



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **29 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **GALEY Basile**

Titre de la thèse : « *Développement de poudres à base de MgH_2 et de complexes de métaux de transition pour le stockage solide de l'hydrogène* ».



Résumé

Le développement de l'hydrogène en tant que nouveau vecteur d'énergie demande de pouvoir le stocker à grande échelle, dans des conditions d'encombrement, de coût énergétique et de sécurité acceptables. Le stockage sous forme solide dans des hydrures métalliques réversibles, constitue une solution particulièrement sûre et intéressante pour des applications dans le secteur des transports. Parmi de nombreux matériaux possibles, le système Mg/MgH_2 , constitue l'un des meilleurs candidats : abondant, bon marché, capacité de stockage réversible et élevée (7,6 % H_2 en masse). Son utilisation à l'échelle industrielle est néanmoins limitée par les cinétiques de sorption très lentes et la stabilité thermodynamique importante (enthalpie de formation élevée) nécessitant des températures de fonctionnement supérieures à 300 °C.

Ce projet vise au développement de composites à base de MgH_2 et d'additifs avec des propriétés de stockage améliorées. L'originalité des travaux menés repose sur le type d'additifs choisi, les complexes de métaux de transition (centre métallique : Ni ou Ru, ligands organiques : phosphines). En effet, ces derniers ne sont pour le moment que très peu utilisés dans la littérature. L'objectif de ce travail de thèse est donc d'explorer leur potentiel et leur efficacité pour améliorer les propriétés de stockage du système Mg/MgH_2 . Différents composites " MgH_2 + complexe" ont été préparés par broyage et imprégnation et les cinétiques de sorption des systèmes obtenus ainsi que leurs paramètres thermodynamiques ont été déterminés par analyse thermique (DTP, DSC, PCT). Enfin, de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, RMN, XPS, MEB, MET) ont été utilisées afin de comprendre les phénomènes se déroulant lors de l'hydrogénation et la déshydrogénation des composites préparés.

Le meilleur système « MgH_2 + complexe » préparé durant ce travail (MgH_2 dopé avec 20 % du complexe $NiHCl(PCy_3)_2$) est capable d'absorber 6 % en masse d' H_2 à 100 °C en 30 min et de libérer son hydrogène sous vide à 200 °C. Les énergies d'activation apparentes et enthalpies de formation de ce composite sont respectivement de 22 et -65 kJ/mol H_2 pour l'hydrogénation (contre 200 et -74,7 kJ/mol H_2 pour du Mg commercial) et de 127 et 63 kJ/mol H_2 pour la déshydrogénation (contre 239 et 74,7 kJ/mol H_2 pour du MgH_2 commercial).

Mots clefs : Stockage solide de l'hydrogène, système Mg/MgH_2 , complexes de métaux de transition, cinétiques de sorption, paramètres thermodynamique.