



Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session Stockage

Responsables scientifiques : **Fermin Cuevas et Patricia de Rango**

Lundi 31 mai 2021

13h45 – 14h : **Bienvenue aux participants** (Fermin Cuevas et Patricia de Rango)

14h – 15h30 : **Chairlady : Patricia de Rango**

14h – 14h20 **STO1 : Découverte de nouveaux composés dans le diagramme de phases Mg(BH₄)₂-Mg(NH₂)₂**

Raphaël Janot¹, Ronan Le Ruyet¹, Benoit Fleutot¹, Romain Berthelot²

¹ *Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, UMR7314 CNRS, Amiens 80039, France*

² *Institut Charles Gerhardt (ICG), Université de Montpellier, UMR5253 CNRS, ENSCM, Montpellier 34095, France*

14h20 – 14h40 **STO2 : Mechanical stability of a highly adsorbent MOF: effect of metal nanoparticles confinement**

Claudia Zlotea¹, Anna Celeste^{1,2} and Francesco Capitani²

¹ *Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France*

² *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France*

14h40 – 15h **STO3 : Stockage d'hydrogène dans les liquides organiques et les hydrures métalliques**

Valérie Meille¹, Georgeta Postole², Basile Galey², Aline Auroux², Charles Chatton^{1, 3}, Isabelle Pitault³

¹ *IRCELYON - équipe CARE - Univ Lyon – CNRS- Villeurbanne*

² *IRCELYON - équipe ATARI - Univ Lyon – CNRS- Villeurbanne*

³ *LAGEPP - Univ Lyon - Villeurbanne*

15h00 – 15h30 : *Questions aux 3 orateurs, puis Pause*

15h30 – 17h : **Chairman : Jean-Louis Bobet**

15h30 – 15h50 **STO4 : Réévaluation critique et description thermodynamique du système H–Nb**

Maxime Dottor, Jean-Marc Joubert

Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

15h50 – 16h10 **STO5 : Apport de la tomographie in-situ pour comprendre l'endommagement sous décompression d'hydrogène dans un élastomère**

S. Castagnet¹, A. Nait-Ali¹, M. Fazal¹, D. Mellier¹, G. Benoit¹, Y. Pannier¹, Mario Scheel², Timm Weitkamp²

¹ Institut Pprime (UPR 3346 CNRS, ISAE-ENSMA, Université de Poitiers), Poitiers, France

² Synchrotron SOLEIL, ligne Anatomix

16h10 – 16h30 **STO6 : Alternative approach to predict high-pressure hydrogen storage capacities of activated carbons**

Canevesi Rafael, Celzard Alain, Fierro, Vanessa

Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

16h30 – 17h00 : Questions aux 3 orateurs

Mardi 1^{er} juin 2021

9h00 – 10h30 : **Chairman : Raphaël Janot**

9h00 – 9h20 **STO7 : L'acide formique comme vecteur d'hydrogène**

Cédric Fischmeister, Christian Bruneau

Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR6226, 35000 Rennes

9h20 – 9h40 **STO8 : Structural evolution and H sorption properties of the ternary $Y_{1-x}Ni_z-yMn_y$ ($0 \leq x \leq 0.25$, $0.1 \leq y \leq 0.5$) system**

Hao Shen^{1,2,3}, Valérie Paul-Boncour³, Michel Latroche³, Fermin Cuevas³, Lijun Jiang^{1,2} and Junxian Zhang³

¹ GRINM Group Co., Ltd., 100088, China, National Engineering Research Center of Nonferrous Metals Materials and Products for New Energy

² GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., 101407, China

³ Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 94320 Thiais

9h40 – 10h **STO9 : Hydrogen adsorption on nano-sized clays: study of Ni- and Mg-Laponites® and their precursor gels**

Masci, L.¹, Truche, L.², Magnin, V.², Lanson, M.², De Rango, P.³, Findling, N.², Lanson, B.², Joubert, G.⁴

¹Floralis UJF-filiale, ISTerre, 38000 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, ISTerre, 38000 Grenoble, France

³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

⁴Orano Mining Operational direction, 92320 Châtillon, France

10h00 – 10h30 : Questions aux orateurs + Pause

10h30 – 12h : **Chairlady : Vanessa Fierro**

10h30 – 10h50 **STO10 : Caractérisations microscopiques et modélisation du vieillissement du tritium de palladium**

B. Evin¹, E. Leroy², M. Segard¹, V. Paul-Boncour², S. Challet¹, A. Fabre¹, M. Latroche², S. Thiébaud¹

¹CEA, DAM, Centre de Valduc, F-21120 Is-Sur-Tille, France

²Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 94320 Thiais

10h50 – 11h10 **STO11 : High-Pressure and High-Temperature synthesis of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x = 0, 0.2, 1.0$) for Hydrogen storage**

Julius Andrew P. Nunez, Céline Goujon, Claire Colin, Salvatore Miraglia, Laetitia Laversenne
Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

11h10 – 11h30 **STO12 : Etude expérimentale et développement d'un modèle par analogie électrique pour un réservoir hydrure de type AB_5**

O. Lefranc¹, H. Schneider¹, C. Turpin¹, C. Foncin², P. Kreczanik³, F. Coccetti³

¹*LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse*

²*Safran Aerosystems / Oxygen Systems, 61 rue Pierre Curie, Plaisir Cedex 78373*

³*IRT Saint-Exupéry, B612, 3 rue Tarfaya, 31405, Toulouse cedex 4*

11h30 – 12h00 : Questions aux 3 orateurs + Pause

Mercredi 2 juin 2021

9h00 – 10h30 : **Chairman : David Chapelle**

9h00 – 9h20 **STO13 : Propriétés des composés $\text{RMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ – (H, D)**

V. Shtender^{1,2}, V. Paul-Boncour¹, Y. V. Verbovytsky² J.-C. Crivello¹, R.V. Denys³, I.Yu. Zavaliiy²

¹*ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France*

²*Karpenko Physico-Mechanical Institute, 5 Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine*

³*HYSTORSYS AS, P.O. Box 45, Kjeller NO-2027, Norway*

9h20 – 9h40 **STO14 : Hydrogen storage properties of Mg-Ni alloys processed by fast forging**

J. Wen^{1,2}, P. de Rango¹, L. Laversenne¹, N. Allain^{2,3}, T. Grosdidier^{b,c}, D. Fruchart¹, N. Skryabina¹

¹*Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

²*Laboratoire d'Excellence DAMAS, Université de Lorraine, CNRS, 57000 Metz, France*

³*Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, 57000 Metz, France*

9h40 – 10h **STO15 : The role of post-synthetic ligand functionalization of Metal Organic Frameworks via DBD plasma treatment on hydrogen storage**

Aymane Najah¹, Rafael Luan Sehn Canevesi², Dimitri Boivin¹, Maria Teresa Izquierdo³, Ronny Jean-Marie-Desiree¹, Cédric Noël¹, Alain Celzard², Vanessa Fierro², Ludovic De Poucques¹, Gérard Henrion¹, Stéphane Cuynet¹

¹*Université de Lorraine, CNRS, IJL, Campus ARTEM, 2 Allée André Guinier F-54000 Nancy, France*

²*Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France*

³*Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Miguel Luesma Castan, 4, 50018 Zaragoza, Spain*

10h00 – 10h30 : Questions aux orateurs + Pause

10h30 – 12h : **Chairlady : Sylvie Castagnet**

10h30– 10h50 **STO16 : Hydrogen (H₂) uptake and physisorption in clay-rich formations**
Rachid Tchalala¹, Valerie Magnin¹, Nathaniel Findling¹, Denys Grekov² and Laurent Truche¹

¹ ISTERre, University Grenoble Alpes

² IMT Atlantique, Département Systèmes Energétiques et Environnement

10h50 – 11h10 **STO17 : Hydrogen trapping effects in nano-sized Palladium**

Wang Liu, Claudia Zlotea

Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

11h10 – 11h30 **STO18 : Structure and electrochemical hydrogen storage properties of TiFe + MWNT**

B. Hosni^{1,2,3}, N. Fenineche¹, O. ElKedim², C. Khaldi³, J. Lamloumi³

¹Laboratoire ICB-PMDM/FR FCLAB, UBFC University, UTBM, Site de Sévenans, 90010 Belfort Cedex, France

² FEMTO-ST, MN2S, UBFC-UTBM, Site de Sévenans, 90010 Belfort Cedex, France

³LMMP, ENSIT, Université de Tunis, 5 Avenue Taha Hussein, 1008 Tunis, Tunisia

11h30 – 12h00 : Questions aux orateurs + Pause

Jeudi 3 juin 2021

14h00 – 15h30 : **Chairlady : Laetitia Laversenne**

14h00 – 14h10 **STO19 : Size effects on MgH₂-TiH₂ nanocomposites synthesized by reactive ball milling**

Alejandro Ares-Dorado^{1,2}, Fermín Cuevas¹, Kondo-François Aguey-Zinsou², Junxian Zhang¹ and Michel Latroche¹

¹ICMPE – Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – UPEC, 2-8 rue Henri Dunant, Thiais, France

² Univ New South Wales (UNSW) Merlin Group, School of Chemical Engineering, Sydney NSW 2052, Australia.

14h10 – 14h20 **STO20 : Improvement of Hydrogen sorption properties of Ti-V-Zr-Nb by adding 10% of Molybdenum**

Anis Bouzidi, Claudia Zlotea

ICMPE – Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – UPEC, 2-8 rue Henri Dunant, Thiais, France

14h20 – 14h30 **STO21 : Vers une meilleure compréhension du mécanisme d'absorption de l'hydrogène de différents alliages multi composants à haute entropie**

Maria Moussa^{1,2}, Jacques HUOT² et Jean-Louis BOBET¹

¹ICMCB, CNRS, University of Bordeaux, 87 Avenue du Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

²Université du Québec à Trois-Rivières, Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Trois Rivières.

14h30 – 14h40 **STO22 : Hydrogen storage in Al containing High Entropy Alloys**

Nayely Pineda-Romero, Claudia Zlotea

Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

14h40 – 14h55 **STO23 : Synthèse éco-efficente de l'ammoniac sur matériaux intermétalliques de type Ru/RScSi pour le stockage de l'hydrogène**

Charlotte Croisé¹, Khaled Alabd², Sophie Tencé², Xavier Courtois¹, Nicolas Bion¹, Fabien Can¹

¹IC2MP (UMR 7285), Université de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9

²ICMCB (UMR 5026), Université de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

14h55 – 15h30 : Questions aux orateurs + Pause

15h30 – 17:15 h : **Chairman : Fermin Cuevas**

15h30 – 15h50 **STO24 : Modélisations DEM du comportement mécanique d'intermétalliques lors de l'absorption d'hydrogène**

Ludovic Bebon¹, Anne Maynadier¹, David Chapelle¹, Frédéric Donzé²

¹Université Bourgogne Franche-Comté (UBFC), FEMTO-ST Institute, Department of Applied Mechanics, 24 Rue de l'épithaphe, 25000 Besançon, France, Members of the Federation for Fuel Cell Research FCLAB (FR CNRS 3539)

²Université Grenoble Alpes, ISTERre, CS 40700, 38058 GRENOBLE

15h50 – 16h10 **STO25 : Reversible H storage in the pseudo-binary systems $R_{2-x}La_xNi_7$ (R = Gd, Sm, Y, Mg)**

Junxian Zhang, Véronique Charbonnier, Nicolas Madern, Judith Monnier, Michel Latroche

¹ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France

16h10 – 16h30 **STO26 : Interactions dihydrogène-catalyseurs pour une application vers les L.O.H.C.**

Grellier Mary, Sortais Jean-Baptiste

Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241- CNRS, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 04, FRANCE

16h30 – 16h40 **STO27 : Modélisation de la dégradation des polymères constituants des réservoirs d'hydrogène haute pression.**

Quentin Gardavaud¹, Frédéric Thiébaud¹, Maximiliano Melnichuk², Dominique Perreux¹

¹Université de Bourgogne Franche-Comté, Département de Mécanique Appliquée FEMTO-ST, 24 rue de l'Épithaphe 25000 Besançon ; Membres de USR FCLAB

²CONICET, Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Bustillo 9500, Centro Atómico Bariloche, Bariloche (CP: 8400) Rio Negro, Argentine

16h40 – 16h50 **STO28 : Etude de « superstructures » de magnésium pour la génération d'hydrogène par hydrolyse.**

Manuel Legrée¹, Jocelyn Sabatier², Fabrice Mauvy¹, Jean-Louis Bobet¹

¹ Université de Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

² Université de Bordeaux, IMS, UMR 5218, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

16h50 – 17:30h : Questions aux orateurs



Fédération de recherche Hydrogène

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA
SESSION STOCKAGE**

**Responsables scientifiques : Fermin Cuevas et
Patricia de Rango**

**Réunion plénière Digitale
Lundi 31 mai– vendredi 4 juin 2021**

STO1: Découverte de nouveaux composés dans le diagramme de phases $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Mg}(\text{NH}_2)_2$

Raphaël Janot¹, Ronan Le Ruyet¹, Benoit Fleutot¹, Romain Berthelot²

¹ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, UMR7314 CNRS, Amiens 80039, France

² Institut Charles Gerhardt (ICG), Université de Montpellier, UMR5253 CNRS, ENSCM, Montpellier 34095, France

De façon similaire à l'exploration du diagramme de phases $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ qui a montré l'existence de différentes phases Li-B-N-H capable de désorber de grandes quantités d'hydrogène à températures modérées (>10 % massique à 250°C pour $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$), il apparaissait intéressant de mener une étude similaire pour le système $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Mg}(\text{NH}_2)_2$. Le seul composé rapporté jusqu'à présent dans la littérature était MgBH_4NH_2 , qui présente une conductivité ionique de Mg^{2+} notable (1×10^{-6} S/cm à 150°C), alors que la conductivité de Mg^{2+} dans le solide est généralement très limitée en raison du caractère polarisant marqué de ce cation.

Ce travail vise à réaliser une exploration systématique du diagramme de phases $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Mg}(\text{NH}_2)_2$ (cf. Figure 1). Trois nouveaux composés ont été obtenus, notés α , β et γ , respectivement. La phase β de composition $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4\text{H}_{16}$ est capable de désorber 9.6 % massique d'hydrogène entre 200 et 250°C sans contamination significative par NH_3 . Une nouvelle phase γ de composition $\text{Mg}_3\text{B}_4\text{N}_2\text{H}_{20}$, plus stable thermiquement, présente une conductivité de Mg^{2+} de 4.1×10^{-5} S/cm à 100°C, ce qui en fait une des conductivités de Mg^{2+} les plus élevées pour des solides inorganiques. Cette phase apparaît comme un possible candidat comme électrolyte solide de batteries Mg-ion.

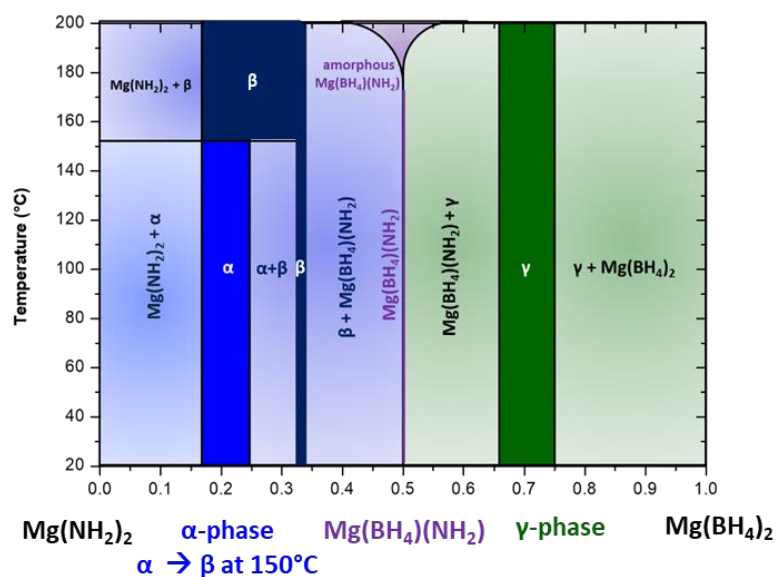


Figure 1 : Construction expérimentale du diagramme de phases $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

Références

[1] R. Le Ruyet, R. Berthelot, E. Salager, P. Florian, B. Fleutot, R. Janot, J. Phys. Chem. C **2019**, 123, 10756.

[2] R. Le Ruyet, B. Fleutot, R. Berthelot, Y. Benabed, G. Hautier, Y. Filinchuk, R. Janot, ACS Applied Energy Mater. **2020**, 3, 6093.

STO2 : Mechanical stability of a highly adsorbent MOF: effect of metal nanoparticles confinement

Claudia Zlotea¹, Anna Celeste^{1,2} and Francesco Capitani²

¹ Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

² Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France

The chromium terephthalate MIL-101(Cr) is a well-known mesoporous metal-organic framework (MOF) with unprecedented adsorption capacities due to the presence of two type of giant pores (Fig. A)¹. Owing to the high thermal stability and large uptake capacity, this MOF is one of the most used porous hybrid materials for a wide range of applications such as, gas adsorption, drug delivery and heterogenous catalysis². For hydrogen storage, MIL-101(Cr) shows an excess gravimetric capacity up to ~ 6 wt.% at cryogenic temperature, typically 77 K. This value drops below 1 wt.% at room temperature because of the weak interaction with hydrogen³. Moreover, MOFs are light weighted materials and consequently, the volumetric capacity is negatively impacted. To address these issues, two main directions have been proposed : the densification of MOFs *i.e.*, preparation of monoliths by palletization under pressure⁴ and the functionalization of MOFs by confinement of metal nanoparticles into the pores⁵. However, the application of an external pressure can effectively modify the structure and the porosity of MOFs, whereas the particle confinement can block adsorption sites. Therefore, the study of mechanical properties of “empty” and functionalized MOFs is of paramount importance for industrial applications.

In this work, we study MIL-101(Cr) and Pd doped MIL-101(Cr) under pressure by synchrotron X-ray diffraction and infrared (IR) spectroscopy. First, our experimental results clearly show a dependence of the mechanical stability on the type of pressure transmitting medium (PTM) : an irreversible amorphization of the empty structure occurs at about 0.1 GPa for a solid PTM and an incorporation of large polymers in the mesopores is noticed for fluid PTM such as, silicon oil, with the amorphization onset shifted to about 7 GPa⁶. Moreover, for Pd doped MIL-101(Cr) with metal loadings of 20 and 35 wt.%, the embedding of nanoparticles inside the pores of the framework results in a threefold increased stability of the framework: the bulk modulus and the amorphization onset threshold increase in the presence of Pd nanoparticles with average sizes of 1.0-1.6 nm (Fig B).

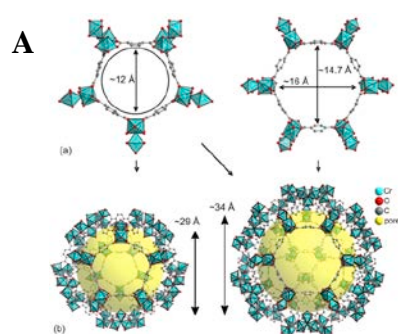


Figure A: Two type of mesopores of MIL-101.

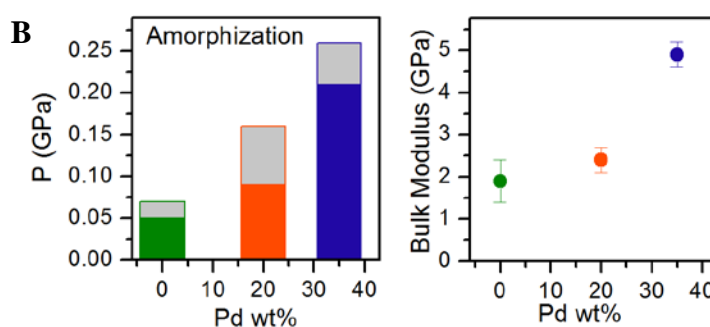


Figure B: Variation of the amorphization pressure and bulk modulus with the amount of Pd nanoparticles.

¹ G. Férey, *Science* **309**, 2040 (2005).

² S. Bhattacharjee, C. Chen, and W.-S. Ahn, *RSC Adv.* **4**, 52500 (2014).

³ M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, Jong-San Chang, Sung-Hwa Jung, and G. Férey, *Angewandte Chemie, International Edition* **45** *LCMTR Publication*, 8227 (2006).

⁴ G. Blanita, I. Coldea, I. Misan, and D. Lupu, *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 17040 (2014).

⁵ A. Malouche, C. Zlotea, and P.Á. Szilágyi, *ChemPhysChem* **20**, 1282 (2019).

⁶ A. Celeste, A. Paolone, J.-P. Itié, F. Borondics, B. Joseph, O. Grad, G. Blanita, C. Zlotea, and F. Capitani, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 15012 (2020).

STO3 : Stockage d'hydrogène dans les liquides organiques et les hydrures métalliques

Valérie Meille¹, Georgeta Postole², Basile Galey², Aline Auroux², Charles Chatton^{1,3}, Isabelle Pitault³

¹IRCELYON - équipe CARE - Univ Lyon – CNRS- Villeurbanne

²IRCELYON - équipe ATARI - Univ Lyon – CNRS- Villeurbanne

³LAGEPP - Univ Lyon - Villeurbanne

Parmi les nombreuses méthodes existantes pour stocker l'hydrogène, 2 sont étudiées à l'IRCELYON : le stockage dans les liquides organiques et le stockage dans les hydrures métalliques.

Les LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers) sont étudiés depuis environ 40 ans comme molécules permettant le stockage et le transport d'hydrogène sur de longues distances et de longues périodes [1]. À la demande, l'hydrogène peut être restitué sous forme moléculaire par déshydrogénation catalytique, fortement endothermique, pour alimenter une pile à combustible. Après une série d'études au début des années 2000 portant sur la déshydrogénation du méthylcyclohexane à bord d'un véhicule pour alimenter une pile à combustible [2], nos efforts se tournent aujourd'hui vers des procédés où la restitution d'hydrogène (déshydrogénation) se fait sans production de CO₂, par exemple si la chaleur nécessaire provient de chaleur fatale récupérée. Nous avons démarré récemment l'étude d'un procédé alternatif et innovant, proposé par une équipe de chercheurs de l'Université d'Erlangen [3], qui consiste à réaliser, à partir du perhydrodibenzyltoluène comme composé riche en hydrogène, une hydrogénation par transfert de l'acétone, produisant du dibenzyltoluène et de l'isopropanol. Ce dernier peut ensuite alimenter une pile à combustible directe à l'isopropanol (DIPAFC) qui régénère l'acétone. Les deux couples perhydrodibenzyltoluène/dibenzyltoluène et acétone/isopropanol fonctionnent en circuit fermé, seul l'hydrogène pouvant entrer et sortir du circuit. Ce processus, athermique et sûr (aucun hydrogène moléculaire n'est libéré) pourrait constituer une avancée scientifique significative. Nous étudions différents paramètres du système (catalyseurs, conditions opératoires, réacteurs...) afin d'optimiser le rendement et la durée de vie du système.

En ce qui concerne les hydrures métalliques, l'objectif de nos recherches est de concevoir un système solide de stockage de l'hydrogène, réversible et fonctionnant à des températures proches de 100°C, pour des applications mobiles. Nos travaux visent le développement d'un système de stockage à base de Mg/MgH₂ et des complexes de type polydihydrogène ou de métaux de transition. Ce choix se justifie par le fait que le Mg est abondant, peu cher, parfaitement stable au cyclage sous hydrogène, avec une capacité de stockage élevée (7,6% massique). Il reste toutefois pénalisé par des cinétiques de sorption lentes et une thermodynamique défavorable (enthalpies de réaction élevées) pour développer des réservoirs de stockage efficaces. L'originalité de nos travaux repose sur le type d'additifs choisis qui permet la répartition homogène des centres métalliques actifs à la surface des particules de MgH₂. Nous étudions le stockage solide de l'hydrogène depuis la synthèse de matériaux nanostructurés jusqu'à la compréhension des mécanismes d'hydrogénation/déshydrogénation en utilisant des méthodes thermiques et calorimétriques [4-6].

[1] V. Meille, I. Pitault, *Reactions* **2021**, 2, 94-101

[2] P. Kerleau, Y. Swesi, V. Meille, I. Pitault, F. Heurtaux, *Catalysis Today*, **2010**, 157, 321-326

[3] G. Sievi et al., *Energy & Environmental Science*, **2019**, 12, 2305-2314

[4] B. Galey, A. Auroux, S. Sabo-Etienne, M. Grellier, G. Postole, *Int. J. Hydrogen En.* **2019**, 44, 11939-11952

[5] B. Galey, A. Auroux, S. Sabo-Etienne, S. Dhaher, M. Grellier, G. Postole, *Int. J. Hydrogen En.* **2019**, 44, 28848-28862

[6] B. Galey, A. Auroux, S. Sabo-Etienne, M. Grellier, S. Dhaher, G. Postole, *Sust. En. Fuels* **2018**, 2, 2335-2344

STO4 : Réévaluation critique et description thermodynamique du système H–Nb

Maxime Dottor¹, Jean-Marc Joubert¹

¹ *Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

L'élaboration de matériaux en lien avec leurs propriétés microstructurales et leur stabilité nécessite une compréhension des diagrammes de phases. Dans le cadre du stockage de l'hydrogène, une meilleure connaissance des diagrammes de phases apparaît comme judicieuse pour prévoir la capacité de stockage, les conditions de température et de pression d'absorption et de désorption.

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) est la méthode utilisée pour la modélisation des diagrammes de phases ainsi que pour la prédiction pour des alliages multi-constitués. Cette technique consiste à décrire les énergies de Gibbs de toutes les phases du système en fonction de la composition, de la pression et de la température.

Des solutions solides cubiques centrées multi-constitués sont actuellement étudiées pour leurs propriétés de sorption d'hydrogène et/ou de résistance à la fragilisation par l'hydrogène [1]. Ces alliages sont constitués de plusieurs éléments en proportion équimolaire, par exemple Ti–V–Zr–Nb [2]. Afin de réaliser des prédictions par la méthode Calphad, la description des systèmes binaires, dans un premier temps, est nécessaire.

Dans cette optique, une revue complète de la littérature et une modélisation thermodynamique pour prédire les propriétés du système H–Nb ont été effectuées. Une modélisation de ce système [3] avait déjà été effectuée mais celle-ci comporte des incohérences par rapport aux données de la littérature. Nous proposons donc de réévaluer ce diagramme de phases à l'aide de la méthode Calphad. Des données expérimentales et théoriques ont été prises en compte pour évaluer ce système.

[1] Gao, M.C.; Miracle, D.B.; Maurice, D.; Yan, X.; Zhang, Y.; Hawk, J.A. High-entropy functional materials. *J. Mater. Res.* **2018**, 1–18.

[2] Montero, J., Zlotea, C., Ek, G., Crivello, J.-C., Laversenne, L. and Sahlberg, M. (2019). TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties. *Molecules*, 24(15), 2799.

[3] Wang, J.; Zhao, X.; Huang, Q.; Wang, L.; Shen, J. Thermodynamic Assessment of the H–Nb System. *Journal of Nuclear Materials* **2011**, 412 (2), 268–273.

STO5 : Apport de la tomographie in-situ pour comprendre l'endommagement sous décompression d'hydrogène dans un élastomère

**S. Castagnet¹, A. Nait-Ali¹, M. Fazal¹, D. Mellier¹, G. Benoit¹, Y. Pannier¹
Mario Scheel², Timm Weitkamp²**

¹ *Institut Pprime (UPR 3346 CNRS, ISAE-ENSMA, Université de Poitiers), Poitiers, France*

² *Synchrotron SOLEIL, ligne Anatomix*

Les travaux présentés traitent d'une forme d'endommagement affectant les composants élastomères utilisés pour le stockage hyperbare. Au cours de phases de décompression, de multiples cavités et/ou fissures peuvent apparaître dans ces polymères préalablement saturés en gaz. Ceci résulte de l'expansion locale du gaz absorbé lorsque la diffusion du gaz hors du polymère est trop lente par rapport au chargement imposé. Il a été mis en évidence depuis les années 70 dans d'autres gaz [1] mais, malgré un enjeu industriel avéré, il est resté peu étudié expérimentalement et encore moins modélisé, a fortiori dans l'hydrogène. Très peu d'équipes travaillent actuellement sur le développement d'essais sous pression d'hydrogène pour étudier ce phénomène [2-7].

On présente ici une voie récente de quantification 3D, résolue en temps, de la cinétique et de la morphologie du dommage, par une expérience de tomographie X in-situ initialement développée sur source de laboratoire [8] (résolution spatiale 16µm, temporelle 100s) puis étendue sous environnement synchrotron. Le gain de résolution spatiale (3µm) et temporelle (4s) permet d'accéder aux tout premiers stades de croissance, de quantifier proprement l'anisotropie et de détecter un endommagement résiduel. Ces différents éléments permettent notamment de montrer l'existence d'un premier régime de croissance sphérique rapide qui évolue ensuite vers un régime anisotrope qui traduit un mécanisme sous-jacent de fissuration. L'évolution de cet endommagement est ensuite suivie au cours de quelques cycles de décompression successifs. Cette méthodologie permet également d'éclairer les possibles effets d'interaction avec la surface libre et entre cavité voisines, au cours de la croissance ou au stade plus avancé de la coalescence.

REFERENCES

- [1] A. N. Gent and D. A. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **1969**, 40, 2520–2525.
- [2] J. Yamabe and S. Nishimura, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 1977–1989.
- [3] J. Yamabe, T. Matsumoto and S. Nishimura, *Polym. Test.*, **2011**, 30, 76–85.
- [4] O. Kane-Diallo, et al., *Polym. Test.*, **2016**, 51, 122–130.
- [5] J. Jaravel, et al., *Int. J. Solids Struct.*, **2013**, 50, 1314–1324.
- [6] X.P. Morelle et al., *Soft Matter*, **2021**, 17, 4266
- [7] S.S. Kulkarni et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46, 19001-19022
- [8] S. Castagnet, et al., *Polym. Test.*, **2018**, 70, 255–262.

STO6 : Alternative approach to predict high-pressure hydrogen storage capacities of activated carbons

CANEVESI, Rafael; CELZARD, Alain ; FIERRO, Vanessa

Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

Hydrogen adsorption on carbon materials is an alternative to compression and liquefaction for hydrogen storage. However, high-pressure equilibrium isotherms are time and resource consuming, making them difficult to perform for scientists working on the synthesis of high surface area-activated carbons (ACs). Thus, there is a need to develop alternative and reliable methodologies to screen ACs without performing high-pressure measurements. It is well known that the high-pressure adsorption capacities of ACs are mainly affected by their textural properties, (i.e., surface area and pore size distribution, PSD). The non-linear density functional theory (NLDFT) has been applied for predicting hydrogen capacities up to atmospheric pressure [1] but, as far as we know, it has not been used for high-pressure adsorption. In this study, a different, simpler approach was investigated [2], which allows predicting hydrogen storage at pressures relevant to hydrogen storage at -196°C .

We used a set of 17 ACs that were characterized by nitrogen and carbon dioxide adsorption at -196 and 0°C , respectively, and their PSDs were determined according to [3]. The high-pressure H_2 isotherms together with the respective PSDs were used to estimate the average density of adsorbed hydrogen at four different ranges of pore diameter. The results showed a higher hydrogen density in micropores below 0.7 nm (around 37 mg cm^{-3} at 40 bar) and a lower density in pores between 0.7 and 2 nm (around 20 mg cm^{-3} at 40 bar). The results also showed that wider pores require higher pressures to reach their maximum adsorption density. Once the polynomial expression was obtained by simple fitting, we validated this approach by estimating the adsorbed hydrogen densities of 7 commercial ACs by using their PSDs as input data (Fig. 1a). Additionally, the proposed approach was able to predict the complete hydrogen adsorption isotherm (Fig. 1b).

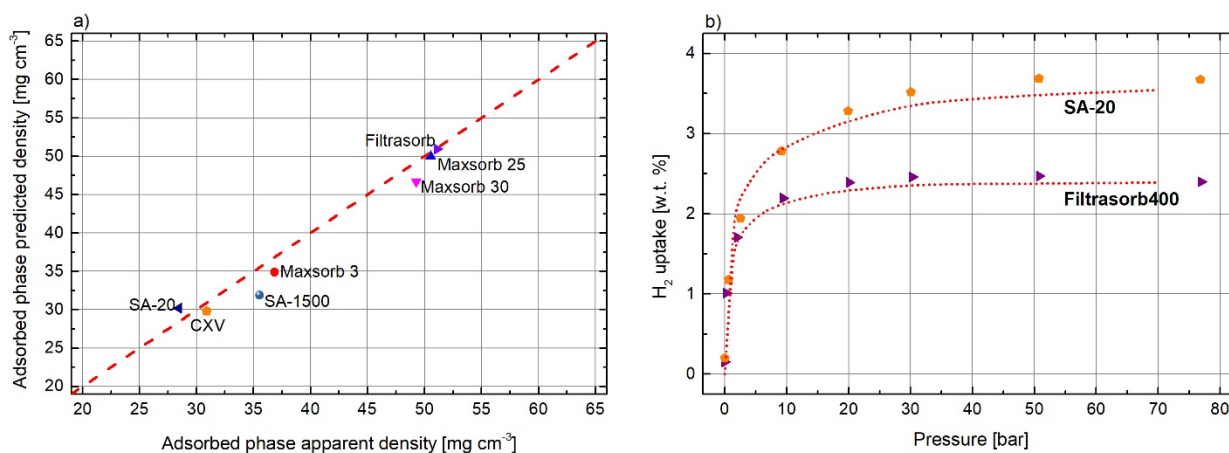


Figure 1. Apparent and predicted adsorbed density of hydrogen (a), and experimental and predicted adsorption isotherms at -196°C of two commercial ACs: Filtrasorb400 and SA-20 (b).

References:

- [1] J. Jagiello, A. Anson, and M. T. Martínez, ... *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 10, pp. 4531–4534.
- [2] G. Sdanghi, R. L. S. Canevesi, A. Celzard, M. Thommes, and V. Fierro, ... *C — Journal of Carbon Research*, **2020**, 6, 3, p. 46.
- [3] J. Jagiello, J. Kenvin, C. O. Ania, J. B. Parra, A. Celzard, and V. Fierro, ... *Carbon*, **2020**, 160, p. 164–175.

STO7 : L'acide formique comme vecteur d'hydrogène

Cédric Fischmeister, Christian Bruneau

Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR6226, 35000 Rennes

L'acide formique (HCOOH) est un des candidats potentiels pour le stockage chimique de l'hydrogène sous forme liquide et ne présentant pas ou peu de risques liés à la manipulation et au transport. L'acide formique contient 4.3% en masse (53 g.L⁻¹) d'hydrogène et il peut être obtenu à partir de biomasse lignocellulosique mais également par hydrogénation du dioxyde de carbone. Le stockage d'hydrogène par hydrogénation du CO₂ et la régénération d'hydrogène par déshydrogénation de l'acide formique sont donc les deux étapes clés d'un cycle neutre en CO₂ (Figure 1).^[1]

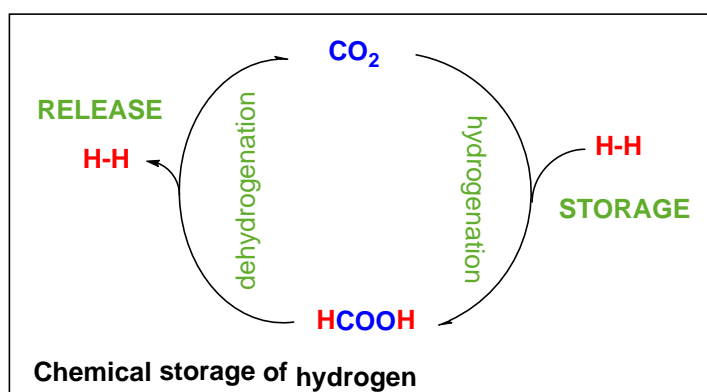
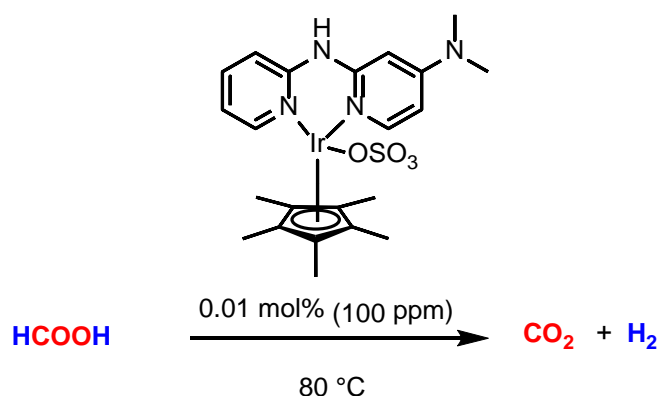


Figure 1

Nous développons des catalyseurs organométalliques du ruthénium et de l'iridium pour réaliser ces deux transformations dans des conditions homogènes et relativement douces. Par exemple, un catalyseur homogène à base d'iridium est capable d'effectuer la déshydrogénation de l'acide formique de façon très efficace à 80 °C (Figure 2).^[2]



Nous présenterons nos activités dans le domaine du stockage d'hydrogène et nos réalisations récentes.

[1] K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372-433.

[2] S. Wang, H. Huang, T. Roisnel, C. Bruneau, C. Fischmeister, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 179-184.

STO8 : Structural evolution and H sorption properties of the ternary $Y_{1-x}Ni_{2-y}Mn_y$ ($0 \leq x \leq 0.25$, $0.1 \leq y \leq 0.5$) system

Hao Shen^{1,2,3}, Valérie Paul-Boncour³, Michel Latroche³, Fermin Cuevas³, Lijun Jiang^{1,2} and Junxian Zhang³

¹ GRINM Group Co., Ltd., 100088, China, National Engineering Research Center of Nonferrous Metals Materials and Products for New Energy

² GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., 101407, China

³ Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 94320 Thiais, France

AB_2 -type alloys (A = Rare Earth or Early Transition Metal, B = Last Transition Metal) with the $C15$ Laves phase structure have more tetrahedral sites than AB_5 and AB_x ($3 \leq x \leq 3.8$) alloys. It allows to accommodate more hydrogen and get higher hydrogen capacity than AB_5 (1.5 wt.%) and AB_x (1.8 wt.%) type alloys [1]. Nevertheless, upon hydrogenation AB_2 -type alloys suffer from hydrogen-induced amorphization or disproportionation [2]. Thus, the reversible capacity and cycle life of AB_2 type alloys remain low. YMn_2 and YNi_2 have closely related crystal structures: the $C15$ Laves phase structure for the former and a vacancy-ordered superstructure with composition $Y_{0.95}Ni_2$ for the latter. However, these two binary compounds show very different structural stability upon hydrogen absorption. For YMn_2 , a crystalline hydride with rhombohedral structure is formed for hydrogen concentration of 4.5 H/mol [3], whereas $Y_{0.95}Ni_2$ becomes amorphous upon hydrogen absorption of 3 H/mol [4]. Thus, the structural evolution and the hydrogen sorption properties for the AB_2 compositional domain ranging from $Y_{0.95}Ni_2$ to YMn_2 are worth to be investigated.

We here describe the phase formation and the structure stability of the ternary $Y_{1-x}Ni_{2-y}Mn_y$ ($0 \leq x \leq 0.25$, $0.1 \leq y \leq 0.5$) system. X-ray diffraction and Electron-Probe-Micro-Analysis reveal that the AB_2 phases with $C15$ structure form for all compositions with stoichiometry B/A much larger than 2, which indicates that the $C15$ structure is stabilized by Y-site vacancies. Their hydrogenation properties and the correlation between the structure stability upon hydrogenation and the vacancy concentration will be discussed.

References:

- [1] B. Kotur, O. Myakush, I. Zavalij, Croat. Chem. Acta. 82 (2009) 469-476.
- [2] U.-I. Chung, Y.-G. Kim, J.-Y. Lee, Philos. Mag. B. 63 (1991) 1119–1130.
- [3] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron, J. Alloys Compd. 274 (1998) 59–64.
- [4] K. Aoki, T. Yamamoto, T. Masumoto, Scr. Metall. 21 (1987) 27–31.

STO9 : Hydrogen adsorption on nano-sized clays: study of Ni- and Mg-Laponites[®] and their precursor gels

Masci, L.¹, Truche, L.², Magnin, V.², Lanson, M.², De Rango, P.³, Findling, N.², Lanson, B.², Joubert, G.⁴

¹Floralis UJF-filiale, ISTERre, 38000 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, ISTERre, 38000 Grenoble, France

³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

⁴Orano Mining Operational direction, 92320 Châtillon, France

In a context of development of hydrogen storage technologies to overcome issues on its safety and economic attainment, clay minerals seem a promising option in light of their porous properties and adsorption capacities. Among clay minerals, Laponite[®], a synthetic octahedrally charged trioctahedral smectite is a good candidate to adsorb hydrogen, and already described for its properties as a good gas sorbent [1]. Laponite[®], is poorly crystallized and composed by nano-size particles, showing high specific surface (SSAs) areas up to ~500 m²/g [2], with occurrences of micropores.

Here we hydrothermally synthesized two Laponites[®] from precursor gels enriched (or not, Ni-Laponite[®] and Mg-Laponite[®], respectively) with nickel cations in order to enhance Laponite capacity to attract H₂ on its potential adsorption sites, i.e. on the basal surface, lateral faces, and inside the interlayer space. N₂ isotherms were acquired at 1 bar – 77K on Laponites[®] and their precursor gels to determine their porous features. H₂ isotherms were measured in the same conditions and at 120 bar – 298K to obtain H₂ uptakes in conditions convenient for industrial application (ambient temperature and tens of bars).

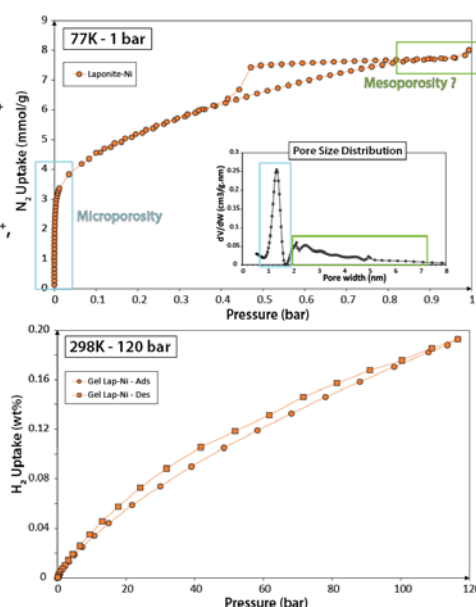
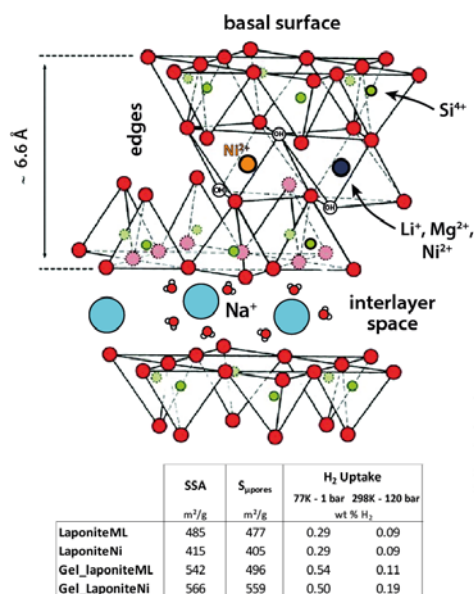


Figure 1. Top left: Hectorite/Laponite[®] crystal-chemistry and structure. Top right: N₂ isotherm of the Ni-laponite acquired at 77K – 1 bar. Insert: Pore size distribution from DFT modelling, inside the laponite (hectorite like clay) materials. Bot. right: H₂ isotherm collected at 298K and 120 bar of the gel of Ni-laponite. Table 1. Summary of textural features (specific surface area (SSA), surface of micropores (S_{micropores}) and H₂ uptake at 1 bar – 77K, and 100 bar – 298K for laponites[®] and their precursor gels

Laponites[®] and their precursor gels show SSAs from 400 up to 550 m²/g, with the occurrence of high micropore volumes creating the overall volumetric capacity of the porosity in the structure (see Table from Figure 1). Laponites[®] and gels H₂ uptakes are in agreement with their porous features, and range from 0.09 wt% for Mg-Laponite[®] and up to 0.19 wt% H₂ for the Ni-enriched gel of Laponite[®] at 298k and 120 bar. These properties are still too low to justify a stationary storage application, but an improvement in their capacity by a factor of 2 (at 298K – 30 bar) would already allow a significant gain compared to conventional pressurized storage.

[1] P. Cool, and E.F. Vansant, Preparation and characterization of zirconium pillared laponite and hectorite, *Microporous Materials*, **1996**, 6, 27–36.

[2] J. Edge, Hydrogen adsorption and dynamics in clay minerals, *PhD manuscript* **2014**.

STO10 : Caractérisations microscopiques et modélisation du vieillissement du tritium de palladium

B. Evin¹, E. Leroy², M. Segard¹, V. Paul-Boncour², S. Challet¹, A. Fabre¹, M. Latroche², S. Thiébaud¹

¹ CEA, DAM, Centre de Valduc, F-21120 Is-Sur-Tille, France

² Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS, Université de Paris XII, UMR 7182, 2-8 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France

Le palladium et ses alliages sont utilisés pour le stockage réversible des isotopes de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques à basse pression d'équilibre. Le stockage du tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, est particulier car la décroissance du tritium en hélium-3 ($t_{1/2} \approx 12,3$ ans) est responsable de la modification progressive de la plupart des propriétés des tritures métalliques.

L'hélium-3 a tendance à rester piégé sous forme de nano-bulles au sein du matériau, et ce jusqu'à une teneur critique au-delà de laquelle l'hélium est massivement relâché en phase gazeuse. Durant cette dernière phase, la pression en hélium-3 dans le dispositif de stockage peut augmenter fortement, ce qui conditionne son dimensionnement afin de respecter les coefficients de sécurité. Il est donc fondamental de comprendre et de pouvoir prédire le processus de vieillissement dans son ensemble.

Les objectifs de ces travaux sont de renforcer la modélisation de la nucléation[1] et de la croissance[2] des bulles d'hélium-3 par de nouveaux résultats expérimentaux et de la compléter en développant les bases de la modélisation de la dernière phase du vieillissement : le relâchement dit « accéléré » de l'hélium-3 après plusieurs années de stockage.

L'étude microscopique des tritures de palladium est réalisée par microscopie électronique en transmission[3] et par tomographie électronique[4] afin de déterminer la taille et la densité des bulles d'hélium-3, tandis que la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons[5] est utilisée pour mesurer la pression à l'intérieur des bulles prises individuellement, et ce pour différents temps de vieillissement.

Les nouvelles acquisitions expérimentales de ce programme d'étude permettront de fournir au modèle théorique du vieillissement des tritures de palladium tant des données d'entrées que de recalage.

[1] M. Segard, A. Fabre, S. Thiébaud, F. Montheillet, Bubble nucleation process in a metal tritide modeled using a cellular automaton, *J. Nucl. Mater.* 420 (2012) 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.014>.

[2] F. Montheillet, D. Delaplanche, A. Fabre, E. Munier, S. Thiébaud, A mechanical analysis of metallic tritide aging by helium bubble growth, *Mater. Sci. Eng. A.* 494 (2008) 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.033>.

[3] M. Segard, E. Leroy, TEM observations of palladium aged under tritium, *Materiala.* (2021) revision.

[4] B. Evin, E. Leroy, W. Baaziz, M. Segard, V. Paul-Boncour, S. Challet, A. Fabre, S. Thiébaud, M. Latroche, O. Ersen, 3D analysis of helium-3 nanobubbles in palladium aged under tritium by electron tomography, (2021).

[5] B. Evin, E. Leroy, M. Segard, V. Paul-Boncour, S. Challet, A. Fabre, M. Latroche, Investigation by STEM-EELS of helium density in nanobubbles formed in aged palladium tritides, *J. Alloys Compd.* (2021) 160267. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160267>.

STO11 : High-Pressure and High-Temperature synthesis of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x = 0, 0.2, 1.0$) for Hydrogen storage

**Julius Andrew P. Nunez, Céline Goujon, Claire Colin, Salvatore Miraglia,
Laetitia Laversenne**

Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

When NaMgH_3 was first synthesized by Komiya et al. as a material for hydrogen storage, several experimental and computational researches have been performed to solve problems concerning thermodynamics and kinetics, and also to continue the search for new materials[1][2]. High-Pressure and High-Temperature (HP-HT) synthesis is a good synthesis method in synthesizing ion-substituted NaMgH_3 from its binary hydride precursors[3].

In this study, Stoichiometric mixtures of NaH , LiH , and MgH_2 were prepared with x values ranging from 0 to 1.0, with the objective of producing a Li-substituted NaMgH_3 perovskite hydride with improved hydrogen sorption properties. HP-HT experiments were performed both *in-situ* and *ex-situ* using different presses namely, Paris-Edinburgh Press, Belt Press, and CONAC Press.

Based on the Rietveld refinement of the XRD patterns of the $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ samples synthesized *ex-situ*, the amount of Li increases and the volume of the unit cell decreases as the value of x increases, which is due to the smaller size of the Li atom as it is being substituted in the Na sites. It was also observed to have some sort of solubility limit - that is the maximum amount of Li that can be substituted to Na in the structure which is consistent with literature data[4].

Attempts of synthesizing LiMgH_3 , both *in-situ* and *ex-situ*, were also performed. LiMgH_3 was predicted to crystallize in the $R3c$ space group[5].

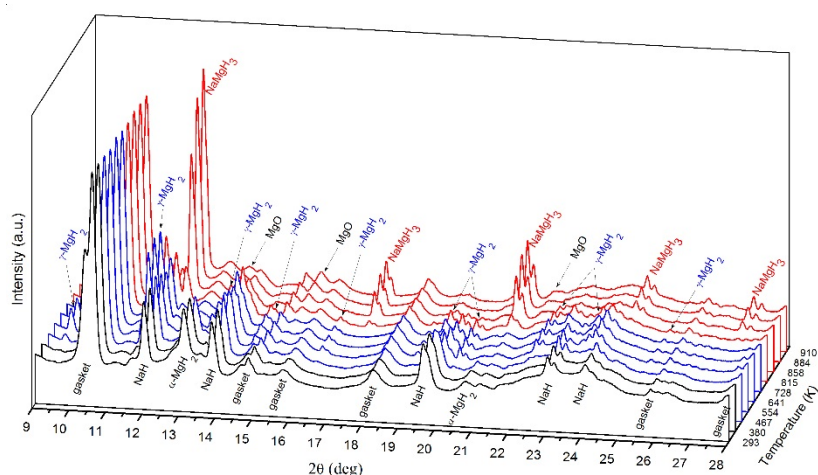


Figure 1. In-situ X-ray diffractogram of the synthesis of NaMgH_3 at $\sim 4\text{GPa}$ using the Paris-Edinburgh Press.

References:

- [1] Komiya K, Morisaku N, Rong R, Takahashi Y, Shinzato Y, Yukawa H and Morinaga M 2008 Synthesis and decomposition of perovskite-type hydrides, MMgH_3 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) *J. Alloys Compd.* **453** 157–60
- [2] Li Y, Chung J S and Kang S G 2019 First-Principles Computational Screening of Perovskite Hydrides for Hydrogen Release *ACS Comb. Sci.* **21** 736–42
- [3] Andrada-Chacón A, Alonso J A, Pomjakushin V and Sánchez-Benítez J 2017 High-pressure synthesis and structural characterization of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{MgH}_3$ perovskite hydrides *J. Alloys Compd.* **729** 914–20
- [4] Martínez-Coronado R, Sánchez-Benítez J, Retuerto M, Fernández-Díaz M T and Alonso J A 2012 High-pressure synthesis of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ perovskite hydrides *J. Alloys Compd.* **522** 101–5
- [5] Karfaj S, Bennecer B, Uur G and Uur 2019 Phase transitions and lattice dynamics in perovskite-type hydride $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MgH}_3$ *J. Phys. Condens. Matter* **31**

STO12 : Etude expérimentale et développement d'un modèle par analogie électrique pour un réservoir hydrure de type AB₅

O. LEFRANC¹, H. SCHNEIDER¹, C. TURPIN¹, C. FONCIN², P. KRECZANIK³, F. COCCETTI³

¹ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse

² Safran Aerosystems | Oxygen Systems, 61 rue Pierre Curie, Plaisir Cedex 78373

³ IRT Saint-Exupéry, B612, 3 rue Tarfaya, 31405, Toulouse cedex 4

L'atome d'hydrogène est très petit et parmi les plus difficiles à contenir. Le stockage rapide, réversible et sécurisé d'une quantité importante d'hydrogène est un défi technologique et scientifique majeur dans le développement de la filière. Les techniques de stockage les plus répandues à l'heure actuelle sont le stockage d'hydrogène gazeux sous pression et le stockage d'hydrogène cryogénique. Ces deux techniques ont atteint une certaine maturité mais présentent quelques inconvénients, ce sont notamment des processus très énergivores. C'est pourquoi d'autres technologies de stockage sont en développement. La technologie de stockage sous forme d'hydrures métalliques est notamment beaucoup étudiée. C'est l'objet de cette présentation.

Une étude expérimentale sur des réservoirs hydrures a été menée au sein du laboratoire. Les composés métalliques contenus dans ces réservoirs sont des alliages de type AB₅ qui ont une plage de fonctionnement en pression et en température proche de l'ambiant. Ces travaux sont réalisés dans le cadre du projet HYSA en collaboration avec SAFRAN et l'IRT Saint-Exupéry. Le projet HYSA a pour objectif d'étudier l'intérêt du stockage hydrures pour des applications embarquées, plus particulièrement pour des applications liées à l'aéronautique.

La caractérisation des propriétés thermodynamiques d'un métal ou d'un alliage pouvant former un hydrure se fait généralement par le tracé de courbes isothermes de pression-composition, conventionnellement appelées diagrammes PCT (Pression-Composition-Température). La réalisation de ces courbes se fait habituellement sur de petits échantillons de composé intermétallique et nécessite des installations expérimentales dont nous ne disposons pas au laboratoire. Pour satisfaire les besoins de notre étude, le laboratoire LAPLACE a développé un banc spécifique pour charger et décharger le réservoir étudié sous différentes conditions opératoires sans passer par le tracé de courbes PCT. Pour analyser et comprendre les résultats expérimentaux obtenus, nous proposons un modèle semi-empirique par analogie électrique.

Le modèle développé s'inspire d'un modèle 0D de réservoir hydrure présent dans la littérature [1] et du modèle semi-empirique Tremblay-Dessaint [2] qui décrit le comportement en charge et en décharge d'une batterie. Le modèle s'appuie sur des données expérimentales obtenues en déchargeant le réservoir hydrure à différentes conditions opératoires. Nous mesurons la pression et la température au sein du réservoir au cours du temps pour chacune des décharges. La base de données obtenue permet de déterminer les paramètres du modèle semi-empirique par correspondance modèle/expérience. Les résultats de modélisation sont satisfaisants et permettent de prédire le comportement en pression de l'hydrure avec une assez bonne précision. Le modèle est cependant incomplet et un modèle thermique complémentaire doit encore être implémenté.

[1] Cho, Ju-Hyeong et al. « Dynamic Modeling and Simulation of Hydrogen Supply Capacity from a Metal Hydride Tank ». *International Journal of Hydrogen Energy* 38, n° 21 (juillet 2013)

[2] Tremblay, Olivier, et Louis-A. Dessaint. « Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications ». *World Electric Vehicle Journal*, vol. 3, n° 2 (juin 2009)

STO13 : PROPRIETES DES COMPOSES $RMgNi_{4-x}Co_x$ – (H, D)_y

V. Shtender^{1,2}, V. Paul-Boncour¹, Y. V. Verbovytsky² J.-C. Crivello¹, R.V. Denys³, I.Yu. Zavaliiy²

¹ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France

²Karpenko Physico-Mechanical Institute, 5 Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine

³HYSTORSYS AS, P.O. Box 45, Kjeller NO-2027, Norway

De nombreux travaux ont été effectués pour améliorer les propriétés d'hydrogénation des composés intermétalliques à base de terre rare et de métaux de transition pour le stockage solide de l'hydrogène [1]. La substitution partielle de R par Mg dans les composés intermétalliques binaires RT_2 , RT_3 , R_2T_7 and R_5T_{19} (R = terre rare et T = Ni, Co) augmente leur stabilité vis-à-vis de l'amorphisation induite par l'hydrogénation et leurs capacités massiques [2]. Il est aussi possible d'ajuster les propriétés d'hydrogénation en jouant sur différentes substitutions chimiques de métaux de transition T . Par exemple, il a été montré que les composés $RMgCo_4$ (R = Y, La, Pr, Nd, Tb) absorbent environ 50% plus d'hydrogène et à des pressions inférieures à celles des composés $RMgNi_4$ équivalents [2-4]. Plusieurs composés intermétalliques $RMgNi_{4-x}Co_x$ ($x = 0-4$) de structure cubique type $SnMgCu_4$ ont été synthétisés et leurs propriétés d'hydrogénation étudiées en détail. L'augmentation de la teneur en Co abaisse progressivement la pression d'équilibre des hydrures de $RMgNi_{4-x}Co_x$ comme cela a été mis en évidence expérimentalement et confirmé par des calculs de densité d'état. L'étude récente de composés $Nd_{1-y}Mg_yNi_{4-x}Co_x$ montre qu'il est aussi possible d'agir sur les propriétés d'hydrogénation de ces phases en jouant sur le rapport R/Mg [5]. L'étude structurale des alliages et de leurs hydrures (deutérures) par diffraction des rayons X et des neutrons a montré que la structure cristalline peut être cubique, orthorhombique voir monoclinique selon la teneur en H ou D. Une revue des études structurales et d'hydrogénation de ces composés sera détaillée, afin de mettre en évidence le rôle de chaque type de substitution et de montrer comment il est possible d'optimiser la composition chimique pour le stockage de l'hydrogène.

References

- [1] V. Paul-Boncour, J. M. Joubert, M. Latroche et al. in *Hydrogen Storage Materials*, ed. E. Burzo, Springer-Verlag, **2018**.
- [2] V. V. Shtender, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, 603, 7.
- [3] V. V. Shtender, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, et al., *J. Alloys Compd.*, **2015**, 639, 526.
- [4] V. V. Shtender, V. Paul-Boncour, R. V. Denys, J.-C. Crivello and I. Y. Zavaliiy, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 196.
- [5] Y. Verbovytsky, V. Oprysk, V. Paul-Boncour, I. Zavaliiy, et al., *J. Alloys Compd.*, **2021**, 876, 160155.

STO14 : Hydrogen storage properties of Mg-Ni alloys processed by fast forging

**J. Wen^{a,b}, P. de Rango^a, L. Laversenne^a,
N. Allain^{b,c}, T. Grosdidier^{b,c}, D. Fruchart^a, N. Skryabina^a,**

^aUniversité Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

^bLaboratoire d'Excellence DAMAS, Université de Lorraine, CNRS, 57000 Metz, France

^cLaboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, 57000 Metz, France

Different fast forging processes are used for microstructure optimization in an attempt to improve hydrogen storage in Mg-based composites obtained from a mixture of Mg-22 wt.% Ni powders [1,2]. Cold forging (at room temperature) was first employed to induce structural defects, produce fine grains and modify crystallographic textures. The effects of such microstructure modifications on the H-storage behaviour are investigated. A Mg {0001} basal fiber texture develops upon cold forging, which facilitates the initial activation of hydrogenation while, owing to the high stability of the MgH₂ hydride, the kinetics of desorption remains rather slow. To promote hydrogen desorption, forging was then conducted at elevated temperature to form Mg₂Ni phase. Interestingly, for this sample, faster desorptions are recorded while slower absorption kinetics are obtained due to the occurrence of dynamic recrystallization inducing weaker texture and lower amount of structural defects. Third, annealing followed by cold forging was used to produce a microstructure consisting of fragmented Mg₂Ni lamellae embedded in a textured Mg-matrix. Using this third approach, both hydrogen absorption and desorption kinetics are found to be markedly improved.

References

- [1] P. de Rango, D. Fruchart, V. Aptukov, N. Skryabina, Fast forging: a new method to synthesize Mg-based alloys for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 7912-7916.
- [2] J. Wen, P. de Rango, N. Allain, L. Laversenne, T. Grosdidier, Improving hydrogen storage performance of Mg-based alloy through microstructure optimization, *Journal of Power Sources* 480 (2020) 228823.

STO15 : The role of post-synthetic ligand functionalization of Metal Organic Frameworks via DBD plasma treatment on hydrogen storage.

Aymane Najah¹, Rafael Luan Sehn Canevesi², Dimitri Boivin¹, Maria Teresa Izquierdo³, Ronny Jean-Marie-Desiree¹, Cédric Noël¹, Alain Celzard², Vanessa Fierro², Ludovic De Poucques¹, Gérard Henrion¹, Stéphane Cuynet¹,

¹ *Université de Lorraine, CNRS, IJL, Campus ARTEM, 2 Allée André Guinier F-54000 Nancy, France*

² *Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France*

³ *Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Miguel Luesma Castan, 4, 50018 Zaragoza, Spain*

Metal-Organic Frameworks (MOFs), known as porous coordination polymers are a class of hybrid inorganic-organic materials made by self-assembly via covalent interaction of metal ions or clusters (secondary building units (SBU)) and organic ligands. Due to their interesting porous structure and high surface areas, these materials have shown great interest in a wide range of applications such as gas storage and separation¹, catalysis², optics³, etc. For hydrogen adsorption, MOFs, along with some others carbon-based materials, metal hydrides etc, are currently emerging as promising candidates for hydrogen storage. These hybrid compounds have provided successful hydrogen adsorption at cryogenic temperature (77K) and high pressure. However, the major challenge is to reach higher H₂ storage capacity at ambient temperature and pressure. In the literature, several computational and experimental studies of MOFs' functionalization have shown effectiveness of introducing specific substituent groups. It was shown that grafting functional groups, such as amino groups on the organic ligand, enhances the adsorption and kinetics properties of these materials⁴⁻⁵. The functionalization of MOFs' organic ligands has been widely carried out via wet-chemical methods. A possible novel route to perform this functionalization is by means of cold plasma treatments.

This study investigates the efficiency of a dielectric-barrier discharge (DBD) plasma treatment to graft amino groups on the organic ligand of MIL-53 Al. Structural analyses and chemical composition of the processed material evidence the successful grafting of nitrogen in the organic ligand by DBD plasma treatment, which opens unexplored pathway hydrogen adsorption studies.

References:

- [1] Taylor, M. K.; Runčevski, T.; Oktawiec, J.; Gonzalez, M. I.; Siegelman, R. L.; Mason, J. A.; Ye, J.; Brown, C. M.; Long, J. R.. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (45), 15019–15026.
- [2] Noh, H.; Cui, Y.; Peters, A. W.; Pahls, D. R.; Ortuño, M. A.; Vermeulen, N. A.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (44), 14720–14726
- [3] Fumanal, M.; Corminboeuf, C.; Smit, B.; Tavernelli, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 19512-19521.
- [4] Rada, Z. H.; Abid, H. R.; Shang, J.; He, Y.; Webley, P.; Liu, S.; Sun, H.; Wang, S. *Fuel* **2015**, *160*, 318–327
- [5] Hübner, O.; Glöss, A.; Fichtner, M.; Klopffer, W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (15), 3019–3023

STO16 : Hydrogen (H₂) uptake and physisorption in clay-rich formations

Rachid Tchalala¹, Valerie Magnin¹, Nathaniel Findling¹, Denys Grekov² and Laurent Truche¹

⁽¹⁾ *ISTerre, University Grenoble Alpes*

⁽²⁾ *IMT Atlantique, Département Systèmes Energétiques et Environnement*

Hydrogen (H₂) mobility in the Earth's crust is a critical matter both for deep nuclear waste disposal, where corrosion of steel canisters can produce copious amounts of hydrogen and large-scale underground hydrogen storage that might act as a future key component for electrical power grid management. Beyond its reactivity at low temperature with oxidized species in solution or in the host rock (e.g., sulfates, carbonates, and oxides) in the presence of suitable catalysts or microbial activity [1], H₂ may be entrapped at the surface of minerals by physisorption mechanism – as it is the case for other gases such as methane or CO₂ [2-3]. In fact, while numerous previous investigations have illustrated that clay-rich rocks serve as an excellent engineered barrier, their application in gas sorption and storage remains in its infancy. Thus, extending the application potential of clay-rich rocks toward gas storage application has become a hot topic.

Here, we measure H₂ sorption isotherms on natural claystone samples at low pressure (up to 1 bar) and from 77 K to ambient temperature. We report very recent advances in using raw and purified (<2 μm fraction) Callovo-Oxfordian and Boom clay samples as a medium for hydrogen sorption and retention to uncover their corresponding unique structural properties - gas adsorption relationships. Sorbent characterization using PXRD, TGA, and N₂ adsorption were conducted to reveal the structure and stability of the sorbents. Diffraction data show significant mineralogical differences between different samples. TGA analysis were investigated to establish the thermal stability of the sorbents under various temperatures. Results from the N₂ sorption isotherm indicate that before and after purification, the surface area increases significantly, thanks to the clay minerals enrichment. Volumetric measurements used to determine hydrogen uptake confirmed the trend observed in nitrogen isotherms: the amount of hydrogen adsorbed increases proportionally with the apparent BET surface area, indicating that the hydrogen adsorption process is similar in those materials.

In some instances, a chemical treatment is needed to further improve these inexpensive materials' sorption capacity. Accordingly, the experimentally observed action of this treatment was elucidated by a significant increase in the textural properties of the chosen clayey materials. Therefore, clay fractions namely interstratified ones, had a high impact on hydrogen sorption capacity.

References:

[1] L. Truche, G. Berger, A. Albrecht, L. Domergue, *App. Geochem.* **2013**, 35, 279-288.

[2] L. Truche, G. Joubert, M. Dargent, P. Martz, M. Cathelineau, T. Rigaudier, D. Quirt, *EPSL*, **2018**, 493, 186-197.

[3] J. S. Edge, N. T. Skipper, F. F. Alonso, A. Lovell, G. Srinivas, S. M. Bennington, V. G. Sakai and T. G. A. Youngs, *J. Phys. Chem.C*, **2014**, 118,25740–7.

STO17 : Hydrogen trapping effects in nano-sized Palladium

Wang Liu, Claudia Zlotea

Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, Thiais, France
liu@icmpe.cnrs.fr

The downscaling of metal particles to the nanometer range has become an important strategy for the design of new materials for many applications, such as hydrogen storage and heterogeneous catalysis. Downsizing the metal particles to nanometers can introduce fundamental changes compared to the corresponding bulk state.^{1,2} Among the noble metals, Pd is the only metal that absorbs hydrogen and forms a hydride at ambient temperature and pressure. Therefore, Pd-hydrogen bulk system has been well studied and understood.³

The purpose of this work is to study the nanosize effect on the hydrogen absorption/desorption into a series Pd nanoparticles supported on porous carbon with average size 1.4, 2.0 and 6.0 nm. The Pd nanoparticles were prepared by a wetness impregnation method followed by reduction under H₂/Ar flow at different temperatures. The physico-chemical properties of the materials were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and N₂ adsorption. The hydrogen sorption properties were studied by in situ XRD, in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS), pressure-composition-isotherm (PCI) and thermo desorption spectroscopy (TDS) measurements.

At room temperature and pressure, the miscibility gap between solid solution (α phase) and hydride phase (β phase) narrows by decreasing the Pd nanoparticle size until the absence of any phase transition for 1.4 nm nanoparticles (Figure 1A). Absorption and desorption show only partial reversibility for Pd nanoparticles at low pressures, contrary to bulk. These non-closing absorption/desorption PCI curves suggest that H is trapped inside nanoparticles. This is confirmed by the variation of the nearest neighbour distance R_{Pd-Pd} under 1 bar H₂ (absorption) and 1 bar He (desorption) by EXAFS refinements (Figure 1B). We demonstrated that H trapping in Pd nanoparticles (irreversible part) is size-dependent, as illustrated in Fig 1B: smaller the size, larger the amount of trapped H. Moreover, DFT calculations seem to indicate that these strong H trapping sites are located in the subsurface of nanoparticles.

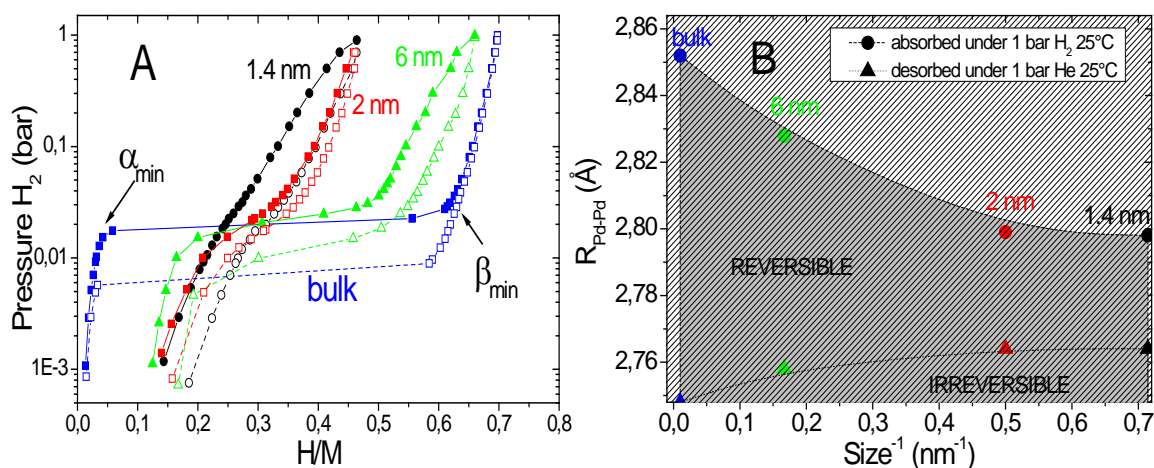


Figure 1. Pressure-composition-isotherms at 25°C (A), the evolution of nearest neighbor distance R_{Pd-Pd} under 1 bar H₂ and He (B).

- (1) Pundt, A. Hydrogen in Nano-Sized Metals. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6 (12), 11–21.
- (2) Bérubé, V.; Radtke, G.; Dresselhaus, M.; Chen, G. Size Effects on the Hydrogen Storage Properties of Nanostructured Metal Hydrides: A Review. *International Journal of Energy Research* **2007**, 31 (6–7), 637–663.
- (3) Oates, W. A. Thermodynamic Properties of the Pd-H System. *Journal of the Less Common Metals* **1982**, 88 (2), 411–424.

STO18 : Structure and electrochemical hydrogen storage properties of TiFe + MWNT

B. Hosni^{1,2,3}, N. Fenineche¹, O. ElKedim², C. Khaldi³, J. Lamloumi³

¹Laboratoire ICB-PMDM/FR FCLAB, UBFC University, UTBM,
Site de Sévenans, 90010 Belfort Cedex, France

²FEMTO-ST, MN2S, UBFC-UTBM, Site de Sévenans,
90010 Belfort Cedex, France

³LMMP, ENSIT, Université de Tunis, 5 Avenue Taha Hussein,
1008 Tunis, Tunisia

Hydrogen has received particular attention recently. In fact, it is used as an ideal fuel for clean energy in the future [1] due to its light weight, its high abundance and its environmental compatibility [2]. However, the final acceptance of hydrogen as an energy carrier depends strongly on the development of hydrogen storage materials [3]. Metal hydrides are considered as promising hydrogen storage materials due to their favorable charge and discharge ability and long charge discharge cyclic life. TiFe is one of the best potential candidates for hydrogen storage which absorbs reversibility up to 1.9 wt% hydrogen, moderates hydrogen absorption and crystallizes in the cubic Cs-Cl type structure.

In our work, TiFe-MWNT have been synthesized by mechanical alloying (MA). The milling was performed for 40h with a planetary high energy ball mill (Retsch PM 400) in room temperature at a speed of 400 rpm. The ball to powder weight ratio is 8:1. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the microstructure and electrochemical properties of TiFe was investigated during cycling. XRD analysis shows that the structure becomes partially amorphous. Activation of TiFe-MWNT alloy is fast at room temperature, it requires only few cycles. The electrode reached the maximum capacity at first cycle, 266 mAh/g.

References

- [1] S. Boussami, C. Khaldi, J. Lamloumi, H. Mathlouthi, V. vivier, Journal of physics and chemistry of solids , **2013**, 74, 1369-1374.
- [2]L.W. Huang, O. Elkedim, M. Nowak, R.Chassagnon, M. Jurczyk, Int. J. Hyd energy, **2012**, 37, 14248-14256.
- [3] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, Int. J. Hyd energy, **2017**, 32, 1121-1140.

STO19 : Size effects on MgH₂-TiH₂ nanocomposites synthesized by reactive ball milling

Alejandro Ares Dorado^{1,2}, Fermín Cuevas¹, Kondo-François Aguey-Zinsou², Junxian Zhang¹ and Michel Latroche¹

¹ Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 94320 Thiais, France.

² Univ New South Wales (UNSW) Merlin Group, School of Chemical Engineering, Sydney NSW 2052, Australia.

Magnesium is a promising hydrogen storage metal due to its high gravimetric and volumetric hydrogen uptake to form MgH₂ (7.7 wt%, 0.11 kg H₂/l) [1]. However, bulk Mg suffers from slow sorption kinetics and MgH₂ has a high thermodynamic stability. MgH₂ needs to be heated at 278 °C to attain 1 bar of H₂ equilibrium desorption pressure [2]. These drawbacks might be overcome if size effects on MgH₂ are better understood and controlled. On decreasing crystallite sizes, thermodynamic destabilization and enhancement of hydrogen sorption kinetics are expected [3,4].

The work aims to embed MgH₂ nanoclusters in a TiH₂ matrix. Two-phase MgH₂-TiH₂ composites of different Mg:Ti ratio have been prepared by ball milling of Mg and Ti powders for 1 h under hydrogen pressure (typically 8 MPa). Next, hydrided composites were further nanostructured by ball milling under Ar for different milling times (5, 10 and 20 h). Their structural properties have been characterized by XRD. The hydrogenation properties of the nanocomposites have been measured in Sieverts' hydrogenation rigs. PCI curves show a substantial change in thermodynamic properties, with high hysteresis and thermodynamical bias for Ti rich samples (Figure 1). Temperature Programmed Desorption in a closed system showed destabilization of Mg/MgH₂ system as compared to bulk MgH₂. Destabilization effects have been further characterized by Thermal Desorption Spectroscopy.

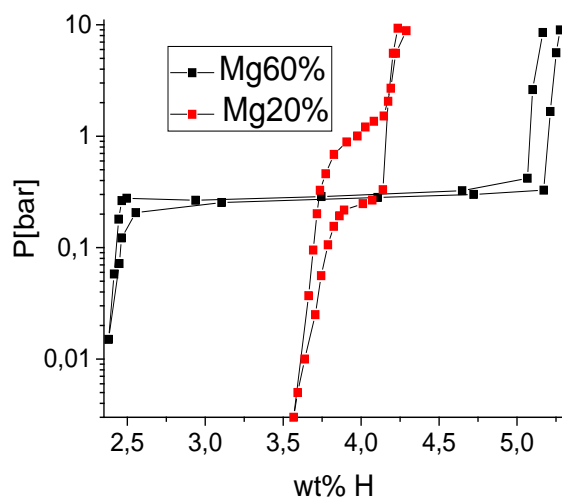


Figure 1. PCI isotherms at 250°C for 60MgH₂-40TiH₂ (Mg 60%) and 20MgH₂-80TiH₂ (Mg 20%) nanocomposites

[1] V.-A. Yartys et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 44. (2019) 7809.

[2] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage*. John Wiley & Sons; 2010

[3] L. Pasquini, *Crystals* 8 (2018) 106.

[4] N. Patelli et al. *Inorganics* 6.1 (2018): 13.

STO20 : Improvement of Hydrogen sorption properties of Ti-V-Zr-Nb by adding 10% of Molybdenum

Anis Bouzidi and Claudia Zlotea

Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Hydrogen as a clean energy carrier is a viable future energy alternative. The lightweight and safe hydrogen storage is the key for the development of hydrogen-based clean energy carrier. There are several technologies for hydrogen storage. The solid-state storage through metal hydrides is a safe and compact option that has the potential to be used in mobile and stationary applications. Among the numerous studied metals, alloys and intermetallics, the high entropy alloys recently showed promising capacity of absorption. For example, the TiVZrNbHf alloy has a superior capacity of absorption than conventional alloys or individual components up to 2,5 H/M (hydrogen per metal atom) [1].

This work aims to study the effect of the addition of 10% of Mo to $\text{Ti}_{0.325}\text{V}_{0.275}\text{Zr}_{0.125}\text{Nb}_{0.275}$ on the hydrogen sorption properties. This composition was optimized to obtain single-phase BCC alloy based on previous works carried out at ICMPE [2]. The $\text{Ti}_{0.30}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.10}\text{Nb}_{0.25}\text{Mo}_{0.10}$ alloy was prepared by high temperature arc melting and crystallizes into a single-phase BCC lattice. The alloy absorbs large hydrogen amount of 2.0 H/M (3 wt%) at ambient temperature forming a single-phase FCC dihydride (Fig 1). This value is higher as compared to 1.7 H/M (2.5 wt%) of the initial $\text{Ti}_{0.325}\text{V}_{0.275}\text{Zr}_{0.125}\text{Nb}_{0.275}$. Additionally, the study of the structural properties and phase transformation during reaction with Deuterium were studied *in situ* by neutron diffraction and shows a sharp single-phase transition at 515 K from FCC dihydride phase to the pristine single-phase BCC (Fig. 2). After 20 cycles of Abs/Desorption, the alloy experiences a small fading in the capacity by 13% after the first 6 cycles and stabilizes to around 1.73 H/M (2.5 wt%) for further cycling.

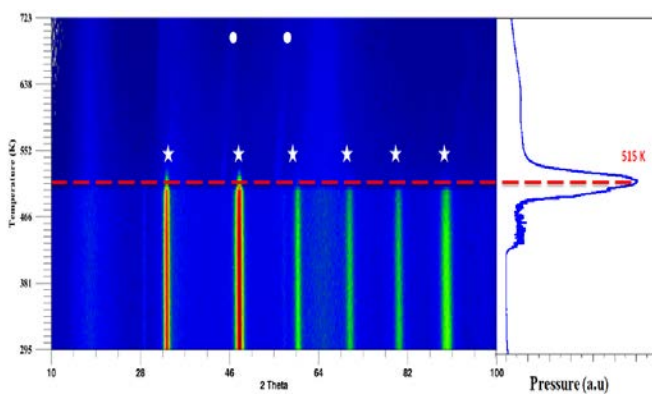


Fig.2. In situ neutron diffraction of $\text{Ti}_{0.30}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.10}\text{Nb}_{0.25}\text{Mo}_{0.10}\text{D}_2$ ($\lambda = 1.28 \text{ \AA}$) together with the vacuum pressure reading during constant heating up to 450°C with 1°C/min under dynamic vacuum.

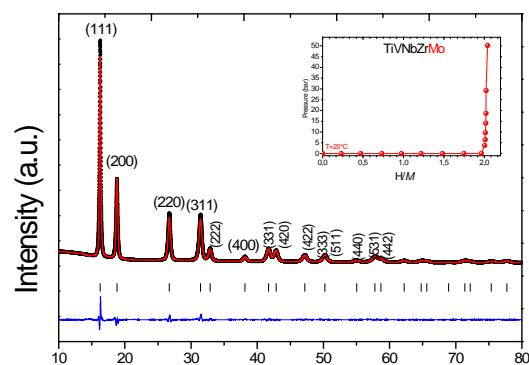


Fig.1. Rietveld refinements from the SR-PXD patterns of $\text{Ti}_{0.30}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.10}\text{Nb}_{0.25}\text{Mo}_{0.10}\text{H}_2$.

[1] Sahlberg M., et al. Sci. Rep;6:36770.(2016).

[2] Montero, J., et al. Molecules, 24, 2799.(2019)

STO21 : Vers une meilleure compréhension du mécanisme d'absorption de l'hydrogène de différents alliages multi composants à haute entropie.

Maria MOUSSA ^(1,2), Jacques HUOT ⁽²⁾ et Jean-Louis BOBET ⁽¹⁾

(1) CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

(2) Université du Québec à Trois-Rivières, Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Trois Rivières

L'hydrogène, possédant une faible densité volumétrique, pose plusieurs défis au niveau de son stockage. Ainsi, pour stocker l'hydrogène en toute sécurité, en grandes quantités et sous une pression modérée, les systèmes de stockage à l'état solide basés sur les hydrures métalliques sont considérés comme une solution très intéressante [1]. Les alliages à haute entropie (AHE) sont proposés par Yeh *et al.* dans laquelle quatre éléments ou plus en concentrations presque équimolaires sont mélangés. Ces alliages cristallisent dans des structures simples comme BCC, HCP, FCC, et ils sont stables en raison de leur haute entropie. Nous présentons ici l'étude des propriétés d'hydrogénation des AHE de composition $Ti_xHf_{1-x}VZrNb$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et 1).

Les alliages ayant une faible proportion de Ti ($x = 0$ et $0,25$) sont composés d'une phase principale qui est cubique centrée (CC) et d'une phase de Laves secondaire de type C15. Les alliages à forte teneur en Hf sont monophasés CC. Après hydrogénation, les alliages $x = 0$ et $0,25$ présentent une phase quadratique à corps centré et une phase CC. L'hydrogénation des alliages dont $x=0,5 ; 0,75$ et 1 produit une phase cubique à faces centrées. La mesure de l'enthalpie et l'entropie de formation de ces hydrures démontrent une compensation enthalpie/entropie. C'est à notre connaissance, la première fois que ce phénomène est observé pour les AHE.

[1] Sleiman S, Huot J. Effect of particle size, pressure, and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021.

[2] Ek G, Nygård MM, Pavan AF, Montero J, Henry PF, Sørby MH, Witman M, Stavila V, Zlotea C, Hauback BC, Sahlberg M. Elucidating the Effects of the Composition on Hydrogen Sorption in TiVZrNbHf-Based High-Entropy Alloys. *Inorganic Chemistry*, 2020.

[3] Griessen R, Boelsma C, Schreuders H, Broedersz CP, Gremaud R, Dam B. Single Quality Factor for Enthalpy-Entropy Compensation, Isolequilibrium and Isokinetic Relationships. *ChemPhysChem*. 2020.

STO22 : Hydrogen storage in Al containing High Entropy Alloys

Navelly Pineda-Romero, Claudia Zlotea

Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

An important research effort is needed for finding efficient storage materials to be used in practical devices. H₂ can be stored in solid-state as metal hydrides, which possess the advantages of high safety as compared to gas storage and high volumetric capacity exceeding those of liquid H₂ [1]. Metal hydrides are well studied for solid-state H₂ storage, but most alloys have not yet fulfilled all the needs for a profitable and efficient storage. On the other hand, a new class of materials, known as multi-principal element alloys (MPEA) or high-entropy alloys (HEA), have captured the attention because of their simple crystalline structures (BCC, FCC, HCP) and large lattice distortion that could accommodate important hydrogen capacity, as proven for the TiVZrNbHf [2].

In this report, we study the hydrogen storage properties of novel HEA's containing refractory elements (Ti, V, Nb) and Al, Al_x(TiVNb)_{100-x} (x = 0, 5, 10, 17.5 and 25 at.%) synthesized by arc melting method. We establish the influence of Al content on the formation of the BCC phase and the hydrogen storage properties such as, the storage capacity, the desorption profiles, the absorption kinetics, and the cycling stability. As shown in **Fig.1A**, the increase of Al content maintains a single-phase BCC lattice and decreases the unit parameter as well as the lattice distortion. Moreover, XRD after Thermo-Desorption-Spectroscopy (TDS) proven that hydrogen absorption and desorption are fully reversible. *In situ* neutron diffraction on the composition Al₁₀(TiVNb)₉₀ demonstrated that the dihydride phase is FCC and the full desorption of deuterium induces a phase transition from FCC to a BCC lattice at around 530 K (**Fig. 1B**). Pressure-Composition-Isotherm measurements were carried out for this composition and show a two-plateaus behavior. The as-cast alloy absorbs hydrogen at very low pressure to form a BCC monohydride (0.8 H/M) followed by the formation of a dihydride phase at higher pressures (1.6 H/M). Further analysis is in progress in order to better assess the effect of Al addition on the other storage properties such as, absorption/desorption cycling.

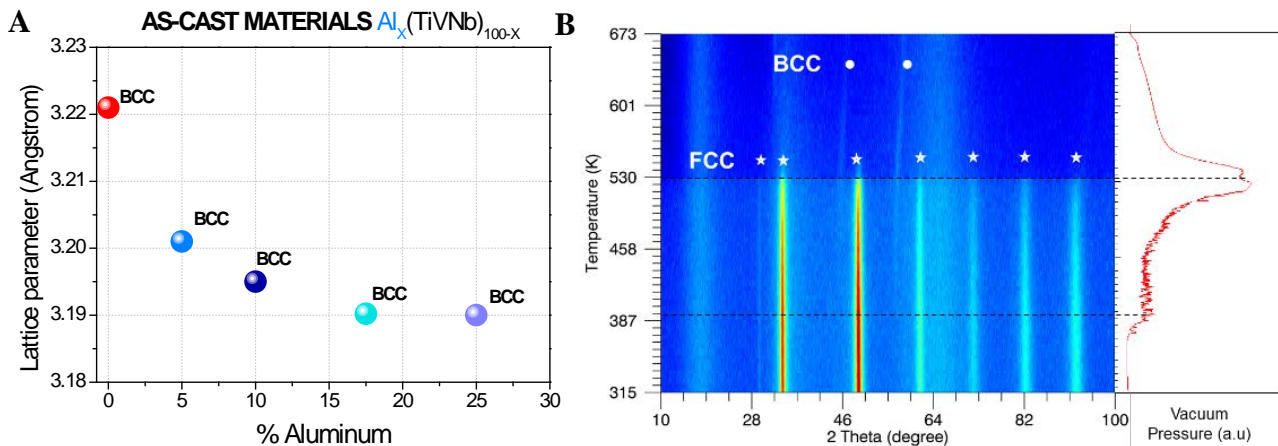


Fig.1A. Variation of BCC lattice parameter as function of Al content.

Fig. 1B. *In situ* neutron diffractograms during deuterium desorption from the dihydride phase Al_{0.1}(TiVNb)_{0.9}D_{1.6}.

[1] L.J. Bannenberg, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45, 33687-33730.

[2] M. Sahlberg, et al., *Scientific reports* **2016**, 6, 36770.

STO23 : Synthèse éco-efficace de l'ammoniac sur matériaux intermétalliques de type Ru/RScSi pour le stockage de l'hydrogène

Charlotte Croisé¹, Khaled Alabd², Sophie Tencé², Xavier Courtois¹, Nicolas Bion¹, Fabien Can¹

¹ IC2MP (UMR 7285), Université de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9
² ICMCB (UMR 5026), Université de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

L'ammoniac est le composé chimique le plus synthétisé dans le monde, avec une production d'environ 180 millions de tonnes par an [1]. L'ammoniac est employé dans de nombreux secteurs industriels notamment pour la fertilisation des sols, mais il est aussi appelé à devenir un vecteur énergétique via le stockage du dihydrogène. Le procédé usuel de synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch, $N_2+3H_2 = 2NH_3$) requiert des températures élevées (400-600 °C) et de hautes pressions (150-200 bars) et est à l'origine de près de 2 % de la consommation énergétique mondiale. Le catalyseur utilisé est historiquement à base de fer. Ses performances ont pu être améliorées par l'ajout de ruthénium (Ru) et/ou par promotion par des oxydes basiques (CaO, MgO) ou du charbon actif [2]. Ces matériaux sont des donneurs d'électrons vis-à-vis du métal (Ru), ce qui permet d'affaiblir l'énergie de la triple liaison du diazote adsorbé sur le ruthénium. Cependant, sous les pressions élevées utilisées dans le procédé Haber-Bosch, le ruthénium est sujet à un empoisonnement par l'hydrogène ce qui diminue son efficacité.

Ce travail vise à développer et évaluer des catalyseurs innovants pour la synthèse durable de l'ammoniac. Une solution prometteuse est l'utilisation de matériaux présentant un caractère électrodeur (caractère électrodonneur) qui promeuvent la conversion de N_2 par rapport aux oxydes traditionnels. Il a été démontré récemment que les électrodes intermétalliques de type LaScSi combinés au ruthénium permettent de produire de l'ammoniac à pression atmosphérique et à température modérée. De plus LaScSi est capable d'adsorber de l'hydrogène dans ses sites interstitiels, limitant l'empoisonnement du ruthénium par chimisorption de H_2 [4].

L'influence de la nature de la terre rare d'intermétalliques de type RScSi (R=terre rare : La, Ce, Pr, Gd, Nd) dopés au ruthénium (1,3 à 2,1 wt%) pour la réaction de synthèse de NH_3 a été étudiée à 400°C et entre 1 et 5 Bar (Figure 1). En comparaison avec un catalyseur référence de type Ru/MgO, les matériaux Ru/RScSi permettent une production remarquable d'ammoniac à 400°C et à pression atmosphérique, avec une activité pour certains d'entre eux dès 300°C. Les rendements les plus élevés sont obtenus sur Ru/LaScSi.

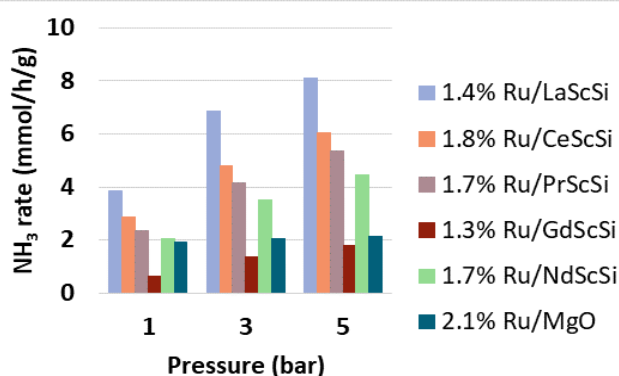


Figure 2 : Taux de NH_3 pour différents catalyseurs ($H_2/N_2=3$, $D_T=60 mL.min^{-1}$, $m_{cata}=0.1g$, $T=400°C$).

De plus, l'utilisation d'un système analytique de suivi de la réaction en temps réel permet d'accéder pour la première fois à la stabilité et la mise en régime de ce type de matériaux pour cette réaction. Cette avancée laisse entrevoir des résultats prometteurs dans l'optimisation de la formulation des catalyseurs.

[1] H. Liu, Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge, *Chin. J. Catalyst*, **2014**, 35, 1619.

[2] R. Javaid et al., Influence of Reaction Conditions and Promoting Role of Ammonia Produced at Higher Temperature Conditions in Its Synthesis Process over Cs-Ru/MgO Catalyst, *Chem. Select*, **2019**, 4, 2218.

[3] J.L. Dye, Electrides: Early Examples of Quantum Confinement, *Accounts for Chemical Research* 2009, **42**, 1564.

[4] J. Wu et al., Tiered Electron Anions in Multiple Voids of LaScSi and Their Applications to Ammonia Synthesis, *Adv. Mat.*, **2017**, 29, 1700924.

STO24 : Modélisations DEM du comportement mécanique d'intermétalliques lors de l'absorption d'hydrogène

Ludovic Bebon¹, Anne Maynadier¹, David Chapelle¹, Frédéric Donzé²

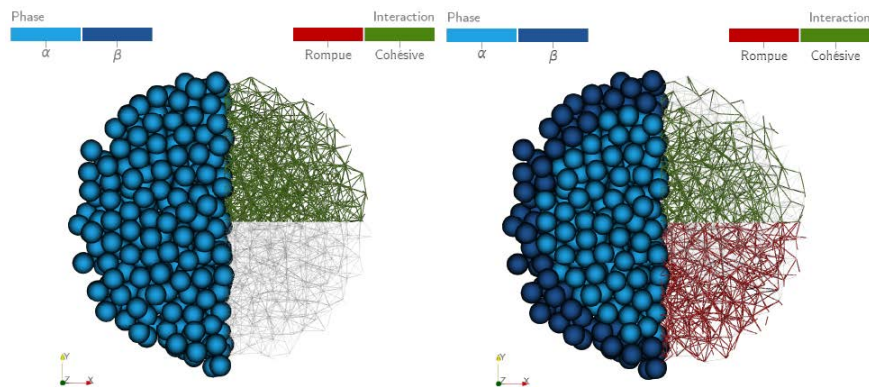
¹Université Bourgogne Franche-Comté (UBFC), FEMTO-ST Institute, Department of Applied Mechanics, 24 Rue de l'épita phe, 25000 Besançon, France
Members of the Federation for Fuel Cell Research FCLAB (FR CNRS 3539)

²Université Grenoble Alpes, ISTerre, CS 40700
38058 GRENOBLE

Les travaux présentés se concentrent sur le stockage solide de l'hydrogène dans des matériaux métalliques. Ils concernent la compréhension et la prédiction du comportement de matériaux pulvérulents dans un environnement confiné (le réservoir) lorsque des cycles de charge-décharge en hydrogène sont appliqués. Le matériau de stockage est soumis à des sollicitations fortes induisant gonflement, décrépitation, frittage... phénomènes qu'il convient de mieux appréhender en vue du dimensionnement des réservoirs.

Nous présentons une partie significative des travaux de thèse de L. Bebon ([1], [2]) qui ont permis de parfaire la connaissance des mécanismes de décrépitation sur trois familles d'intermétallique (AB_5 , AB et AB_2) et d'élaborer une modélisation de la particule (du grain de poudre) isolée s'appuyant sur l'outil Yade [3] (Modélisation par éléments discrets, DEM).

Les résultats obtenus, considérant un comportement purement élastique, permettent de rendre compte des différents modes de décrépitation observés expérimentalement. Ils ouvrent des perspectives des plus intéressantes sur un changement d'échelle du milieu observé, en décrivant le lit de poudre et en considérant la décrépitation, et en rendant compte d'un comportement plastique par dissipation d'une partie de l'énergie.



(a) État initial

(b) Taux d'hydruration de 50 %

Modélisation de l'absorption d'une particule d'intermétallique par la méthode des éléments discrets

[1] L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud, « Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen », International Journal of Hydrogen Energy (2021), Volume 46, Issue 18, 10830-10837

[2] L. Bebon, A. Maynadier, D. Chapelle, F. Thiébaud, « Toward a better understanding of decrepitation in solid state storage of hydrogen as an energy vector », EUROMAT 2019, Materials for Energy Harvesting and Conversion, SWEDEN, Stockholm, 2-5 september

[3] V. Šmilauer et al. (2015), Yade Documentation 2nd ed. The Yade Project, DOI 10.5281/zenodo.34073 (<http://yade-dem.org/doc/>)

STO25 : Reversible H storage in the pseudo-binary systems $R_{2-x}La_xNi_7$ ($R = Gd, Sm, Y, Mg$)

Junxian ZHANG, Véronique CHARBONNIER, Nicolas MADERN, Judith MONNIER, Michel LATROCHE

Univ. Paris-Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR7182, F-94320, Thiais, France

The fossil fuels consumption is not only the main cause of air polluting but also the origin of global warming with more and more alarming consequences. These leads to major consideration for alternatives: solar, wind and sea waves, which requires energy storage for final usage. Hydrogen is one candidate that can be either used as fuel or charge carrier in Ni-MH batteries. Binary compounds Gd_2Ni_7 , Y_2Ni_7 , Sm_2Ni_7 and La_2Ni_7 absorb large amounts of hydrogen but show several plateaus and limited reversibility, which is not suitable for applications [1-3]. This behavior is mainly due to the stacked structure and the mismatch between subunits $[A_2B_4]$ and $[AB_5]$. This mismatch is also responsible for the hydrogen induced amorphization (HIA) of these compounds [4]. Since the atomic size of rare earths plays an important role on this geometrical parameter, it is worth to study the effect of different rare earths on the hydrogenation properties. Indeed, A can be almost all light rare earths (La to Gd), yttrium and alkaline earth metals (Mg or Ca), whereas B can contain various late transition metals (Mn to Ni). To understand the effects of composition on the physicochemical properties of La_2Ni_7 -based compound, various pseudo-binary systems have been investigated: $Gd_{2-x}La_xNi_7$ ($x = 0, 0.6, 1, 1.5$), $Sm_{2-x}La_xNi_7$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$), $Y_{2-x}La_xNi_7$ ($x = 0, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 1.75$) and $R_{0.5}La_{1.1}Mg_{0.4}Ni_7$ ($A = Sm, Gd$ and Y) [5]. To determine their crystallographic properties, X-ray diffraction analysis was performed, followed by Rietveld refinement. Thermodynamic properties regarding reversible hydrogen sorption were investigated at room temperature. Quaternary compounds present drastically improved sorption properties for practical energy storage applications with reversible capacity equivalent to 400 mAh/g for $La_{1.1}Sm_{0.5}Mg_{0.4}Ni_7$.

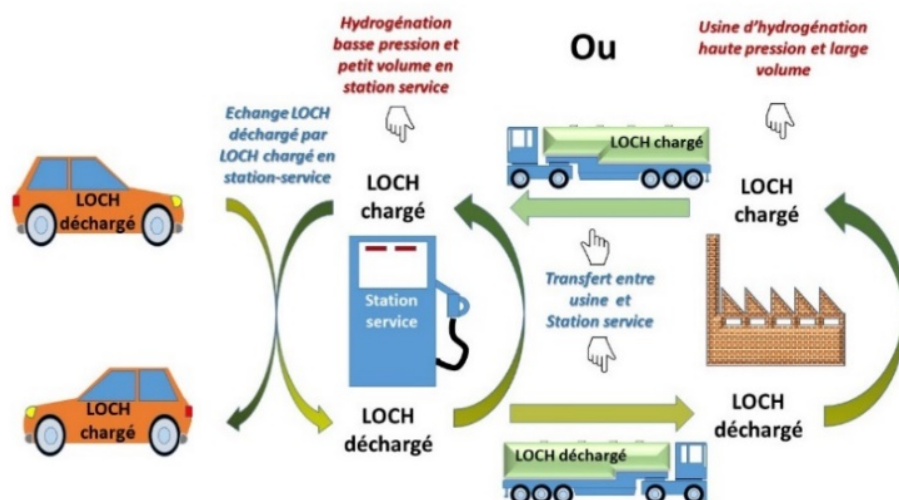
1. V. Charbonnier, J. Monnier, J. Zhang, V. Paul-Boncour, S. Joiret, B. Puga, L. Goubault, P. Bernard, M. Latroche, *J. Power Sources*. 326 (2016) 146.
2. J.-C. Crivello, N. Madern, J. Zhang, J. Monnier, M. Latroche, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 38.
3. K. Iwase, K. Sakaki, Y. Nakamura, E. Akiba, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10105.
4. F. Fang, Z. Chen, D. Wu, H. Liu, C. Dong, Y. Song, D. Sun, *J. Power Sources*. 427 (2019) 145.
5. J. Zhang, V. Charbonnier, N. Madern, J. Monnier, M. Latroche, *J. Alloys Compounds* 852 (2021) 157008.

STO26 : Interactions dihydrogène-catalyseurs pour une application vers les L.O.H.C.

GRELLIER Mary¹, SORTAIS Jean-Baptiste^{1 x}

¹Laboratoire de Chimie de Coordination,
UPR 8241- CNRS, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 04, FRANCE

L'hydrogène en tant que vecteur énergétique nécessite son stockage pour de nombreuses applications de tous les jours. A court terme, essentiellement le stockage sous forme compressée de l'hydrogène est envisagé. Une alternative à ce mode de stockage serait d'utiliser un liquide organique en tant que porteur d'hydrogène (LOHC en anglais). Cet hydrogène sera libéré à la demande, par passage du LOHC sur un catalyseur embarqué, pour une utilisation vers les piles à combustible présentes dans les véhicules, par exemple. L'avantage d'un tel système est de pouvoir utiliser les infrastructures déjà existantes de stations-services.



Si l'hydrogénation à température ambiante sous des pressions modérées est bien connue, le principal verrou scientifique et technologique à lever est la déshydrogénation¹⁻² à une température proche de celle de fonctionnement des piles à combustible.

Au sein du LCC, plusieurs équipes travaillent autour des problématiques de l'hydrogène et l'étude de ses modes de coordination sur les centres métalliques.³⁻⁴ Cette approche nous conduit actuellement, à étudier plusieurs couples LOHC/catalyseurs potentiels.

Références :

[1] T. Shimbayashi, K. Fujita *Tetrahedron*, **2020**, 76, 130946

[2] M. Grellier, S. Sabo-Etienne *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 6283-6286

[3] M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. Mason, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17592.

[4] R. Buhaibeh, O. A. Filippov, A. Bruneau-Voisine, J. Willot, C. Duhayon, D. A. Valyaev, N. Lugan, Y. Canac, J.-B. Sortais *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, (20), 6727-6731.

STO27 : Modélisation de la dégradation des polymères constituants des réservoirs d'hydrogène haute pression

Quentin Gardavaud¹, Frédéric Thiébaud¹, Maximiliano Melnichuk², Dominique Perreux¹

1 : Université de Bourgogne Franche-Comté, Département de Mécanique Appliquée FEMTO-ST, 24 rue de l'Épitaphe 25000 Besançon ; Membres de USR FCLAB

*2 : CONICET, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
Av. Bustillo 9500, Centro Atómico Bariloche, Bariloche (CP: 8400) Rio Negro, Argentine*

Le stockage d'hydrogène comprimé hyperbare est réalisé à l'aide de réservoirs de type IV fabriqués par enroulement filamenteux, composés d'un liner interne polymérique utile à l'étanchéité au gaz, renforcé par un matériau composite généralement à base de résine organique et de fibres de carbone. Des joints en élastomère sont également présents. Lors de certains chargements et déchargements à hautes pressions et notamment pour des taux de dépressurisation rapide, il est constaté la création de défauts (phénomène de cavitation) à l'intérieur du liner pouvant engendrer même un collapse de celui-ci et donc la ruine du système de stockage [1].

Basé sur les travaux de Yersak et al. [2], un modèle du phénomène de cavitation a été développé [3]. Il permet de prédire notamment la création de défauts dans les matériaux semi cristallins des liners des réservoirs de type IV en fonction de l'épaisseur du liner, de la température [4], de la pression et du taux de dépressurisation (cf. figure 1). Ce modèle est transposable aux élastomères composants d'étanchéité présents aussi dans les réservoirs de type IV et également dans les systèmes de vannes et autres composants pour des applications d'hydrogène haute pression ; dont les phénomènes de cavitation ont été mis en évidence par plusieurs auteurs [5], [6].

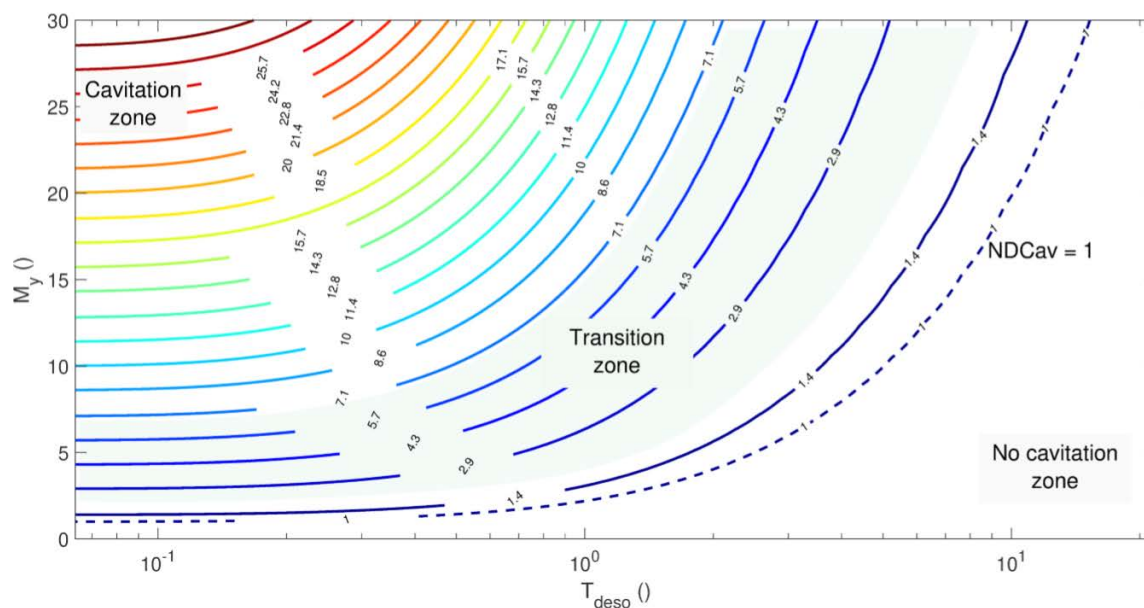


Figure 1 : Prédiction adimensionnelle du phénomène de cavitation (NDCav) en fonction des paramètres mécaniques (M_y) et de diffusion (T_{deso})

- [1] P. Blanc-Vannet et al., « Sample scale testing method to prevent collapse of plastic liners in composite pressure vessel », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, p. 8682-8691, 2019.
- [2] T. A. Yersak et al., « Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 28910-28917, 2017.
- [3] M. Melnichuk, F. Thiébaud, et D. Perreux, « Non-dimensional assessments to estimate decompression failure in polymers for hydrogen system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, p. 6738-6744, 2020.
- [4] M. Melnichuk, Q. Gardavaud, F. Thiébaud, et D. Perreux, « Temperature effect in cavitation risk assessments of polymers for hydrogen systems », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, p. 23020-23026, 2020.
- [5] J. Yamabé, A. Koga, et S. Nishimura, « Failure behaviour of rubber O-ring under cyclic exposure to high-pressure hydrogen gas. », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 193-205, 2013.
- [6] M. Fazal, S. Castagnet, A. Nait-Ali, et S. Nishimura, « Local kinetics of cavitation in hydrogen-exposed EPDM using in-situ X-ray tomography : focus on free surface effect and cavity interaction », *Polymer testing*, vol. 91, no 106723, 2020.

STO28 : Etude de « superstructures » de magnésium pour la génération d'hydrogène par hydrolyse

Manuel Legrée¹, Jocelyn Sabatier², Fabrice Mauvy¹, Jean-Louis Bobet¹

¹ *Université de Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.*

² *Université de Bordeaux, IMS, UMR 5218, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Parmi les nombreuses méthodes permettant de synthétiser le di-hydrogène, l'hydrolyse de l'eau en présence de magnésium présente des caractéristiques intéressantes. Cette réaction permet en effet de produire l'hydrogène directement sous pression et d'éviter les étapes de compression énergivores. Il est aussi possible de s'affranchir de la problématique du stockage de l'H₂ puisque l'hydrogène peut être produit à la demande [1]. Notre étude se focalise sur des alliages de magnésium pour la production d'hydrogène et en particulier sur les composés Long Period Stacking Ordered (LPSO) (CF figure 1). Ces « super-structures » riches en magnésium, connues pour leurs propriétés mécaniques intéressantes, sont envisagées pour la première fois comme matériaux pour la génération d'hydrogène. La relation structure propriétés sera discutée.

[1] M. Legree, J. Sabatier, F. Mauvy, A.S. Awad, M. Faessel, F. Bos, J.-L. Bobet, *Journal of Energy and Power Technology* **2020**, 2,2.