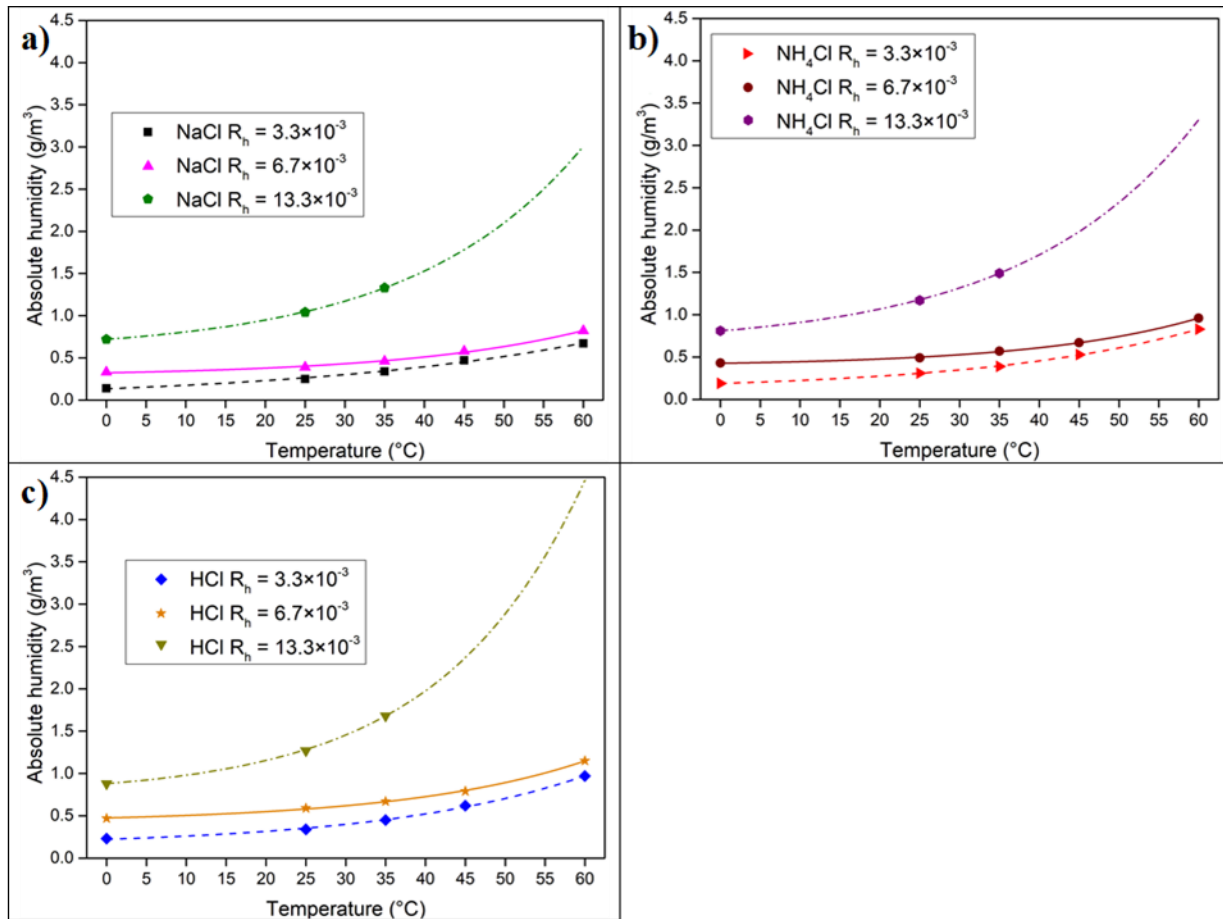


Fig. 5. Absolute humidity of the hydrogen produced by the hydrolysis of Mg-Ni-G, for  $R_h$  values of  $3.3 \times 10^{-3}$ ,  $6.7 \times 10^{-3}$  and  $13.3 \times 10^{-3}$ , in a) NaCl, b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and c) HCl solutions.

As expected, hydrogen produced by the hydrolysis in HCl is moister than that produced by the hydrolysis in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and NaCl respectively. This is attributed to the fact that the hydrolysis performance of Mg-Ni-G are maximal in HCl solution (section 3.1) because of the exothermicity of the reaction increases the reaction media temperature and evaporates water from the

solution. Moreover, the absolute humidity grows up with increasing the reaction media temperature from 0°C to 60°C. In the latter case, increasing the reaction temperature induces a higher water evaporation from the hydrolysis solution and hydrolysis performances amelioration (Fig. 3a, 3b and 3c, section 3.1) with extra heat generated.

The effect of the exothermicity of the reaction is relevant by comparing the absolute humidity of hydrogen at different  $R_h$  values. Note that the higher  $R_h$ , the greater the enthalpy of the reaction (the reaction is more exothermic and more extra heat is generated). In all cases, the exothermicity of the reaction was found to have a major impact on the humidity of hydrogen where the highest AH values were measured when  $R_h = 13.3 \times 10^{-3}$  ( $m_{\text{powder}} = 400$  mg and  $V_{\text{solution}} = 20$  mL) while the lowest AH values were recorded when  $R_h = 3.3 \times 10^{-3}$  ( $m_{\text{powder}} = 100$  mg and  $V_{\text{solution}} = 20$  mL).

#### 4. Conclusion

Hydrogen production by the hydrolysis reaction of Mg-based materials was reported to be a promising method for hydrogen on demand systems. The hydrolysis performances (*i.e.* yield and kinetics) are influenced by different reactions conditions such as the composition of the powder, the composition of the solution and the reaction temperature.

The reaction performances obtained in 0.6 mol/L NaCl (*i.e.* average concentration of NaCl in seawater) were compared to those obtained in 0.6 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 0.6 mol/L HCl. Lowering the pH of the solution by replacing NaCl with weak acid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and strong acid HCl improves the kinetics of the reaction due to the dissolution of the passivation layer of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . The activation energy determined from Avrami-Erofeev equation decreases with the initial pH of the solution. Indeed,  $E_A$  decreases from 15.06 kJ/mol, for the hydrolysis of Mg-Ni-G in NaCl, to 6.86 kJ/mol in HCl solution. The “excess” production of gas (*i.e.* yield greater than 100%) during the hydrolysis in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is assigned to the production of  $\text{NH}_3$ .

Moreover, the composition of the hydrogen mixture obtained during the hydrolysis has been analyzed by micro-GC and hygrometric measurements. Regardless the hydrolysis solution composition, no CO or  $\text{CH}_4$  were detected during the gas mixture analysis. In contrast, the semi-quantitative chromatography analysis showed that, in severe hydrolysis conditions, the concentration of  $\text{CO}_2$  in the gas mixture is higher than that in air inducing the graphite oxidation into carbon dioxide  $\text{CO}_2$  during the hydrolysis process.

Considering the gas mixture composition, the absolute humidity is higher when:

- the pH of the hydrolysis solution is minimal (*i.e.* strong acid HCl is used as hydrolysis solution),

- the temperature of the hydrolysis reaction media increases ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and
- the heat generated by the reaction is higher ( $R_h = 13.3 \times 10^{-3}$ ).

The hydrolysis of Mg-Ni-G is complete in less than 5 minutes regardless the chloride solution at ambient temperature. However, many aspects have to be taken into consideration such as the cost, the durability of the reactor and the purity required for the fuel utilization. The use of acids (*i.e.*  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{HCl}$ ) is only advantageous in term of kinetics. On the contrary, the two media promote the production of  $\text{CO}_2$ , increase the humidity and affect the durability of the reactor by enhancing its corrosion. Moreover, the production of  $\text{NH}_3$  during the hydrolysis in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution is harmful to the PEMFC. Then, the use of seawater (*i.e.*  $0.6\text{ mol/L NaCl}$ ) appears as the best compromise as hydrolysis solution.

The present work confirms that the hydrolysis of Mg-based materials in seawater is a clean (zero-carbon-emission) hydrogen production technique. It can be hoped that our results will inspire scientists and technicians to investigate whether the hydrogen produced by the hydrolysis of Mg-based materials meets the requirement of the ISO standard 14687:2019 to fuel energy production system or not. Moreover, additional analysis must be carried out to highlight the effect of the amount of hydrogen on the dilution of  $\text{CO}_2$  to verify if its permitted limit (*i.e.*  $2\text{ ppm}$ ) can be achieved. Our results are considered as the start point for other researchers to prove the efficiency of the hydrolysis reaction as a clean hydrogen production technic.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the AZM & SAADE Association, the Lebanese University (Scientific research support program), the Lebanese Council of Scientific Research (CNRSL) and Bordeaux University foundation. The authors thank Guillaume AUBERT and Cyrielle FAUVEAU for technical assistant with micro-GC analysis.

---

# Clean hydrogen production by the hydrolysis of Magnesium-based material: effect of the hydrolysis solution

S. Al Bacha, A. Thienpont, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet.

## Supplementary materials



Figure S1: Tedlar® gas sampling bag filled with hydrogen.

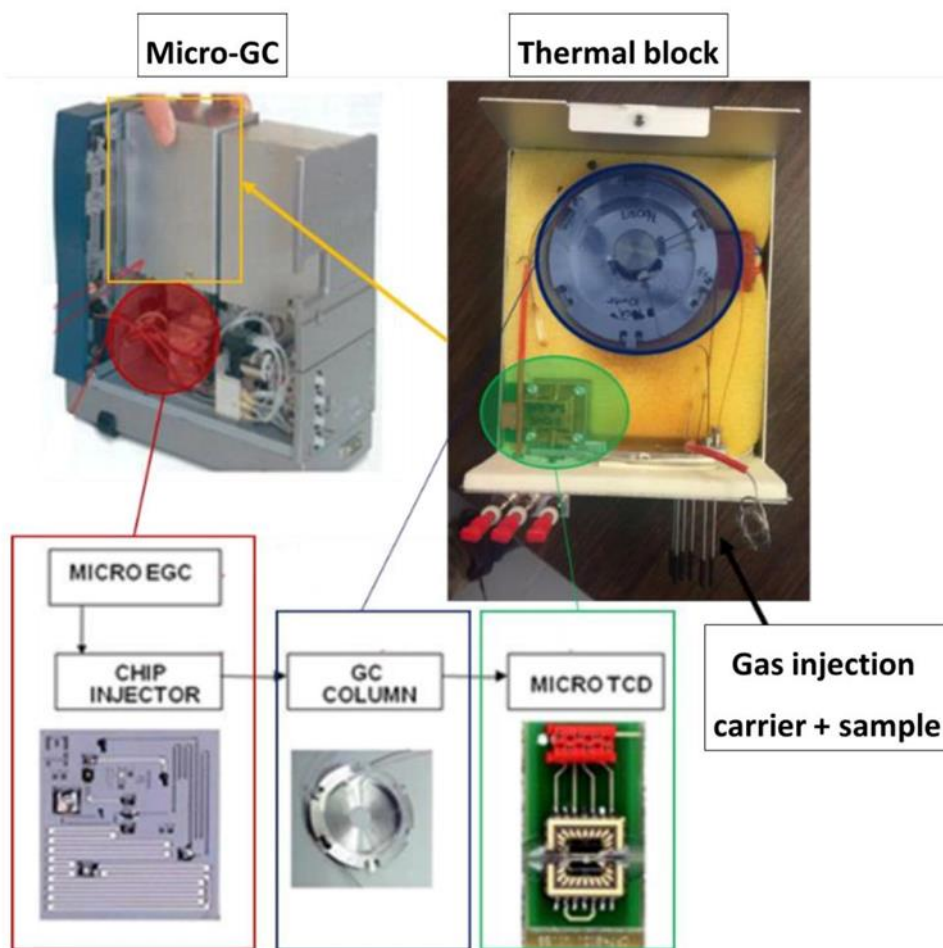


Figure S2: Interior of the VARIAN micro-GC.

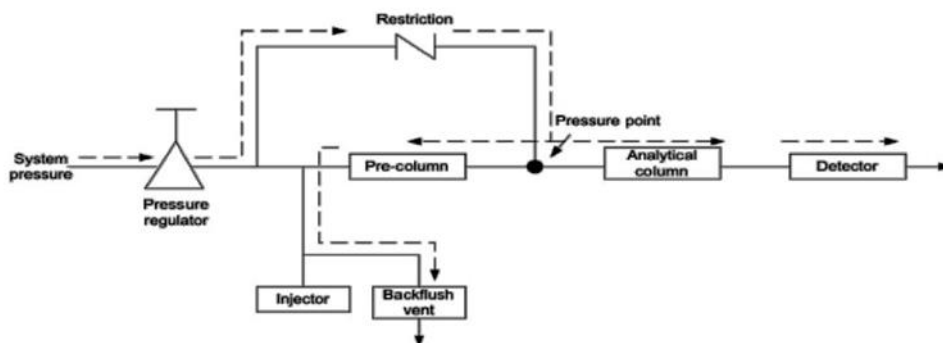


Figure S3: Micro-GC schematic diagram.

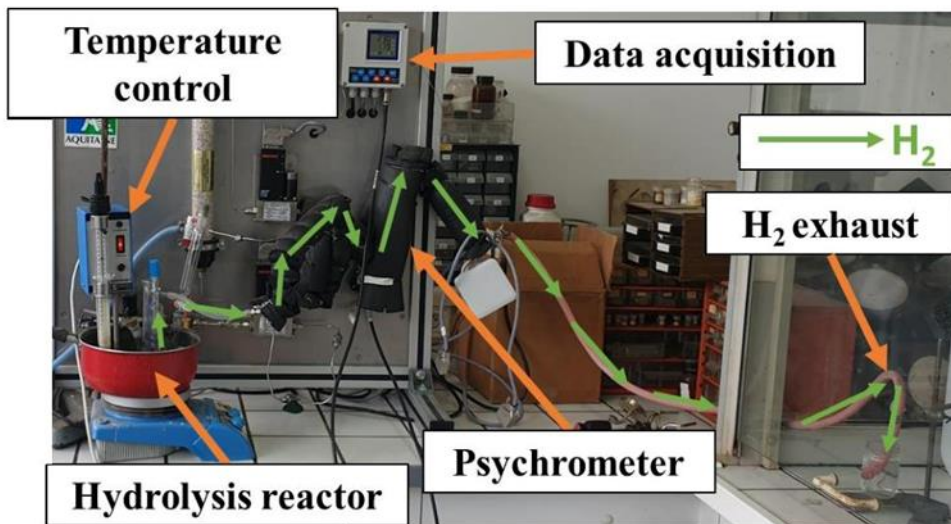


Figure S4: Humidity measurements experimental setup.



Table S. 1: Average hydrogen generation rate per gram of powder (*i.e.* Mg + G + Ni) for each condition of the hydrolysis solution and temperature within 5 minutes of reaction.

Hydrolysis solution	Temperature (°C)	Average H <sub>2</sub> generation rate (mL.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
NaCl	0	98
	25	196
	35	262
	45	297
	60	320
NH <sub>4</sub> Cl	0	173
	25	317
	35	468
	45	471*
	60	318*
HCl	0	193
	25	553
	35	577
	45	675
	60	786

\* Hydrogen and ammonia production.

### V.1.4. Complément d'étude

L'humidité absolue a été mesurée dans le réacteur d'hydrolyse.

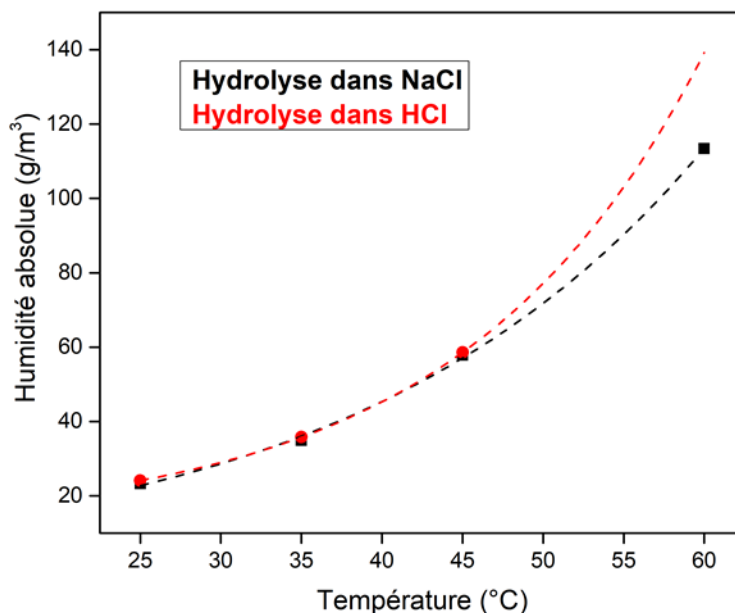


Figure V.4: Variation de l'humidité absolue de l'hydrogène produit en fonction de la température de la solution (e.g. 25°C, 35°C, 45°C) dans les deux solutions NaCl et HCl. La mesure de l'humidité absolue n'a pas été possible dans HCl à 60°C et la valeur présentée a été déduite par extrapolation des données aux plus faibles températures.

La teneur en vapeur d'eau dans le réacteur augmente avec la température (figure V.4). En effet, l'humidité augmente avec la température de l'eau comme représenté dans les courbes de rosée (*i.e.* équilibre liquide-vapeur en fonction de la température). Ainsi, l'humidification accentuée de l'hydrogène stocké dans le réacteur comparée avec celle de l'hydrogène collecté hors du réacteur [19] est due à l'évaporation de l'eau de la solution d'hydrolyse.

L'augmentation du caractère corrosif de l'atmosphère en utilisant HCl à 60°C et NH<sub>4</sub>Cl (quelle que soit la température) limite les mesures de l'humidité à l'aide du psychromètre. En effet, la condensation de HCl évaporé ou la rétention de NH<sub>3</sub> (qui est produit avec la solution de NH<sub>4</sub>Cl) est néfaste pour la couche d'eau déposée sur le thermomètre humide du psychromètre ce qui rend impossible la mesure de l'humidité.

## V.2. Valorisation du produit secondaire de l'hydrolyse

L'hydrolyse du magnésium oxyde ce métal en  $Mg^{II}$  sous forme d'hydroxyde. Ce produit solide, faiblement soluble dans l'eau, trouve diverses applications. Il se distingue particulièrement par son activité antibactérienne, sa non-toxicité et sa stabilité thermique. Cette dernière propriété fait de  $Mg(OH)_2$  un additif (non halogéné, non polluant et non corrosif) capable de retarder le temps d'inflammation des matériaux polymères [74, 75]. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire pour réguler l'acidité ou l'alcalinité des aliments. C'est un additif alimentaire approuvé par l'agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (« Food and Drug Administration » FDA) et connu sous le code E528 [76].

L'étape clé de la valorisation de l'hydroxyde de magnésium consiste à le réduire à l'état métallique ( $Mg^0$ ).

### V.2.1. Aspect théorique

La thermodynamique de la réduction d'un oxyde par un agent réducteur est représentée par les diagrammes d'Ellingham [77]. Il s'agit d'une représentation schématique de l'enthalpie libre  $\Delta G$  en fonction de la température en considérant les variations de l'enthalpie  $\Delta H$  et de l'entropie  $\Delta S$  comme négligeables avec la température à moins qu'un changement de phase ne se produise. En conséquence, la dépendance de l'énergie libre en fonction de la température peut être tracé sous la forme d'une série de lignes droites (où un changement de pente implique une transition de phase (fusion, ébullition ou évaporation)).

Un agent réducteur (*e.g.* un métal, le carbone, ...) donné peut réduire les oxydes de tous les autres métaux dont les lignes se trouvent au-dessus sur le diagramme (*i.e.* l'enthalpie libre de la réaction de réduction est négative). L'oxyde de magnésium est classé parmi les oxydes les plus stables (*i.e.* les agents pouvant le réduire sont peu nombreux [77]). Toutefois, comme illustré sur la figure V.5, au-delà de  $1800^\circ C$ , la réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone devient thermodynamiquement favorable (*i.e.* la droite de l'oxydation du graphite est inférieure à celle

de l'oxydation de Mg signalant que l'enthalpie de la réaction est négative) : c'est la réduction carbothermale.

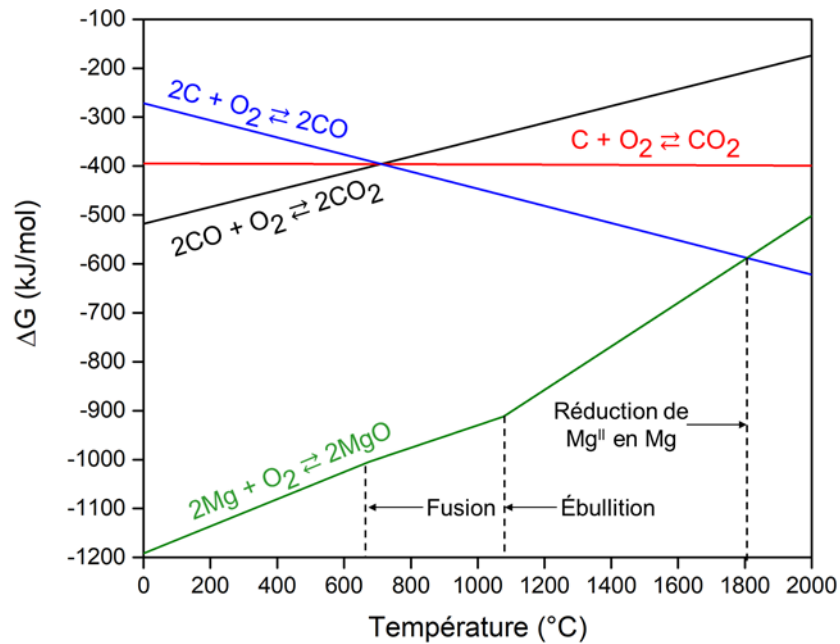


Figure V.5: Diagramme d'Ellingham pour le magnésium et le carbone reproduit de la référence [77].

### V.2.2. Comportement thermique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{G}$

Le comportement thermique du produit de l'hydrolyse de Mg séché à 100 $^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures a été évalué par analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage. La première technique consiste à suivre la variation de la masse de l'échantillon dans une atmosphère déterminée (*e.g.* Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air) en faisant varier la température. La deuxième technique consiste à placer l'échantillon et une référence dans un même four et de suivre les différences de flux de chaleur entre les deux lorsque la température varie. Le comportement de l'échantillon est présenté sous forme d'un thermogramme. Il est ainsi possible d'observer les changements physico-chimiques de l'échantillon (*e.g.* transitions de phases, réactions chimiques, déshydratation) et d'estimer les enthalpies correspondantes (l'aire du pic).

La figure V.6.a montre la variation de la masse de l'échantillon et sa première dérivée en fonction de la température sous argon. Nous distinguons sur cette figure trois zones nommées A, B et C signalant trois modifications physico-chimiques de la poudre de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La légère perte de

masse au-dessous de 200°C (zone A) est attribuée à l'évaporation de l'eau physisorbée à la surface. Ensuite, l'hydroxyde perd brusquement plus de 20% de sa masse initiale entre 300°C et 360°C (zone B). La troisième zone se caractérise par une faible perte de masse de plus de 5% entre 360°C et 1000°C (zone C).

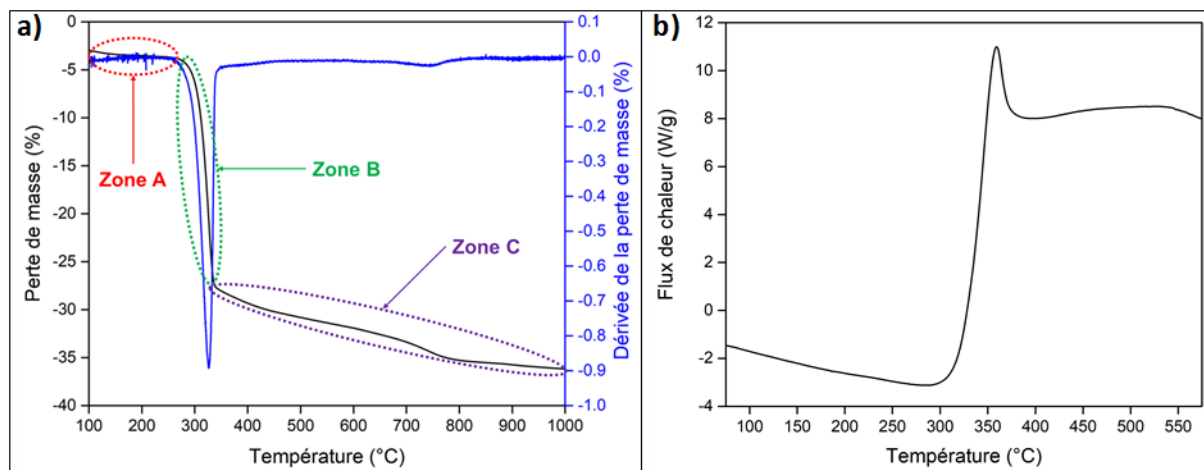


Figure V.6: a) Perte de masse (ATG) et b) thermogramme de Mg(OH)<sub>2</sub> (DSC).

La perte de masse totale est de l'ordre de 30% et attribuée à la déshydratation de Mg(OH)<sub>2</sub>, selon la réaction V.1, qui, théoriquement, correspond à une perte de masse de 31%.



La déshydratation de Mg(OH)<sub>2</sub> est confirmée par la calorimétrie différentielle à balayage où le thermogramme correspondant montre un pic unique à 360°C (figure V.6.b). L'enthalpie de la déshydratation est estimée à 909 J/g comparable à la valeur théorique 930 J/g [78].

L'équation de réduction carbothermale s'écrit :



De ce fait, la quantité stœchiométrique du graphite (C) nécessaire est de 21% de la masse de Mg(OH)<sub>2</sub>. Toutefois, pour déplacer la réaction vers la droite (et s'assurer que le réactif limitant est l'hydroxyde), il est préférable de mettre du graphite en excès. Ainsi, une poudre et des pastilles de Mg(OH)<sub>2</sub> + 50 % en masse de G ont été préparées.

Le mélange  $\text{Mg(OH)}_2 + \text{G}$  (figures V.7) présente un comportement thermique similaire à  $\text{Mg(OH)}_2$  pour des températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$  (*i.e.* déshydratation de  $\text{Mg(OH)}_2$ , Cf Figures V.6). Toutefois, une perte de masse supplémentaire et un dégagement de chaleur sont observés au-delà de  $400^\circ\text{C}$ . La diminution de l'enthalpie de déshydratation à  $890 \text{ J/g}$  (en considérant uniquement la masse de  $\text{Mg(OH)}_2$ ) indique que l'eau est dégagée plus facilement de l'hydroxyde en présence du graphite. Ceci peut être une conséquence de l'oxydation du graphite (qui apparaît clairement sur le thermogramme à partir de  $450^\circ\text{C}$ ) en présence des molécules d'eau, qui en captant l'eau de l'hydroxyde, facilite la déshydratation [79, 80].

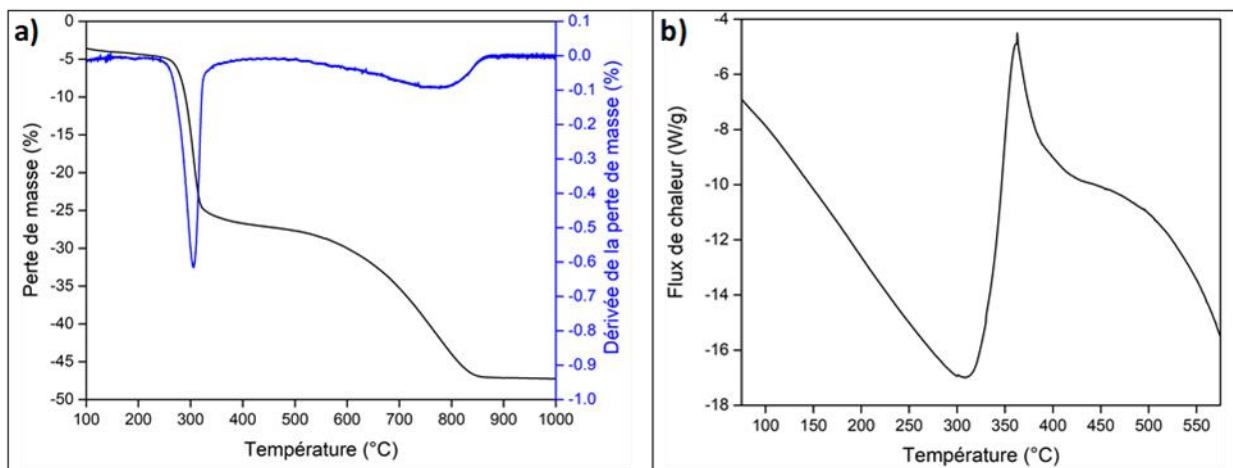


Figure V.7: a) Perte de masse et b) thermogramme de  $\text{Mg(OH)}_2 + \text{G}$ .

Suite à cette étude, nous avons déshydraté  $\text{Mg(OH)}_2$  à  $400^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avant les tests de réduction pour deux raisons :

- La présence de la vapeur d'eau dans un système fermé (*e.g.* tube de tantale) à haute température risque de faire exploser le système.
- La consommation du graphite suite à son oxydation avec l'eau dégagée par l'hydroxyde.

En s'appuyant sur l'étude de la transformation de  $\text{MgO}$  en  $\text{Mg}$  [81], des pastilles de  $\text{MgO} + 50\%$  en masse de graphite ont été préparées.

### V.2.3. Essais de réduction

La température requise pour la réduction carbothermale de l'oxyde de magnésium est l'obstacle principale à surmonter pour réduire  $Mg^{II}$  en Mg. Les fours à utiliser doivent pouvoir atteindre des températures très élevées sous atmosphère contrôlée pour empêcher l'oxydation du graphite en présence d'humidité et d'oxygène (contenu dans l'air) à partir de 450°C [82]. Parmi les techniques disponibles à l'ICMCB, nous avons réalisé des essais de réduction dans un four à pression réduite et un four à frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS).

#### V.2.3.1. Réduction sous pression réduite

Hu *et al.* [83] ont montré que MgO est réduit en Mg en présence de graphite si les conditions expérimentales (T et P) vérifient l'équation V.1.

$$T \geq 1199,2 \times P^{0,0449} \quad (\text{Équation V.1})$$

Théoriquement, MgO peut donc être réduit en Mg à des températures inférieures à 1800°C (Figure V.1) si l'on travaille à plus basse pression.

Les essais de réduction ont été réalisés dans un four à pression réduite selon le programme de pression-température illustré dans la figure V.8. A noter que la pression de  $10^{-5}$  mbar et la température de 1400°C sont les conditions limites pour ce four.

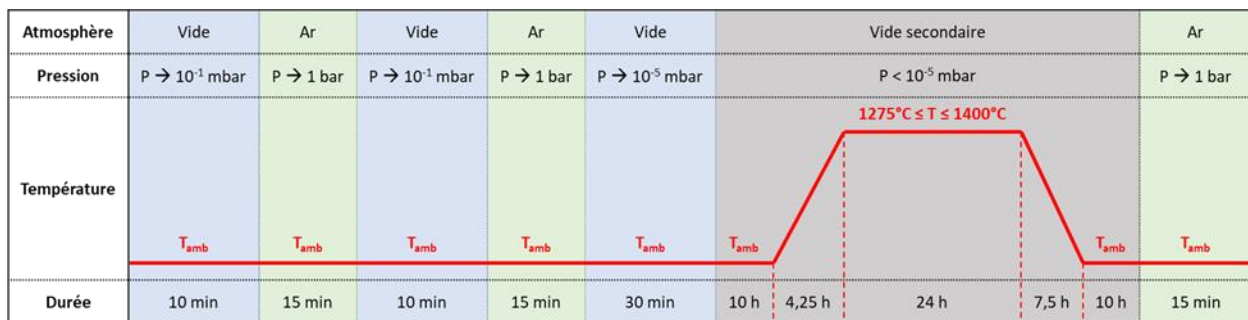


Figure V.8: Programme de pression-température lors de l'essai de réduction.

Cette combinaison de pression-température n'a pas permis d'obtenir la réduction de MgO en Mg. Le diffractogramme des rayons X de MgO + G après l'essai (figure V.9) montre la présence

des pics relatifs au graphite, MgO et de MgCO<sub>3</sub> sans aucun pic relatif à Mg. Notons que selon l'équation établi par Hu *et al.* [83], le graphite devrait réduire l'hydroxyde/oxyde de magnésium à partir de 675°C pour une pression de l'ordre de quelques mPa (10<sup>-5</sup> mbar).

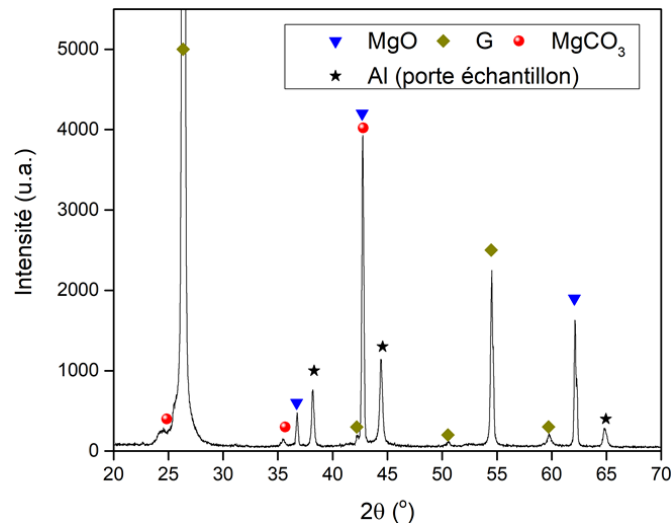


Figure V.9: Diffractogramme des rayons X de MgO + G après l'essai de réduction.

Nous avons donc cherché à augmenter la température opérationnelle au-delà de 1400°C. La technique SPS permet d'opérer dans ces conditions « extrêmes » mais pour de courtes durées.

### V.2.3.2. Réduction par frittage flash

Le frittage flash ou « Spark Plasma Sintering (SPS) » est une technique innovante dans le domaine de la chimie du solide qui permet de densifier des poudres, mettre en forme des matériaux et favoriser des réactions chimiques par application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale. Elle est utilisée ici, simplement pour chauffer le mélange MgO + G à 1800°C sous atmosphère contrôlée (cette température n'est envisageable que sous vide ; *i.e.* quelques Pa). La poudre est introduite dans un moule graphite positionné entre deux électrodes. La montée en température se fait par l'application d'un courant continu pulsé à travers les électrodes, le moule en graphite, les pistons et la poudre (si cette dernière est conductrice). Le courant et la pression peuvent être ajustés automatiquement par un contrôleur suivant un cycle de pression et de température prédéfini. La température de la poudre est mesurée par un pyromètre optique [84].



Des essais de réduction carbothermale de MgO ont été réalisés à l'aide de l'appareillage Dr Sinter Lab modèle SPS-515S de l'ICMCB. La figure V.10 montre une faible augmentation de pression à partir de 1700°C indiquant un dégagement gazeux de la poudre.

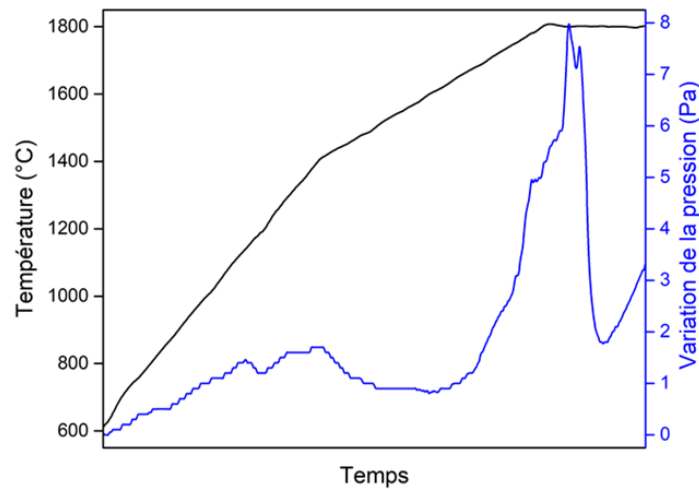
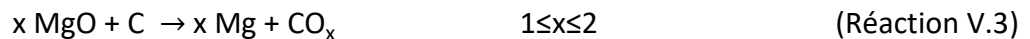


Figure V.10: Variation de la pression et de la température en fonction du temps au cours des essais de SPS.

En effet, lors de la réduction de Mg<sup>II</sup> en Mg suivant la réaction V.3, la pression augmente suite à la formation de CO et/ou de CO<sub>2</sub>.



La composition élémentaire des grains est estimée par la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX). La figure V.11 montre la micrographie de la poudre de MgO après le frittage flash et les points choisis pour l'analyse de la composition chimique.

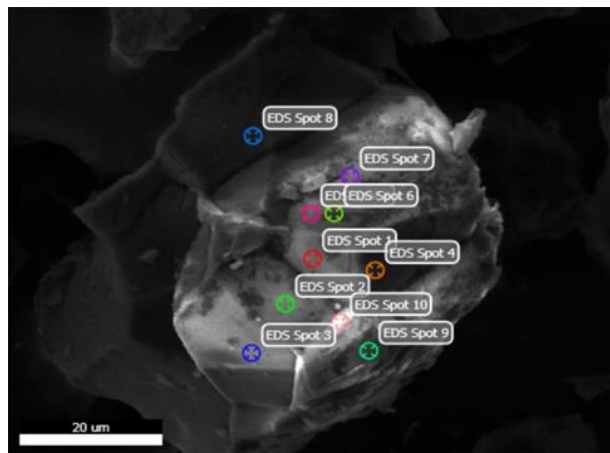


Figure V.11: Micrographie MEB d'un grain de MgO après traitement.

Le tableau V.1 résume la composition élémentaire des points marqués sur la figure V.11. Le taux de magnésium est égal à celui de l'oxygène montrant la présence de MgO. Toutefois, la composition du point 5 signale la possible présence de Mg<sup>0</sup> (la quantité de Mg (51,13 % atomique) est largement supérieure à celle de l'O (37,1% atomique)). En conséquence, il semblerait que la réduction carbothermale soit possible.

Tableau V. 1: Composition élémentaire à chaque point d'analyse de la figure V.11.

Numéro du point	Quantification des éléments <sup>13</sup> (% atomique)		
	Mg	O	C
<b>1</b>	49,22	48,51	2,26
<b>2</b>	54,7	44,45	0,85
<b>3</b>	37,3	46,49	16,21
<b>4</b>	47,86	47,22	4,92
<b>5</b>	51,13	37,1	11,76
<b>6</b>	41,26	30,49	28,25
<b>7</b>	48,57	39,55	11,88
<b>8</b>	48,03	47,36	4,62
<b>9</b>	51,92	45,62	2,47
<b>10</b>	45,17	32,49	22,34

Cette étude n'a pas été poursuivie en raison de la crise sanitaire du COVID-19 lors de mon dernier séjour en France. Toutefois, ces résultats préliminaires constituent un point de départ pour poursuivre le développement de ce sujet et l'évaluation des performances d'hydrolyse du magnésium « recyclé » en fonction du nombre de cycles de recyclage.

---

<sup>13</sup> L'analyse quantitative par EDX n'est pas exacte mais les tendances observées permettent la distinction entre MgO et Mg.

## Références bibliographiques du chapitre V

1. International Organization for Standardization, "*Hydrogen fuel quality — Product specification*", ISO 14687, 2019.
2. Aysel Kantürk Figen *et al.*, "*Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>)*". International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40, 7483-7489.
3. O. A. Buryakovskaya *et al.*, "*Hydrogen production properties of magnesium and magnesium-based materials at low temperatures in reaction with aqueous solutions*". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785, 136-145.
4. Zhenhua Tan *et al.*, "*Hydrogen generation by hydrolysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Si composite and enhanced kinetics performance from introducing of MgCl<sub>2</sub> and Si*". International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43, 2903-2912.
5. S. A. Pighin *et al.*, "*Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding*". Journal of Alloys and Compounds, 2020 827, 154000.
6. Takehito Hiraki *et al.*, "*Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen*". International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 12114-12119.
7. Jun-Yen Uan *et al.*, "*Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst*". International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 6137-6142.
8. Shih-Hao Yu *et al.*, "*Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap*". International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 3033-3040.
9. S. D. Kushch *et al.*, "*Hydrogen-generating compositions based on magnesium*". International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 1321-1325.
10. Çisem Öz *et al.*, "*The effect of vinegar–acetic acid solution on the hydrogen generation performance of mechanochemically modified Magnesium (Mg) granules*". Energy, 2017, 127, 328-334.
11. Minghong Huang *et al.*, "*Hydrogen generation by hydrolysis of MgH<sub>2</sub> and enhanced kinetics performance of ammonium chloride introducing*". International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40, 6145-6150.
12. Xiuman Wang *et al.*, "*Synergistic effect of the fresh Co, Ni, and anion ions on aluminum or magnesium with water reactions*". International Journal of Energy Research, 2019, 43, 430-438.
13. Z. H. Tan *et al.*, "*Hydrogen generation via hydrolysis of Mg<sub>2</sub>Si*". Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770, 108-115.
14. Harold M. McNair *et al.*, "*Basic Gas Chromatography, Third Edition*", Basic Gas Chromatography, 2019.

15. Michael Stadermann *et al.*, "*Ultrafast Gas Chromatography on Single-Wall Carbon Nanotube Stationary Phases in Microfabricated Channels*". *Analytical Chemistry*, 2006, 78, 5639-5644.
16. Tingliang Tan *et al.*, "*Fabrication of Thermal Conductivity Detector Based on MEMS for Monitoring Dissolved Gases in Power Transformer*". *Sensors*, 2020, 20, 106.
17. Feng *et al.* "*High sensitive micro thermal conductivity detector with sandwich structure*" dans 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers), Taiwan, 2017, 1433-1436.
18. Dario Camuffo, "*Measuring Air Humidity*" dans *Microclimate for Cultural Heritage*, 2019, Elsevier, 431-457.
19. S. Al Bacha *et al.*, "*Clean hydrogen production by the hydrolysis of magnesium-based material: Effect of the hydrolysis solution*". *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282,
20. International Energy Agency, "*World Energy Outlook 2019*", 2019.
21. John C. Radcliffe, "*The water energy nexus in Australia – The outcome of two crises*". *Water-Energy Nexus*, 2018, 1, 66-85.
22. J. O. Abe *et al.*, "*Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15072-15086.
23. N. A. A. Rusman *et al.*, "*A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 12108-12126.
24. T. Nejat Veziroğlu *et al.*, "*21st Century's energy: Hydrogen energy system*". *Energy Conversion and Management*, 2008, 49, 1820-1831.
25. David A. J. Rand, "*A journey on the electrochemical road to sustainability*". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15, 1579-1622.
26. A. Midilli *et al.*, "*On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs*". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005, 9, 255-271.
27. Furat Dawood *et al.*, "*Hydrogen production for energy: An overview*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 3847-3869.
28. Méziane Boudellal, "*Power-to-Gas: Renewable Hydrogen Economy for the Energy Transition*", 2018, Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
29. Uttara Sahaym *et al.*, "*Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'*". *Journal of Materials Science*, 2008, 43, 5395-5429.
30. D. J. Durbin *et al.*, "*Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 14595-14617.

31. Gregorio Marbán *et al.*, "Towards the hydrogen economy?". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 1625-1637.
32. Kaveh Mazloomi *et al.*, "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, 3024-3033.
33. Reuel Shinnar, "The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars". *Technology in Society*, 2003, 25, 455-476.
34. Ilgi Karapinar Kapdan *et al.*, "Bio-hydrogen production from waste materials". *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 38, 569-582.
35. Yuansheng Huang *et al.*, "Efficiency evaluation of a sustainable hydrogen production scheme based on super efficiency SBM model". *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256, 120447.
36. Pavlos Nikolaidis *et al.*, "A comparative overview of hydrogen production processes". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67, 597-611.
37. Zainul Abidin *et al.*, "Hydrogen as an energy vector". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 120, 109620.
38. Ibrahim Dincer, "Green methods for hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 1954-1971.
39. Shaimaa Seyam *et al.*, "Analysis of a clean hydrogen liquefaction plant integrated with a geothermal system". *Journal of Cleaner Production*, 2020, 243, 118562.
40. Xiubo Xie *et al.*, "Catalytic Effects of Decorating AlV3 Nanocatalyst on Hydrogen Storage Performance of Mg@Mg17Al12 Nanocomposite: Experimental and Theoretical Study". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 4920-4930.
41. R Prabhukhot Prachi *et al.*, "A review on solid state hydrogen storage material". *Advances in Energy and Power*, 2016, 4, 11.
42. Canan Acar *et al.*, "Review and evaluation of hydrogen production options for better environment". *Journal of Cleaner Production*, 2019, 218, 835-849.
43. Sabatier *et al.* "A New Device for Hydrogen Production on Demand with Application to Electric Assist Bike: Description, Production Characteristics and Basic Control" dans 15th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, Portugal, 2018, 411-419.
44. Mauvy *et al.*, "Use of a magnesium-based material for producing dihydrogen or electricity". France, Brevet WO2017/060368 A1, 13 avril 2017.
45. S. N. Potapov *et al.*, "Magnesium hydride based hydrogen chemical source: Development and application perspectives". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 28578-28585.
46. XiuBo Xie *et al.*, "Recent advances in hydrogen generation process via hydrolysis of Mg-based materials: A short review". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816, 152634.

47. T. Tayeh *et al.*, "Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis". International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 3109-3117.
48. Miaolian Ma *et al.*, "Promoting hydrogen generation from the hydrolysis of Mg-Graphite composites by plasma-assisted milling". Energy, 2019, 167, 1205-1211.
49. A. S. Awad *et al.*, "Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell". Energy, 2016, 95, 175-186.
50. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 17515-17524.
51. V. Fuster *et al.*, "Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH<sub>2</sub>-C and Mg-C composites". International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 9051-9061.
52. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling". Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404-406, 712-715.
53. M. H. Grosjean *et al.*, "Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials". International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, 109-119.
54. O. V. Kravchenko *et al.*, "Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions". International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 5522-5527.
55. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 20883-20893.
56. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction". Journal of Power Sources, 2020, 479, 228711.
57. S. Al Bacha *et al.*, "Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach)". Journal of Magnesium and Alloys, 2021,
58. Marie-Hélène Grosjean *et al.*, "Hydrolysis of Mg-salt and MgH<sub>2</sub>-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production". Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416, 296-302.
59. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions ", Houston, Texas, USA, 1974, NATIONAL ASSOCIATION of CORROSION ENGINEERS.
60. Minghong Huang *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of magnesium with seawater using Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> as catalysts". Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 8566-8575.
61. Michael L. Pinsky *et al.*, "Property Estimation for Electrolyte Systems" dans Computer Aided Property Estimation for Process and Product Design, 2004, Elsevier, 181-204.

62. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling in presence of additives (Graphite,  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  and NaCl) on the hydrolysis performances of  $Mg_{17}Al_{12}$ ". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 6102-6109.
63. Z. Y. Qu *et al.*, "Super-hydrophobic magnesium oxychloride cement (MOC): from structural control to self-cleaning property evaluation". *Materials and Structures*, 2020, 53, 30.
64. Wei Tan *et al.*, "Isothermal hydrogen production behavior and kinetics of bulk eutectic Mg–Ni-based alloys in NaCl solution". *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826, 152363.
65. Xiaojiang Hou *et al.*, "Enhanced hydrogen generation behaviors and hydrolysis thermodynamics of as-cast Mg–Ni–Ce magnesium-rich alloys in simulate seawater". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 24086-24097.
66. Cheng-Hong Liu *et al.*, "Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91, 368-379.
67. Kentaro Teramura *et al.*, "Which is an Intermediate Species for Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O as the Electron Donor: CO<sub>2</sub> Molecule, Carbonic Acid, Bicarbonate, or Carbonate Ions?". *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121, 8711-8721.
68. Emmerich Wilhelm *et al.*, "Low-pressure solubility of gases in liquid water". *Chemical Reviews*, 1977, 77, 219-262.
69. M. W. Chase *et al.*, "NIST-JANAF thermochemical tables", [Washington, D.C.]; Woodbury, N.Y., 1998, American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology.
70. Yajun Wang *et al.*, "Study of relative humidity on durability of the reversal tolerant proton exchange membrane fuel cell anode using a segmented cell". *Journal of Power Sources*, 2020, 449, 227542.
71. Shouzhen Zhang *et al.*, "Evaluation of performance enhancement by condensing the anode moisture in a proton exchange membrane fuel cell stack". *Applied Thermal Engineering*, 2017, 120, 115-120.
72. C. M. White *et al.*, "The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 1292-1305.
73. Omar I. Awad *et al.*, "Impact of fusel oil moisture reduction on the fuel properties and combustion characteristics of SI engine fueled with gasoline-fusel oil blends". *Renewable Energy*, 2018, 123, 79-91.
74. Hui Ma *et al.*, "Controlled growth of magnesium hydroxide crystals and its effect on the high-temperature properties of cotton/magnesium hydroxide composites". *Vacuum*, 2013, 95, 1-5.
75. Guolin Song *et al.*, "Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide". *Energy*, 2010, 35, 2179-2183.

76. National Center for Biotechnology Information, "*Magnesium dihydroxide*" dans PubChem Compound Summary for CID 14791.
77. J. H. E. Jeffes, "*Ellingham Diagrams*" dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, Elsevier, Oxford, 2751-2753.
78. Jeffrey J. Thomas *et al.*, "*Kinetics and Activation Energy of Magnesium Oxide Hydration*". Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97, 275-282.
79. Yilser Devrim *et al.*, "*Graphene-Supported Platinum Catalyst-Based Membrane Electrode Assembly for PEM Fuel Cell*". Journal of Electronic Materials, 2016, 45, 3900-3907.
80. D. W. Boukhvalov, "*Oxidation of a Graphite Surface: The Role of Water*". The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118, 27594-27598.
81. Boris A. Chubukov *et al.*, "*Pressure dependent kinetics of magnesium oxide carbothermal reduction*". Thermochemica Acta, 2016, 636, 23-32.
82. Luo Xiaowei *et al.*, "*Effect of temperature on graphite oxidation behavior*". Nuclear Engineering and Design, 2004, 227, 273-280.
83. Fa-ping Hu *et al.*, "*Preparation of Mg and Ca metal by carbothermic reduction method – A thermodynamics approach*". Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1, 263-266.
84. Toufic Tayeh, "*Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène*". Thèse de l'Université de Bordeaux et l'Université Libanaise, 2014.



## **Conclusion générale**



Le travail présenté dans ce manuscrit se rattache à la thématique de la production d'hydrogène par hydrolyse des déchets d'alliages à base de magnésium. Dans ce domaine, notre contribution visait (i) à prouver la possibilité de la génération de H<sub>2</sub> à partir de ces matériaux dans une solution similaire à l'eau de mer (*i.e.* 3,5% en masse de NaCl) et (ii) à conduire une première étude qui identifierait le comportement d'un composant spécifique des alliages Mg–Al, l'intermétallique Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dans cet environnement chimique. Ce travail permet donc une meilleure compréhension de la réaction des alliages Mg–Al (plus précisément de l'alliage AZ91) en espérant améliorer leur réactivité pour la production d'hydrogène.

Le broyage mécanique des alliages à base de Mg en présence d'additifs est une approche efficace pour améliorer leur réactivité pour la production d'hydrogène par la réaction d'hydrolyse. Par exemple, la réactivité de l'alliage WE43 est augmentée suite au broyage sous argon en présence de graphite et/ou de nickel [1]. Le nickel a été remplacé par des sels pour réduire l'impact environnemental des matériaux élaborés. Ainsi, des déchets d'alliages Mg–Al non recyclables ont été broyés en présence de graphite et de chlorure d'aluminium pour produire de l'hydrogène par la réaction d'hydrolyse [2, 3]. Le sel ajouté a accéléré la production de H<sub>2</sub> en raison (i) de la facilitation de création de défauts de microstructures et (ii) de sa dissolution exothermique qui favorise la dissolution de Mg(OH)<sub>2</sub> en réduisant le pH de l'interface matériau–électrolyte [2]. L'atmosphère de broyage affecte la réactivité des déchets traités. La comparaison des performances d'hydrolyse des matériaux broyés sous H<sub>2</sub> et sous Ar démontre que ce dernier est plus avantageux [3]. La transition des stratégies de broyage de « laboratoire » vers des stratégies plus « industrielles » a été simulée, ce qui, à notre connaissance, n'avait jamais été reporté précédemment. Parmi les diverses options de traitement mécanique (*e.g.* atmosphère, additif, ordre d'ajout), le broyage sous Ar par ajout séquentiel de G puis d'AlCl<sub>3</sub> aboutit aux matériaux les plus performants avec une hydrolyse totale achevée en 5 minutes. Les résultats du Chapitre II ont ainsi prouvé le concept de donner une « seconde vie » aux déchets à base de Mg non recyclables en tant que réactifs pour la production d'hydrogène.

Les comportements en corrosion et en hydrolyse de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> dans une solution similaire à l'eau de mer, reportés dans le chapitre III, démontrent que l'intermétallique présente de faibles

performances d'hydrolyse [4] et qu'il est résistant à la corrosion [5]. La production d'hydrogène est améliorée, comme déjà évoquée dans le Chapitre II, par le broyage mécanique avec et sans additifs. Toutefois, le matériau le plus performant  $Mg_{17}Al_{12} + G + AlCl_3$  broyé pendant 5h ne produit que 16% de sa capacité théorique en quelques minutes [4]. Notre interprétation des propriétés électrochimiques de  $Mg_{17}Al_{12}$  dans la solution de NaCl a permis d'éclaircir l'effet de  $Mg_{17}Al_{12}$  sur la corrosion des alliages AZ qui, dans la littérature, fait l'objet de nombreuses contradictions. En effet, l'effet « barrière » est dû à la faible vitesse de corrosion de l'intermétallique pur par rapport au magnésium pur ( $5,3 \mu A/cm^2$  vs.  $558 \mu A/cm^2$ ) alors que l'effet « accélérateur » est attribué au couplage galvanique entre Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  [4, 5].

L'analyse de la composition de la couche de passivation a permis de mettre en évidence expérimentalement la formation d'intermédiaires réactionnels qui affaiblissent la liaison H-H au cours de la polarisation anodique de  $Mg_{17}Al_{12}$  [6]. Le mécanisme de production de  $H_2$  au cours de ces essais se schématise par la formation des atomes H, leurs adsorptions à la surface, leurs migrations à travers les couches d'oxydes, leurs recombinaisons et leurs désorptions sous forme de  $H_2$  moléculaire [6].

L'alliage commercial AZ91 est presque équivalent à un mélange de 79% en masse de Mg + 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$ . Afin de simuler cet alliage et de jouer sur les microstructures, nous avons étudié des mélanges modèles 79% en masse de Mg + 21% en masse de  $Mg_{17}Al_{12}$  [7]. L'augmentation du rendement et de la cinétique de l'hydrolyse en plus de la cinétique de corrosion sont directement attribuées au couplage galvanique entre les deux composants du matériau qui augmente la réactivité de l'alliage [7]. Ceci a soulevé la question des effets du couplage galvanique à l'interface Mg- $Mg_{17}Al_{12}$ . Une technique locale d'observation a donc été utilisée pour étudier cette interface, la microscopie électrochimique à balayage. Nous avons montré qu'il était possible de construire une image de la surface de l'échantillon en quantifiant l'hydrogène produit localement [8]. Les cartographies de la surface du matériau Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$  démontrent que la production de  $H_2$  est importante à l'interface (maximale pour  $Mg_{17}Al_{12}$ ). Ainsi, la réduction de la taille des particules (*i.e.* l'augmentation des surfaces interfaciales) sera bénéfique pour la réactivité des alliages Mg-Al [8]. Une suite logique de ces travaux est l'étude

de l'aspect chimique et électrochimique de la production d'hydrogène à partir de l'alliage commercial AZ91. Les stratégies de broyage adoptées pour le traitement des déchets Mg–Al [2, 3] et de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [4, 5] ont été comparées. Le broyage mécanique d'AZ91 avec du graphite et/ou du chlorure d'aluminium augmente la réactivité des alliages vis-à-vis de l'eau à 3,5% en masse de NaCl. Le matériau le plus performant, AZ91 + G 2h + AlCl<sub>3</sub> 2h broyé à 350 tours/min, présente une vitesse de corrosion 128 fois plus élevée que celle de l'alliage AZ91 commercial [9].

Enfin, nous avons mis en évidence que l'hydrolyse de Mg est une méthode « propre » et non polluante pour la production d'hydrogène *in-situ*. Toutefois, la pureté de H<sub>2</sub> produit est affectée par la température du milieu, la composition de la solution d'hydrolyse et le dégagement de chaleur de la réaction [10]. A température ambiante, l'hydrogène produit semble répondre parfaitement aux spécifications des normes ISO 14687 : 2019 [11] ce qui démontre qu'il est utilisable directement (*i.e.* sans aucun traitement supplémentaire) pour alimenter une pile à combustible. Des études préliminaires ont suggéré pouvoir valoriser le produit secondaire de l'hydrolyse par réduction carbothermale. Cet aspect abordé brièvement au cours de la thèse constitue une perspective de développement possible à ce travail.

Pour terminer, quelques pistes peuvent être avancées pour développer l'hydrolyse des déchets d'alliages à base de Mg comme étant une méthode efficace et non polluante (ou encore « environmentally friendly ») pour la production d'hydrogène *in-situ*. Une première série d'étude serait d'évaluer l'hydrolyse d'autres alliages à base de Mg en investiguant le comportement de chacune des phases principales présentes par les méthodes chimiques et électrochimiques. La microdureté supérieure trouvée pour les matériaux Mg–Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> semble indiquer que les alliages AZ91 pourraient être utilisés comme additifs de broyage pour d'autres alliages.

Il serait intéressant de développer l'étude par spectroscopie Raman *in-situ*. L'étude théorique de l'interaction entre Mg<sup>+</sup> et/ou MgH<sup>+</sup> avec la liaison H–H permettrait la justification, d'une manière précise, de la nature du pic H1 détecté. Nous pourrions par exemple faire l'acquisition des données Raman lors des mesures électrochimiques par la spectroscopie d'impédance électrochimique en faisant varier le potentiel. Cela permettrait de révéler l'origine de la formation de l'intermédiaire. Toutefois, ceci n'est pas réalisable actuellement en raison de la

nécessité d'acquisition des spectres Raman en 0,01 ms (correspondant à une fréquence de 100 kHz).

*In fine*, les alliages de Mg (surtout AZ91) non recyclables et broyés mécaniquement en présence d'additifs bon marché peuvent être utilisés pour la production *in-situ* de quelques litres d'hydrogène. Les faibles quantités de H<sub>2</sub> produites limitent les domaines d'applications industrielles de notre méthode aux usages nécessitant des petites quantités d'hydrogène (*e.g.* l'alimentation des PàC de quelques centaines de watts pour une légère mobilité ou une courte distance). Toutefois, cette thèse débouche sur une application industrielle en cours de développement. En fait, un vélo à assistance électrique équipé par un générateur d'hydrogène à la demande (siège de la réaction d'hydrolyse) est en cours de développement au sein de l'Institut Universitaire de Technologie de Bordeaux (IUT) (figure C.1).

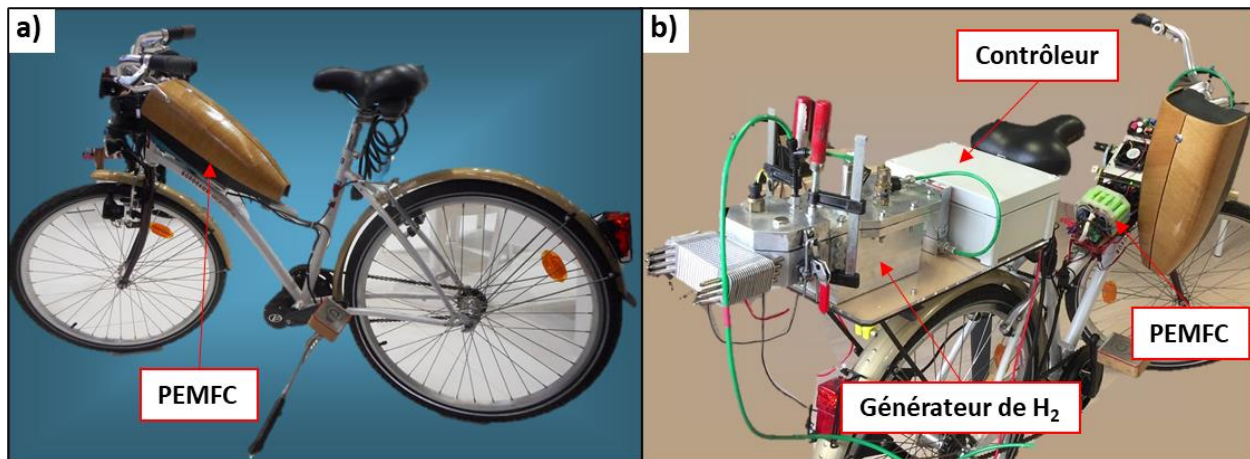


Figure C.1: Photographies du vélo à assistance électrique (a) et du même vélo équipé par le générateur d'hydrogène et développé au sein de l'IUT (b).

Ce vélo fournit une assistance électrique au cycliste à travers une PEMFC d'une puissance de 100 W (figure C.1.a) [12]. Il serait donc intéressant, d'un point de vue technologique, d'alimenter le « Générateur de H<sub>2</sub> » (figure C.1.b) avec des déchets à base de Mg traités mécaniquement pour la production d'hydrogène par l'hydrolyse dans l'eau de mer. Dans ce cas, ce réacteur sera considéré comme un générateur d'hydrogène « vert » du fait que la production de H<sub>2</sub> se fait à partir de poudres de déchets non recyclables et de l'eau de mer.

## Références bibliographiques de la conclusion générale

1. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation via hydrolysis of ball milled WE43 magnesium waste". International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 17515-17524.
2. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction". Journal of Power Sources, 2020, 479, 228711.
3. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 20883-20893.
4. S. Al Bacha *et al.*, "Effect of ball milling in presence of additives (Graphite,  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  and  $NaCl$ ) on the hydrolysis performances of  $Mg_{17}Al_{12}$ ". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 6102-6109.
5. S. Al Bacha *et al.*, "Corrosion of pure and milled  $Mg_{17}Al_{12}$  in "model" seawater solution". International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 15805-15813.
6. S. Al Bacha *et al.*, "Mechanism of hydrogen formation during the corrosion of  $Mg_{17}Al_{12}$ ". Electrochemistry Communications, 2020, 119, 106813.
7. S. Al Bacha *et al.*, "Hydrolysis properties, corrosion behavior and microhardness of AZ91 "model" alloys". Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845, 156283.
8. S. Al Bacha *et al.*, "Local enhancement of hydrogen production by the hydrolysis of  $Mg_{17}Al_{12}$  with Mg "model" material". Journal of Alloys and Compounds, 2022, 895,
9. S. Al Bacha *et al.*, "Valorization of AZ91 by the hydrolysis reaction for hydrogen production (Electrochemical approach)". Journal of Magnesium and Alloys, 2021,
10. S. Al Bacha *et al.*, "Clean hydrogen production by the hydrolysis of magnesium-based material: Effect of the hydrolysis solution". Journal of Cleaner Production, 2021, 282,
11. International Organization for Standardization, "Hydrogen fuel quality — Product specification", ISO 14687, 2019.
12. Sabatier *et al.* "A New Device for Hydrogen Production on Demand with Application to Electric Assist Bike: Description, Production Characteristics and Basic Control" dans 15th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, Portugal, 2018, 411-419.

# Annexes





# Annexe I : Production d'énergie à partir de l'hydrogène

La production d'énergie à partir de l'hydrogène est possible soit par combustion directe soit par conversion électrochimique. Dans la suite, nous présentons ces deux voies.

## Combustion directe

L'idée de l'utilisation de l'hydrogène comme carburant n'est pas récente. En 1807, *François Isaac de Rivaz* a inventé la première automobile au monde qui était propulsée par un moteur à combustion interne utilisant l'hydrogène comme carburant [1].

L'un des avantages les plus importants de l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans les moteurs à combustion interne est qu'il réduit la pollution de l'air car sa réaction ne produit que de l'eau selon la réaction A.1 :



La structure de l'hydrogène ne contient pas de carbone. Ainsi, la formation de polluants du type  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{C}_x\text{H}_y$  ne se produit pas [2]. En conséquence, l'hydrogène est classé en tant que carburant non polluant. Le tableau A.1 compare certaines des propriétés de l'hydrogène par rapport à d'autres carburants.

Tableau A.1: Propriétés des principaux carburants (à 27°C et sous pression atmosphérique) [3-7].

Propriété	Hydrogène	Gaz naturel	Acétylène	Ethanol	Essence	Gazole
Formule	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>4</sub> – C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> – C <sub>20</sub>
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	0,089	0,65	1,092	809,9	720 – 780	820 – 860
E <sub>min</sub> d'allumage (mJ)	0,02	0,28	0,019	0,23	0,23	-
T <sub>auto-inflammation</sub> (°C)	585	540	305	363	257	254
T <sub>flamme</sub> (°C)	2117	1953	2220	1920	2000	1930
Inflammabilité dans l'air (% volumique)	4 – 75	5 – 15	2,5 – 81	3 – 19	1,4 – 7,6	0,6 – 5,5
V <sub>max</sub> de la flamme (m/s)	3,5	0,42	1,5	0,61	0,5	0,3
Pouvoir calorifique minimal (MJ/kg)	120	50	48	26,7	43,0	42,5
Rapport air/carburant (kg/kg)	34,2	17,1	13,2	9	14,7	14,5

Les propriétés de l'hydrogène pour son utilisation comme carburant des moteurs à combustion interne montrent les avantages de la transition énergétique vers la civilisation « d'hydrogène ». Effectivement, l'hydrogène présente la vitesse de flamme et la température d'auto-inflammation les plus élevées (en plus de sa limite d'inflammabilité plus large que l'essence, le gazole et le gaz naturel). De plus, une faible énergie de 0,02 mJ (Tableau A.1) est suffisante pour enflammer un mélange hydrogène-air. Sa combustion est trois fois plus énergétique (120 MJ/kg H<sub>2</sub>, Cf Tableau A.1) que celle de l'essence et du gazole. En d'autres termes, un véhicule qui consomme 3 kilogrammes (kg) d'essence ou de gazole pour parcourir une distance donnée utilisera le tiers de cette quantité d'hydrogène (1 kg) pour faire la même distance. Le fait que sa température d'auto-inflammation soit relativement élevée (585°C) fait que l'hydrogène peut être utilisé à des taux de compression importants dans les moteurs à combustion interne [8].

En revanche, l'hydrogène possède quelques inconvénients et notamment sa faible densité qui nécessite une augmentation du volume du moteur (mais surtout du réservoir) réduisant la quantité d'air dans la chambre de combustion et la température élevée de sa flamme d'hydrogène (*i.e.* 2117 °C). La réduction de la quantité d'air combinée à la haute température de combustion favorise les émissions des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) par oxydation des composants de l'air (*i.e.* N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) [9, 10]. Ces propriétés font de l'hydrogène, selon *Jeremy Rifkin* dans son livre

intitulé *The Hydrogen Economy* [11], le « Carburant éternel » pour les moteurs à combustion interne [3, 4, 7, 9, 12]. Ainsi, l'utilisation de l'hydrogène dans le secteur des transports, qui est le principal responsable des émissions de gaz à effets de serre, permet de réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. La figure A.1 montre une des applications de l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans un moteur à combustion interne de 6 litres (V12) pour propulser la voiture « BMW Hydrogen 7 » [13].



Figure A.1: La voiture « Hydrogen 7 » de BMW propulsée par la combustion de l'hydrogène [14].

### **Conversion électrochimique**

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique dans lequel un processus chimique est couplé directement à un courant électrique [15]. L'exemple le plus connu de ces cellules électrochimiques est la batterie. En effet, l'énergie chimique stockée dans une batterie est convertie en énergie électrique à la demande. En revanche, dans une pile à combustible, l'énergie est fournie tant que la pile est alimentée en combustible (*e.g.* méthanol, hydrogène, ...). Les recherches dans le domaine des piles à combustible a permis d'améliorer leur rendement de conversion et de diminuer leur impact environnemental (*e.g.* développement des électrodes et des électrolytes, réduction de la température de fonctionnement, ...) [16, 17]. Actuellement, de nombreuses centrales électriques à pile à combustible sont commercialisées avec des puissances allant de quelques kilowatts à plusieurs dizaines de mégawatts [18].

La réaction de production d'électricité par l'intermédiaire d'une pile à combustible (PàC) n'est autre que la réaction de combustion conventionnelle de l'hydrogène (réaction A.1) sauf que l'énergie électrique est produite (en plus de la dissipation de la chaleur) au lieu de la libération

de l'énergie thermique. Les piles à combustible sont généralement construites par assemblage de plusieurs monocellules avec des électrodes planes où (i) l'hydrogène arrivant à l'anode perd des électrons (oxydation), (ii) un circuit externe attaché à l'anode transfère les électrons vers la cathode, transférant ainsi la puissance électrique et (iii) l'oxygène arrivant du côté de la cathode reçoit des électrons (réduction). Parmi les huit principaux types de piles à combustible dont 6 peuvent être alimentées en hydrogène, les principaux efforts de Recherche et Développement sont consacrés aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell « PEMFC »). En effet, les PEMFC sont légères et possèdent une densité de puissance élevée. Elles fonctionnent à basses températures, généralement autour de 80° C, ce qui réduit leurs temps de démarrage (*i.e.* moins de temps de fonctionnement chaud). Le mécanisme de la réaction (diffusion de HO<sup>-</sup> ou H<sup>+</sup>) dépend du type d'électrolyte de la pile à combustible (*e.g.* électrolyte acide ou alcalin) [17]. Le principe de fonctionnement de ces piles est illustré dans la figure A.2.

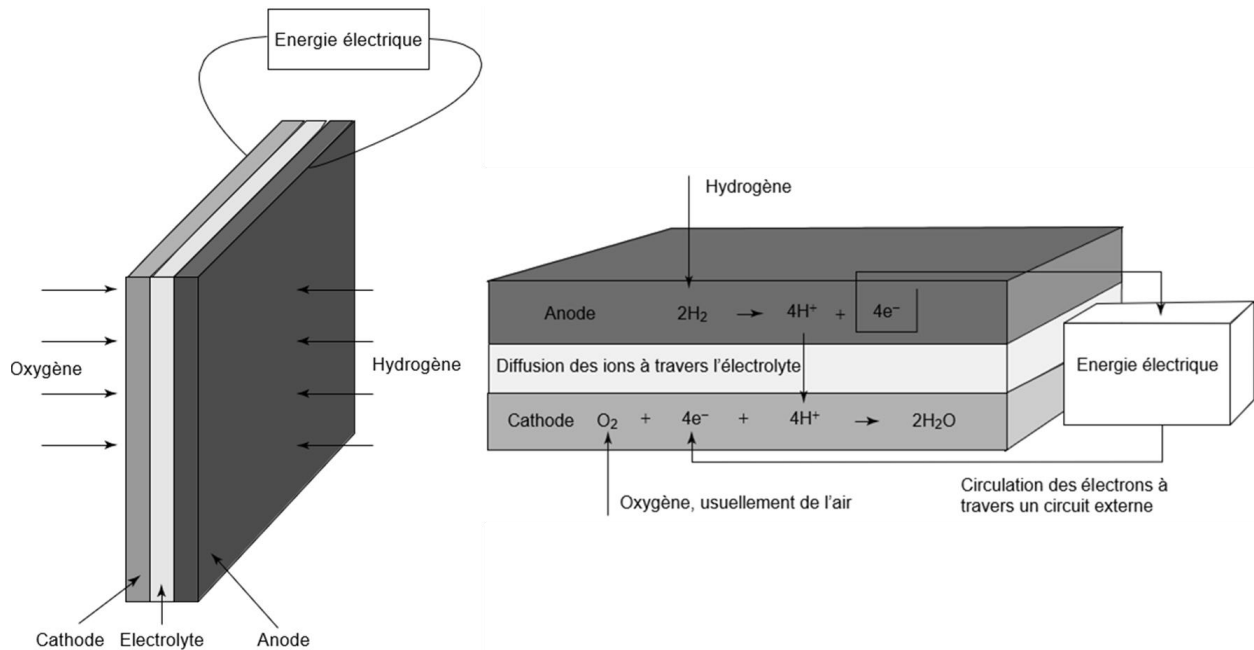


Figure A.2: Schéma reproduit de la référence [19] montrant le principe de fonctionnement d'une pile à combustible à électrolyte acide.

Le mécanisme de la réaction de génération d'électricité à travers une PEMFC à électrolyte solide acide s'écrit comme suit :

(i) A l'anode, l'hydrogène s'oxyde en ions  $H^+$  en perdant des électrons ( $e^-$ ) :



(ii) A la cathode, l'oxygène capte les électrons et réagit avec les ions  $H^+$  pour former  $H_2O$  :



L'électrolyte dans une PEMFC est une membrane polymère solide qui (i) assure le transport des protons (*i.e.* ions  $H^+$ ) de l'anode vers la cathode, (ii) est imperméable aux gaz (*e.g.*  $H_2$  et  $O_2$ ) et (iii) est un isolant électrique afin d'assurer la circulation des électrons dans le circuit externe [20].

Le fonctionnement continu d'une pile à combustible nécessite une bonne conception de la membrane et un apport constant d'hydrogène et d'oxygène à l'anode et à la cathode, respectivement. Les performances d'une PEMFC sont sensibles à plusieurs facteurs notamment (i) la perméation des réactifs à travers la membrane qui réduit les performances et la durée de vie et (ii) l'exothermicité de la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène pouvant entraîner des trous dans la membrane. Dans ce dernier cas, une partie de l'hydrogène est susceptible de traverser la membrane sans s'oxyder. De ce fait, la capacité énergétique de la pile diminue.

## Annexe II : Méthodes de production d'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur terre, mais il se trouve rarement sous sa forme pure H<sub>2</sub>. Dans la suite, nous classons les méthodes principales de production d'hydrogène selon la source primaire.

### Craguage de l'eau

*Jules Verne écrit dans L'île mystérieuse (Partie II, Chapitre 11) [21] : « Oui, mes amis, répondit Cyrus Smith, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir ... Je crois donc que lorsque les gisements de houille seront épuisés, on chauffera et on se chauffera avec de l'eau. L'eau est le charbon de l'avenir ».*

L'eau est la source d'hydrogène la plus abondante de la planète (l'eau recouvre 72% de la surface de la Terre) où il se trouve fortement lié à l'oxygène. Toutefois, un apport d'énergie de 237,19 kJ/mol (aux conditions standards de température et de pression) est suffisant pour couper les liaisons H–O et former des liaisons H–H et O–O. L'équation-bilan de la réaction d'extraction de l'hydrogène à partir de l'eau (réaction A.4) correspond à l'inverse de celle de la combustion de l'hydrogène (réaction A.1) :



Bien que l'énergie requise pour la réaction A.4 puisse être fournie par des sources renouvelables ou non renouvelables, l'extraction de l'hydrogène à partir de l'eau utilisant des sources d'énergie renouvelables est la seule solution permanente ; H<sub>2</sub> est de ce fait considéré comme « hydrogène vert » [22-25]. Les différentes voies de dissociation de la molécule d'eau sont principalement

assurées soit par l'énergie électrique (électrolyse), thermique (thermolyse) ou photonique (photolyse) [26-29].

L'électrolyse de l'eau est basée sur la décomposition de la molécule d'eau sous l'effet d'un courant électrique [30]. En fait, il s'agit des demi-réactions d'oxydoréduction de l'eau qui ont lieu séparément sur les deux électrodes de l'électrolyseur. Divers composés solubles dans l'eau sont généralement ajoutés afin d'augmenter la conductivité du milieu. Ainsi, le mécanisme de la réaction (*e.g.* ions diffusants à travers l'électrolyte) dépend de la nature de ces électrolytes. A titre d'exemple, dans un électrolyseur à électrolyte alcalin (l'un des plus utilisés en raison de son utilisation à des températures relativement basses de 60°C à 80°C [31]), l'eau se réduit en hydrogène et en ions hydroxydes HO<sup>-</sup> à la cathode alors qu'à l'anode les ions hydroxydes s'oxydent pour former l'eau (figure A.3).

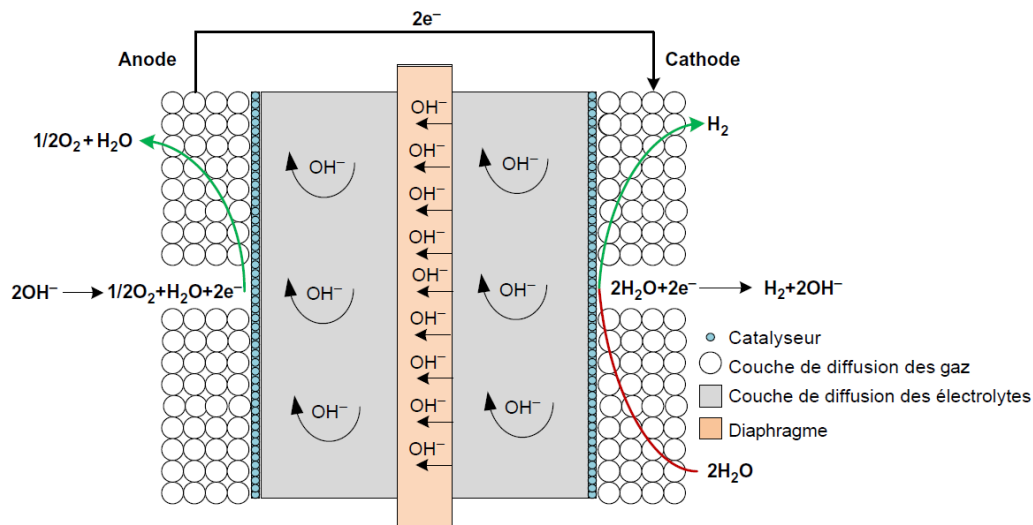
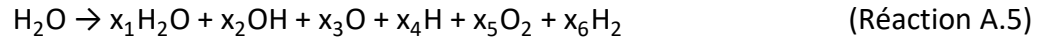


Figure A.3: Schéma de fonctionnement d'un électrolyseur alcalin [31].

Le rendement de l'électrolyse peut être optimisé en réduisant le flux électrique appliqué qui dépend des électrodes (*e.g.* composition, morphologie, surface spécifique). L'efficacité de la production d'hydrogène via l'électrolyse n'est que de 80% si seule la production d'électricité est considérée (*e.g.* en ne considérant pas les pertes thermiques) [31]. Une des applications les plus récentes de l'électrolyse de l'eau est le stockage de l'énergie électrique excédentaire issue des sources renouvelables (*e.g.* solaire, éolienne, hydraulique, ...)[32, 33].



La thermolyse de l'eau implique la dissociation chimique de l'eau en hydrogène et en oxygène à haute température (supérieure à 2700°C). La réaction globale (réaction A.5) est décrite comme suit [26]:



Des études thermodynamiques indiquent que 4% des molécules d'eau sont dissociées en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à 1800°C sous pression atmosphérique, alors qu'à 2200°C sous 0,05 bar, un rendement de 25% est atteint [34]. Ainsi, la thermolyse de l'eau nécessite des températures élevées et de faibles pressions d'eau pour améliorer le rendement de production de H<sub>2</sub> [35]. Etant donné que la dissociation de l'eau est réversible, l'hydrogène et l'oxygène doivent être séparés efficacement afin d'éviter leur recombinaison [36]. Bien qu'il soit possible d'atteindre des températures élevées avec des systèmes de concentration solaire à haut flux [35], plusieurs facteurs limitent le développement de cette technologie : (i) l'existence d'un nombre limité de matériaux capables de résister à des températures supérieures à 2200°C pour la conception du réacteur et (ii) la séparation *in-situ* efficace des produits de réaction pour éviter la recombinaison de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> [34].

La photolyse de l'eau implique sa décomposition chimique par l'énergie photonique. L'énergie nécessaire pour couper la molécule H<sub>2</sub>O est de 1,23 eV qui correspond à l'absorption d'une lumière ayant une longueur d'onde d'environ 1100 nm. La limitation de la photolyse directe est que l'eau elle-même n'absorbe pas de rayonnement dans les gammes de la lumière visible et des proche-ultraviolets. La dissociation de l'eau sera donc techniquement possible en exposant l'eau à la lumière ultraviolette, aux rayons X ou aux rayons gamma pour convertir l'énergie photonique en énergie chimique. Toutefois, la lumière ultraviolette ( $\lambda < 400$  nm) ne représente que 4% de l'énergie solaire totale, tandis que la lumière visible ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) et la lumière infrarouge ( $\lambda > 800 \text{ nm}$ ) représentent respectivement 53% et 43% de l'énergie solaire totale. Ainsi, l'application de la photolyse de l'eau ne sera envisageable qu'avec l'utilisation des photocatalyseurs [37].

La photolyse de l'eau catalysée par des photocatalyseurs est résumée en 3 étapes : la première consiste en l'absorption des photons par des semi-conducteurs pour former des paires électron-

trou (figure A.4.a), la deuxième consiste à séparer les charges et à faire migrer les électrons et les trous vers les sites actifs et la dernière étape implique les réactions chimiques de surface (figure A.4.b).

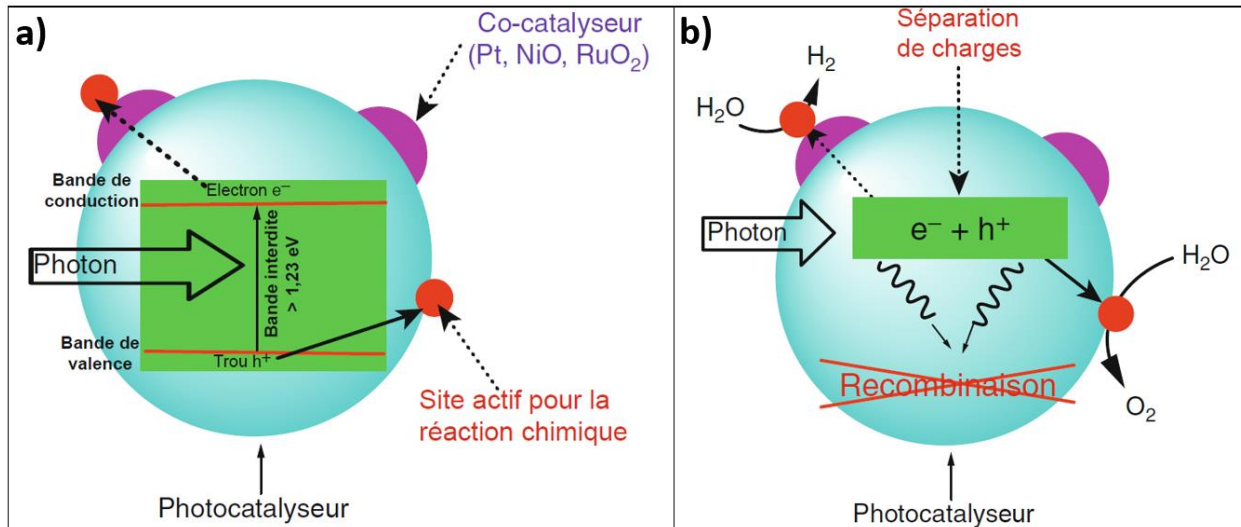


Figure A.4: Représentation schématique de : a) la formation d'une paire électron-trou et b) la réaction de photolyse de l'eau à la surface d'une particule d'un photocatalyseur [29].

La réaction commence par l'absorption de la lumière, par un photocatalyseur (semiconducteur), possédant une énergie supérieure à celle de sa bande interdite. L'énergie photonique excite les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence qui passe vers la bande de conduction en créant ainsi des trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence. La structure cristalline, la cristallinité et la taille des particules du photocatalyseur affectent fortement la séparation et la migration des paires  $e^-h^+$ . En fait, les défauts sont aptes à piéger ces paires et à favoriser leur recombinaison entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. Finalement, des co-catalyseurs chargés (*e.g.* Pt, NiO, ...) à la surface forment des sites actifs pour les réactions chimiques de l'eau et empêchent les recombinaisons. Les électrons et les trous provoquent des réactions rédox similaires à l'électrolyse sur les sites actifs des co-catalyseurs. Les molécules d'eau sont réduites par les électrons pour former  $H_2$  et sont oxydées par les trous pour former  $O_2$ .

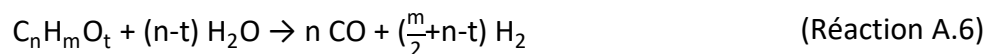
Les matériaux photocatalyseurs semi-conducteurs utilisés pour la photolyse de l'eau doivent répondre à certaines exigences quant à la largeur de la bande interdite et les niveaux des bandes de conduction et de valence. Le niveau inférieur de la bande de conduction doit être plus négatif

que le potentiel rédox de  $H^+/H_2$  (-0,244 V/ECS), tandis que le niveau supérieur de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel rédox de  $O_2/H_2O$  (0,986 V/ECS) [29].

### **Craquage d'hydrocarbures**

Actuellement, 96% de l'hydrogène sont obtenus à partir d'hydrocarbures et des molécules organiques. Les technologies dominantes pour la rupture des liaisons C–H ainsi que la formation de  $H_2$  sont exposées ci-après.

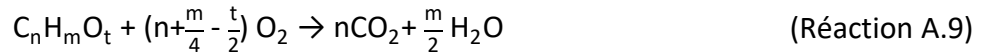
Le vaporeformage est actuellement l'un des procédés les plus répandus pour la production industrielle d'hydrogène en raison de son efficacité et de ses faibles coûts d'exploitation et de production. En revanche, cette réaction est fortement endothermique et nécessite un apport énergétique important. Les matières premières les plus utilisées sont le gaz naturel et les hydrocarbures plus légers, le méthanol et d'autres hydrocarbures oxygénés [38-40]. L'exposition de ces matières premières à la vapeur d'eau surchauffée à haute température ( $\approx 900^\circ C$ ) sous pression modérée (20 – 30 bars) dissocie les atomes carbonés de ces molécules organiques pour former les gaz de synthèse (*i.e.* mélange  $H_2/CO$ , appelé communément syngas) selon la réaction A.6 [41, 42] :



Le monoxyde de carbone formé réagit à nouveau avec la vapeur d'eau pour obtenir de l'hydrogène et du dioxyde de carbone (réaction A.7) :



L'oxydation partielle consiste à gazéifier la matière première en présence d'oxygène à des températures comprises entre  $1300^\circ C$  et  $1500^\circ C$  sous pressions de 30 à 80 bars (réactions A.8 et A.9). Ce procédé est principalement utilisé pour traiter des fractions de pétrole lourd (par exemple, du coke, du mazout, ...), dont le traitement et l'utilisation sont difficiles [43].



En comparaison avec le vaporeformage ( $H_2:CO = 3:1$ ), plus de CO est produit ( $H_2:CO = 1:1$  ou  $2:1$ ). Le processus est complété par la conversion du CO avec de la vapeur d'eau en  $H_2$  et  $CO_2$  (réaction A.7) [38, 44].

La dernière voie majeure de production d'hydrogène à partir de la matière organique brute est la pyrolyse. Elle est chauffée et gazéifiée à une faible pression (*i.e.* de 0,1 MPa à 0,5 MPa) dans une gamme de température allant de 500°C à 900°C [45-49]. Le processus se déroule en l'absence d'oxygène et d'air et sans émission d'oxydes de carbone (*i.e.* CO et  $CO_2$ ) (réaction A.10).



Par conséquent, ce procédé offre une réduction importante des émissions néfastes. Cependant, si de l'air ou de l'eau est présent (*e.g.* les matériaux n'ont pas été séchés), il y aura d'importantes émissions de  $CO_x$ . Parmi les avantages de ce procédé figurent la flexibilité du carburant, la simplicité et la compacité relatives, le sous-produit de carbone propre et la réduction des émissions de  $CO_x$  [38]. En revanche, l'un des défis de cette approche est l'encrassement par le carbone formé qui peut être résolu par une conception appropriée du réacteur.

Récemment, l'application de la co-pyrolyse d'un mélange de charbon avec des déchets organiques a suscité un intérêt dans les pays industrialisés car elle offre la possibilité de minimiser l'élimination des déchets (déchets et plastiques purs, caoutchouc, cellulose, papier, textiles, et bois) [50].

## Génération d'hydrogène à partir de la biomasse

La biomasse<sup>14</sup> est l'une des ressources renouvelables la plus abondante utilisable pour la production d'énergie. Elle peut provenir de plusieurs sources : les résidus agricoles, les résidus forestiers, les déchets générés par diverses industries, les déchets ménagers, ... La biomasse agit comme une batterie naturelle, qui stocke l'énergie lumineuse du soleil sous forme de liaisons chimiques en capturant le dioxyde de carbone de l'atmosphère pendant le processus de photosynthèse. Les deux principaux modes de production d'hydrogène à partir de la biomasse sont les voies thermochimiques (pyrolyse, oxydation partielle) et biologiques [45-47, 51].

Les voies thermochimiques sont en tous points similaires à celles décrites dans le paragraphe précédent. Les processus de production d'hydrogène par voie biologique sont moins énergivores et plus durables. Biologiquement, l'hydrogène peut être produit par certains microorganismes (*e.g.* microbes, algues, ...) suivant quatre voies distinctes: (i) la biophotolyse de l'eau en présence d'algues et de cyanobactéries (*e.g.* *Chlamydomonas*, *Anabaena*, *Nostoc*, ...) (ii) la photodécomposition (ou photofermentation) de composés organiques à l'aide de bactéries pourpres sulfureuses [52], (iii) la fermentation sombre (notamment celle des glucides grâce à des bactéries anaérobies) et (iv) la production d'hydrogène biologique hybride par l'intégration du processus de la fermentation sombre couplée avec la photofermentation [53]. L'un des inconvénients de la production biologique de l'hydrogène est le faible rendement. A titre d'exemple, la bioconversion théorique d'une mole de glucose donne 12 moles d'hydrogène gazeux. Toutefois, en pratique, la bioconversion d'une mole de glucose donne un maximum (i) de 4 moles d'hydrogène dans le cas où l'acide acétique est obtenu comme produit final et (ii) seulement 2 moles d'hydrogène lorsque le butyrate est le produit final [53].

---

<sup>14</sup> masse totale de l'ensemble des êtres vivants occupant, à un moment donné, un biotope bien défini. Source : Larousse <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/biomasse/9439>

## Références bibliographiques des annexes

1. Paulo Emílio V. de Miranda, "*Hydrogen Energy*" dans *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, 2019, Academic Press, 1-38.
2. Simon *et al.*, "*Guidelines for use of hydrogen fuel in commercial vehicles*", Federal Motor Carrier Safety Administration, 2007.
3. Sebastian Verhelst *et al.*, "*Hydrogen-fueled internal combustion engines*". *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35, 490-527.
4. Selim Tangoz Mehmet Ilhan Ilhak, Selahaddin Orhan Akansu and Nafiz Kahraman, "*Alternative Fuels for Internal Combustion Engines*" dans *The Future of Internal Combustion Engines*, 2019, IntechOpen.
5. JB Greenwood *et al.*, "*Experimental results of hydrogen enrichment of ethanol in an ultra-lean internal combustion engine*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 12980-12990.
6. F Catapano *et al.*, "*A comprehensive analysis of the effect of ethanol, methane and methane-hydrogen blend on the combustion process in a PFI (port fuel injection) engine*". *Energy*, 2015, 88, 101-110.
7. Willard W Pulkrabek, "*Engineering fundamentals of the internal combustion engine*", 2004.
8. Y. Y. Kim *et al.*, "*The Development of a Dual-Injection Hydrogen-Fueled Engine With High Power and High Efficiency*". *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2005, 128, 203-212.
9. Dinçer Akal *et al.*, "*A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020,
10. Ted Hollinger *et al.*, "*Status on Existing Technologies*" dans *Hydrogen Technology*, 2008, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 207-233.
11. Jeremy Rifkin, "*The hydrogen economy*", 2002.
12. C. M. White *et al.*, "*The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31, 1292-1305.
13. Thomas Wallner *et al.*, "*Fuel economy and emissions evaluation of BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel demonstration vehicles*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, 7607-7618.
14. Hydrogen motors, "*BMW Hydrogen 7 (2007)*". Hydrogen motors Disponible depuis: <http://www.hydrogen-motors.com/BMW/BMW%20Hydrogen%207.html>. Consulté le 16 décembre 2020.
15. Jens Oluf Jensen *et al.*, "*Fuel Cells*" dans *Hydrogen Technology*, 2008, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 151-184.

16. G. Cacciola *et al.*, "*Technology up date and new strategies on fuel cells*". Journal of Power Sources, 2001, 100, 67-79.
17. Ibrahim Dincer *et al.*, "*Hydrogen and Its Production*" dans Sustainable Hydrogen Production, 2016, Elsevier, 65-97.
18. Vladimir S Bagotsky, "*Fuel cells: problems and solutions*", 2012, John Wiley & Sons.
19. Andrew L. Dicks *et al.*, "*Fuel Cell Systems Explained*", 2018.
20. Carolina M. Branco *et al.*, "*Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers, and Bipolar Plates*" dans Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2017, Elsevier.
21. Jules Verne, "*L'Île mystérieuse*", Paris, 1875.
22. Craig A. Grimes *et al.*, "*Hydrogen Generation by Water Splitting*" dans Light, Water, Hydrogen, 2008, Springer US, Boston, MA, 35-113.
23. Anthony Velazquez Abad *et al.*, "*Green hydrogen characterisation initiatives: Definitions, standards, guarantees of origin, and challenges*". Energy Policy, 2020, 138, 111300.
24. Dicle Çelik *et al.*, "*Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles*". International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42, 23395-23401.
25. Gu Weidong *et al.*, "*Research on non-grid-connected wind power/water-electrolytic hydrogen production system*". International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 737-740.
26. S. Z. Baykara, "*Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency*". International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29, 1451-1458.
27. Mingyong Wang *et al.*, "*The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review*". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 29, 573-588.
28. Pavlos Nikolaidis *et al.*, "*A comparative overview of hydrogen production processes*". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67, 597-611.
29. Akihiko Kudo, "*Photolysis of Water*" dans Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 2014, Springer New York, New York, NY, 1581-1587.
30. Ramchandra Bhandari *et al.*, "*Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review*". Journal of Cleaner Production, 2014, 85, 151-163.
31. Ali Keçebaş *et al.*, "*Electrochemical hydrogen generation*" dans Solar Hydrogen Production, 2019, Academic Press, 299-317.
32. Giulio Buffo *et al.*, "*Power-to-X and power-to-power routes*" dans Solar Hydrogen Production, 2019, Academic Press, 529-557.

33. Emanuele Giglio *et al.*, "Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part II—Economic analysis". *Journal of Energy Storage*, 2015, 2, 64-79.
34. A. Kogan, "Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products—II. Experimental feasibility study". *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23, 89-98.
35. Heidi I. Villafán-Vidales *et al.*, "Hydrogen from solar thermal energy" dans *Solar Hydrogen Production*, 2019, Academic Press, 319-363.
36. Aldo Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen—a review". *Solar Energy*, 2005, 78, 603-615.
37. Si Yin Tee *et al.*, "Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting". *Advanced Science*, 2017, 4, 1600337.
38. Kalamaras *et al.*, "Hydrogen production technologies: current state and future developments". *Conference Papers in Energy*, 2013, 2013, 690627.
39. Masaki Onozaki *et al.*, "Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas". *Fuel*, 2006, 85, 143-149.
40. Joan M. Ogden *et al.*, "A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development". *Journal of Power Sources*, 1999, 79, 143-168.
41. Giovanni Cipriani *et al.*, "Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 8482-8494.
42. Rafael Roldán, "Technical and economic feasibility of adapting an industrial steam reforming unit for production of hydrogen from renewable ethanol". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 2035-2046.
43. Anders Holmen, "Direct conversion of methane to fuels and chemicals". *Catalysis Today*, 2009, 142, 2-8.
44. J. D. Holladay *et al.*, "An overview of hydrogen production technologies". *Catalysis Today*, 2009, 139, 244-260.
45. Mustafa Balat *et al.*, "Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 3589-3603.
46. Meng Ni *et al.*, "An overview of hydrogen production from biomass". *Fuel Processing Technology*, 2006, 87, 461-472.
47. Ayhan Demirbas *et al.*, "Hydrogen from Biomass via Pyrolysis: Relationships between Yield of Hydrogen and Temperature". *Energy Sources*, 2004, 26, 1061-1069.
48. N. Muradov, "Emission-free fuel reformers for mobile and portable fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 2003, 118, 320-324.



49. Ayhan Demirbaş, "Recovery of Chemicals and Gasoline-Range Fuels from Plastic Wastes via Pyrolysis". *Energy Sources*, 2005, 27, 1313-1319.
50. A. Oriňák *et al.*, "Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and effect on monomer production". *Fuel*, 2006, 85, 12-18.
51. Vaishali Singh *et al.*, "Potential of Hydrogen Production From Biomass" dans *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, 2019, Academic Press, 123-164.
52. Sanjukta Subudhi *et al.*, "Photo fermentative hydrogen production by a new strain; *Rhodobacter sphaeroides* CNT 2A, isolated from pond sediment". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 13979-13985.
53. Sanjukta Subudhi, "Hydrogen Production Through Biological Route" dans *Prospects of Alternative Transportation Fuels*, 2018, Springer Singapore, Singapore, 23-38.