



## **Fédération HYDROGENE (FRH2)**

### **3<sup>ème</sup> REUNION PLENIERES de Saint Gilles Les Bains – La Réunion 22-26 mai 2023**

**Instituts CNRS de Rattachement :  
INC et INSIS**

**Sections du Comité National :  
15, 14, 11, 13 (INC), et 8, 10 (INSIS)**



## Sommaire

Bienvenue aux plénières de la fédération Hydrogène !.....	5
Programme synthétique.....	9
Programme détaillé des sessions en plénière .....	10
Programme de la session "Stockage" (STO) .....	13
Programme de la session " <i>Piles à combustible et électrolyseurs basse température</i> " (PACEEP) .....	16
Programme de la session <i>Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC (SO)</i> .....	21
Programme de la session "Systèmes piles à combustible et électrolyseurs" (SYS) .....	27
RESUMES DES PRESENTATIONS DES SESSIONS EN PLENIERES (sessions "internationale" et "industriels").....	31
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION STOCKAGE .....	35
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION PACEEP .....	51
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION "Oxydes Solides" .....	71
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION SYSTEMES.....	103
Plan de situation du lieu de la réunion.....	115



## **Bienvenue aux plénières de la fédération Hydrogène !**

Depuis le 1er janvier 2020, les laboratoires académiques du CNRS se sont rassemblés au sein d'une fédération de recherche du CNRS appelée FRH2 (Fédération de Recherche sur l'Hydrogène). Cette fédération, constituée de 30 laboratoires, a comme objectif de promouvoir les activités de recherche du CNRS sur l'hydrogène autour de quatre axes techniques principaux : la production d'hydrogène, son stockage, et sa conversion en électricité pour des usages en mobilité et en stationnaire. FRH2 participe activement à la construction du nouveau paysage "hydrogène" français en menant une politique scientifique d'envergure afin de lever des verrous scientifiques cohérent avec le développement de la filière industrielle.

L'un des objectifs de la fédération est d'organiser des plénières qui permettent à ses membres actifs de se rencontrer au moins une fois par an, de communiquer, d'échanger sur leurs dernières activités et de monter des consortiums. Ce workshop est ouvert à toute la communauté française et internationale du domaine de l'hydrogène.

Les réunions plénières de la FRH2 passées ont été des succès : 2021 avec plus de 350 personnes en visio, 2022 en présentiel à steiner avec 140 participants. Annoncées depuis de nombreuses années les plénières de La Réunion vont permettre à nouveau de faire le point sur les recherches en cours et à venir sur les dispositifs de stockage de l'hydrogène, les types de piles à combustibles ou électrolyseurs, ainsi que les systèmes associés. Elles visent cette année aussi à soutenir les efforts de ce territoire dans la construction de sa feuille de route Hydrogène et les chercheurs réunionnais dans leur position au sein de la communauté française.

Comme à chaque plénières, le programme comprend de nombreuses sessions orales parallèles qui permettront à tous, notamment nos jeunes doctorants, de présenter et de discuter longuement leurs travaux devant la communauté. Une partie du programme donne aussi la parole à nos partenaires industriels et étrangers. Les participants pourront aussi découvrir l'écosystème de la Réunion, riche en projets en lien avec le développement de l'Hydrogène.

Cette réunion n'aurait pu se tenir sans le soutien financier de nos partenaires institutionnels et industriels et le dynamisme des membres du bureau de la Fédération et des animateurs de sessions parallèles : Fermin Cuevas et Patricia Derango (Session "Stockage"), Christophe Coutanceau et Marian Chatenet (Session "Production d'hydrogène par électrolyse basse température et piles à combustible de type PEM"), Jean-Marc Bassat et Annie Le Gal La Salle (session "Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC"), Christophe Turpin et Nadia Yousfi-Steiner (session "Systèmes piles et électrolyseurs"), qu'ils en soient remerciés.

Un grand merci à l'équipe de direction du laboratoire ENERGY-Lab de s'être proposée et d'assurer l'organisation matérielle des plénières 2023 notamment, Michel Benne et Béatrice Morel ainsi que Xavier Nicolay et Patrick Jeanty qui ont travaillé avec la prestataire, Tiana Randrianome. Merci également à l'ensemble des membres de l'unité, en particulier Brigitte Grondin-Perez, Amangoua Kadjo, Cédric Damour et Dominique Grondin.

Je compte sur vous tous pour faire de ces plénières de la Réunion une opération réussie, génératrice de collaborations fructueuses et de labellisations de projets.

**Olivier JOUBERT** (IMN, Nantes), directeur de la fédération hydrogène et  
**Daniel HISSEL** (FEMTO-ST, Belfort), directeur adjoint



## ORGANISATION DE LA FRH2

la Fédération hydrogène. Créée en 2020 FRH2 rassemble plus de 300 chercheurs permanents (chercheurs du CNRS, enseignants chercheurs universitaires et ingénieurs) issus de 30 laboratoires engagés activement dans le domaine de l'hydrogène.

La mission de la Fédération de Recherche est d'unir et de coordonner les efforts de ses équipes travaillant dans le périmètre de la production d'hydrogène par électrolyse, de son stockage, et de sa conversion en électricité à travers les Piles à Combustible

### **Equipe de Direction**

*Directeur* : Olivier Joubert (IMN-Nantes)

*Directeur Adjoint* : Daniel Hissel (FEMTO ST - Belfort)

*Responsables d'axe* :

- Production : Jean-Marc Bassat (ICMCB-Bordeaux) et Christophe Turpin (LAPLACE-Toulouse)
- Stockage : Fermin Cuevas (ICMPE-Thiais) et Patricia De Rango (Institut Néel-Grenoble)
- Mobilité : Marian Chatenet (LEPMI-Grenoble) et Nadia Yousfi-Steiner (FEMTO ST - Belfort),
- Stationnaire : Annie Le Gal La Salle (IMN-Nantes) et Christophe Coutanceau (IC2MP-Poitiers)
- Formation : Florence Druart (LEPMI-Grenoble) et Gilles Taillades (ICG-Montpellier)
- Plateformes : Olivier Rallières (LAPLACE-Toulouse) et César Steil (LEPMI - Grenoble)

*Bureau de direction* :

Il est composé du Directeur, du Directeur Adjoint, des responsables d'axe ainsi que des invités permanents : les responsables des anciens GDR PACS, PACTE et ACTHYF : Gérald POURCELY (ancien directeur du GDR PACS), Claude LAMY (ancien directeur du GDR PACEM), Jean-Claude GRENIER (ICMCB-Bordeaux et ancien directeur du GDR IT-SOFC).

### **Le Conseil**

Il est composé des représentants de chaque Laboratoire nommés par leur Directeur d'Unité respectifs, du bureau de direction et d'invités permanents représentants les instituts de rattachement de la FRH2 (INC et INSIS). Son rôle est consultatif sur la stratégie de l'unité, ses ressources et son organisation.

Liste des 30 laboratoires de la Fédaratio Hydrogène et leurs représentants :

**CIRIMAT** (UMR5085 -Toulouse) : Pascal LENORMAND, Patrick ROZIER  
**ENERGYLAB** (EA4079-La Réunion) : Michel BENNE, Jean-Jacques AMANGOUA KADJO  
**FEMTO ST** (UMR6174-Belfort) : Pascal BRIOIS, Nadia YOUSFI-STEINER  
**FCLAB** (UAR2200-Belfort) : Marie-Cécile PERA, David BOUQUAIN  
**GREMI** (UMR7344 -Orléans) : Amaël CAILLARD  
**IC2MP** (UMR7285-Poitiers) : Christophe COUTANCEAU, Teko NAPPORN  
**ICGM** (UMR5253-Montpellier) : Deborah JONES, Gilles TAILLADES  
**ICMCB** (UMR5026-Bordeaux) : Jean-Louis BOBET, Jean-Marc BASSAT  
**ICMMO** (UMR8182-Orsay) : Pierre MILLET  
**ICMPE** (UMR7182-Thiais) : Fermin CUEVAS, Claudia ZLOTEA  
**ICPEES** (UMR7515 -Strasbourg) : Gwénaëlle KERANGUEVEN, Spyridon ZAFEIRATOS  
**IEM** (UMR5635- Montpellier) : Yaovi HOLADE, Umit DERMICI  
**IJL** (UMR7198-Nancy) : Vanessa FIERRO, Alain CELZARD  
**IMN** (UMR6502-Nantes) : Annie Le GAL LA SALLE, Eric QUAREZ  
**IRCER** (UMR6638-Limoges) : Emilie BECHADE, Pierre-Marie GEFFROY  
**IRCELYON** (UMR5256-Lyon) : Philippe VERNOUX  
**IRCP**(UMR8247-Paris) : Armelle RINGUEDE  
**IREENA** (EA4642-St Nazaire) : Jean-Christophe OLIVIER, Mohamed MACHMOUM  
**ISCR** (UMR6226-Rennes) : Bruno FABRE, Mona BAHOUT  
**LAPLACE** (UMR5213-Toulouse) : Christophe TURPIN; Olivier RALLIERES  
**LEMTA** (UMR7563-Nancy) : Gael MARANZANA, Olivier LOTTIN  
**LEPMI** (UMR5279-Grenoble) : Marian CHATENET, Florence DRUART  
**LGF** (UMR5307-St Etienne) : Jean-Paul VIRICELLE, Mathilde RIEU  
**LRCS** (UMR7314-Amiens) : Raphaël JANOT, A. FRANCO  
**LTeN** (UMR6607-Nantes) : Bruno AUVITY  
**NEEL** (UPR2940-Grenoble) : Patricia DE RANGO, Laetitia LAVERSENNE  
**PPRIME** (UPR3346-Poitiers) : Anthony THOMAS, Sylvie CASTAGNET  
**SPE** (UMR6134-Corse) : Christian CRISTOFARI, Marc MUSELLI  
**SPMS** (UMR8580-Paris) : Guilhem DEZANNEAU  
**UCCS** (UMR8181-Lille) : Rose-Noëlle VANNIER





## 3ème REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE : plénières 2023 de La Réunion

### Programme détaillé des sessions en plénière

#### **Lundi 22 mai 2023**

15h00 – 17 00: Session Inaugurale

15h00 - 15h10 : **Ouverture des plénières 2023**

Olivier JOUBERT (directeur de la FRH2)

15h10 – 15h45 : **Discours introductifs**

- Université de la Réunion. Frédéric Miranville (Président de l'Université de La Réunion)
- Département de la Réunion
- SIDELEC
- ADIR. Michel Dijoux (Président ADIR et Groupe Dijoux)
- Région La Réunion. Jean-Pierre Chabriat (conseiller régional délégué à l'enseignement supérieur, à la recherche et l'énergie)
- Etat et Académie. Abel Hiol, DRARI (Directeur Régional Académique à la Recherche et à l'Innovation)

*15h45 – 16h15 : Pause-Café*

16h15 - 16h25 : **Présentation du ENERGY-Lab.** Michel Benne (Directeur)

16h25 – 17h00 : **Restitution de l'état des lieux de la filière H<sub>2</sub>.** Morgane Goulain (cheffe de projet ENR Hydrogène, SPL Horizon Réunion).

17h00 : **Réunion du Conseil de la FRH2** (direction de la FRH2 et les représentants des laboratoires)

*18h30 – : Apéritif et Diner*

#### **Mardi 23 mai 2023**

8h30 – 12h00 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

*12h00 – 14h00 : Pause-déjeuner*

Chairman Olivier JOUBERT

14h00 – 14h30 **PLENIERE Internationale : Programmes Hydrogène en Amérique Latine**

Jaime AGUILAR-ARIAS

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá, Colombia  
& CIRIMAT, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

14h30 – 15h30 **Ateliers collectifs et thématiques (sécurité, acceptabilité, ACV-recyclage, matériaux critiques, les îles, freins et leviers, différents usages à différentes échelles, les pistes d'innovation...)**

15h30 – 16h00 : *Pause-Café*

16h00 – 17h00 Suite **Ateliers collectifs et thématiques**

17h00 – 17h30 **Restitution- conclusion des Ateliers**

19h30 – : *Diner*

### **Mercredi 24 mai 2023**

Matinée de découverte des écosystèmes réunionnais.

12h30 – 14h30 : *Déjeuner*

15h00 – 18h00 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

19h30 – : *Diner*

### **Jeudi 25 mai 2023**

8h30 – 12h00 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h00 – 14h00 : *Pause-déjeuner*

14h00 - 17h30 : **session plénière "Industriels"**

*Chairman* Daniel HISSEL

14h05 – 14h20 **PLENIERE 2 : Changement climatique à La Réunion et dans le sud-ouest Océan Indien.**

Marie-Dominique Leroux

*Chercheur climat pour la Division Etudes et climatologie, Météo France, Saint Denis, La Réunion*

14h20 – 14h35 **PLENIERE 3 : Station expérimentale SAGES à La Nouvelle (Cirque de Mafate). Micro-réseau avec stockage H2.**

Julien Abrantès.

*Chef de Projet Smart Grids | EDF Île de la Réunion*

14h35 – 14h50 **PLENIERE 4 : Station d'avitaillement H2 vert pour véhicules légers.**

Patrick Migneaux, Matthieu K/Bidi, Nicolas Verdie

*SIDELEC-La Réunion*

14h50 – 15h10 **PLENIERE 5 : Valorisation du CO2 / E-Fuels & Développement des Céramiques Conductrices de Protons (PCC) à EIFER**

Julian Dailly

*Ingénieur de Recherche, EIfER Europäisches Institut für Energieforschung EDF-KIT EWIV, Emmy-Noether-Str. 11, Karlsruhe*

15h10 – 15h30 **PLENIERE 6 : ELOGEN**

Pierre Millet

*Directeur de l'Innovation, ELOGEN, 8 av du Parana – 91940 Les Ulis – France*

15h30 – 16h00 : Pause-Café

Chairman Olivier JOUBERT

16h00 – 16h15 **PLENIERE 7 : Cars jaunes hydrogène.**

Morgane Goulain.

*Cheffe de projet ENR Hydrogène, SPL Horizon Réunion*

16h15 – 16h30 **PLENIERE 8 : Hydrogène vert pour la mobilité.**

Nelly Noël.

*Responsable environnement, RSE Zone OI, Albioma, La Réunion*

16h30 – 16h45 **PLENIERE 9 : Présentation de France Hydrogène.**

Jan-Erik Starlander.

*Responsable des relations avec les Territoires, France Hydrogène*

19h30 – : Diner

## **Vendredi 26 mai 2023**

8h30 – 12h00 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h00 – 14h00 : Déjeuner

14h00 : Fin de la Réunion plénières 2023 de la FRH2

---



## Fédération de recherche Hydrogène

### Programme de la session "Stockage" (STO)

Responsables scientifiques : **Fermin Cuevas et Patricia Derango**

**Mardi 23 mai 2023**

8 :50 -9h00. Mot de bienvenue Fermin Cuevas et Patricia Derango

9h00 – 10h00 : **Chairlady Patricia de Rango**

9h00 – 9h30 **STO1 : Composition and cycling effects in TiVNb<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> multiprincipal element alloys**

**C. Zlotea<sup>1</sup>, R. B. Strozi<sup>1</sup>, M. Witman<sup>2</sup>, V. Stavila<sup>2</sup>, J. Cizek<sup>3</sup>, K. Sakaki<sup>4</sup>, H. Kim<sup>4</sup>, G. Zepon<sup>5</sup>, W. J. Botta<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France, <sup>2</sup>Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States, <sup>3</sup>Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holesovickach 2, Prague 8 18000, Czech Republic, <sup>4</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST West, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305-8569, Japan, <sup>5</sup>Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, DEMa-UFSCar, 13565-905, São Carlos, Brazil

9h30 – 10h00 **STO2 : LOHC hydrogen storage using H0-DBT: An in-depth study of the compounds and reaction kinetics**

**Xiaolong Ji<sup>1, 2</sup>, Fabienne Fache<sup>3</sup>, Essyllt Louarn<sup>1,5</sup>, Laurent Vanoye<sup>4</sup>, Valérie Meille<sup>1</sup> and Isabelle Pitault<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>IRCELYON – CARE team – Univ Lyon – Villeurbanne, <sup>2</sup>LAGEPP – Univ Lyon – Villeurbanne, <sup>3</sup>ICPMS – Univ Lyon – Villeurbanne, <sup>4</sup>CP2M – Univ Lyon – Villeurbanne, <sup>5</sup>ICP – Univ Paris Saclay – Orsay

10h00 – 10h30 : *Pause*

10h30 – 12h00 : **Chairlady Valerie Mielle**

10h30 – 11h00 **STO3 : Etude en demi-cellule d'électrode négative en vue d'un nouveau concept de batterie protonique avec électrolyte liquide ionique**

**J. Zhang<sup>1</sup>, N. Chaabene<sup>1</sup>, M. Turmine<sup>2</sup>, E. Kurchavova<sup>2</sup>, V. Vivier<sup>2</sup>, F. Cuevas<sup>1</sup>, M. Latroche<sup>1</sup>, J. Monnier<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Univ. Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), Thiais, France, <sup>2</sup>Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7197, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

11h00 – 11h30 **STO4 : Synthèse et propriétés d'hydrogénation des composés K<sub>4-x</sub>Li<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>**  
**Alexandre Bernard<sup>1,2</sup>, Jean-Noël Chotard<sup>1</sup>, Fermin Cuevas<sup>2</sup>, Raphael Janot<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR 7314 CNRS Université de Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu, 80039 Amiens, France, <sup>2</sup>Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France

11h30 – 12h00 **STO5 : Multiple phase transitions in Y1-yRyFe2 hydrides and deuterides**  
**V. Paul-Boncour<sup>1</sup>, T. Mazet<sup>2</sup>, V. Shtender<sup>1,3</sup>, K. Provost<sup>1</sup>, E. Alleno<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ICMPE, CNRS and UPEC, UMR7182, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais Cedex, <sup>2</sup>Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France, <sup>3</sup>Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, 75121, Uppsala, Sweden

## **Jeudi 25 mai 2023**

**9h00 – 10h00 : Chairman Thierry Grosdidier**

9h00 – 9h30 **STO6 : Caractérisation de l'interaction H<sub>2</sub> / MOF par RMN**

**Frédérique Pourpoint, Athulya Nadol, Christophe Volkringer**

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

9h30 – 10h00 **STO7 : Synthèse, caractérisation et étude des propriétés d'hydrogénation des composés Ti<sub>1.01</sub>Ni<sub>0.99</sub> et Ti<sub>1.01</sub>Ni<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.2</sub>**

**Yona Ait Meddour<sup>1,2</sup>, Pierre Fauvel<sup>2</sup>, Junxian Zhang<sup>1</sup> et Fermin Cuevas<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France<sup>1</sup>.

<sup>2</sup>Métal Additive Technologies, 20 Rue de l'Ermitage, 78000 Versailles, France.

10h00 – 10h30 : Pause

**10h30 – 12h00 : Chairlady Claudia Zlotea**

10h30 – 11h00 **STO8 : Suivi in situ de l'hydruration de nanoparticules Pd et Pd/Au en ETEM**  
**Thierry Epicier<sup>1</sup>, Cynthia Ndaya-Cibaka<sup>2</sup>, Francisco J. Cadete Santos Aires<sup>1</sup>, Éric Ehret<sup>1</sup>, Arnaud Brioude<sup>2</sup>, Nicolas Javahiraly<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, F-69626 Villeurbanne, <sup>2</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, F-69622 Villeurbanne Cedex, <sup>3</sup>Laboratoire de Bioélectrochimie et Spectroscopie, Chimie de la Matière Complexe, UMR 7140, Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg Cedex

11h00 – 11h30 **STO9 : Propriétés structurales, d'hydrogénation et magnétiques de composés YNi<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub> (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 et 1,5)**

**Hugo Bénéat, Junxian Zhang et Valérie Paul-Boncour**

Université Paris-Est Créteil, ICMPE (UMR7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

11h30 – 12h00 **STO10 : Some aspects on the characterization of metal-hydrides formed after severe plastic deformation of Mg and Ti based composites**

**T. Grosdidier<sup>1,2</sup>, A. Heinzlmeier<sup>1,2</sup>, J. Wen<sup>2,3</sup>, Marc Novelli<sup>1,2</sup>, S. Panda<sup>1,4</sup>, A. Guitton<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, 57000 Metz, France, <sup>2</sup>Laboratory of EXcellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (LABEX DAMAS), <sup>3</sup>School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China, Dalian, China, <sup>4</sup>Now with : Ceramic Department, IIT(BHU), Varanasi–221005, India

## **Vendredi 26 mai 2023**

**9h00 – 10h00 : Chairlady Valérie Paul-Boncour**

**9h00 – 9h30 [STO11](#) : Mechanochemical synthesis of pseudobinary Ti-V hydrides and their conversion reaction with Li and Na**

**Fermin Cuevas, Barbara Laïk, Junxian Zhang, Mickaël Mateos, Jean-Pierre Pereira-Ramos, Michel Latroche**

*Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France*

**9h30 – 10h00 [STO12](#) : Challenges in the synthesis, characterization and regeneration of nitrogen-, boron- (and/or) aluminum based materials for hydrogen storage applications**

**Carlos A. CASTILLA MARTINEZ<sup>1</sup>, Maxence VINCENT<sup>1</sup>, Umit B. DEMIRCI<sup>1</sup>**

*Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ. Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France*

**10h00 – 10h30 : Pause**

**10h30 – 12h00 : Chairlady Junxian Zhang**

**10h30 – 11h00 [STO13](#) : Nouveaux catalyseurs pour la déshydrogénation du benzyltoluène**

**Valérie Meille<sup>1</sup>, Catherine Pinel<sup>1</sup>, Nuno Rocha Batalha<sup>1</sup>, Laurent Piccolo<sup>1</sup>, Chloé Thieuleux<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>IRCELYON – CNRS, Univ. Lyon 1 – Villeurbanne, <sup>2</sup>CP2M – CNRS, Univ. Lyon 1, CPE Lyon – Villeurbanne*

**11h00 – 11h30 [STO14](#) : Etude structurale et thermodynamique des composés  $\text{LaY}_{2,3}\text{Ni}_{11,5-x}\text{Mn}_x$  avec  $0,3 \leq x \leq 1,8$**

**Ghofrane Fedloul, Judith Monnier et Junxian Zhang**

*CNRS-UPEC UMR7182, ICMPE, 2-8 Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

**11h30 – 12h00 [STO15](#) : Multi principal element alloys for solid hydrogen storage**

**Kylia MARCUS, Patricia DE RANGO, Laetitia LAVERSENNE**

*<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*



## **Fédération de recherche Hydrogène**

### **Programme de la session "Piles à combustible et électrolyseurs basse température" (PACEEP)**

Responsables scientifiques : **Marian Chatenet et Christophe Coutanceau**

**Mardi 23 mai 2023**

**9h00 – 10h00 : Philippe Vernoux**

**9h00 – 9h30 PACEEP 1 : Electro-reforming of glucose/xylose mixtures on Pd<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub> nanostructured catalysts**

**Thibault Rafaïdeen, Christophe Coutanceau**

*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France*

**9h30 – 10h00 PACEEP 2 : Étude de l'électro-oxydation de l'isopropanol sur des catalyseurs à base de Pt**

**Jesús González-Cobos<sup>1</sup>, Antoinette Boreave<sup>1</sup>, Rohib Rohib<sup>1</sup>, Anthony Vivien<sup>2</sup>, Chloé Thieuleux<sup>2</sup>, Laurent Veyre<sup>2</sup>, Essyllt Louarn<sup>1,3</sup>, Valérie Meille<sup>1</sup>, Mathieu Prévot<sup>1</sup>, Philippe Vernoux<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, <sup>2</sup>Laboratory of Catalysis, Polymerization, Processes and Materials, CP2M UMR 5128 CNRS-UCB Lyon 1-CPE Lyon, CPE Lyon 43 Bd du 11 Novembre 1918, Institut de Chimie de Lyon, Université de Lyon, 69616 Villeurbanne, France ;*

*<sup>3</sup>Université Paris Saclay, Fac des Sciences, CNRS, Institut de Chimie Physique, F-91405 Orsay.*

**10h00 – 10h30 : Pause**

**10h30 – 12h00 : Christophe Coutanceau**

**10h30 – 11h00 PACEEP 3 : L'hydrogène comme coproduit de la conversion électrocatalytique du glucose en composés à haute valeur ajoutée**

**Théo Faverge<sup>1, 2</sup>, Frédéric Maillard<sup>1</sup>, Marian Chatenet<sup>1</sup>, Christophe Coutanceau<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>LEPMI, UMR 5279 Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble, France ; <sup>2</sup>IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France.*

**11h00 – 11h30 PACEEP 4 : Un photoélectrolyseur PEM pour la production d'hydrogène et la valorisation sélective du glycérol**

**Jie Yu, Jesús González-Cobos, Frederic Dappozze, Philippe Vernoux, Ángel Caravaca, Chantal Guillard**

*Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.*

**11h30 – 12h00 PACEEP 5 : ELOBIO: Electrolysis of Biomass**

P. Vernoux<sup>1</sup>, M. Pouilly<sup>1</sup>, I.R. Garduno-Ibarra<sup>1</sup>, A. Boreave<sup>1</sup>, F. Dappozze<sup>1</sup>, J. González-Cobos<sup>1</sup>, V. Meille<sup>1</sup>, M.S. Prévot<sup>1</sup>, L. Retailleau-Mevel<sup>1</sup>, C. Coutanceau<sup>2</sup>, T. Napporn<sup>2</sup>, C. Michel<sup>3</sup>, S.N. Steinmann<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France ; <sup>2</sup>Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France ; <sup>3</sup>Université de Lyon, ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France

## **Mercredi 24 mai 2023**

**15h00 – 16h00 : Eric Sibert**

**15h00 – 15h30 PACEEP 6 : Catalyseurs sans métaux précieux pour piles à combustible à membrane échangeuse d'anions**

**Simon Amigues**<sup>1</sup>, Nicolas Bibent<sup>1</sup>, Arsène Gervex<sup>+</sup>, Laetitia Dubau<sup>2</sup>, Frédéric Maillard<sup>2</sup>, Frédéric Jaouen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France ; <sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France.

**15h30 – 16h00 PACEEP 7 : Functionalized redox mediator TEMPO for chemically regenerative redox fuel cells**

**Bacabe Rémi**, Jones Deborah, Rozière Jacques, Donzel Nicolas, Dupont Marc, Lecoeur Frédéric, Cavaliere Sara, Niebel Claude, Blanchard Pierre-Yves

ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France

**16h00 – 16h30 : Pause**

**16h30 – 18h00 : Gael Maranzana**

**16h30 – 17h00 PACEEP 8 : Détermination des limitations de transport de la couche catalytique cathodique de la pile à combustible PEM**

**Tom Servais**, Nathalie Job

Université de Liège, Dpt. de Chemical Engineering – Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie, Allée du Six Août 11, 4000 Liège, Belgique.

**17h00 – 17h30 PACEEP 9 : Caractérisation du transfert de masse dans une pile à combustible microfluidique par spectroscopie infrarouge**

**Marine Garcia**<sup>1</sup>, Alain Sommier<sup>1</sup>, Dominique Michau<sup>2</sup>, Gérald Clisson<sup>3</sup>, Jean-Christophe Batsale<sup>1</sup>, Stéphane Chevalier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut technologique des Arts et Métiers, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M), Bâtiment A11, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France ;

<sup>2</sup>Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), F-33600 Pessac, France ; <sup>3</sup>Solvay, LOF, UMR 5258, CNRS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France.

**17h30 – 18h00 PACEEP 10 : Vers la compréhension des impacts des harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement d'une PEMFC-BT**

**Morgane Stodel**<sup>1</sup>, Djazia Zouiche<sup>1</sup>, Raphaël Chattot<sup>2</sup>, Pascal Lenormand<sup>1</sup>, Christophe Tenailleau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIRIMAT, UMR 5085 CNRS, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France ; <sup>2</sup>ICGM, UMR 5253 CNRS, Université Montpellier, 34293 Montpellier, France.

## **Jeudi 25 mai 2023**

**8h30 – 10h00 : Jesús González-Cobos**

**8h30 – 9h00 PACEEP 11 : Recent developments in PEM water electrolysis**

Pierre Millet<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>ICMMO, bât. H. Moissan, Université Paris-Saclay, 91400 Orsay, France ; <sup>2</sup>Elogen, 8 avenue du Parana, 91940 Les Ulis, France

**9h00 – 9h30 PACEEP 12 : Électrodes efficaces à base d'alliages Ni-Fe industriels pour le dégagement d'oxygène en milieu alcalin**

Eric Sibert<sup>1</sup>, Lucile Magnier<sup>1,2</sup>, Céline Pascal<sup>2</sup>, Virginie Roche<sup>1</sup>, Irina Shchedrina<sup>3</sup>, Richard Bousquet<sup>4</sup>, Valérie Parry<sup>2</sup>, Marian Chatenet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble ; <sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, F-38000 Grenoble ; <sup>3</sup>Pierre Chevenard Research Center, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France; <sup>4</sup> Product Development, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France.

**9h30 – 10h00 PACEEP 13 : Intégration à des électrolyseurs PEM d'électrocatalyseurs de type {Mo-S} pour l'HER**

Loïc Assaud<sup>1</sup>, Maria El Khoueiry<sup>1,2</sup>, Serge Albacha<sup>1,3</sup>, Clément Falaise<sup>2</sup>, Nathalie Leclerc<sup>2</sup>, Emmanuel Cadot<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, ICMMO-ERIEE, 17 avenue des Sciences, 91400 Orsay ; <sup>2</sup>Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, ILV-MIM, 45 Av. des Etats Unis 78000 Versailles ; <sup>3</sup>ELOGEN, 8 Av. du Parana, 91940 Les Ulis

**10h00 – 10h30 : Pause**

**10h30 – 11h00 : Téko Napporn**

**10h30 – 11h00 PACEEP 14 : Au sujet de la résistance de contact entre électrode et couche de transport poreuse dans les électrolyseurs de type PEMWE**

Toni Srour<sup>1</sup>, Kavita Kumar<sup>2</sup>, Vincent Martin<sup>2</sup>, Laetitia Dubau<sup>2</sup>, Frederic Maillard<sup>2</sup>, Jérôme Dillet<sup>1</sup>, Sophie Didierjean<sup>1</sup>, Giuseppe Sdanghi<sup>1</sup>, Bilal Amoury<sup>1</sup>, Tien Dung Le<sup>1</sup>, Feina Xu<sup>1</sup>, Gael Maranzana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France ; <sup>2</sup>Université Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, 38000 Grenoble, France

**11h00 – 11h30 PACEEP 15 : Characterizing membrane hydration in a microfluidic PEM electrolyzer via operando synchrotron FTIR spectroscopy**

Kevin Krause<sup>1</sup>, Marine Garcia<sup>1</sup>, Dominique Michau<sup>2</sup>, Gérald Clisson<sup>3</sup>, Jean-Luc Battaglia<sup>1</sup>, Stéphane Chevalier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Arts et Métiers Institut de Technologie, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M), Bâtiment A11, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France ; <sup>2</sup>Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) F-33600 Pessac, France ; <sup>3</sup>Solvay, LOF, UMR 5258, CNRS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France.

**11h30 – 12h00 PACEEP 16 : Étude du comportement des bulles d'oxygène à l'anode d'une PEMWE basée sur de l'apprentissage profond**

Idriss Sinapan<sup>1</sup>, Christophe Lin-Kwong-Chon<sup>2</sup>, Cédric Damour<sup>1</sup>, Jean-Jacques Kadjo<sup>1</sup>, Michel Benne<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ENERGY-Lab Université de La Réunion, 15 Avenue René Cassin 97400 Saint-Denis, France ; <sup>2</sup>LISTIC, Université Savoie Mont Blanc, Annecy, 27 rue Marcoz 73000 CHAMBÉRY, France

## **Vendredi 26 mai 2023**

**9h00 – 10h00 : Jean-Jacques Kadjo**

**9h00 – 9h30 PACEEP 17 : Modélisation semi-analytique d'une pile à combustible microfluidique par la méthode des quadripôles**

**Marine Garcia<sup>1</sup>, Alain Sommier<sup>1</sup>, Dominique Michau<sup>2</sup>, Gérald Clisson<sup>3</sup>, Jean-Christophe Batsale<sup>1</sup>, Stéphane Chevalier<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Arts et Métiers Institut de technologie, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M), Bâtiment A11, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France ; <sup>2</sup>Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), F-33600 Pessac, France ; <sup>3</sup> Solvay, LOF, UMR 5258, CNRS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France.

**9h30 – 10h00 PACEEP 18 : Development of PtM/C catalyst active for the HOR and tolerant to the presence of CO**

**Franck Koffi Bouho, Neha Neha, Téko Napporn, Christophe Coutanceau**

*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France.*

**10h00 – 10h30 : Pause**

**10h30 – 11h00 PACEEP 19 : Surface Modification of Photocatalysts with Bimetallic Nanoparticles Induced by Radiolysis for Green Hydrogen Generation**

**H. Remita<sup>1</sup>, A. Mendez Medrano<sup>1,2</sup>, X. Yuan<sup>1</sup>, M. G. Mendez Medrano<sup>1</sup>, J. L. Rodriguez Lopez<sup>2</sup>, Daniel Bahena<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ICP, UMR 8000 CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay France ; <sup>2</sup>Advanced Materials Department, IPICYT, 78216 San Luis Potosi, SLP, Mexico ; <sup>3</sup>Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados, IPN, 107360, D.F., Mexico.





## **Fédération de recherche Hydrogène**

### **Programme de la session Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC (SO)**

Responsables scientifiques : **Annie Le Gal La Salle et Jean-Marc Bassat**

#### **Mardi 23 mai 2023**

8h30 – 10h00 : Chairwoman : Elisabeth Djurado

8h30 – 9h00 **SO 1 : Etude de la diffusion réactive entre  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{SiO}_2$  pour obtenir des oxyapatites de silicate de lanthane texturées**

L. Arbelaez<sup>1</sup>, E. Béchade<sup>1</sup>, P.M. Geffroy<sup>1</sup>, A. Aimable<sup>1</sup>, K. Fukuda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CNRS, IRCER UMR 7315, Univ. Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

<sup>2</sup> Department of Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555, Japan

9h00 – 9h30 **SO 2 : Effect of transition metal impurities on oxygen exchange kinetics in mixed ionic and electronic conducting oxides**

Abdouli Insaf et Clément Nicollet

Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44322 Nantes, France

9h30 – 10h00 **SO 3 : Etude de phases spinelle pour le contrôle des propriétés redox des électrodes à air de piles à combustible et électrolyseurs à oxyde solide**

Simon Guillonneau, Olivier Joubert, Clément Nicollet

Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cedex 3

10h00 – 10h30 : Pause

10h30 – 12h00 : Chairman : Lionel Combemale

10h30 – 11h00 **SO 4 : Les dérivés de  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}$  envisagés comme nouveaux matériaux d'anode pour cellule d'électrolyse à oxyde solide**

Julien Rivière, Victor Duffort, Aurélie Rolle, Rose-Noëlle Vannier

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

11h00 – 11h30 **SO 5: Etude de la réaction de réduction de l'oxygène dans le composite  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  / CGO**

Fatima-Ezzahra El Bassiri, Aurélie Rolle, Rose-Noëlle Vannier

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

11h30 – 12h00 **SO 6 : Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with  $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3$  based bilayer electrolyte**

Soukaina Mountadir, Victor Duffort, Rose-Noëlle Vannier

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

### **Mercredi 24 mai 2023 - Session A**

14h30 – 16h00 : Chairwoman : Aurélie Rolle

14h30 – 15h00 **SO 7 : Metal exsolution to enhance the catalytic activity of  $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  fuel electrodes for Solid Oxide Cells**

Mona Bahout<sup>1</sup>, Vincent Dorcet<sup>1,2</sup>, Marcia Araque Marin<sup>3</sup>, Valentin Damour<sup>4</sup>, Serge Paofai<sup>1</sup>, Annie Le Gal La Salle<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France*

<sup>2</sup>*Univ. Rennes, CNRS, ScanMAT – UAR 2025, F-35000 Rennes, France*

<sup>3</sup>*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

<sup>4</sup>*Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44322 Nantes, France*

15h00 – 15h30 **SO 8 : High throughput approach for optimizing Ni-based catalysts for dry reforming of methane : impact of Nickel-support interaction**

Yuanshuang Zheng, Theresa Al-Bayeh, Marcia Araque-Marin

<sup>1</sup>*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

15h30 – 16h00 **SO 9 : Suivi des premiers instants de la croissance de nanoparticules de Ni par exsolution chimique et électrochimique**

E. Vera<sup>1</sup>, V. Trillaud<sup>2</sup>, L. Burel<sup>1</sup>, A. Boreave<sup>1</sup>, L. Roiban<sup>2</sup>, P. Steyer<sup>2</sup>, P. Vernoux<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Univ. Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, 21 Avenue Jean Capelle, Villeurbanne, Cedex, 69621, France*

16h00 – 16h30 : Pause

16h30 – 18h00 : Chaiman : Vincent Dorcet

16h30 – 17h00 **SO 10 : Couche de catalyseur Ir /  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$  à 0,1% Ir en poids sur anode Ni-YSZ pour SOFC fonctionnant sous méthane pur : propriétés catalytiques et sites actifs**

L. Massin<sup>1</sup>, P. Afanasiev<sup>1</sup>, S.K. Cheah<sup>1,2</sup>, M. Aouine<sup>1</sup>, P. Gelin<sup>1</sup>, F. Fournet-Fayard<sup>2</sup>, J. Fouletier<sup>2</sup>, M.C. Steil<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, 38000 Grenoble, France*

17h00 – 17h30 **SO 11: La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.51</sub>O<sub>2.8</sub> – catalytic layer for methane conversion into C<sub>2</sub> products using SOFC**

Marlu Cesar Steil<sup>1</sup>, V.B. Vilela<sup>2</sup>, Franck Fournet-Fayard<sup>1</sup>, L. Massin<sup>3</sup>, Fabio C. Fonseca<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, F-38000 Grenoble

<sup>2</sup>Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN, 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

<sup>3</sup>Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne

17h30 – 18h00 **SO 12 : Synthèse de nouveaux matériaux pour électrode à hydrogène fonctionnant à haute température (EHT)**

Laura Huc<sup>1</sup>, Pascal Lenormand<sup>1</sup>, Christophe Tenailleau<sup>1</sup>, Sandrine Duluard<sup>1</sup>, Julien Vulliet<sup>2</sup>, Maxime Lagny<sup>2</sup>, Logane Malié<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIRIMAT, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, CNRS, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France

<sup>2</sup>CEA, DAM, Le Ripault, 37260 MONTS, France

## **Mercredi 24 mai 2023 – Session B**

14h30 – 16h00 : Chairwoman : Anna Marsicano

14h30 – 15h00 **SO 13 : Analyse métrologique de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en température**

F. Mauvy, L. Galzin, S. Fourcade

<sup>1</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

15h00 – 15h30 **SO 14 : Analyse operando d'une pile à combustible modèle par Microscopie Electronique en Transmission Environnementale (ETEM)**

Q. Jeangros<sup>1</sup>, M. Bugnet<sup>2</sup>, T. Epicier<sup>2,3</sup>, M. Duchamp<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Photovoltaics and Thin-Film Electronics Laboratory (PVLab), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Rue de la Maladière 71b, 2002 Neuchâtel, Switzerland

<sup>2</sup>Univ Lyon, UCBL Lyon 1, CNRS, MATEIS, UMR 5510, F-69621 Villeurbanne

<sup>3</sup>Univ Lyon, UCBL Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, F-69626 Villeurbanne

<sup>4</sup>Laboratory for in situ & operando Electron Nanoscopy, School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University (NTU), 50 Nanyang Avenue, Singapore 6373

15h30 – 16h00 **SO 15 : Selective leaching process applied to Calcium ferrite and GDC for recycling Solid Oxide Electrolyzer Cells**

Valentin Brard, Eric Quarez, Clément Nicollet, Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle

Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44322 Nantes, France

16h00 – 16h30 : Pause

16h30 – 18h00 : Chairman : Sébastien Fourcade

16h30 – 17h00 **SO 16 : Développement d'un procédé d'élaboration de SOFC planaires par coulage en bande séquentiel en voie aqueuse et sérigraphie**

Laura Parvaix, Patrick Rozier, Pascal Lenormand,

CIRIMAT, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, CNRS, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France

17h00 – 17h30 **SO 17 : The role of drying in water based sequential tape casting processing for the size scale-up of planar SOFC cells**

Jaime Aguilar-Arias<sup>1</sup>, Laura Parvaix<sup>2</sup>, Pascal Lenormand<sup>2</sup>, Patrick Rozier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá, Colombia*

<sup>2</sup>*CIRIMAT, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, CNRS, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France*

17h30 – 18h00 **SO 18: Mise en oeuvre de procédés pour la fabrication de cellules de piles à combustible et d'électrolyseurs présentant des architectures texturées**

M. Benoist, E. Béchade, A. Aimable, P.M. Geffroy

*CNRS, IRCER UMR 7315, Univ. Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France*

## **Jeudi 25 mai 2023**

8h30 – 10h00 : Chairwoman : Elisabeth Vera

8h30 – 9h00 **SO 19 : Méthodes de densification du matériau d'électrolyte BaZr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> comme électrolyseur haute température**

Pablo Castellani<sup>1</sup>, Eric Quarez<sup>1</sup>, Clément Nicollet<sup>1</sup>, Olivier Joubert<sup>1</sup>, Gilles Taillades<sup>2</sup>, Paul Pers<sup>2</sup>, Annie Le Gal La Salle<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN,F-44322 Nantes, France*

<sup>2</sup>*Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR5253, 1919 Route de Mende 34293 Montpellier*

9h00 – 9h30 **SO 20 : Synthesis, structure and stability of proton conductors BaZr<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub> with  $0 \leq x \leq 0.8$**

Lozane Hamze, Pablo Castellani, Annie Le Gal La Salle, Olivier Joubert et Eric Quarez

<sup>1</sup>*Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN,F-44322 Nantes, France*

9h30 – 10h00 **SO 21 : Développement d'une procédure à haut débit pour la recherche de matériaux pour les cellules céramiques à conduction protonique**

Giulio Cordaro<sup>1</sup>, Juan de Dios Sirvent<sup>2</sup>, Dominique Thiaudière<sup>3</sup>, Omar Rahmouni<sup>1,4</sup>, Federico Baiutti<sup>2</sup>, Alex Morata<sup>2</sup>, Albert Tarancon<sup>2</sup>, Guilhem Dezanneau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Lab. SPMS, 91190 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>2</sup>*Department of Advanced Materials for Energy Applications, Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià del Besòs, Barcelona 08930, Spain*

<sup>3</sup>*Synchrotron Soleil, 91192 Gif-Sur-Yvette, France*

<sup>4</sup>*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France*

10h00 – 10h30 : Pause

10h30 – 12h00 : Chairman : Pascal Lenormand

10h30 – 11h00 **SO 22: Water uptake in the BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>2.8</sub> PCFC electrolyte**

Omar Rahmouni<sup>1,2</sup>, Giulio Cordaro<sup>1</sup>, Caroline Pirovano<sup>2</sup>, Victor Duffort<sup>2</sup>, Rose-Noëlle Vannier<sup>2</sup>, Guilhem Dezanneau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Laboratoire SPMS, 91190, Gif-sur-Yvette, France*

<sup>2</sup>*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

11h00 – 11h30 **SO 23: Optimisation des conditions de fonctionnement des cellules à base de céramiques à conduction protonique**

Paul Pers, Anna Marsicano, Gilles Taillades

11h30 – 12h00 **SO 24 : Comparaison de séquences de mise en forme de cellules céramiques à conduction protonique**

Victoire Lescure<sup>1,2</sup>, Mélanie François<sup>1</sup>, Mohammad Arab Pour Yazdi<sup>2</sup>, Lionel Combemale<sup>1</sup>, Pascal Briois<sup>2</sup> et Gilles Caboche<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, ICB, FCLAB, UMR6303, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, BP47870, CEDEX, 21078 DIJON, France

<sup>2</sup> Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS — Université de Bourgogne Franche-Comté, UTBM, 2 place Lucien Tharradin, 25220 Monbéliard, France

**Vendredi 26 mai 2023**

8h30 – 10h00 : Chairwoman : Armelle Ringuedé

8h30 – 9h00 **SO 25 : Durability study of the nanostructured LaPrNiO<sub>4+δ</sub> electrode for solid oxide cells**

E. Djurado<sup>1</sup>, N.I. Khamidy<sup>1,2</sup>, D. Ferreira Sanchez<sup>3</sup>, F. Monaco<sup>2</sup>, J. Laurencin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA / LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

<sup>3</sup> Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland

9h00 – 9h30 **SO 26 : Mixed La/Pr n = 3 Ruddlesden - Popper nickelates as stable and efficient electrodes for high temperature water electrolysis**

Romuald Frugier<sup>1</sup>, Vaibhav Vibhu<sup>2</sup>, Sébastien Fourcade<sup>1</sup>, Jean-Marc Bassat<sup>1</sup>, Jacinthe Gamon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS, Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), 87 Av. Dr. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, France

<sup>2</sup> Institute of Energy and Climate Research, Fundamental Electrochemistry (IEK-9), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

9h30 – 10h00 **SO 27 : Etude de la densification de l'oxyde MIEC Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> avant la détermination de sa conductivité ionique par ions O<sup>2-</sup>**

J.M. Bassat<sup>1</sup>, L. Guesnet<sup>1,2</sup>, E. Bonnet<sup>1,2</sup>, J. Gamon<sup>1</sup>, J.C. Grenier<sup>1</sup>, J.M. Heintz<sup>1</sup>, P.M. Geffroy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

<sup>2</sup> CNRS, IRCER UMR 7315, Univ. Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

10h00 – 10h30 : Pause

10h30 – 12h00 : Chairman : Giulio Cordaro

10h30 – 11h00 **SO 28 : Influence of architecture for nanostructured Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and GDC composite oxygen electrodes on their electrochemical properties and stability**

Michael Spann<sup>1,2</sup>, Lydia Yefsah<sup>1,2</sup>, Rakesh Sharma<sup>1</sup>, César Steil<sup>1</sup>, Laurent Dessemond<sup>1</sup>, Jérôme Laurencin<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTCH, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

11h00 – 11h30 **SO 29: A propos de la réversibilité des systèmes hybrides à base d'électrolyte composite**

Simon Hubert, Michel Cassir, Virginie Lair, Armelle Ringuedé

*Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris – 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

11h30 – 12h00 **SO 30 : Self-healing glass sealant for SOFC / SOEC technology**

François O. Méar<sup>1</sup> Raphaël Voivenel<sup>1</sup>, Daniel Coillot<sup>1</sup>, Sandra Castanie<sup>1</sup>, Renaud Podor<sup>2</sup>, and Lionel Montagne<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

<sup>2</sup> *Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols sur Cèze cedex, France*



## Fédération de recherche Hydrogène

### Programme de la session "Systèmes piles à combustible et électrolyseurs" (SYS)

Responsables scientifiques : **Nadia Yousfi Steiner et Christophe Turpin**

#### **Mardi 23 mai 2023**

8 :50 - 9h00. Introduction à la session **Nadia Yousfi Steiner et Christophe Turpin**

9h00 – 10h00 : **Chairlady Nadia Yousfi Steiner**

9h00 – 9h30 **SYS1 : HyLES : une étude interdisciplinaire des rôles potentiels de l'hydrogène dans les îles**

**Robin Roche, Nathalie Kroichvili**

*UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, F-90000 Belfort*

9h30 – 10h00 **SYS2 : Un modèle physique 1D+1D dynamique de la pile à hydrogène PEMFC pour des systèmes embarqués**

**Raphaël Gass<sup>1,2</sup>, Zhongliang Li<sup>1</sup>, Rachid Outbib<sup>2</sup>, Samir Jemei<sup>1</sup>, Daniel Hissel<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>*Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, Belfort, France*

<sup>2</sup>*Aix Marseille Univ, CNRS, LIS, Marseille, France*

*10h00 – 10h30 : Pause*

10h30 – 12h00 : **Chairman Christophe Turpin**

10h30 – 11h00 **SYS3 : Modélisation et dimensionnement de stations de recharge de bus à hydrogène – application à La Réunion**

**Agnès François<sup>1,2</sup>, Robin Roche<sup>1</sup>, Dominique Grondin<sup>2</sup>, Michel Benne<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France*

<sup>2</sup>*ENERGY-lab, Université de La Réunion, Saint-Denis, France*

11h00 – 11h30 **SYS4 : An algorithm for fuel cell stack ageing**

**Diana Sofia Mendoza Contreras<sup>1</sup>, Nadia Yousfi Steiner<sup>1</sup>, Daniel Hissel<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup>*Université de Franche-Comté, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France*

<sup>4</sup>*Institut Universitaire de France*

11h30 – 12h00 **SYS5 : Optimisation de la gestion de puissance des systèmes multi-piles à combustible de type PEM : Recherche de compromis consommation, durabilité et durée de vie**

**Ayoub Igourzal** <sup>1,2</sup>, Jean-Christophe Olivier<sup>1</sup>, François Auger<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex

<sup>2</sup> CEA Tech – Nantes, Technocampus Ocean, 5 Rue de l'Halbrane, 44 340 Bourgneuf

## **Jeudi 25 mai 2023**

**9h00 – 10h00 : Chairlady Catherine Cadet**

9h00 – 9h30 **SYS6 : Conception d'un système de stockage énergétique pour un micro-réseau autonome : l'hydrogène, une solution ?**

**J. LE GAL LA SALLE, J. CASTAING-LASVIGNOTTES, M. DAVID, P. LAURET**

Laboratoire PIMENT, Université de La Réunion

9h30 – 10h00 **SYS7 : A Dual-Scale Modeling Framework for Predicting Platinum Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells**

**Walid Touil**<sup>1,2</sup>, **Zhongliang Li**<sup>1</sup>, **Rachid Outbib**<sup>2</sup>, **Samir Jemei**<sup>1</sup>, **Daniel Hissel**<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, Belfort, France

<sup>2</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, LIS, Marseille, France

<sup>3</sup> Institut Universitaire de France

10h00 – 10h30 : Pause

**10h30 – 12h00 : Chairman Jean-Christophe Olivier**

10h30 – 11h00 **SYS8 : Potentiel de Réchauffement Global et impacts sociétaux d'un système Pile à Hydrogène**

**Clotilde Robert**<sup>1,3</sup>, **Alexandre Ravey**<sup>2</sup>, **Raphaël Perey**<sup>3</sup>, **Daniel Hissel**<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Université de Franche-Comté, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France

<sup>2</sup> UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France

<sup>3</sup> GAUSSIN Group, Héricourt

<sup>4</sup> Institut Universitaire de France

11h00 – 11h30 **SYS9 : Développement d'un système de compression électrochimique de l'hydrogène pour des applications aérospatiales**

**G. Sdanghi**<sup>1</sup>, **J. Dillet**<sup>1</sup>, **T. Prouvé**<sup>2</sup>, **M. Branco**<sup>3</sup>, **G. Maranzana**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LEMTA, Univ. de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

<sup>2</sup> CEA-Liten, IRIG, DSBT, 38000 Grenoble, France

<sup>3</sup> ESA, ESTEC, 2200 AG Noordwijk - The Netherlands

11h30 – 12h00 **SYS10 : Impact des harmoniques de courant sur les piles à combustible et les électrolyseurs de type PEM**

**Christophe Turpin**<sup>1</sup>, **Thomas Jarry**<sup>1</sup>, **François Parrache**<sup>1</sup>, **Amine Jaafar**<sup>1</sup>, **Fabien Lacressonnière**<sup>1</sup>, **Henri Schneider**<sup>1</sup>, **Eric Bru**<sup>1</sup>, **Olivier Rallières**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LAPLACE, UMR 5213, CNRS, Toulouse INP, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

## **Vendredi 26 mai 2023**

**9h00 – 10h00 : Chairman Christophe Turpin**

**9h00 – 9h30 **SYS11** : Principe de superposition pour l'étude du vieillissement des piles à combustible : état des lieux**

**Christophe Turpin<sup>1</sup>, Mélanie Grignon<sup>1,2</sup>, Amine Jaafar<sup>1</sup>, Emilie Soyez<sup>1</sup>, Olivier Rallières<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> LAPLACE, UMR 5213, CNRS, Toulouse INP, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

<sup>2</sup> HELION Hydrogen Power - ALSTOM, Aix-en-Provence, France

**9h30 – 10h00 **SYS12** : Conversion et stockage de l'énergie du vent en haute mer**  
**Nouhaila Ben Abdelouahab<sup>1,2</sup>, Salvy Bouguet<sup>1</sup>, Jean-Christophe Olivier<sup>1</sup>, Bruno Auvity<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex

<sup>2</sup>LTEN, UMR CNRS 6607, Nantes Université, La Chantrerie rue Christian Pauc, 44306 Nantes





## **Fédération de recherche Hydrogène**

**RESUMES DES PRESENTATIONS DES SESSIONS EN  
PLENIERES (sessions "internationale" et "industriels")**

**REUNION PLENIERES de Saint Gilles Les Bains – La  
Réunion, 22-26 mai 2023**

# PLENIERE 1 : Programmes Hydrogène en Amérique Latine

Jaime AGUILAR-ARIAS<sup>1</sup>, Pascal LENORMAND<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá, Colombia*

<sup>2</sup>*CIRIMAT, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France*

L'invasion de l'Ukraine par la Russie a révélé un nouveau scénario géopolitique, avec de grandes perturbations du marché mondial de l'énergie. La Commission européenne a présenté le plan REPowerEU [1], pour accélérer radicalement la transition visant à l'utilisation d'une énergie propre et à accroître l'indépendance énergétique de l'Europe. En mars 2023, elle a adopté une législation plus stricte pour accélérer le déploiement des énergies renouvelables visant à rendre l'Europe indépendante des combustibles fossiles Russes bien avant 2030. Dans les mesures à court terme définies dans le plan REPowerEU, sont considérées de nouveaux partenaires étatiques fournisseurs internationaux fiables d'énergies renouvelables, ou à faible teneur en carbone.

Les pays d'Amérique Latine sont des partenaires avec de grand potentiel pouvant produire et fournir de l'hydrogène vert, grâce à la disponibilité d'importantes ressources d'énergies renouvelables tels que le photovoltaïque, l'éolien, l'hydraulique et la thermique permettant de produire l'électricité nécessaire à l'électrolyse de l'eau. Toutes ces options sont actuellement explorées et matérialisées en projets de développement et en fonctionnement en Amérique Latine.

Dans ce scénario, il a été proposé la création de Hubs d'exportation, dans la région Caraïbienne, pour collecter l'hydrogène produit en Amérique Latine comme par exemple au Panama ou en Colombie.

Chaque pays a développé son programme hydrogène : en Colombie [2] et au Chili [3] par l'établissement de Feuilles de Route, au Brésil [4] a été établi le Programme National Hydrogène, en Argentine [5] la Stratégie National Hydrogène 2030. Ces programmes et les accords de coopération signés entre les pays Latino-Américains avec les pays de l'UE sont commentés dans ce travail.

[1] Commission Européenne. *Plan REPowerEU. Communication de la Commission au Parlement Européen, au Conseil Européen, au Comité Economique et Social Européen et au Comité Des Régions.* Bruxelles, **2022**. p. 25.

[2] Ministerio de Minas y Energía de Colombia. *Hoja de Ruta del Hidrógeno en Colombia.* Bogotá, D.C., **2021**. p. 54

[3] Ministerio de Energía de Chile. *Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde.* Santiago, **2020**. p.31

[4] Ministério de Minas e Energia do Brasil. *Programa Nacional do Hidrogênio. Proposta de Diretrizes.* Brasília, **2021**. p. 24

[5] Consejo Económico y social - Presidencia Argentina. *Hacia una Estrategia Nacional Hidrógeno 2030.* Buenos Aires, **2021**. p. 37

## **PLENIERE 5 : Valorisation du CO<sub>2</sub> / E-Fuels & Développement des Céramiques Conductrices de Protons (PCC) à EIFER**

**Julian Dailly**

*EIFER – European Institute for Energy Research  
Emmy-Noether-Strasse 11, 76131 Karlsruhe*

La thématique Valorisation du CO<sub>2</sub> / production de carburants de synthèse s'est fortement développée ces dernières années au sein de l'institut européen de recherche sur l'énergie EIFER, avec notamment pour objectif le développement d'un marché pour l'hydrogène bas carbone et le remplacement des combustibles fossiles dans différents secteurs difficilement électrifiables, en particulier la mobilité lourde (maritime et aérien) et certains secteurs industriels (chimie...). L'analyse des stratégies / roadmaps des différents secteurs liés au déploiement de scénarios de décarbonisation, le support / la participation à des projets de démonstration et des pilotes industriels et le développement de partenariats stratégiques sont alors des activités particulièrement importantes dans notre stratégie de recherche.

La valorisation du CO<sub>2</sub> consiste, à partir de différentes sources possibles de CO<sub>2</sub>, en la production de carburants et produits chimiques synthétiques (stockage temporaire) ou en matériaux de construction via la minéralisation (stockage permanent). A l'heure actuelle, les chaînes de valeur de la valorisation du CO<sub>2</sub> ne sont pas suffisamment matures pour être considérées comme commerciales. Les principaux leviers se situent au niveau de la compatibilité des e-produits avec les infrastructures, l'absence de réglementation sur la qualification (composition requise, origine des entrants pour classifier l'aspect renouvelable des e-produits) et l'utilisation des e-produits, la possibilité de produire ces molécules de synthèse de manière décentralisée, ainsi que les problématiques liées à l'approvisionnement en hydrogène et au couplage des technologies de conversion avec un électrolyseur (pureté de l'hydrogène, retraitement de l'eau, récupération de chaleur, etc.).

Les principales voies d'amélioration de ces technologies de conversion explorées par les industrielles sont focalisées sur de nouveaux matériaux de catalyseurs et de nouvelles architectures de réacteurs afin de favoriser la conversion du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub> et la sélectivité vers la molécule désirée. Cependant, une nouvelle voie d'innovation bas TRL se développe autour de la technologie PCC. En effet, les céramiques conductrices protoniques présentent l'avantage de pouvoir intensifier le procédé en intégrant dans la même cellule électro-catalytique l'approvisionnement en hydrogène (électrolyse de l'eau puis transfert via la membrane) et la conversion vers la molécule désirée (réacteur catalytique). En s'appuyant sur sa longue expérience expérimentale et collaborative, EIFER oriente désormais ses recherches dans le laboratoire ENERMAT vers le développement de cellules PCCs pour des applications variées comme la production d'ammoniac ou la conversion directe du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>, jusqu'à l'intégration dans un environnement SRU / stack.

Les orientations principales d'EIFER en matière de valorisation du CO<sub>2</sub> et des E-Fuels seront présentées avec un focus sur les activités PCCs.

## **PLENIERE 4 :Addressing the challenge of next generation hydrogen technologies**

**R.Costa**, P. Gazdzicki, A. Gago, C. Harms, P. Wagner, K.A. Friedrich

*German Aerospace Center, Institute of Engineering Thermodynamics, Electrochemical Energy Technology, Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart, Germany*

DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.) is the German research center for aerospace, which expanded into energy, transportation and defense research. The DLR-Institute of Technical Thermodynamics is active in the fields of energy storage and conversion with renewable energies. Work on water electrolysis started in 1986 with the investigation and development on alkaline electrolyzers and components directly coupled to photovoltaic cells. Since then, the department of Electrochemical Energy Technology (ECE) has developed an extensive expertise in fuel cells and electrolysis, from materials to system. Cost, durability and sustainability are enduring challenges for hydrogen technologies

Here in a first part, we highlight the latest status at DLR in the field of fuel cells (SOFC, PEMFC, HT-PEM...) and water electrolysis (AEL, PEMEL, AEMEL, SOEL). In a second part, emphasis is given on high temperature technologies. SOEL is especially attractive in terms of efficiency if coupled with a renewable heat source. Solar heat integration as well as reversible operation are investigated. As next generation high temperature technology, DLR is investigating proton conducting electrochemical cells (PCEC) for various applications in the hydrogen economy. A status is presented and perspectives are discussed.



**Fédération de recherche Hydrogène**

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION  
STOCKAGE**

**Responsables scientifiques : Fermin Cuevas et Patricia  
Derango**

**Réunion plénière La Réunion  
Lundi 22– vendredi 26 mai 2023**

# STO1. Composition and cycling effects in TiVNb<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> multiprincipal element alloys

**C. Zlotea<sup>1</sup>, R. B. Strozi<sup>1</sup>, M. Witman<sup>2</sup>, V. Stavila<sup>2</sup>, J. Cizek<sup>3</sup>, K. Sakaki<sup>4</sup>, H. Kim<sup>4</sup>, G. Zepon<sup>5</sup>, W. J. Botta<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

<sup>2</sup>Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

<sup>3</sup>Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holesovickach 2, Prague 8 18000, Czech Republic

<sup>4</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST West, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305-8569, Japan

<sup>5</sup>Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, DEMA-UFSCar, 13565-905, São Carlos, Brazil

The hydrogen sorption properties of single-phase *bcc* (TiVNb)<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> multiprincipal element alloys ( $x = 0-35$ ) will be discussed. All alloys absorb hydrogen quickly at 25 °C forming *fcc* hydrides with storage capacity depending on the Cr content. A thermodynamic destabilization of the *fcc* hydride is observed with increasing Cr concentration, which agrees well with previous compositional machine learning models for metal hydride thermodynamics (Fig. 1). Steric effect or repulsive interactions between Cr-H might be responsible for this behavior.

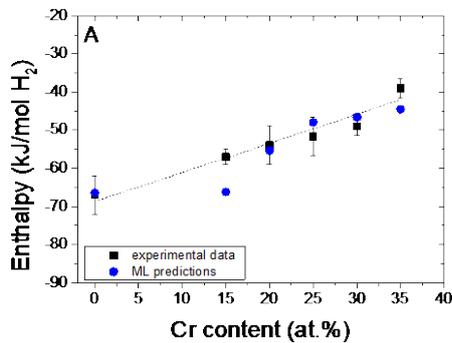


Figure: The enthalpy of hydride formation of the (TiVNb)<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> series from both experiments and machine learning predictions.

The cycling performances of the equimolar TiVNbCr alloy shows an initial decrease in capacity, which cannot be explained by a structural change. Pair distribution function (PDF) analysis of the total X-ray scattering on the first and last cycled hydrides demonstrated an average random *fcc* structure without lattice distortion at short range order. If the as-cast alloy contains a very low density of defects, the first hydrogen absorption introduces dislocations and vacancies which cumulate into small vacancy clusters, as revealed by positron annihilation spectroscopy (PAS). Finally, the main reason of the capacity drop during cycling will be discussed in the light of PDF and PAS findings.

# STO2. LOHC hydrogen storage using H0-DBT: An in-depth study of the compounds and reaction kinetics

Xiaolong Ji<sup>1,2</sup>, Fabienne Fache<sup>3</sup>, Essyllt Louarn<sup>1,5</sup>, Laurent Vanoye<sup>4</sup>, Valérie Meille<sup>1</sup> and Isabelle Pitault<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IRCELYON – CARE team – Univ Lyon – Villeurbanne

<sup>2</sup>LAGEPP – Univ Lyon – Villeurbanne

<sup>3</sup>ICPMS – Univ Lyon – Villeurbanne

<sup>4</sup>CP2M – Univ Lyon – Villeurbanne

<sup>5</sup>ICP – Univ Paris Saclay – Orsay

The storage and transport of hydrogen is one of the major challenges in hydrogen processes. Hydrogen can be efficiently stored in LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) molecules. The storage of hydrogen is achieved through a heterogeneous catalytic hydrogenation of LOHC compounds, and the release of hydrogen is typically reached via the dehydrogenation of their H<sub>2</sub>-rich form.<sup>[1]</sup> The mixture of dibenzyltoluene (H0-DBT) isomers could be valued for its high storage capacity and large liquid phase temperature range <sup>[2]</sup> but a deep understanding of the mixture and the kinetics of H<sub>2</sub> storage are not present in the literature which are crucial for the reactor and process design. With the help of GC/MS, flash chromatography and organic synthesis, all isomers present in the mixture were successfully identified by our team. Furthermore, in-depth kinetic studies have been performed using Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/C catalysts at different reaction conditions which showed very different behaviors. For instance, Pt/C catalyst was found subject to deep deactivation and limitation to internal and external transfer at high temperature but showed much better activity at lower temperatures under 200 °C which could provide the possibility of low temperature hydrogen storage on LOHCs. Performing the storage of hydrogen through low temperature hydrogenation was favored by reaction thermodynamics and allowed the total conversion towards H18-DBT with no residue of H12-DBT contrary to high temperature processes reported in the literature.<sup>[3]</sup> A kinetic model was established using the concentration of each H0, H6, H12 and H18 lump. Effect of Pt to H0-DBT ratio and particle size as well as activation energy estimation (much smaller than that found at lower temperatures (25 kJ/mol << 60 kJ/mol)) displayed internal and potential external transfer limitations at high temperature. Thus, the kinetic parameter estimation was carried out at lower temperatures. Kinetic models specific to each H0 isomer were also established with a similar method. The study of the DBT hydrogenation kinetics also allowed to highlight the behavior of the different reactant isomers.

[1] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 6631-6654

[2] H. Jorschick, P. Preuster, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Sustainable Energy and Fuels* **2021**, 5, 1311-1346

[3] H. Jorschick, P. Preuster, S. Dürr, A. Siedel, K. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Energy and Environmental Science* **2017**, 10, 1652-1659

## **STO3. Etude en demi-cellule d'électrode négative en vue d'un nouveau concept de batterie protonique avec électrolyte liquide ionique**

**J. Zhang<sup>1</sup>, N. Chaabene<sup>1</sup>, M. Turmine<sup>2</sup>, E. Kurchavova<sup>2</sup>, V. Vivier<sup>2</sup>, F. Cuevas<sup>1</sup>,  
M. Latroche<sup>1</sup>, J. Monnier<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Univ. Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), Thiais, France*

<sup>2</sup> *Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7197,  
4 Place Jussieu, 75005, Paris, France*

L'utilisation comme matériaux actifs des électrodes négatives dans les batteries Ni-MH est une des principales applications pour les hydrures métalliques. Les batteries alcalines (Ni-MH) sont largement utilisées dans les éclairages d'urgence, le stockage d'énergie stationnaire et dans les véhicules hybrides (Toyota, Honda, Ford, etc.). Ces dispositifs aqueux sont sûrs, abordables et robustes. Cependant, la tension d'une batterie Ni-MH est limitée par la fenêtre électrochimique de l'eau (1,23 V) et sa durée de vie est principalement dictée par la corrosion des électrodes dans un environnement alcalin à forte concentration.

Comme alternative à la solution aqueuse, nous proposons les liquides ioniques (LI), qui possèdent d'excellentes conductivités ioniques, une large fenêtre de stabilité électrochimique, et, s'ils sont protiques, des propriétés de conduction des protons les rendant exploitables dans les batteries à échange de protons. Dans ce travail, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'électrode négative composée d'un matériau de type  $AB_5$  avec un liquide ionique protique comme électrolyte dans une configuration de demi-cellule. Les liquides ioniques protiques utilisés, le formate de pyrrolidinium [Pyrr][F] et l'acétate de pyrrolidinium [Pyrr][Ac], ont été synthétisés au laboratoire. Ils ont été entièrement caractérisés dans leur mélange avec l'acide ou la base conjuguée. L'acétate de pyrrolidinium a permis d'atteindre une capacité de décharge de 216 mAh-g<sup>-1</sup>, de faibles surtensions de charge/décharge et des performances de cyclage stables.

## STO4. Synthèse et propriétés d'hydrogénation des composés $K_{4-x}Li_xSi_4$

Alexandre Bernard<sup>1,2</sup>, Jean-Noël Chotard<sup>1</sup>, Fermin Cuevas<sup>2</sup>, Raphael Janot<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR 7314 CNRS Université de Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu, 80039 Amiens, France

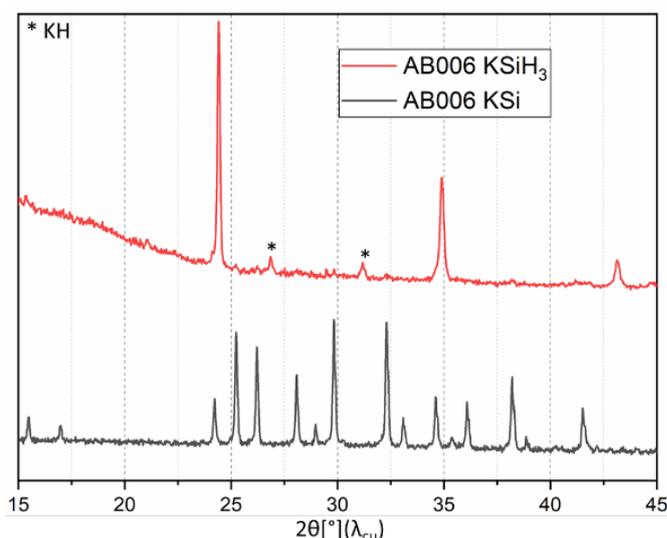
<sup>2</sup>Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France

Le stockage de l'hydrogène est un enjeu majeur pour le développement de la filière hydrogène et la transition énergétique.<sup>[1]</sup> Le stockage sous forme solide présente de nombreux avantages, tels qu'une densité de stockage élevée et une sécurité accrue.

Les propriétés de stockage du système KSi-KSiH<sub>3</sub> ont été mises en avant en 2011<sup>[2]</sup>, la phase de Zintl KSi peut stocker de façon réversible de l'hydrogène en formant la phase  $\alpha$ -KSiH<sub>3</sub>. Ce composé possède de très bonnes propriétés d'hydrogénation avec des capacités volumique et massique de 53 g H<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> et 4,3 % massique, respectivement, à des températures et pressions modérées : T<sub>des</sub>= 140°C (1 bar) et T<sub>abs</sub>=100°C (~50 bar). Les phases de Zintl K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub> et K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub> contenant du lithium ont été rapportées en 1986<sup>[3]</sup>. Les propriétés d'hydrogénation de ces composés sont inconnues. Si leurs propriétés d'hydrogénation sont similaires à la phase KSi avec la formation réversible d'anions (SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>) à des températures et pressions modérées, des capacités massiques de 4,5% et 4,9 % sont attendues respectivement pour K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub> et K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub>.

Dans un premier temps, différentes synthèses ont été effectuées par broyage planétaire et recuit. Nous avons constaté qu'il est nécessaire d'avoir un excès en lithium pour obtenir les compositions visées. L'hydrogénation de ces phases est en cours, le but étant de déterminer les propriétés d'hydrogénation de K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub> et K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub> : données thermodynamique et cinétique.

Ces travaux de recherche font partie du projet SOLHYD du programme PEPR-H2 qui a pour but de découvrir de nouveaux matériaux à haute capacité de stockage proche des conditions normales de température et de pression. Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence « ANR-22-PEHY-0007 ».



[1]

*Diffractions des rayons X de KSi (noir) et  $\alpha$ -KSiH<sub>3</sub> (rouge). La phase  $\alpha$ -KSiH<sub>3</sub> a été formée suite à l'hydrogénation de KSi sous une pression de 40 bar d'H<sub>2</sub> à 150°C durant 48 h.*

**E. Ngounou** Takam, « Technologies de l'hydrogène comme vecteur de reconfiguration (géo)politique », *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Hors-série 34 | avril 2021

[2] J.N. Chotard, W-S. Tang, P. Raybaud, R. Janot, Potassium silanide (KSiH<sub>3</sub>): a reversible hydrogen storage material. *Chem. Eur. J* **2011**, 17, 12302.

[3] H-G. Von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **1986**, 98, 558-559

# STO5. Multiple phase transitions in $Y_{1-y}R_yFe_2$ hydrides and deuterides

V. Paul-Boncour<sup>1</sup>, T. Mazet<sup>2</sup>, V. Shtender<sup>1,3</sup>, K. Provost<sup>1</sup>, E. Alleno<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ICMPE, CNRS and UPEC, UMR7182, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais Cedex

<sup>2</sup>Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

<sup>3</sup>Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, 75121, Uppsala, Sweden

$AB_2$  Laves phase compounds are extensively studied for hydrogen storage, as they can absorb a large amount of hydrogen and offer tunable thermodynamic properties [1-3]. Hydrogen insertion in  $RFe_2$  compounds ( $R$ = rare earth) yields to the formation of either crystalline or amorphous hydrides depending on the hydrogenation conditions [4]. The Pressure-Composition-Isotherms (PCI) of  $RFe_2$  hydrides display a multiplateau behavior which has been related to the existence of hydrides with different structures [5].  $YFe_2$  can absorb up to 5 H(D)/f.u. and form different phases which were characterized by X-ray and neutron diffraction. At 300 K,  $YFe_2H(D)_x$  show crystal symmetry lowering from cubic C15 structure into cubic, tetragonal, monoclinic, or orthorhombic (super)structures depending on the H(D) content due to the long range order of H(D) atoms in interstitial sites and metal atom displacements (Fig. 1) [6]. Upon heating they undergo a reversible first-order structural transition from the ordered structure towards a disordered C15 cubic structure at  $T_{O-D}$ . A decrease of  $T_{O-D}$  is found as the H(D) content increases (Fig. 2) [6]. Moreover, a Pair Distribution Function (PDF) study on  $YFe_2D_{4.2}$  has shown that the short-range order is maintained in the first unit cell above  $T_{O-D}$  [7]. These compounds display also remarkable magnetic properties strongly sensitive to the H(D) content and show magneto-structural transitions ( $T_{mag}$ ) associated to magnetic entropy variations (Fig. 2) [8]. The influence of the partial substitution of Y by a magnetic  $R$  element (Pr, Gd) was therefore investigated to tune the magnetic properties and get magnetocaloric effect near room temperature [9,10]. In this presentation, we will review the influence of the H content, (H, D) isotope effect, nature and concentration of substituted  $R$  element on both  $T_{O-D}$  and  $T_{mag}$  in  $Y_{1-y}R_yFe_2(H, D)_x$  hydrides and deuterides. We will conclude by some interesting results on their magnetocaloric properties.

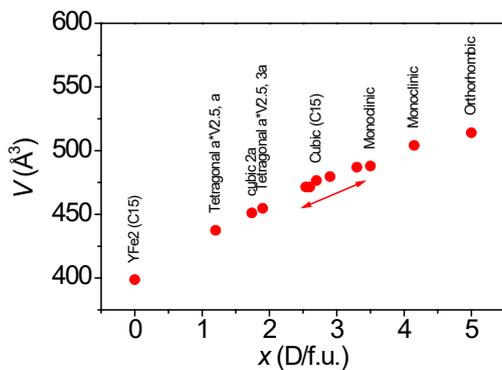


Fig. 1 : Cell volume variation versus D content in  $YFe_2D_x$  compounds.

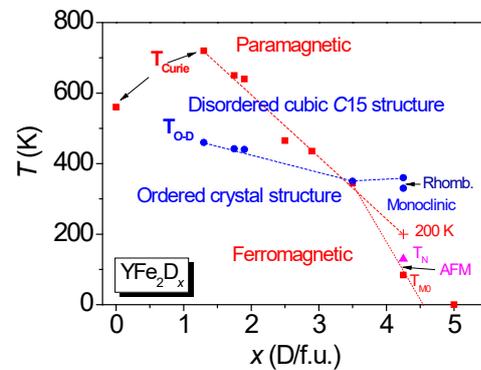


Fig.2 : Transition temperatures versus D content in  $YFe_2D_x$  compounds [6]

## References

- [1] H. Kohlmann, *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2020**, 235, 319.
- [2] F. Stein, A. Leineweber, *J. Mater. Sci.* **2021**, 56, 5321.
- [3] V. A. Yartys, M. V. Lototsky, *J. Alloys Compds* **2022**, 916, 165219.
- [4] M. Dilixiati, K. Kanda, K. Ishikawa, K. Aoki, *J. Alloys Compds* **2002**, 337, 128.
- [5] V. Paul-Boncour, L. Guénee, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compds* **1997**, 255, 195.
- [6] V. Paul-Boncour, M. Guillot, O. Isnard, B. Ouladdiaf, A. Hoser, T. Hansen, N. Stuesser, *J. Solid State Chem.* **2017**, 245, 98.
- [7] J. Ropka, R. Cerný, V. Paul-Boncour, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 2516.
- [8] V. Paul-Boncour, T. Mazet, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 013914
- [9] V. Paul-Boncour, K. Provost, E. Alleno, A. N'Diaye, F. Couturas, E. Elkaim, *J. Alloys Compds* **2022**, 896, 163016.
- [10] V. Paul-Boncour, K. Provost, T. Mazet, A. N'Diaye, E. Alleno, F. Couturas, *J. Alloys Compds* **2022**, 907, 164390.

## STO6. Caractérisation de l'interaction H<sub>2</sub> / MOF par RMN

**Frédérique Pourpoint, Athulya Nadol, Christophe Volkringer**

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

Aujourd'hui, les composés du type metal-organic frameworks (MOF) sont des matériaux bien connus pour leurs applications dans le domaine de la catalyse, des capteurs ou encore des membranes... Leurs pores de tailles modulables permettent l'adsorption de petites molécules, notamment des gaz comme H<sub>2</sub> [1]. Dans le but d'améliorer les performances des MOF comme support pour le stockage d'hydrogène et ainsi de les envisager pour cette application à l'échelle industrielle, la compréhension du mécanisme d'absorption est essentielle. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des solides est une technique spectroscopique puissante permettant de sonder localement des composés et obtenir des informations inédites concernant des modifications structurales, des défauts et de la dynamique. La RMN a notamment permis de mettre en avant des interactions entre la charpente d'un MOF et des molécules gazeuses [2] comme le Xénon [3] ou encore le CO<sub>2</sub> [4].

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au composé MIL-96 possédant un cluster d'aluminium et un ligand trimésate. Après insertion de H<sub>2</sub> à 1 bar et à température ambiante dans le MIL-96, les spectres RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>27</sup>Al des solides montrent de légères modifications structurales du MOF. Une étude approfondie à basse température par RMN en 2D est en cours, notamment des expériences de corrélations <sup>27</sup>Al – <sup>1</sup>H permettant de déterminer les proximités entre la charpente du MOF et le gaz.

[1] D. Zhao, X. Wang, L. Yue, Y. He, B. Chen, *Chemical Communications*, **2022**, 58, 11059-11078.

[2] M. Bertmer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Volume 101, **2020**

[3] R. Giovine, C. Volkringer, F. Pourpoint et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **2017**, 121, 19262-19268

[4] S.M. Pugh, A.C. Forse, *Journal of Magnetic Resonance*, **2017**, 121, 19262-19268

[5] B.E.G. Lucier, Y. Zhang, K.J. Lee, Y. Lu, Y. Huang, *Chemical Communications*, **2016**, 52, 7541-7544

# STO7. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés d'hydrogénation des composés $Ti_{1.01}Ni_{0.99}$ et $Ti_{1.01}Ni_{0.79}Cu_{0.2}$

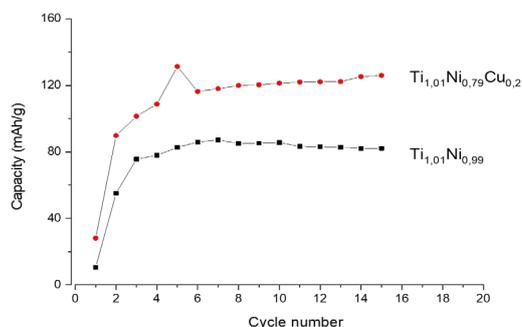
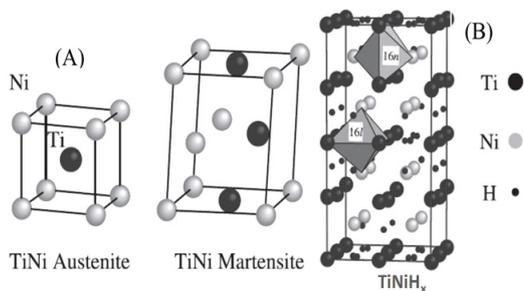
Yona Ait Meddour<sup>1,2</sup>, Pierre Fauvel<sup>2</sup>, Junxian Zhang<sup>1</sup> et Fermin Cuevas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France<sup>1</sup>.

<sup>2</sup>Métal Additive Technologies, 20 Rue de l'Ermitage, 78000 Versailles, France<sup>2</sup>.

Les hydrures métalliques sont des composés précieux pour le stockage solide de l'hydrogène dans des conditions normales de pression et de température. Ils sont également utilisés comme électrode négative dans les batteries Ni-MH, commercialisées depuis 1989.[1].

Nos travaux de recherche visent à exploiter les propriétés d'hydrogénation de l'alliage à mémoire de forme TiNi (Figure 1) pour une application en tant qu'électrode négative pour batteries Ni-MH. Le TiNi est un composé intermétallique de type AB. Il peut absorber jusqu'à 1,4 atomes d'hydrogène par unité formulaire H/u.f. [2] et sa capacité électrochimique s'élève à 245mAh/g [3]. Une étude réalisée dans notre laboratoire a révélé que la substitution de 20% du nickel par du cuivre permet d'augmenter la capacité de TiNi jusqu'à 300 mAh/g [4], un résultat prometteur pour d'éventuelles applications en tant qu'électrode négative sans terres rares pour batteries Ni-MH. Notre étude se focalise sur le rôle des substitutions afin d'augmenter la capacité électrochimique du TiNi et sur des méthodes de synthèse adaptées pour obtenir des microstructures favorisant sa cinétique de réaction. En particulier, dans ce travail, nous présenterons les résultats de la synthèse des composés  $Ti_{1.01}Ni_{0.99}$  et  $Ti_{0.99}Ni_{0.79}Cu_{0.2}$  issus de broyage mécanique et de la fusion par induction. La synthèse par broyage est plus rapide que celle par fusion mais entraîne la contamination de la poudre par les outils de broyage et l'amorphisation du composé [5]. A l'issue des caractérisations chimiques à la microsonde électronique, des études structurales par diffraction de rayons-X et des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage, l'étude des propriétés d'hydrogénation, en solide-gaz et en électrochimie (Figure 2) ont été menées sur ces deux composés.



**Figure 1 :** Structure cristalline du composé TiNi (A) monoclinique ou martensitique et (B) son hydrure  $TiNiH_{1.4}$

**Figure 2 :** Evolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles pour  $Ti_{1.01}Ni_{0.99}$  et  $Ti_{0.99}Ni_{0.79}Cu_{0.2}$  issus du broyage

Références :

- [1] Emami Meibody Hoda Sadat. Ph.D. Thesis, Paris Est Créteil, **2012**.
- [2] R. Burch et N. B. Mason, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, 75, 561.
- [3] E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, and M. H. Schaefer, *Energy Conversion* **1970**, 10, 183-187.
- [4] H. Emami, F. Cuevas, et M. Latroche, *J. Power Source*, **2014**, 265, 182-191.
- [5] T. Nobuki, J.-C. Crivello, F. Cuevas, et J.-M. Joubert, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **2019**, 44, 10770-10776.

# STO8. Suivi in situ de l'hydruration de nanoparticules Pd et Pd/Au en ETEM

**Thierry Epicier<sup>1</sup>, Cynthia\_Ndaya-Cibaka<sup>2</sup>, Francisco J. Cadete Santos Aires<sup>1</sup>, Éric Ehret<sup>1</sup>, Arnaud Brioude<sup>2</sup>, Nicolas Javahiraly<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, F-69626 Villeurbanne

<sup>2</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, F-69622 Villeurbanne Cedex

<sup>3</sup>Laboratoire de Bioélectrochimie et Spectroscopie, Chimie de la Matière Complexe, UMR 7140, Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg Cedex

Dans le contexte de la transition énergétique, l'utilisation grandissante de l'hydrogène pose entre autres la question de sa dangereuse inflammabilité, donc de la nécessaire détection d'éventuelles fuites dans toutes les conditions de sa production et de son utilisation.

La faisabilité de détecteurs ultrasensibles et très réactifs à base de nanocubes de Pd et/ou nanoparticules Pd/Au [1] nous a incité à entreprendre des études in situ de l'hydruration de particules isolées à l'échelle nano- et subnanométrique, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'insertion d'hydrogène dans le réseau métallique. De telles études peuvent être conduites dans un microscope électronique en transmission 'environnemental' (ETEM), où un gaz, en l'occurrence l'hydrogène, est introduit dans la colonne de l'instrument au niveau de l'échantillon (configuration dite de 'cellule ouverte' : ETEM dédié TITAN ETEM 80-300 kV du constructeur FEI/TFS). Contrairement à une 'cellule fermée' montée sur un porte-objet spécifique, où l'échantillon est maintenu sous 1 bar et plus entre 2 membranes étanches qui peuvent réduire la qualité des observations, la pression dans un ETEM dédié est limitée à quelques mbars (typiquement 20 mbar), ce qui nécessite de refroidir les échantillons pour faciliter l'hydruration et stabiliser les phases hydrures métalliques en jouant sur les valeurs du couple ( $T^\circ$ ,  $P(\text{H}_2)$ ) [2]. Nous utilisons à cette fin un porte-objet 'cryo' refroidi par un réservoir d'azote liquide (modèle Elsa Gatan/Ametek).

La figure 1 illustre un résultat obtenu sur des nano-bâtonnets cœur-coquille Pd@Au. A l'instar de travaux de la littérature [2], la transformation du palladium métallique en hydrure PdH<sub>x</sub>-β est suivie par l'évolution des pics de plasmon mesurés par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS. La discussion des résultats, notamment en termes de cohérence élastique entre Pd et Au liée à l'augmentation du paramètre cristallin de la phase hydrurée, permettra d'évoquer les perspectives de telles caractérisations dans le contexte d'étude précité et dans le cadre des activités de la FR H2 [3].

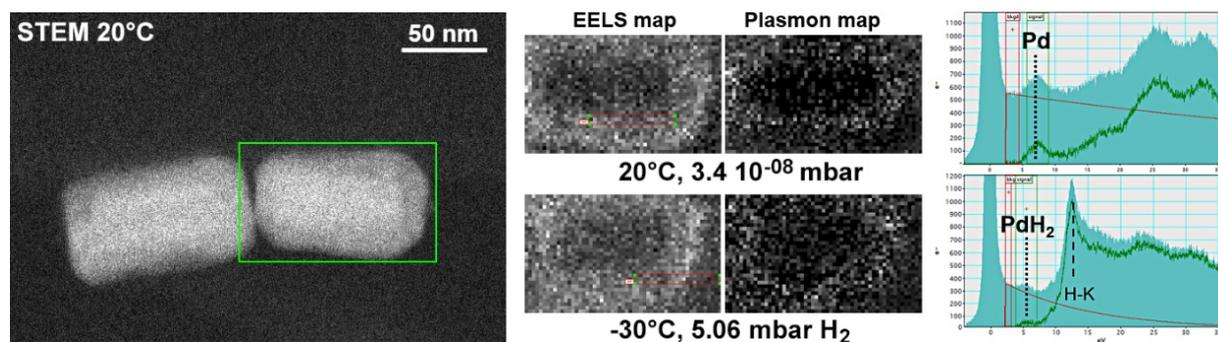


Figure 1 : Analyse STEM-EELS de la transformation Pd ( $\alpha$ ) vers PdH<sub>2</sub>  $\beta$  de nanorods Pd@Au in situ en ETEM. Des cartographies EELS ont été effectuées à température ambiante sous haut vide et à froid sous hydrogène (après un maintien de 30 minutes). Les spectres moyennés sur les cadres rouges horizontaux visualisent respectivement les pics de plasmon du Pd et de l'hydrure, respectivement vers 7.4 et 5.5 eV. Les cartographies 'plasmon' ont été filtrées à partir de fenêtres d'énergie centrées sur ces pics après une grossière soustraction du fond ; elles témoignent d'une transformation complète.

[1] N. Boubiche et al., *AIP Advances*, **2020**, *10*, 105225. <https://doi.org/10.1063/5.0023461>.

[2] A. Baldi et al., *Nature Materials*, **2014**, *13*, 1143. <https://doi.org/10.1038/nmat4086>.

[3] Ce travail a été réalisé sur la plateforme du Consortium Lyon–St-Etienne de Microscopie ([www.clym.fr](http://www.clym.fr)) et a partiellement bénéficié du soutien du réseau national CNRS METSA ([www.metsa.fr](http://www.metsa.fr)). Nous remercions Lucian Roiban (MATEIS, UMR 5510, INSA-Lyon) pour sa participation à certaines des observations TEM sur nanocubes de Pd.

# STO9. Propriétés structurales, d'hydrogénation et magnétiques de composés $\text{YNi}_{3-x}\text{Fe}_x$ ( $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$ et $1,5$ )

**Hugo Bénét, Junxian Zhang et Valérie Paul-Boncour**

*Université Paris-Est Créteil, ICMPE (UMR7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France*

Les alliages à base de terres rares et de métaux de transition peuvent stocker de grandes quantités d'hydrogène (jusqu'à 2 % massique) dans des conditions ambiantes avec de grandes densités volumétriques [1,2]. Ils sont également étudiés pour leurs propriétés magnétiques combinant le magnétisme localisé des terres rares et itinérant des métaux de transition, et qui peuvent être modifiées par l'insertion d'hydrogène [3].

Nous nous sommes intéressés aux composés  $\text{YNi}_{3-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 0 ; 0,25 ; 0,5$  et  $1,5$ ) afin d'étudier l'influence de la substitution du Ni par le Fe sur les propriétés d'hydrogénation et magnétiques de ces phases. En effet, assez peu d'études existent sur ce système et celles-ci sont relativement anciennes [4,5]. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) a montré que ces composés cristallisent dans une phase de structure rhomboédrique (type  $\text{PuNi}_3$ ) constituée de 3 empilements alternatifs d'unités  $[\text{YNi}_5]$  et  $[\text{Y}_2\text{Ni}_4]$  selon l'axe  $c$ . Leurs paramètres de maille augmentent en fonction de la concentration en fer, linéairement pour  $a$  mais avec une déviation à la linéarité pour  $c$ . Le diagramme isotherme pression-composition (PCI) de  $\text{YNi}_3$  présente deux plateaux de pressions ( $P = 0.37$  et  $3.6$  bars) à  $25$  °C et peut absorber 1,42 % massique à 10 bar, mais présente une mauvaise réversibilité avec une capacité de désorption de 0,5 % massique à 0.01 bar [6]. La courbe PCI du composé  $\text{YNi}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$  à  $25$  °C présente également deux plateaux de pression avec une diminution de la pression du second plateau. Pour améliorer la cinétique, l'hydrogénation de ces composés a été aussi poursuivie à  $70$  °C et leurs courbes PCI seront comparées. Les propriétés structurales des hydrures de  $\text{YNi}_3$  et  $\text{YNi}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}$  ont été étudiées par DRX. Les deux hydrures ont la même structure  $\text{PuNi}_3$  que les alliages, avec une augmentation maximale du volume de maille de 22% et une perte de cristallinité.  $\text{YNi}_3$  est un composé faiblement ferromagnétique avec une température de Curie  $T_C = 33$  K. Les mesures magnétiques ont montré que tous les composés  $\text{YNi}_{3-x}\text{Fe}_x$  sont ferromagnétiques mais avec une augmentation non linéaire de la température de Curie et de l'aimantation spontanée en fonction du taux de fer [4]. Cette non-linéarité peut s'expliquer par le fait que dans la structure  $\text{YNi}_3$ , il existe trois sites de Ni différents où le fer peut se substituer et que les interactions magnétiques dépendent de l'environnement magnétique des atomes de fer. Nous avons confirmé un phénomène de réentrance lié à des irréversibilités magnétiques pour de faibles concentrations en fer ( $x = 0,25$  et  $x = 0,5$ ) [4]. L'ensemble de ces résultats sera présenté et discuté.

[1] V. Paul-Boncour, J. M. Joubert, F. Cuevas et al., *Hydrogen Storage Materials*, in : E. Burzo (Ed.) Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology – New Series, Springer, **2018**, 8, 1-269

[2] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds I Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation*. Edited by L. Schlapbach, Springer Berlin Heidelberg, **1988**

[3] G. Wiesinger, G. Hilscher, *Magnetism of hydrides*, in: K.H.J. Buschow (Ed.) Handbook of Magnetic Materials, Elsevier North-Holland, Amsterdam, **2008**, pp. 293-456.

[4] R.Z. Levitin, A.S. Markosvan, A.B. Petropavlovskii et V.V. Snegirev, *Phys. Solid State* **1997**, 39, 1633

[5] R. J. Moskaitis et R. A. Butera, *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 1443-1445

[6] N. Madern, « Propriétés de sorption de l'hydrogène et mécanismes de corrosion en milieu aqueux d'alliages  $AB_x$  ( $A = \text{La, Sm, Y, Mg}$ ;  $B = \text{Ni, Mn}$ ;  $3 < x < 5$ ) pour le stockage de l'énergie », UPEC, thèse soutenue en **2018**

# STO10. Some aspects on the characterization of metal-hydrides formed after severe plastic deformation of Mg and Ti based composites

**T. Grosdidier<sup>1,2</sup>, A. Heinzlmeier<sup>1,2</sup>, J. Wen<sup>2,3</sup>, Marc Novelli<sup>1,2</sup>, S. Panda<sup>1,4</sup>, A. Guitton<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, 57000 Metz, France*

<sup>2</sup> *LABoratory of EXcellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (LABEX DAMAS)*

<sup>3</sup> *School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China, Dalian, China*

<sup>4</sup> *Now with : Ceramic Department, IIT(BHU), Varanasi– 221005, India*

For solid state hydrogen storage applications, severe plastic deformation (SPD) has been widely used to modify the H-sorption properties of several alloys and composites, in particular in Mg-based materials [1]. While the effect of SPD on the hydrogen sorption kinetics or the “activation” process has been largely documented, much more limited investigations have been carried out on the microstructural characterisation of the material after the H-sorption.

This presentation will give some new results obtained in the framework of ongoing studies aiming at characterizing, using tomography and electron microscopy techniques, severely deformed samples in order to improve our understanding of the mechanisms of hydrogen pick-up and release.

The investigated samples will be powder metallurgy-based Mg composites deformed by high pressure torsion (HPT) [2, 3], surface mechanical attrition treatment (SMAT) [4] and forging [5] as well as Ti-V-Cr alloys deformed by HPT and SMAT [6].

[1] K. Edalati, E. Akiba, WJ Botta, Y. Estrin, R. Floriano, D. Fruchart, T. Grosdidier, ... Impact of severe plastic deformation on kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in magnesium and its alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, **2023**,146, 221-239.

[2] S. Panda, L.S. Toth, J. Zou, T. Grosdidier, Effect of strain heterogeneities on microstructure, texture, hardness, and H-activation of high-pressure torsion Mg consolidated from different powders, *Materials*, **2018**, 11 (8), 1335.

[3] X. Sauvage, S. Moldovan, F. Cuvilly, M. Bahri, T. Grosdidier, In-situ transmission electron microscopy investigation of the influence of hydrogen on the oxidation mechanisms of fine-grained magnesium, *Materials Chemistry and Physics*, **2020**, 248, 122928.

[4] A. Heinzlmeier, A. Guitton, M. Novelli, W. Yu, T. Grosdidier, Improving embrittlement in the Ti-Al-C MAX phase system: a composite approach for surface severe plastic deformation, *Journal of Alloys and Compounds*, **2023**,169946.

[5] J. Wen, L. Laversenne, M. Novelli, T. Grosdidier, P. deRango, In situ analysis of phase constituents evolution upon hydrogen cycling of cold-forged Mg-Ni powders, *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, 947, 169543.

[6] M. Novelli, K. Edalati, S. Itano, H.W. Li, E. Akiba, Z. Horita, T. Grosdidier, Microstructural details of hydrogen diffusion and storage in Ti-V-Cr alloys activated through surface and bulk severe plastic deformation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 5326-5336.

# STO11. Mechanochemical synthesis of pseudobinary Ti-V hydrides and their conversion reaction with Li and Na

**Fermin Cuevas, Barbara Laïk, Junxian Zhang, Mickaël Mateos, Jean-Pierre Pereira-Ramos, Michel Latroche**

*Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France*

Many alloys and intermetallic compounds can be used as efficient and safe hydrogen stores thanks to their ability to reversibly react with high amounts of hydrogen and form metallic hydrides. These hydrides are also relevant materials for electrochemical storage. They are used nowadays as anodes of commercial Ni-MH batteries. Prospective research is done as future anodes of Li-ion batteries (LiBs) [1]. Indeed, commercial LiBs, which are today based on insertion electrodes, reach intrinsic capacity limits. Performance improvements and cost reduction require alternative reaction mechanisms and novel battery chemistries such as conversion reactions and sodium-ion batteries (NaBs), respectively [2]. In this work, we study the formation of  $Ti_{1-x}V_xH_2$  hydrides ( $0 \leq x \leq 1$ ) and their electrochemical properties as anodes in LiBs and NaBs half-cells. Hydrides were synthesized by mechanochemistry of the metal powders under hydrogen atmosphere ( $P_{H_2} \sim 8$  MPa). For V contents below 80 at.% ( $x < 0.8$ ), single-phase pseudobinary dihydride compounds  $Ti_{1-x}V_xH_2$  are formed. They crystallize in the fluorite-type structure and are highly nanostructured (crystallite size  $\leq 10$  nm). Their lattice parameter decreases linearly with the V content leading to hydride destabilization. Electrochemical studies were first carried out in Li-ion half cells with full conversion between  $Ti_{1-x}V_xH_2$  hydrides and lithium. The potential of the conversion reaction is gradually tuned with the vanadium content as result of the hydride induced destabilization (Fig. 1). Furthermore, different paths for the conversion reaction are observed for Ti-rich ( $x \leq 0.25$ ) and V-rich ( $x \geq 0.7$ ) alloys. Na-ion half-cell measurements prove the reactivity between  $(V,Ti)H_2$  hydrides and sodium, albeit with significant kinetic limitations [3].

This contribution honours the memory our colleague Michel Latroche who significantly contributed to this research.

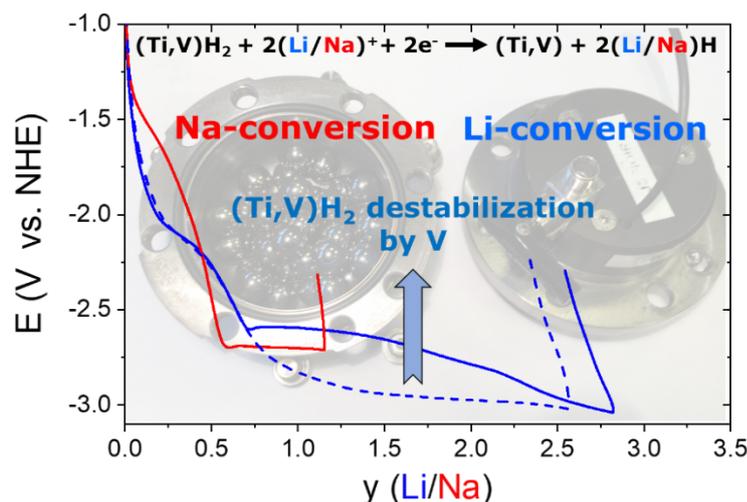


Fig. 1 : Potential profiles during the conversion of  $(Ti,V)H_2$  hydrides with Li and Na

## References

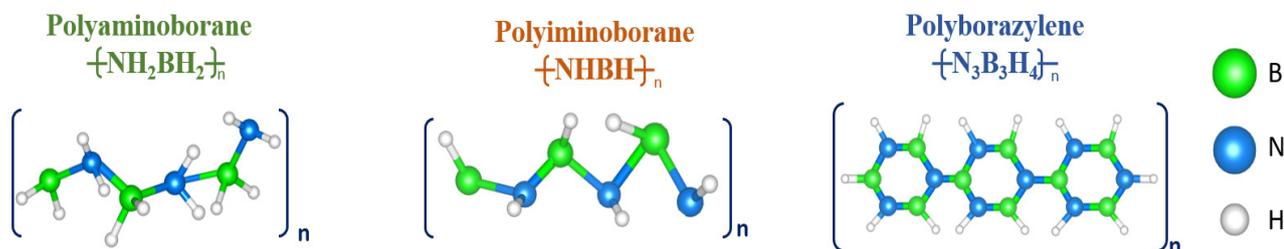
- [1] J. Monnier, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, Hydrides compounds for electrochemical applications, *Curr. Opin. Electrochem.*, 32 (2022) 100921.
- [2] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat Rev Mater.* 1 (2016) 16013.
- [3] F. Cuevas, B. Laïk, J. Zhang, M. Mateos, J.-P. Pereira-Ramos, M. Latroche, "Mechanochemical synthesis of pseudobinary Ti-V hydrides and their conversion reaction with Li and Na", *J. Alloys Comp.*, 939 (2023) 168785.

# STO12. Challenges in the synthesis, characterization and regeneration of nitrogen-, boron- (and/or) aluminum based materials for hydrogen storage applications

**Carlos A. CASTILLA MARTINEZ<sup>1</sup>, Maxence VINCENT<sup>1</sup>, Umit B. DEMIRCI<sup>1</sup>**

*Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ. Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France*

Among the nitrogen- and boron-based materials that have been considered for the chemical storage of hydrogen, ammonia borane ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB) is the most studied. This compound carries a high amount of  $\text{H}_2$  (19.4 wt. % or  $145 \text{ g H}_2 \text{ L}^{-1}$ ) that can be released through a thermolysis reaction. However, there are some drawbacks associated to this reaction: 1) dehydrogenation temperature above  $100^\circ\text{C}$ ; 2) production of unwanted gaseous byproducts (i.e.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ); 3) formation of boron- and nitrogen-based polymers with complex composition and 4) irreversibility of the reaction. While there are many approaches reported to address points 1 and 2, issues 3 and 4 have not been widely studied. During the first dehydrogenation step ( $100\text{-}130^\circ\text{C}$ ), AB releases the first equivalent of  $\text{H}_2$  and forms polyaminoborane. In the  $130\text{-}200^\circ\text{C}$  range, other polymers such as polyiminoborane and polyborazylene are formed. Therefore, heating AB up to  $200^\circ\text{C}$  results in the formation of a solid residue containing a mixture of different polymers that have not been fully characterized due to their complexity (Figure 1). The irreversibility of the reaction and thus the regeneration of AB from these solid polymers is another difficult task. Some approaches have been suggested in the literature in order to regenerate AB but none of them are energy efficient [1].



**Figure 1.** Illustrative schema of the reported solid products formed by the thermolysis of AB

Similar to AB, ammonia alane ( $\text{NH}_3\text{AlH}_3$ , AAl) is a promising material for the chemical storage of hydrogen as it carries a considerable amount of hydrogen (12.8 wt. % or  $148 \text{ g H}_2 \text{ L}^{-1}$ ). AAl presents protic ( $\text{H}^{\delta+}$ ) and hydridic ( $\text{H}^{\delta-}$ ) hydrogens as AB does. Different to AB, the aluminum atom is less electronegative than the boron atom and therefore, the release of hydrogen is easier in comparison with AB. However, the AAl has never been obtained experimentally. Thus, there is an interest on the synthesis and characterization of this molecule.

In this presentation, we give some results and challenges that we have found during the synthesis, characterization and regeneration of these nitrogen-, boron- (and/or) aluminum-based materials. More details will be presented at the FRH2 3<sup>rd</sup> reunion.

[1]U. Demirci, *Energies*, **2020**, 13(12), 3071.

## STO13. Nouveaux catalyseurs pour la déshydrogénation du benzyltoluène

**Valérie Meille<sup>1</sup>, Catherine Pinel<sup>1</sup>, Nuno Rocha Batalha<sup>1</sup>, Laurent Piccolo<sup>1</sup>, Chloé Thieuleux<sup>2</sup>**

*1 – IRCELYON – CNRS, Univ. Lyon 1 – Villeurbanne*

*2 – CP2M – CNRS, Univ. Lyon 1, CPE Lyon – Villeurbanne*

Parmi les LOHC les plus prometteurs, le benzyltoluène (H0-BT) et son produit perhydrogéné (H12-BT) présentent l'avantage d'être liquides dans une large gamme de températures. Le H0-BT, disponible sous forme d'un mélange d'isomères de position, est fabriqué à gros tonnage comme fluide caloporteur. Une fois hydrogéné, il permet de stocker 6 molécules d'hydrogène. La déshydrogénation est le point critique du procédé, car la réaction est endothermique et doit être conduite à température élevée, diminuant alors l'efficacité énergétique du système.

Le projet européen UnLOHCked ambitionne de proposer un procédé couplant la déshydrogénation du H12-BT à une pile à combustible à oxyde solide (SOFC), permettant ainsi d'utiliser la chaleur de la pile pour la réaction de déshydrogénation. Une démonstration doit être faite avec un fonctionnement de plus de 500 h et produisant  $\geq 10$  kg H<sub>2</sub>/jour à pression atmosphérique. Un autre défi du projet est de limiter l'emploi de catalyseurs à base de matériaux critiques. Une tâche importante consiste donc à développer des catalyseurs actifs et sélectifs pour la réaction de déshydrogénation de l'H12-BT à température modérée.

La stratégie prévue pour mener à bien le projet comprend notamment le développement des matériaux suivants :

- des catalyseurs bimétalliques NiZn, NiCu, NiSn mais aussi PtSn, PtNi, de différentes tailles et différentes phases d'alliage, supportés sur oxydes,
- des catalyseurs « single-atoms » de Fe et Ni, supportés sur carbone dopé,
- des zéolithes de type MFI ou chabazite, comme supports de phase active permettant de faciliter la diffusion d'hydrogène à la surface du support.

Les systèmes catalytiques seront évalués en réacteur fermé sur le liquide, et ouvert sur le gaz. Le meilleur système sera évalué en réacteur continu et sa synthèse sera extrapolée à plus large échelle pour le pilote de démonstration.

# STO14. Etude structurale et thermodynamique des composés $\text{LaY}_{2,3}\text{Ni}_{11,5-x}\text{Mn}_x$ avec $0,3 \leq x \leq 1,8$

**Ghofrane Fedlouk, Judith Monnier et Junxian Zhang**

CNRS-UPEC UMR7182, ICMPE, 2-8 Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

L'intermittence des sources renouvelables nécessite l'utilisation de systèmes de stockage. Les hydrures interstitiels présentent un moyen très prometteur pour le stockage solide de l'hydrogène. Nombreuses études ont été menées sur des composés intermétalliques dits d'intercroissance  $AB_x$  ( $3 \leq x \leq 5$ )  $A$  étant une terre rare ou Mg et  $B$  un métal de transition. Ces composés ont des structures très particulières car il s'agit d'un empilement de deux unités de bases  $[AB_3]$  et  $[A_2B_4]$  selon l'axe cristallographique  $c$ . Les plus étudiés sont les  $AB_3$ ,  $A_2B_7$  et  $A_5B_{19}$  car ils possèdent des propriétés d'hydrogénation très intéressantes. Cependant, les composés binaires à base de terres rares et nickel présentent souvent des courbes de sorption de l'hydrogène multiplateaux à des différentes pressions, ce qui les rend inadaptés pour les applications. Pour pallier ce problème, des substitutions sur les deux côtés  $A$  et  $B$  peuvent être envisagées pour réduire le nombre de plateaux. Au cours des dernières années, les composés  $R$ -Mg-Ni ( $R$  = terre rare) ont ainsi connu un succès dans le domaine de l'hydrogène grâce à leurs fortes capacités de stockage et leur très bonne réversibilité [1]. En effet, des travaux récents ont montré un nouveau type de composé ( $A_7B_{23}$ ) basé sur le système La-Mg-Co-Ni, qui se positionne entre  $AB_3$  et  $A_2B_7$  et qui possède de très bonnes propriétés d'hydrogénation [2,3]. En revanche la pression d'évaporation élevée du magnésium rend la synthèse difficile, particulièrement à l'échelle industrielle.

De ce fait, le développement d'autres composés sans Mg est intéressant, avec substitution sur les sites  $A$  et  $B$  et fait l'objet de ce travail. Nous étudions les composés  $\text{LaY}_{2,3}\text{Ni}_{11,5-x}\text{Mn}_x$  avec  $0,3 \leq x \leq 1,8$ , qui possèdent une stœchiométrie  $AB_{3,48}$  entre  $AB_3$  et  $A_2B_7$ . Leurs propriétés structurales, chimiques et d'hydrogénation seront présentées (Figure 1).

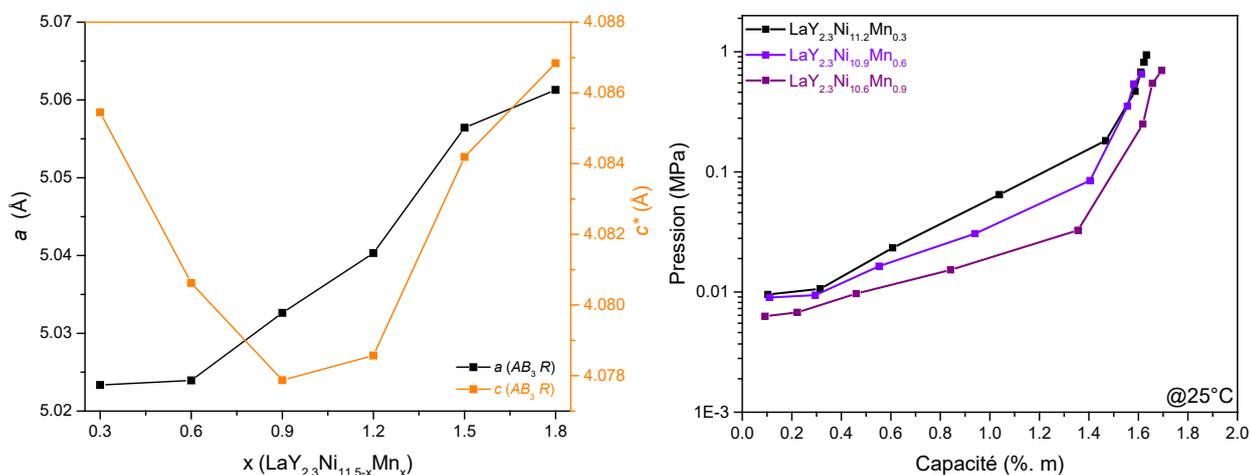


Figure 1 (à gauche) l'évolution des paramètres de maille de la phase  $AB_3$  en fonction de la teneur en Mn dans  $\text{LaY}_{2,3}\text{Ni}_{11,5-x}\text{Mn}_x$ . (à droite) Les courbes d'absorption PCI des composés  $\text{LaY}_{2,3}\text{Ni}_{11,5-x}\text{Mn}_x$  ( $x=0,3 ; 0,9 ; 1,2$ )

## Références :

- [1] W. Jiang, Y. Chen, M. Hu, C. Zeng, et C. Liang, « Rare Earth-Mg-Ni-based alloys with superlattice structure for electrochemical hydrogen storage », *J. Alloys Compd.*, vol. 887, p. 161381, 2021
- [2] J. Liu *et al.*, « Superior electrochemical performance of La-Mg-Ni-based alloys with novel  $A_2B_7$ - $A_7B_{23}$  biphasé superlattice structure », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 80, p. 128-138, 2021
- [3] Y. Li, Z. Liu, Z. Guofang, Y. Zhang, et H. Ren, *J. Power Sources*, **2019**, 441, p. 126667

# STO15. Multi principal element alloys for solid hydrogen storage

Kylia MARCUS, Patricia DE RANGO, Laetitia LAVERSENNE

*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

Multi Principal Element Alloys (MPEA) provide an interesting new alloy category for hydrogen storage. Contrary to a conventional alloy where 1 or 2 elements are added in small quantity to an element in high concentration, here at least 4 elements are blended in quasi equal proportions. Depending on composition, the increase of the mixing entropy allows the formation of a monophasic solid solution (cubic or hexagonal). For instance,  $\text{Ti}_{32.5}\text{V}_{27.5}\text{Zr}_{12.5}\text{Nb}_{27.5}$  is a BCC (body centered cubic) single phase multi principal element alloy with a maximum uptake of 1.7 H/M (2.5 wt%). The equilibrium pressure is under 1 bar, which means the hydride has a high thermodynamic stability [1]. This low value of equilibrium pressure is not suitable for storage applications since the dehydridation reaction needs a consequent amount of energy to occur.

With the purpose of tuning the first equilibrium pressure plateau, new compositions are designed based on AB-Type classification, with A a stable hydride forming elements and B an unstable hydride forming element B. TiVFe(Mn/Cr/Nb/Zr) alloys having a BCC major phase were synthesized by induction melting. For TiVNbFe, 2 equilibrium plateaus arose. The first is under 1 bar  $\text{H}_2$  pressure (even at  $T = 300^\circ\text{C}$ ) and the second evolves drastically with temperature (Figure 1a). For TiVMnFe, the first plateau is at 1 bar at  $25^\circ\text{C}$  and increases with temperature (Figure 1b). According to the experimental Pressure Composition Isotherms recorded at  $25^\circ\text{C}$ , the hydrogen capacity decreases importantly, from 1.97 H/M for TiVNbFe to 0.97 H/M for TiVMnFe. In this presentation, we will give details about the microstructural and structural investigations of these materials, in regards with their composition and sorption properties.

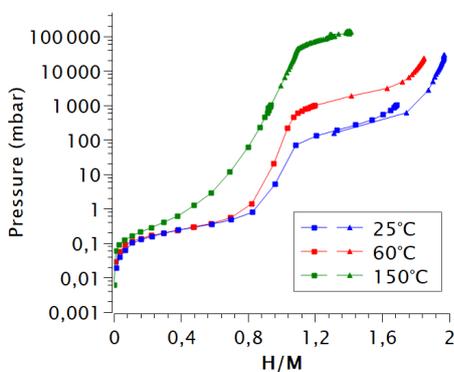


Fig. 1a – Experimental Pressure Compositions Isotherms at 25, 60, 150°C for TiVNbFe

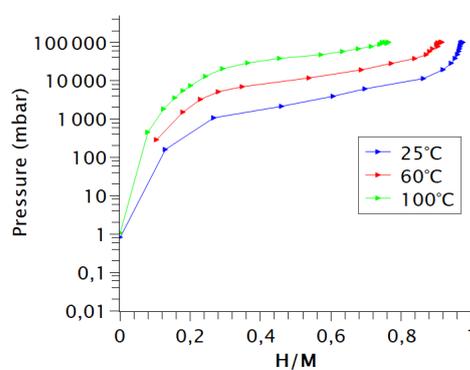


Fig. 1b – Experimental Pressure Compositions Isotherms at 25, 60, 100°C for TiVMnFe

[1] Montero, Jorge, Claudia Zlotea, Gustav Ek, Jean-Claude Crivello, Laetitia Laversenne, and Martin Sahlberg. 2019. "TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties" *Molecules* 24, no. 15: 2799



**Fédération de recherche Hydrogène**

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION  
PACEEP**

**Responsables scientifiques : Marian Chatenet et  
Christophe Coutanceau**

**Réunion plénière La Réunion  
Lundi 22– vendredi 26 mai 2023**

# **PACEEP 1 : Electro-reforming of glucose/xylose mixtures on Pd<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub> nanostructured catalysts**

**Thibault Rafaïdeen, Christophe Coutanceau**

*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers  
4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France*

The electro-conversion of oxygenated compounds from biomass is an interesting mean for the simultaneous production of value-added compounds at both the anode (oxidation products) and cathode (hydrogen or reduction products) in a (paired)-electrolysis cell. The composition of the lignocellulosic biomass depends on the feedstock, but cellulose ranges from 30% to 45%, hemicellulose from 20 to 50% and lignin around 20%.<sup>1</sup> After separation of lignin and carbohydrate polymers by lignocellulosic biomass organosolv pretreatment, hydrolysates contain mainly glucose and xylose and in an economical point of view the conversion of their mixtures could allow avoiding the supplementary step of sugar separation.<sup>2</sup>

Cellulose and hemicellulose represent about the same ratio in lignocellulosic biomass. Cellulose is a polymer composed of only glucose units, and hemicellulose of mainly pentoses (xylose) and hexoses (glucose) units. Therefore, the electro-reactivity of mixtures with glucose/xylose molar ratios of 90%/10%, 70%/30% and 50%/50% will be studied and compared to the ones of pure glucose and xylose solutions.

From linear scan voltammetry and in situ Fourier transform infrared spectroscopy measurements, it was already shown that the best catalyst atomic composition was Pd<sub>0.3</sub>Au<sub>0.7</sub>/C for the electrooxidation of glucose and xylose in alkaline medium, in terms of activity and selectivity.<sup>3</sup> This is confirmed for glucose/xylose mixtures in this contribution.

Chronoamperometry measurements at 293 K in a 25 cm<sup>2</sup> electrolysis cell at different cell voltages allowed accumulating reaction products, that were further qualitatively and quantitatively analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). Although in all cases, the proportion of the main reaction products (gluconate and xylonate) is very close to the glucose/xylose ratio in the electrolyte, a deeper analysis of the results shows that the contributions of xylose to the formation of reaction products is always lower in proportion than the initial xylose ratio in solution and therefore that glucose is more electro-reactive than xylose at Pd<sub>0.3</sub>Au<sub>0.7</sub> surface.

CC thanks the French National Research Agency (ANR) through the GLUCONIC Project (ANR-20-CE43-0005), and the European Union's Horizon Europe research and innovation program under grant agreement No 101070856 ELOBIO for funding.

1- E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S. I. Andersen, C. H. Christensen, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 793–804. Doi: 10.1039/c004518g.

2- B. Su, D. Song, H. Zhu, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020, 8, 435. Doi: 10.3389/fbioe.2020.00435.

3- T. Rafaïdeen, S. Baranton, C. Coutanceau, *Appl. Catal. B* 2019, 243, 641–656. Doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.006.

# PACEEP 2 : Étude de l'électro-oxydation de l'isopropanol sur des catalyseurs à base de Pt

Jesús González-Cobos<sup>1</sup>, Antoinette Boreave<sup>1</sup>, Rohib Rohib<sup>1</sup>, Anthony Vivien<sup>2</sup>, Chloé Thieuleux<sup>2</sup>, Laurent Veyre<sup>2</sup>, Essyllt Louarn<sup>1,3</sup>, Valérie Meille<sup>1</sup>, Mathieu Prévot<sup>1</sup>, Philippe Vernoux<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Laboratory of Catalysis, Polymerization, Processes and Materials, CP2M UMR 5128 CNRS-UCB Lyon 1-CPE Lyon, CPE Lyon 43 Bd du 11 Novembre 1918, Institut de Chimie de Lyon, Université de Lyon, 69616 Villeurbanne, France

<sup>3</sup>Université Paris Saclay, Fac des Sciences, CNRS, Institut de Chimie Physique, F-91405 Orsay

L'utilisation de piles à combustible à alcool direct suscite de plus en plus d'intérêt en tant qu'alternative aux piles à combustible à hydrogène, à cause de la faible densité énergétique par volume de l'hydrogène et les difficultés liées à son stockage, son transport et sa manipulation. Dans le cas des piles à combustible à isopropanol direct (DIFC), la réaction d'électro-oxydation de l'alcool isopropylique (IPA pour isopropanol) évite la production de CO<sub>2</sub> à l'anode, contrairement à l'oxydation du méthanol ou de l'éthanol, par exemple [1]. En outre, le principal produit de cette oxydation, l'acétone, est facilement hydrogéné en 2-propanol, soit par catalyse, soit par électrochimie. Ainsi, l'acétone devient un accepteur d'hydrogène prometteur pour le couplage avec des vecteurs d'hydrogène organiques liquides dans un système approprié d'hydrogénation par transfert [2]. Cependant, les anodes les plus étudiées des DIFC utilisent généralement des catalyseurs à base de Pt, qui souffrent d'une désactivation due à la forte adsorption de l'acétone. L'utilisation de catalyseurs bimétalliques, par exemple PtRu, résout partiellement ce problème [1,3], mais aucune compréhension approfondie du phénomène de désactivation n'a été établie jusqu'à présent.

Notre groupe de recherche étudie la réaction d'électro-oxydation de l'isopropanol en milieu acide sur des catalyseurs commerciaux Pt et PtRu supportés sur charbon, dans différentes conditions opératoires (potentiel appliqué, concentration en isopropanol, température de cellule), dans le but de comprendre les phénomènes de désactivation et l'effet promoteur du Ru. Nous avons observé que PtRu/C s'est avéré plus actif en terme de potentiel d'amorçage (Figure 1), et plus stable que le Pt/C. Toutefois les conditions opératoires choisies influencent fortement l'empoisonnement du catalyseur. Pour cela, un protocole de régénération électrochimique qui préserve le catalyseur, a été proposé. La sélectivité de l'anode vis-à-vis de l'acétone, et la sélectivité de la cathode vis-à-vis de l'hydrogène ont également été mesurées par analyse des produits par HPLC pour la phase liquide et par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse pour la phase gazeuse.

Par ailleurs, notre groupe explore également des méthodes de synthèse de catalyseurs bimétalliques à base de Pt, dans le but de développer des catalyseurs plus actifs et résistants à la désactivation.

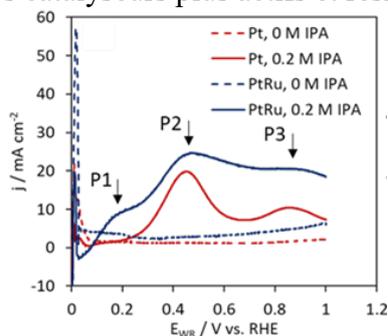


Figure 1. Voltampérométrie sur les catalyseurs PtRu/C (bleu) et Pt/C (rouge) avec un électrolyte nu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, lignes pointillées) et en présence d'IPA 0,2 M (lignes pleines) à 25°C. Vitesse de balayage : 5 mV s<sup>-1</sup>.

Remerciement ANR SAFHYR

[1] M. Brodt, K. Müller, J. Kerres, I. Katsounaros, K. Mayrhofer, P. Preuster, P. Wasserscheid, S. Thiele, Energy Technol., 9 (2021) 2100164.

[2] G. Sievi, D. Geburtig, T. Skeledzic, A. Bösmann, P. Preuster, O. Brummel, F. Waidhas, M.A. Montero, P. Khanipour, I. Katsounaros, J. Libuda, K.J.J. Mayrhofer, P. Wasserscheid, Energy Environ. Sci., 12 (2019) 2305.

[3] C.-G. Lee, H. Ojima, M. Umeda, Electrochim. Acta, 53 (2008) 302.

# PACEEP 3 : L'hydrogène comme coproduit de la conversion électrocatalytique du glucose en composés à haute valeur ajoutée

Théo Faverge <sup>1,2</sup>, Frédéric Maillard <sup>1</sup>, Marian Chatenet <sup>1</sup> et Christophe Coutanceau <sup>2</sup>

<sup>1</sup>LEPMI, UMR 5279 Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France

La chimie fine repose historiquement sur l'extraction et le raffinage de ressources fossiles [1]. Leur raréfaction ainsi que l'impact environnemental de leur exploitation nous poussent à chercher de nouvelles sources carbonées pour la production de molécules à forte valeur ajoutée. L'utilisation de déchets de biomasse comme substitut [2] est une voie possible, comme par exemple l'extraction de *D*-glucose des fibres de cellulose. Le glucose peut en effet amener à diverses molécules d'intérêt [3], parmi lesquelles le sorbitol et l'acide gluconique, obtenus respectivement par réduction [4][5] et oxydation [6][7] du glucose. La recherche de catalyseurs non-enzymatiques performants pour ces réactions nous a amené à étudier l'activité et la sélectivité de l'or et du nickel en milieu basique.

A l'anode, les résultats de la spectrométrie de masse en ligne (DEMS) semblent montrer que l'oxydation de glucose sur surface d'or s'initie par son adsorption dissociative (déshydrogénation). En effet la production de dihydrogène (H<sub>2</sub>) mise en évidence peut s'expliquer par la formation de H<sub>ad</sub> instables [8] qui diffusent à la surface [9] et se recombinent pour donner le dihydrogène. Le glucose adsorbé est quant à lui oxydé en produits à haute valeur ajoutée tels que l'acide gluconique, selon un mécanisme proposé sur la base d'observations menées *in situ* (électrochimie couplée à la spectroscopie infra-rouge, IR) et *ex situ* (analyse des produits d'électrolyse par chromatographie liquide haute performance, HPLC) ainsi que de l'évaluation du nombre d'électrons échangés par l'emploi de l'électrode tournante à disque-anneau (EDAT).

A la cathode, la réduction du glucose en sorbitol entre en compétition avec le dégagement de l'hydrogène (HER). Les performances HER du nickel dépendent drastiquement du degré d'oxydation de sa surface [10], dont le contrôle précis permet de rechercher la meilleure sélectivité vers le sorbitol. La combinaison de la production de produits à forte valeur ajoutée avec la coproduction d'hydrogène permet *in fine* d'améliorer l'efficacité énergétique globale du procédé.

- [1] P. G. Levi and J. M. Cullen, "Mapping global flows of chemicals: from fossil fuel feedstocks to chemical products," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 4, pp. 1725–1734, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b04573.
- [2] D. Saygin, D. J. Gielen, M. Draeck, E. Worrell, and M. K. Patel, "Assessment of the technical and economic potentials of biomass use for the production of steam, chemicals and polymers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 1153–1167, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.114.
- [3] N. Neha, "Selective electro-oxidation of monosaccharides, disaccharides and oligosaccharides," IC2MP, Poitiers, 2020.
- [4] B. García, J. Moreno, G. Morales, J. A. Melero, and J. Iglesias, "Production of sorbitol via catalytic transfer hydrogenation of glucose," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 5, 2020, doi: 10.3390/app10051843.
- [5] X. Guo *et al.*, "Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 733–740, May 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60077-2.
- [6] H. S. Isbell, H. L. Frush, and F. J. Bates, "Manufacture of calcium gluconate by electrolytic oxidation of dextrose," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 24, no. 4, pp. 375–378, 1932, doi: 10.1021/ie50268a003.
- [7] S. Anastassiadis and I. Morgunov, "Gluconic acid production," *Recent Pat. Biotechnol.*, vol. 1, no. 2, pp. 167–180, May 2007, doi: 10.2174/187220807780809472.
- [8] M. M. Jaksic, B. Johansen, and R. Tunold, "Electrochemical behaviour of gold in acidic and alkaline solutions of heavy and regular water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 18, no. 2, pp. 91–110, Feb. 1993, doi: 10.1016/0360-3199(93)90196-H.
- [9] J. Cornejo-Romero, A. Solis-Garcia, S. M. Vega-Diaz, and J. C. Fierro-Gonzalez, "Reverse hydrogen spillover during ethanol dehydrogenation on TiO<sub>2</sub>-supported gold catalysts," *Mol. Catal.*, vol. 433, pp. 391–402, 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2017.02.041.
- [10] A. G. Oshchepkov *et al.*, "Nanostructured nickel nanoparticles supported on vulcan carbon as a highly active catalyst for the hydrogen oxidation reaction in alkaline media," *J. Power Sources*, vol. 402, no. June, pp. 447–452, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.051.

# PACEEP 4 : Un photoélectrolyseur PEM pour la production d'hydrogène et la valorisation sélective du glycérol

Jie Yu<sup>1</sup>, Jesús González-Cobos<sup>1</sup>, Frederic Dappozze<sup>1</sup>, Philippe Vernoux<sup>1</sup>, Ángel Caravaca<sup>1</sup>, Chantal Guillard<sup>1</sup>

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

De nos jours, le besoin d'alternatives aux carburants fossiles a stimulé la production mondiale de glycérol en tant que coproduit de la production de biodiesel. Par conséquent, étant largement disponible et bon marché, le glycérol est une molécule de plate-forme renouvelable attrayante pour fabriquer des produits chimiques biosourcés à valeur ajoutée comme le glycéraldéhyde (GAD) ou la dihydroxyacétone (DHA) [1]. La photo-électrocatalyse (PEC) est une technologie émergente pour la valorisation du glycérol et d'autre part pour la cogénération d'hydrogène [2].

Dans le cadre de deux études précédentes, notre groupe a dévoilé les propriétés exceptionnelles des matériaux à base de WO<sub>3</sub> en tant que photo-catalyseurs pour la conversion sélective du glycérol [3], et nous avons pu signaler l'amélioration potentielle obtenue par la voie photo-électrocatalytique (PEC) [4]. Les résultats des expériences mentionnées ci-dessus nous ont permis de développer un dispositif expérimental capable de produire simultanément de H<sub>2</sub> et des produits C<sub>3</sub> précieux de manière durable, qui consiste en un photo-électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM).

En utilisant une photo-anode en WO<sub>3</sub>, dans des conditions optimales soit à 60 °C et 1,2 V, nous rapportons d'une part une génération de 11,1 et 5,2 mmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> pour GAD et DHA respectivement à l'anode, et d'autre part une production de 44,0 mmol H<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> à la cathode. Par ailleurs, après avoir effectué des tests dans différentes conditions photo- et électro-catalytiques, nous confirmons l'effet synergique entre l'irradiation lumineuse et le biais externe. En parallèle de cette étude, notre groupe de recherche explore également d'autres types de photo-anodes, comme le ZnO, qui présentent également une performance photo-électrocatalytique prometteuse pour la valorisation du glycérol bien que différents mécanismes soient mis en évidence.

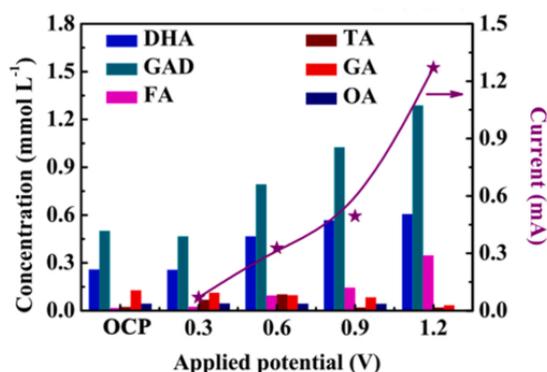


Figure 1 : Influence de la tension sur la production de Dihydroxyacétone (DHA), Glycéraldéhyde (GAD), Formiate (FA), Tartronate (TA), Glycolate (GA), Oxalate (OA), et sur le courant obtenu après 6 h . Anode : WO<sub>3</sub>/C, Cathode : Pt/C, Température : 60 °C, Concentration initiale en glycérol : 0,1 M. Densité de puissance UV : 41 mW cm<sup>-2</sup>.

[1] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, *ChemSusChem*. **2012**, 5, 2106-2124.

[2] A. Mendoza, R. Romero, G.P. Gutiérrez-Cedillo, G. López-Tellez, O. Lorenzo-González, R.M. Gómez-Espinosa, R. Natividad. *Catal. Today*. **2020**, 358, 149-154.

[3] J. Yu, F. Dappozze, J. Martín-Gómez, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, P. Vernoux, A. Caravaca, C. Guillard. *Appl. Catal. B* **2021**, 299, 120616.

[4] J. Yu, J. González-Cobos, F. Dappozze, F. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, P. Vernoux, A. Caravaca, C. Guillard. *Appl. Catal. B* **2022**, 318, 121843.

## PACEEP 5 : ELOBIO: Electrolysis of Biomass

**P. Vernoux<sup>1</sup>, M. Pouilly<sup>1</sup>, I.R. Garduno-Ibarra<sup>1</sup>, A. Boreave<sup>1</sup>, F. Dappozze<sup>1</sup>, J. González-Cobos<sup>1</sup>, V. Meille<sup>1</sup>, M.S. Prévot<sup>1</sup>, L. Retailleau-Mevel<sup>1</sup>, C. Coutanceau<sup>2</sup>, T. Napporn<sup>2</sup>, C. Michel<sup>3</sup>, S.N. Steinmann<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France*

<sup>2</sup>*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers  
4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France*

<sup>3</sup>*Université de Lyon, ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie, F69342, Lyon, France*

This presentation will present the objectives and the preliminary results of ELOBIO (Electrolysis of biomass), a European Pathfinder Challenge project funded by the European Innovation Council for 4 years (2023-2026). The ELOBIO consortium brings together 9 academic labs. The coordinator, CNRS, includes 3 French labs: IRCELYON and LCH in Lyon, and IC2MP in Poitiers. Two institutes of the Karlsruhe Institute of Technology are also involved: The Institute of Applied Materials – Electrochemical Technologies and the Institute for Technology Assessment and Systems Analysis. The four others partners are the University of Castilla-La Mancha, the Fraunhofer Institute for Chemical Technology, The University Polytechnic of Madrid and the Dutch Institute for Fundamental Energy Research.

The ELOBIO consortium aims at advancing biomass electrolysis as a novel technological means of green H<sub>2</sub> production. ELOBIO will demonstrate that electrocatalytic oxidation of biomass-derived molecules offers the possibility to simultaneously reduce the energy cost and improve the chemical value of the byproduct of H<sub>2</sub> production compared to the current water splitting technology. ELOBIO targets the development of low-temperature electrolyzers capable of a large-scale production of H<sub>2</sub> and value-added decarbonized chemicals, originating from the cellulosic biomass renewable exploitation. The project will design, build-up, test and improve a lab-scale prototype electrolysis cell at TRL4 involving a selective electrocatalytic cathode for the hydrogen evolution reaction and an electrocatalytic anode capable of selectively oxidizing biomass-derived compounds. Aldose-type sugars (glucose and xylose) and furanic compounds (5-hydroxymethylfurfural) were selected as model biomass for the validation of the concept. These molecules will be selectively converted to value-added chemicals which can be valorised in various sustainable chemical processes such as the production of biopolymers. Furthermore, several emerging technologies will be explored to further enhance the energy efficiency of the green hydrogen electrolytic production, such as electrolysis assisted with an additional renewable source of energy (ultrasound, magnetic field) or coupled with the concept of electrochemical promotion of catalysis. The technological advancements achieved in ELOBIO will scrupulously follow the EU recommendations on critical material avoidance, circularity and decarbonation objectives. A precise and detailed social life cycle will allow to pinpoint and reduce the sources of negative social, environmental and economic impacts of the proposed technology and thus improve its sustainability.

The authors thank the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under grant agreement N° 101070856 ELOBIO (Electrolysis of Biomass) for funding.

# PACEEP 6 : Catalyseurs sans métaux précieux pour piles à combustible à membrane échangeuse d'anions

Simon Amigues<sup>1</sup>, Nicolas Bibent<sup>1</sup>, Arsène Gervex<sup>2</sup>, Laetitia Dubau<sup>2</sup>, Frédéric Maillard<sup>2</sup>, Frédéric Jaouen<sup>1</sup>

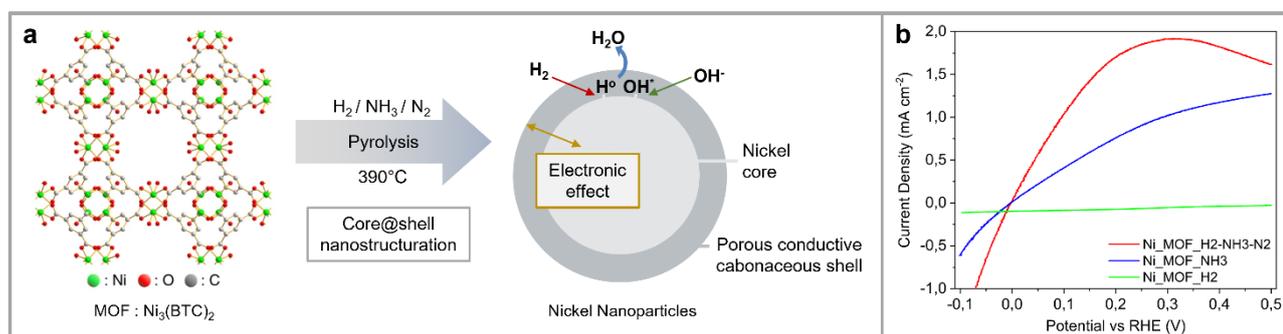
<sup>1</sup>ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble

L'utilisation de l'hydrogène vert comme vecteur énergétique pourrait permettre de réduire nos émissions de gaz à effet de serre et d'atteindre les objectifs de neutralité carbone fixés par de nombreux pays à l'horizon 2050. L'hydrogène peut être produit par électrolyse de l'eau, en utilisant de l'électricité provenant préférentiellement de source renouvelable, et peut être reconverti à la demande en électricité par des systèmes appelés pile à combustible. De tels systèmes sont déjà commercialisés, mais du fait de leur milieu acide, la génération actuelle de piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) nécessite des catalyseurs à base de métaux précieux, en particulier le platine, constituant un obstacle à leur déploiement à grande échelle. À l'inverse, les piles à combustible à membrane échangeuse d'anions (AEMFC), fonctionnant à pH élevé, ouvrent la voie à l'utilisation de catalyseurs sans métaux précieux, plus abordables et durables.

Pour catalyser la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) en milieu alcalin, le nickel (Ni) a montré des performances intéressantes pour remplacer les métaux précieux à l'anode des AEMFC [1]. Pour améliorer l'activité intrinsèque du Ni et atteindre les performances des métaux précieux, deux approches sont étudiées dans la littérature : l'optimisation des propriétés du Ni par alliage avec d'autres éléments abondants de la croûte terrestre, ou une nanostructuration cœur@coquille du nickel par une coquille protectrice de carbone. Nous étudions cette deuxième approche par la synthèse mécano-chimique d'un solide hybride poreux cristallisé (ou Metal-Organic Framework, MOF) de Ni<sup>2+</sup> et BTC (acide 1,3,5-benzenetricarboxylique), suivie d'une pyrolyse sous différentes atmosphères (Figure 1.a). Comme décrits dans la littérature [2], nos observations montrent l'influence importante des différents gaz utilisés dans les atmosphères de recuit (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et combinaisons) sur les performances électrochimiques des catalyseurs synthétisés (Figure 1.b).

Les matériaux pour l'anode sans métaux précieux développés sont caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique, adsorption d'azote et techniques électrochimiques, incluant des tests en piles AEMFC.



**Figure 2 | Pyrolyse du MOF et performances électrochimiques des catalyseurs obtenus. (a) Pyrolyse appliquée au MOF pour la formation et la nanostructuration des particules de nickel et schéma de la particule obtenue. (b) Courbes de polarisation des catalyseurs synthétisés : influence de l'atmosphère de pyrolyse sur les performances électrochimiques.**

[1] S. Zhao, S. Chen, H. Sun, C. H. Fan, « An Efficient Group Metal Electrocatalyst for the Efficient Hydrogen Oxidation Reaction », Adv. Funct. Mater., vol. 31, no 20, 2021, p. 2010633.

[2] W. Ni et al., « An efficient nickel hydrogen oxidation catalyst for hydroxide exchange membrane fuel cells », Nat. Mater., vol. 21, no 7, 2022, p. 804.

# PACEEP 7 : Functionalized redox mediator TEMPO for chemically regenerative redox fuel cells

**Bacabe Rémi, Jones Deborah, Rozière Jacques, Donzel Nicolas, Dupont Marc, Lecoœur Frédéric, Cavaliere Sara, Niebel Claude, Blanchard Pierre-Yves**

*ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France*

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont l'une des alternatives prometteuses envisagées afin de remplacer les dispositifs utilisant des combustibles fossiles. Cependant les PEMFC souffrent de la réaction lente de réduction de l'oxygène (ORR), nécessitant une quantité importante de catalyseurs à base de platine. Les électrodes représentant 50% du coût d'une pile à combustible, diminuer la quantité de ce métal noble de la cathode permettrait de grandement réduire les coûts du système (80% du platine est présent à la cathode). Dans ce but, cette étude porte sur une technologie alternative de PEMFC, les piles à combustible régénérable chimiquement (CRRFC)[1] qui ont pour principe d'utiliser, à la place du platine à la cathode, une molécule électro-active en solution visant à servir de médiateur pour la réduction de l'oxygène. Cette molécule une fois électro-réduite à la cathode est re-oxydé chimiquement par l'oxygène dans un réacteur externe. Ce médiateur doit donc posséder différentes propriétés : une réaction d'oxydo-réduction rapide et réversible, un potentiel standard élevé, une cinétique rapide de régénération chimique par l'oxygène, une haute solubilité en milieu aqueux et stabilité dans les gammes de température de fonctionnement de la pile. De plus cette molécule doit posséder une taille suffisante pour ne pas diffuser à travers la membrane ionomère.

Ce travail présente l'utilisation du médiateur redox TEMPO dans le système CRRFC. Cette molécule est fonctionnalisée par synthèse organique afin d'augmenter sa taille et réduire sa perméabilité à travers la membrane, ce qui représente l'un des problèmes majeurs dans les systèmes de batterie à flux (RFB) se basant sur un principe similaire[2]. Les médiateurs redox organiques synthétisés ont été étudiés par électrochimie *ex situ* puis *in situ* en pile à combustible à flux régénérable chimiquement afin d'accéder aux performances du système et de ses limites.

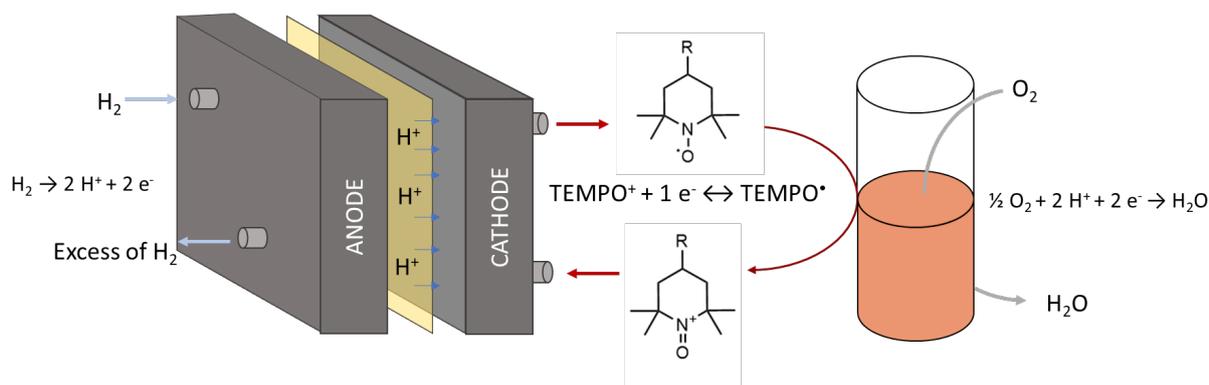


Figure 3 Schéma du fonctionnement de la pile à combustible à flux régénérable chimiquement

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR-20-CE05-0043 (projet ELMOROX)

- [1] C.W. Anson, S.S. Stahl, Mediated Fuel Cells: Soluble Redox Mediators and Their Applications to Electrochemical Reduction of  $O_2$  and Oxidation of  $H_2$ , Alcohols, Biomass, and Complex Fuels, (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00717>.
- [2] L.J. Small, H.D. Pratt, T.M. Anderson, Crossover in Membranes for Aqueous Soluble Organic Redox Flow Batteries, J Electrochem Soc. 166 (2019) A2536–A2542. <https://doi.org/10.1149/2.0681912jes>.

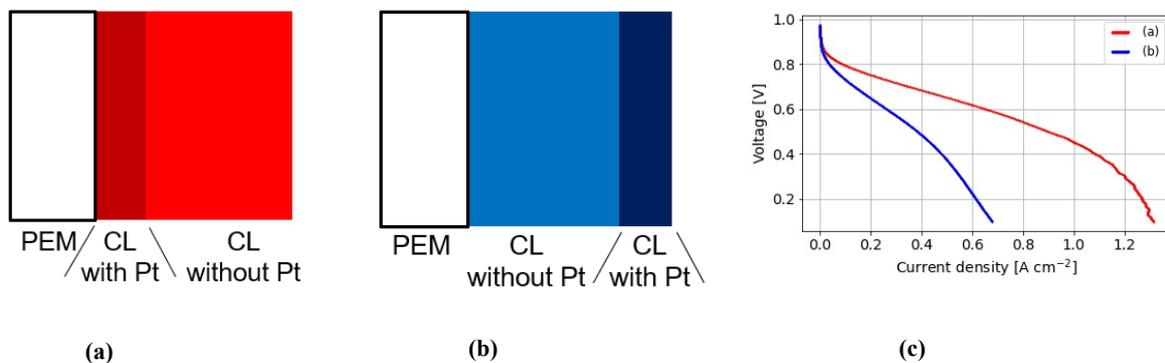
# PACEEP 8 : Détermination des limitations de transport de la couche catalytique cathodique de la pile à combustible PEM

Tom Servais, Nathalie Job

*Université de Liège, Dpt. de Chemical Engineering – Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie, Allée du Six Août 11, 4000 Liège, Belgique*

Pour réduire la quantité de catalyseur à l'intérieur des électrodes de piles à combustible PEM et, par conséquent, leur coût de fabrication, le platine est dispersé sous forme de particules de taille nanométrique sur un support de carbone conducteur. La couche catalytique offre une surface catalytique élevée, mais sa structure est à l'origine de surtensions dues à la résistance (ionique et électrique) et aux limitations diffusionnelles. L'importance relative de ces pertes d'énergies n'est pas aisément quantifiable ou prévisible à partir de la structure de l'électrode, et une modification du support carboné peut entraîner une répartition différente de ces limitations.

Cette étude a pour but d'étudier l'origine des limitations de performance du côté de la cathode de la pile à combustible PEM en utilisant différentes configurations de couches catalytiques. Pour distinguer les surtensions ionique et diffusive, deux configurations d'électrode ont été réalisées à partir de catalyseur Pt/noir de carbone et de noir de carbone seul (Fig. 1). Les couches catalytiques ont été préparées à l'aide d'une technique de spray robotisé et caractérisées sur un banc d'essai de pile à combustible de 5 x 5 cm<sup>2</sup>. Lorsque le Pt est proche de la membrane (Figure 1a), la distance à parcourir par les protons est faible. L'oxygène doit cependant diffuser à travers toute la couche catalytique pour atteindre les sites actifs. La distribution du Pt dans la Figure 1b a l'effet inverse sur les espèces chimiques : les protons doivent traverser toute l'épaisseur de la couche catalytique à travers le réseau d'ionomère alors que la diffusion de l'oxygène a lieu sur une distance plus courte. Les résultats expérimentaux indiquent effectivement une forte dépendance de la performance avec la conductivité ionique, puisque la courbe tension-courant chute à mesure que le chemin des protons s'allonge. A terme, l'étude sera poursuivie avec des électrodes de différente structure, préparées à partir de carbones différents.



*Figure 1 – Configurations des couches catalytiques actives/inactives (a,b). Courbes de polarisation relatives aux configurations décrites (c).*

# PACEEP 9 : Caractérisation du transfert de masse dans une pile à combustible microfluidique par spectroscopie infrarouge

**Marine Garcia<sup>1</sup>, Alain Sommier<sup>1</sup>, Dominique Michau<sup>2</sup>, Gérald Clisson<sup>3</sup>, Jean-Christophe Batsale<sup>1</sup>, Stéphane Chevalier<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Institut technologique des Arts et Métiers, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP  
Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M), Bâtiment A11,  
351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

<sup>2</sup> *Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP  
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)  
F-33600 Pessac, France*

<sup>3</sup> *Solvay, LOF, UMR 5258, CNRS, Université de Bordeaux  
33600 Pessac, France*

Les piles à combustible sont des dispositifs permettant de transformer l'énergie stockée dans un oxydant et un réducteur en électricité grâce aux réactions électrochimiques [1]. La technologie la plus mature pour réaliser cette conversion est la pile hydrogène à membrane échangeuse de protons (PEMFC), mais d'autres systèmes alternatifs émergent. En particulier, les piles à combustible microfluidiques (PCM) ont permis de s'affranchir des problématiques liées à l'utilisation d'une membrane et du stockage gazeux grâce à l'utilisation de réactifs liquides à température et pression ambiante [2]-[3]. Les dimensions du canal (1-5 mm de large et 20-100  $\mu\text{m}$  de haut) permettent un écoulement co-laminaire des deux réactifs et de l'électrolyte liquides dans un micro-canal contenant les électrodes. Les PCMs n'ont donc pas de membrane et leurs performances sont principalement liées aux phénomènes de transport de masse et de charges [4]. Plusieurs études présentent des modèles afin d'appréhender l'impact de ces phénomènes sur les performances [5]–[7]. Ces modèles reposent sur la connaissance de paramètres tels que le taux de réaction ( $k_0$ ) ou la diffusivité ( $D$ ). Cependant ces paramètres peuvent varier fortement selon les conditions expérimentales (température, courant), les matériaux d'électrodes et le design des PCMs, nécessitant donc le développement de méthode de caractérisation in situ.

Ainsi, le travail qui sera présenté dans cette communication rapporte le développement d'une plateforme d'imagerie spectroscopique infrarouge pour la mesure à la microéchelle du transfert de masse dans une PCM en fonctionnement. Le système d'imagerie développé permet d'imager le champ de concentration des réactifs à partir de leur signature spectrale et d'en déduire la distribution de courant avec une résolution de 10  $\mu\text{m}$ /pixel. Un modèle analytique du transfert de masse (advection/réaction/diffusion) couplé au champ de concentration 2D permet de déterminer  $k_0$  et  $D$  pour différentes conditions opératoires. Cette nouvelle technique de caractérisation ouvre donc de nouvelles perspectives pour prédire et optimiser les performances des PCM.

- [1] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*. 2008.
- [2] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, and G. M. Whitesides, "Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 44, pp. 12930–12931, 2002, doi: 10.1021/ja020812q.
- [3] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski, and P. J. A. Kenis, "Microfluidic fuel cell based on laminar flow," *J. Power Sources*, vol. 128, no. 1, pp. 54–60, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.052.
- [4] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*. 2014.
- [5] T. Gervais and K. F. Jensen, "Mass transport and surface reactions in microfluidic systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 4, pp. 1102–1121, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2005.06.024.
- [6] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, "Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 70, no. 2, p. 24, 2004, doi: 10.1103/PhysRevE.70.021506.
- [7] A. Bazylak, D. Sinton, and N. Djilali, "Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study," *J. Power Sources*, vol. 143, no. 1–2, pp. 57–66, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.029.

# PACEEP 10 : Vers la compréhension des impacts des harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement d'une PEMFC-BT

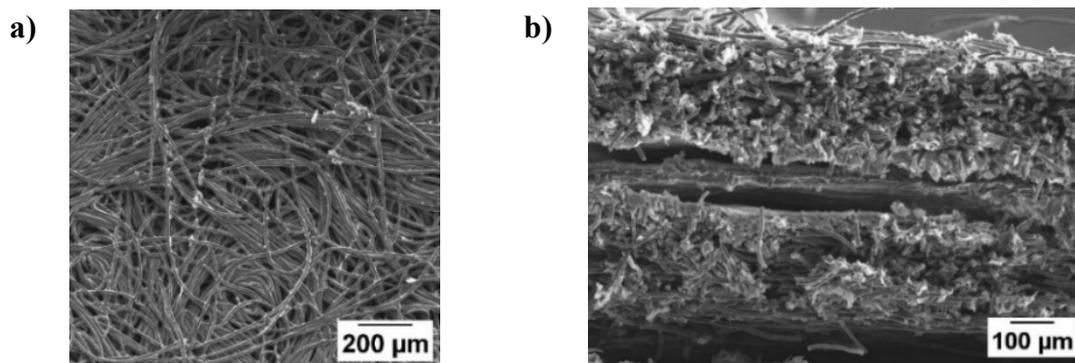
**Morgane Stodel<sup>1</sup>, Djazia Zouiche<sup>1</sup>, Raphaël Chattot<sup>2</sup>, Pascal Lenormand<sup>1</sup>, Christophe Tenailleau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CIRIMAT, UMR 5085 CNRS, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France

<sup>2</sup> ICGM, UMR 5253 CNRS, Université Montpellier, 34293 Montpellier, France

Il est primordial d'analyser et de comprendre les interactions des composants d'un système et leur évolution dans le temps afin de mieux savoir dimensionner, estimer la durée de vie et la sûreté de fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionnant à basse température (PEMFC-BT). Le projet HeMoWHy, porté par l'IRT – Saint Exupéry rassemblant des partenaires académiques (CIRIMAT, ICGM, Laplace, IMFT, LGC) et plusieurs partenaires industriels, œuvre ainsi à l'approfondissement des connaissances sur les mécanismes de vieillissement/défaillances. Des essais spécifiques seront réalisés pour identifier l'influence des harmoniques de courants hautes fréquences générés par l'électronique de puissance (convertisseur DC/DC) sur le vieillissement d'une PEMFC-BT à l'échelle des matériaux constitutifs des Assemblages Membrane/Electrodes (AME). L'une des rares études préalables a montré que les variations de courants à basses fréquences (100Hz) accélèrent les mécanismes de dégradation de la cellule en asséchant la membrane et en inondant la cathode [1].

Des AME commerciales fournies par différents fabricants, dont FuelCell Store, sont analysées en premier lieu afin de mieux comprendre l'agencement des différents constituants et prévoir les interactions qui pourraient affecter leur durée de vie sous sollicitations électriques particulières. L'épaisseur de la membrane est de 50  $\mu\text{m}$ , avec un chargement en Platine à l'anode compris entre 0,15-0,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  et entre 0,25-0,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  à la cathode. Plusieurs techniques de caractérisation (micro-)structurales sont notamment utilisées pour étudier les mécanismes de dégradation des matériaux constitutifs des AME: la diffraction des rayons X ex-situ et in-situ, la tomographie à rayons X, la microscopie électronique (Figure 1), etc... Finalement, la première action de cette thèse est de mettre en place une méthodologie pour investiguer les AME.



**Figure 1** : Images MEB d'une AME vue (a) en surface et (b) en tranche montrant les différentes couches

[1] J. Kim, M. Jang, B. Cho and Y. Tak, Characteristic Analysis and Modeling on PEMFC Degradation associated with low frequency ripple current effects, *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition* **2011**, 3336-3342.

# PACEEP 11 : Recent developments in PEM water electrolysis

P. Millet<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *ICMMO, bât. H. Moissan, Université Paris-Saclay, 91400 Orsay, France*

<sup>2</sup> *Elogen, 8 avenue du Parana, 91940 Les Ulis, France*

PEM water electrolysis is an already old technique, developed in the 1970s as a sister technology to PEM fuel cells [1,2]. The core of the cell is based on the use of a thin membrane electrolyte (thickness typically between 50 and 250 microns, depending on the service pressure of the hydrogen produced). This electrolyte is a protonically conductive polymer from the PFSA family (perfluorosulfonated acids), with low gas permeability and which therefore also serves as an inter-compartment separator. A major characteristic of this type of cell, which largely contributed to its success, is that the gases (H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>) which are produced in each of the two porous catalytic layers (anodic and cathodic), are evacuated at the back of the inter-polar space and therefore outside the electric field lines. This results in a set of operational characteristics (for example the possibility of operating at current densities of several A/cm<sup>2</sup> [3], great compactness and great reactivity in the transient polarization regime) which make the concept extremely efficient and attractive. It is therefore called upon to play a central role in the energy transition since it allows the production of green hydrogen from renewable energy sources, operates satisfactorily in very transient conditions and can also provide grid services [4]. Over the past few years, significant progress has been made in order, on the one hand, to increase performance (improvement in efficiency and compactness by using novel and more efficient electrocatalysts [5], increase in service life, cost reduction) and, on the other hand, to market machines of increasing capacity in order to meet the production needs (centralized or delocalized) of several tens or even hundreds of MW, for the mobility or industrial decarbonization markets. The purpose of this communication is to take stock of these advances and to draw up some future prospects in the short and medium terms, while addressing the issues related to the use of electrocatalysts based on precious metals and the procedures in progress on PFSA under REACH.

[1] W.T. Grubb, L.W. Niedrach, *Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes. II. Low Temperature H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., 107(2) (1960) 131 – 134.

[2] D. Bessarabov, P. Millet, ‘*PEM water Electrolysis*’, B.G. Pollet Ed., Academic Press, Elsevier (2018).

[3] A. Villagra, P. Millet, *An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities*, Int. J. Hydrogen Energy, 44(20) (2019) 9708-9717.

[4] L. Allidières, A. Brisse, P. Millet, S. Valentin, M. Zeller, *On the ability of PEM water electrolyzers to provide power grid-services*, Int. J. Hydrogen Energy, 44(20) (2019) 9690-9700.

[5] M. Chatenet, B.G. Pollet, D.R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R.D. Braatz, M.Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y.-S. Horn, H. Schäfer, *Water electrolysis : from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments*, Chem. Soc. Rev., 51 (2022) 4583-4762.

# PACEEP 12 : Électrodes efficaces à base d'alliages Ni-Fe industriels pour le dégagement d'oxygène en milieu alcalin

**Eric Sibert<sup>1</sup>, Lucile Magnier<sup>1,2</sup>, Céline Pascal<sup>2</sup>, Virginie Roche<sup>1</sup>, Irina Shchedrina<sup>3</sup>, Richard Bousquet<sup>4</sup>, Valérie Parry<sup>2</sup> & Marian Chatenet<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, F-38000 Grenoble

<sup>3</sup> Pierre Chevenard Research Center, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France

<sup>4</sup> Product Development, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France

La conversion de l'électricité en hydrogène est une voie envisagée pour stocker de l'électricité "renouvelable", ce qui pourrait contribuer à limiter notre empreinte carbone. L'hydrogène "propre" peut être produit par électrolyse de l'eau ; les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEMWE) actuels sont plutôt efficaces sur le plan énergétique et compatibles avec un fonctionnement transitoire (intermittent) (une condition préalable au stockage de l'électricité renouvelable), mais ces systèmes emploient des membranes échangeuses de protons perfluorosulfoniques dont la production n'est ni bon marché ni "verte", et des métaux précieux du groupe du platine [1] qui sont à la fois rares et chers [2]. Qui plus est, leur durabilité est encore sujette à caution [3]. Les électrolyseurs alcalins (AWE) sont industriellement matures depuis des décennies, essentiellement parce qu'ils peuvent fonctionner avec un recours limité aux platinoïdes [4] (par exemple avec des catalyseurs à base de Ni [5, 6]), mais leurs performances restent inférieures à celles des PEMWE [7]. Il est encore possible d'améliorer à la fois l'activité initiale et la stabilité à long terme des électrodes utilisées dans l'électrolyse alcaline de l'eau.

Les aciers inoxydables sont utilisés depuis longtemps comme supports dans les systèmes alcalins, en raison de leur robustesse et de leurs bonnes propriétés de conduction des électrons. Plus récemment, l'acier inoxydable s'est révélé lui-même actif pour les réactions de dissociation de l'eau [8, 9]. En effet, les aciers inoxydables contiennent des quantités non négligeables de nickel et, s'ils sont correctement "activés", ils peuvent former une "couche de passivation" qui présente une activité très intéressante pour le dégagement d'oxygène [10, 11].

Dans cette présentation, la composition chimique ainsi que le processus de fabrication d'alliages riches en Fe ou en Ni ont été évalués en fonction de leurs performances en matière de dégagement d'oxygène (OER). La nature de leurs sites actifs est dévoilée en couplant des caractérisations physico-chimiques avec l'électrochimie. La formation d'une couche active riche en Ni, dont la croissance dépend de la présence d'autres éléments d'alliage et du rapport Ni/Fe en surface, détermine leur activité pour l'OER. Des performances pour l'OER, supérieures à celles d'IrO<sub>2</sub> commercial ont été obtenues pour un rapport Fe/Ni dans la couche de surface compris entre 0,2 et 0,3, grâce à de nombreux sites actifs à base de Ni<sup>III</sup>Ni<sup>II</sup> et à une efficacité intrinsèque élevée des sites actifs.

## Remerciements

Ce travail a été financé par l'Institut Carnot Energies du Futur (projet NICKEL) et a été soutenu par le Centre d'Excellence des Matériaux Architecturés Multifonctionnels "CEMAM" (n° ANR-10-LABX-44-01) financé par le programme "Investissements d'avenir".

## Références

- [1] S. Park, Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9331-9344.
- [2] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7933-7947.
- [3] U. Babic, M. Suermann, F.N. Büchi, L. Gubler, T.J. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F387-F399.
- [4] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 384-391.
- [5] F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Glicch, P. Strasser, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 962-972.
- [6] M. Schalenbach, O. Kasian, K.J.J. Mayrhofer, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 11932-11938.
- [7] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Comb. Sci.* **2010**, *36*, 307-326.
- [8] H. Schäfer, S. Sadaf, L. Walder, K. Kuepper, S. Dinklage, J. Wollschläger, L. Schneider, M. Steinhart, J. Hardege, D. Daum, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2685-2697.
- [9] H. Schäfer, M. Chatenet, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 574-591.
- [10] H. Schäfer, S.M. Beladi-Mousavi, L. Walder, J. Wollschläger, O. Kuschel, S. Ichilmann, S. Sadaf, M. Steinhart, K. Küpper, L. Schneider, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2671-2680.
- [11] F. Moureaux, P. Stevens, G. Toussaint, M. Chatenet, *J. Power Sources* **2013**, *229*, 123-132.

# PACEEP 13 : Intégration à des électrolyseurs PEM d'électrocatalyseurs de type {Mo-S} pour l'HER

**Loïc Assaud<sup>1,\*</sup>, Maria El Khoueiry<sup>1,2</sup>, Serge Albacha<sup>1,3</sup>, Clément Falaise<sup>2</sup>, Nathalie Leclerc<sup>2</sup>, Emmanuel Cadot<sup>2</sup>**

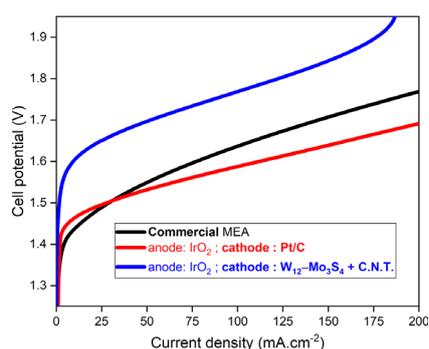
<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, ICMMO-ERIEE, 17 avenue des Sciences, 91400 Orsay

<sup>2</sup>Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, ILV-MIM, 45 Av. des Etats Unis 78000 Versailles

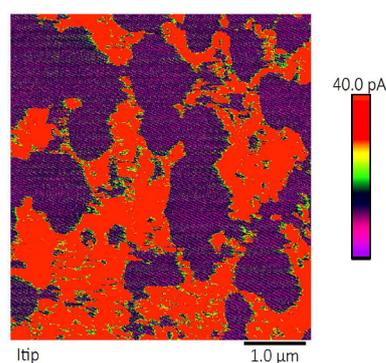
<sup>3</sup>ELOGEN, 8 Av. du Parana, 91940 Les Ulis

\*loic.assaud@universite-paris-saclay.fr

Dans cette étude, nous élaborons sur mesure des électrodes à l'aide d'électrocatalyseurs nanostructurés non-précieux et peu onéreux pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER), intégrés dans les électrolyseurs d'eau à membrane d'échange de protons (PEMWE). Ces composés consistent en des complexes catalytiques moléculaires basés sur des composés {Mo-S} (complexes chalco-métalliques ou oxothiométallates) afin d'améliorer les performances électrocatalytiques. Ces électrocatalyseurs sont soit adsorbés, soit greffés à la surface de l'électrode à l'aide de différentes techniques telles que le drop-casting ou l'électrogreffage [1,2]. Notre stratégie vise à anticiper les exigences futures en matière de réduction des coûts et à développer des électrocatalyseurs alternatifs à faible coût pour remplacer les catalyseurs coûteux à base de Pt qui pourraient supporter des densités de courant de fonctionnement significativement élevées (de l'ordre de  $A \cdot cm^{-2}$ ) et qui resteraient stables à long terme. Dans cette présentation, les densités de courant galvanique en régime permanent sont discutées et les propriétés redox sont déterminées par voltampérométrie cyclique et linéaire et en réalisant des courbes de polarisation (Figure 1). L'efficacité faradique est déterminée par des mesures de chromatographie en phase gazeuse de l'évolution du  $H_2$ . La stabilité des électrocatalyseurs a été évaluée par AST. L'étude est complétée par des mesures électrochimiques locales, à l'échelle du site catalytique, réalisées par microscopie à force atomique combinée à la microscopie électrochimique à balayage (AFM-SECM) (Figure 2). Enfin, nos électrocatalyseurs ont été utilisés dans des assemblages membrane électrodes (AME) et testés dans des conditions d'électrolyse réelles dans des cellules d'électrolyse PEM de taille intermédiaire ( $5 \text{ cm}^2$ ). Une mise à l'échelle pré-industrielle est prévue (cellule de  $250 \text{ cm}^2$ ).



**Figure 1:** Courbes de polarisation enregistrées pour un AME à base de {Mo-S} comparés à un AME contenant du Pt et à un AME commercial.



**Figure 2:** Cartographie en courant par AFM-SECM pour la détection de l'HER sur une électrode à base de {Mo-S}.

## Références:

- [1] J. Al Cheikh, R. Zakari, A. C. Bhosale, A. Villagra, N. Leclerc, S. Floquet, P. C. Ghosh, A. Ranjbari, E. Cadot, P. Millet, L. Assaud, Mater. Adv. **2020**, 1, 430-440.
- [2] J. Al Cheikh, A. Villagra, A. Ranjbari, A. Pradon, M. Antuch, D. Dragoë, P. Millet, L. Assaud, Appl. Cat. B: Environ. **2019**, 250, 292-300.

# PACEEP 14 : Au sujet de la résistance de contact entre électrode et couche de transport poreuse dans les électrolyseurs de type PEMWE

Toni Srour<sup>1</sup>, Kavita Kumar<sup>2</sup>, Vincent Martin<sup>2</sup>, Laetitia Dubau<sup>2</sup>, Frederic Maillard<sup>2</sup>, Jérôme Dillet<sup>1</sup>, Sophie Didierjean<sup>1</sup>, Giuseppe Sdanghi<sup>1</sup>, Bilal Amoury<sup>1</sup>, Tien Dung Le<sup>1</sup>, Feina Xu<sup>1</sup>, Gael Maranzana<sup>1</sup>

1. Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France  
 2. Université Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Les électrolyseurs de l'eau à membrane échangeuse de protons sont une technologie envisagée pour la production de masse de l'hydrogène vert qui sera utilisé à court terme comme matière première pour l'industrie ou vecteur énergétique. Grâce à leur membrane étanche aux gaz, ces électrolyseurs sont compacts, et permettent de produire de l'hydrogène à 30 bar (ou plus) sur une gamme étendue de densités de courant, ce qui facilite leur couplage direct avec les énergies variables. Mais la technologie n'est pas encore tout à fait mature. Il existe un potentiel important de diminution du CAPEX et/ou de l'OPEX. Pour cela, deux stratégies peuvent être mises en place : soit on travaille à diminuer les quantités de matériaux catalyseurs à base d'iridium et on essaie de remplacer le titane par des matériaux meilleurs marchés, soit, à coût constant, on cherche à augmenter les densités de courant nominales. Dans les deux cas, il est important d'optimiser la résistance de contact électrique entre la couche catalytique anodique et la couche de transport poreuse (PTL) dont le rôle est de collecter les électrons et de transporter par capillarité l'eau de réaction tout en évacuant en contrecourant l'oxygène produit. En effet, pour un chargement inférieur à 0.5mg d'iridium par cm<sup>2</sup>, on observe une augmentation de la résistance haute fréquence de la cellule [1] qui s'explique par la faible conductivité électronique dans le plan de l'électrode due à la finesse de la couche -voir figure 1 [2].

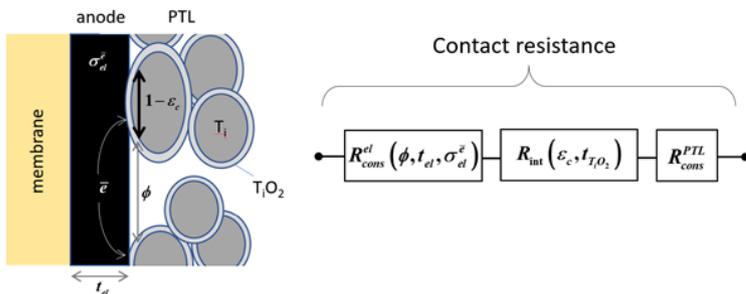


Figure 1 : la résistance de contact entre couche catalytique et PTL est constituée de la somme d'une résistance de constriction pour le transport des électrons dans le plan de la couche catalytique, d'une résistance d'interface qui dépend de la surface de contact entre les deux couches poreuses et de l'épaisseur de l'oxyde de titane et d'une résistance de constriction dans la PTL.

Si on souhaite augmenter la densité de courant, en augmentant la température ou le potentiel de l'électrode, la PTL à l'interface va subir une oxydation et va développer une couche d'oxyde de titane semi-conductrice qui aura pour effet également d'augmenter la résistance haute fréquence de la cellule. Dans cette présentation, différentes observations à l'échelle d'une cellule élémentaire de 25cm<sup>2</sup> seront rapportées pour illustrer l'impact de l'interface « couche catalytique – PTL » sur les performances et la durabilité.

## Les références:

- [1] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, "Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I–Pure IrO<sub>2</sub>-based anodes," Appl. Catal. B Environ., vol. 182, pp. 153–160, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.013
- [2] Parra-Restrepo J., Bligny R., Dillet J., Didierjean S., Stemmelen D., Moyne C., Degiovanni A., Maranzana G., Influence of the porous transport layer properties on the mass and charge transfer in a segmented PEM electrolyzer. International Journal of Hydrogen Energy, 2020.

# PACEEP 15 : Characterizing membrane hydration in a microfluidic PEM electrolyzer via operando synchrotron FTIR spectroscopy

**Kevin Krause<sup>1</sup>, Marine Garcia<sup>1</sup>, Dominique Michau<sup>2</sup>, Gérald Clisson<sup>3</sup>, Jean-Luc Battaglia<sup>1</sup>, Stéphane Chevalier<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Arts et Métiers Institut de Technologie, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP  
Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M), Bâtiment A11,  
351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

<sup>2</sup> *Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP  
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)  
F-33600 Pessac, France*

<sup>3</sup> *Solvay, LOF, UMR 5258, CNRS, Université de Bordeaux  
33600 Pessac, France*

Infrared (IR) characterization techniques like Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy can be used to characterize mass transfer at high spatial and temporal resolutions. When coupled with common electrochemical characterization techniques such as electrochemical impedance spectroscopy, information for all loss mechanisms in proton exchange membranes (PEM) can be simultaneously acquired. While the penetrative power of IR beams is poor when applied to samples involving water, microfluidic reactors offer a potential solution with reduced effective path lengths and are already implemented in other disciplines.[1,2]

Microfluidic electrochemical chips utilize laminar flow where viscous forces dominate inertial forces.[3] Consequently, these devices can be fabricated at reduced costs as components such as gas diffusion layers and membranes can be removed, and common issues such as humidification and fuel crossover can be avoided. While PEM integration in microfluidics is not considered cost efficient for electrochemical performance, microfluidics can serve as niche platforms for operando PEM characterization. For example, Modestino et al. [4] developed a microfluidic PEM electrolyzer with a Nafion membrane capped on top of the channels and Shen et al. [5] embedded a Nafion strip between two microfluidic channels to create a microfluidic protein preconcentrator. However, PEM research in microfluidic chips is still quite limited and coupling microfluidics with other operando characterization techniques may elucidate its operating characteristics.

In this work, membrane hydration is investigated in a microfluidic PEM electrolyzer utilizing the design featured by Modestino et al. but optimized for infrared spectroscopy. The electrolyzer's performance is evaluated for two flow rate conditions, for current densities up to 225 mA cm<sup>-2</sup>, and for temperatures up to 60°C. The PEM electrolyzer's ohmic performance is captured via staircase galvanostatic electrochemical impedance spectroscopy while concurrent infrared characterization of the operating electrolyzer is acquired. Implementing IR in parallel with conventional characterization techniques allows us to clarify the effect of PEM hydration on ohmic performance and mass transfer.

- [1] K.L.A. Chan, X. Niu, A.J. De Mello, S.G. Kazarian, Rapid prototyping of microfluidic devices for integrating with FT-IR spectroscopic imaging, *Lab Chip*. 10 (2010) 2170–2174. <https://doi.org/10.1039/c004246c>.
- [2] M. Srisa-Art, S.D. Noblitt, A.T. Krummel, C.S. Henry, IR-Compatible PDMS microfluidic devices for monitoring of enzyme kinetics, *Anal. Chim. Acta*. 1021 (2018) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.03.006>.
- [3] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, Microfluidic fuel cells: A review, *J. Power Sources*. 186 (2009) 353–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>.
- [4] M.A. Modestino, C.A. Diaz-Botia, S. Haussener, R. Gomez-Sjoberg, J.W. Ager, R.A. Segalman, Integrated microfluidic test-bed for energy conversion devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7050–7054. <https://doi.org/10.1039/c3cp51302e>.
- [5] M. Shen, H. Yang, V. Sivagnanam, M.A.M. Gijs, Microfluidic protein preconcentrator using a microchannel-integrated nafion strip: Experiment and modeling, *Anal. Chem.* 82 (2010) 9989–9997. <https://doi.org/10.1021/ac102149f>.

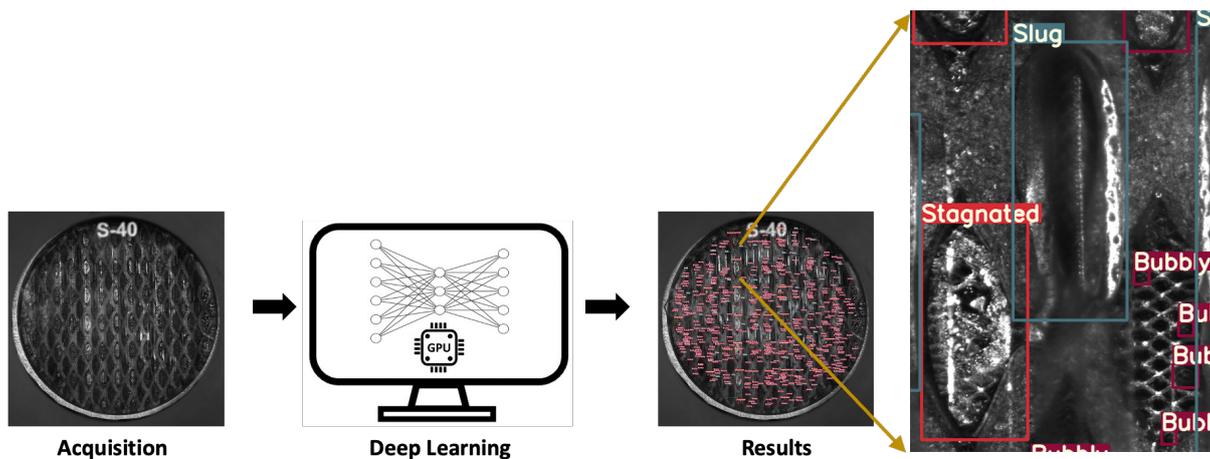
# PACEEP 16 : Étude du comportement des bulles d'oxygène à l'anode d'une PEMWE basée sur de l'apprentissage profond

Idriss Sinapan<sup>1</sup>, Christophe Lin-Kwong-Chon<sup>2</sup>, Cédric Damour<sup>1</sup>, Jean-Jacques Kadjo<sup>1</sup>, Michel Benne<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ENERGY-Lab Université de La Réunion, 15 Avenue René Cassin 97400 Saint-Denis, France

<sup>2</sup>LISTIC, Université Savoie Mont Blanc, Annecy, 27 rue Marcoz 73000 CHAMBÉRY, France

La production concurrentielle d'hydrogène vert avec des électrolyseurs PEM requiert un fonctionnement à haute densité de courant [1]. Cela engendre des contraintes, comme l'accumulation de bulles d'oxygène dans la chambre anodique, pouvant entraîner la diminution des performances du système [2]. En effet, si elles ne sont pas évacuées, ces bulles deviennent des barrières empêchant l'eau d'atteindre la couche de réaction [3]. Ainsi, les réactions électrochimiques sont limitées tout comme le rendement de l'électrolyseur. Dans l'objectif d'analyser les performances des électrolyseurs en fonction de la cinétique des bulles, cette étude utilise l'association d'une cellule transparente du côté anodique et d'une caméra rapide haute fréquence. Le couplage de méthodes d'analyse d'images et d'algorithmes d'apprentissage profond permet, à partir des enregistrements obtenus, de détecter les bulles d'oxygène et d'observer leur dynamique. Les résultats obtenus concordent avec la littérature. Il est montré que le taux de recouvrement bulleux à la surface de la couche de diffusion tend à diminuer avec l'augmentation du débit d'eau anodique. Au contraire, le nombre de bulles, le taux de recouvrement ainsi que leur taille tendent à augmenter avec la densité de courant. L'analyse peut être poussée en distinguant les bulles dans différentes classes telles que bubbly (*petites bulles*), slug (*bulles longues*) ou stagnated (*bulles fixes*).



- [1] A. Villagra and P. Millet, 'An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9708–9717, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.179.
- [2] X. Su, L. Xu, and B. Hu, 'Simulation of proton exchange membrane electrolyzer: Influence of bubble covering', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 46, pp. 20027–20039, May 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.154.
- [3] J. O. Majasan, J. I. S. Cho, I. Dedigama, D. Tsaoulidis, P. Shearing, and D. J. L. Brett, 'Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolyzers: Electrochemical and optical characterisation', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 33, pp. 15659–15672, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.003.

# PACEEP 17 : Modélisation semi-analytique d'une pile à combustible microfluidique par la méthode des quadripôles

Marine Garcia<sup>1</sup>, Alain Sommier<sup>1</sup>, Dominique Michau<sup>2</sup>, Gérald Clisson<sup>3</sup>, Jean-Christophe Batsale<sup>1</sup>,  
Stéphane Chevalier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Arts et Métiers Institut de technologie, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP  
Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M), Bâtiment A11,  
351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

<sup>2</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP  
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)  
F-33600 Pessac, France

<sup>3</sup> Solvay, LOF, UMR 5258, CNRS, Université de Bordeaux  
33600 Pessac, France

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques permettant la transformation de l'énergie chimique contenu dans des fluides (liquide ou gaz) en électricité. Une des technologies existantes pour réaliser cette conversion est la pile hydrogène à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Moins développées que les PEMFCs, les piles à combustible microfluidiques (PCM) permettent de s'affranchir des problématiques liées à l'utilisation d'une membrane et du stockage gazeux grâce à l'utilisation de réactifs liquides à température et pression ambiante [2]-[3]. Les dimensions du canal (1-5 mm de large et 20-100  $\mu\text{m}$  de haut) permettent un écoulement co-laminaire des deux réactifs et de l'électrolyte liquides dans un micro-canal contenant les électrodes. Les PCMs n'ont donc pas de membrane et leurs performances sont principalement liées aux phénomènes de transport de masse et de charges [4]. Plusieurs études présentent des modèles afin d'appréhender l'impact de ces phénomènes sur les performances [5]-[7]. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des transferts au sein de ces technologies, et d'obtenir de nouveaux outils pour le diagnostic, il est nécessaire de développer de nouveaux modèles, si possible analytiques, permettant un calcul des champs de concentration et de courant quasi temps réel.

Dans cette communication, un nouveau modèle semi-analytique d'une pile à combustible microfluidique est proposé. Il permet la description des champs de concentration, de courant et de vitesse, ainsi que de la réaction électrochimique à l'interface électrolyte/électrode. Il repose sur la résolution des équations aux dérivées partielles grâce aux transformées intégrales de Laplace et de Fourier, ainsi que sur la méthode des quadripôles, fréquemment utilisée pour décrire les transferts thermiques. Les résultats numériques obtenus ainsi qu'une comparaison avec les champs de concentration transitoires mesurés au sein d'une PCM seront présentés. Plusieurs illustrations de l'utilité de ce modèle pour le calcul de l'impédance des PCMs et ses perspectives pour le diagnostic seront aussi présentées.

- [1] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*. 2008.
- [2] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, and G. M. Whitesides, "Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 44, pp. 12930–12931, 2002, doi: 10.1021/ja020812q.
- [3] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski, and P. J. A. Kenis, "Microfluidic fuel cell based on laminar flow," *J. Power Sources*, vol. 128, no. 1, pp. 54–60, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.052.
- [4] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*. 2014.
- [5] T. Gervais and K. F. Jensen, "Mass transport and surface reactions in microfluidic systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 4, pp. 1102–1121, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2005.06.024.
- [6] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, "Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 70, no. 2, p. 24, 2004, doi: 10.1103/PhysRevE.70.021506.
- [7] A. Bazylak, D. Sinton, and N. Djilali, "Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study," *J. Power Sources*, vol. 143, no. 1–2, pp. 57–66, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.029.

# PACEEP 18 : Development of PtM/C catalyst active for the HOR and tolerant to the presence of CO

**Franck Koffi Bouho, Neha Neha, Téko Napporn, Christophe Coutanceau**  
*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers*  
4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France

Currently, 96% of hydrogen production comes from fossil energy sources. This hydrogen contains traces of CO (0.1%), CO<sub>2</sub> (2.5%)<sup>1</sup>. The purity of the hydrogen is an important factor, as it affects the performance and lifetime of PEMFC. Platinum supported on carbon is the state-of-the-art catalyst for the hydrogen oxidation reaction (HOR), but it is very sensitive to the presence of contaminants, particularly CO. To overcome this problem, it has been proposed that Pt can be combined to other metals to form binary PtM catalysts with M = Ru, Sn, Bi etc., and even ternary PtRuSn, etc., systems<sup>2</sup>. In the present work, different PtM/C catalysts have been synthesized by wet chemistry methods and characterized by physicochemical methods (XRD, TEM, XPS) to determine their microstructure, morphology and composition. Their electrochemical behaviors were also determined by cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, and CO-stripping in the absence or in the presence of hydrogen in a 0.1 M HClO<sub>4</sub> electrolyte, and compared with Pt/C and PtRu/C Tanaka reference catalysts in terms of activity towards hydrogen oxidation and tolerance towards CO. Figure 1a compares the activity of different Pt-based catalysts towards the HOR and Fig. 2b the CO stripping recorded on a Pt/C catalyst (Dot black line) and a PtRu/C catalysts (Short dashed red line) after CO adsorption at +0.1 V vs RHE for 20 minutes and removal of CO from the electrolyte by N<sub>2</sub>-bubbling for 20 minutes.

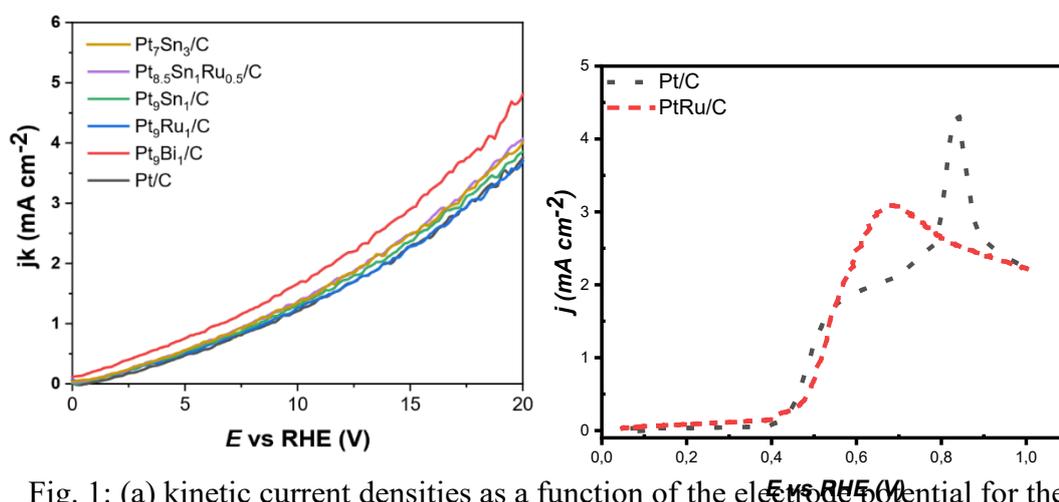


Fig. 1: (a) kinetic current densities as a function of the electrode potential for the HOR at different Pt-based catalysts and (b) CO stripping recorded on Pt/C catalyst (Dot black line) and a PtRu/C catalyst (Short dashed red line) in 0.1 M HClO<sub>4</sub> at 20 mV s<sup>-1</sup> and 20 °C.

**Acknowledgements:** Results were obtained in framework of the PEMFC95 project funded by France's "Programme d'Investissements d'Avenir" operated by the French National Research Agency (grant ANR-22-PEHY-0005)

## References

- (1) Zhao, Y.; Mao, Y.; Zhang, W.; Tang, Y.; Wang, P. Reviews on the Effects of Contaminations and Research Methodologies for PEMFC. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45* (43), 23174–23200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.145>.
- (2) Hung, C.-T.; Liou, Z.-H.; Veerakumar, P.; Wu, P.-H.; Liu, T.-C.; Liu, S.-B. Ordered Mesoporous Carbon Supported Bifunctional PtM (M = Ru, Fe, Mo) Electrocatalysts for a Fuel Cell Anode. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37* (1), 43–53. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60878-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60878-6).

# PACEEP 19 : Surface Modification of Photocatalysts with Bimetallic Nanoparticles Induced by Radiolysis for Green Hydrogen Generation

H. Remita<sup>1,\*</sup>, A. Mendez Medrano<sup>1,2</sup>, X. Yuan<sup>1</sup>, M. G. Mendez Medrano<sup>1</sup>, J. L. Rodriguez Lopez<sup>2</sup>, Daniel Bahena<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ICP, UMR 8000 CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay France

<sup>2</sup> Advanced Materials Department, IPICYT, 78216 San Luis Potosi, SLP, Mexico

<sup>3</sup> Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados, IPN, 107360, D.F., Mexico

Corresponding author: [hynd.remita@universite-paris-saclay.fr](mailto:hynd.remita@universite-paris-saclay.fr)

Development of efficient photocatalysts under solar light for water and air treatment and solar fuel production is a main challenge to solve energy and environment issues. TiO<sub>2</sub> is a very efficient photocatalyst due to its photocatalytic activity, high photochemical stability and low cost. The limitation in TiO<sub>2</sub> application results from low quantum yield due to fast charge carriers (electron/hole e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) recombination and its activation only under UV irradiation because of the value of its band gap. Its surface modification with metal nanoparticles (NPs) can lead to enhancement of the photo-conversion quantum yield and may allow the extension of the light absorption of wide band-gap semiconductors to the visible light.<sup>1</sup> In particular, plasmonic photocatalysts have appeared as a very promising way to induce a photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> in the visible range.<sup>1</sup> On another hand, conjugated polymer (CP) nanostructures emerge as a new class of photocatalysts, which are very active under visible light.<sup>2</sup>

TiO<sub>2</sub> and CP photocatalysts were surface-modified with mono- and bi-metallic nanoparticles induced by radiolysis.<sup>2-4</sup>

Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC) is a very powerful technique to study charge-carrier dynamics and to understand the effect of semiconductor modification on their photocatalytic activity. Modification of TiO<sub>2</sub> or CP nanostructures with bimetallic nanoparticles can lead to much higher photocatalytic activity than their monometallic counterparts, and synergistic effects can be obtained with nanoalloys.

Some results on modification of semiconductors (titania and CPs) with bimetallic NPs used as cocatalysts for green hydrogen generation will be presented and discussed.<sup>2-4</sup>

## References

- [1] Mendez-Medrano, M. G.; Kowalska, E.; Lehoux, A.; Herissan, A.; Ohtani, B.; Bahena, D.; Briois, V.; Colbeau-Justin, C.; Rodriguez-Lopez, J. L.; Remita, H. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25010
- [2] Ghosh, S.; Kouamé, N.A.; Ramos, L.; Remita, S.; Dazzi, A.; Deniset-Besseau, A.; Beaunier, P.; Goubard, F.; Aubert, P.-H.; Remita, H. *Nature Materials*, **2015**, *14*, 505 .
- [3] Yuan, X.; Wang, C.; Dragoe, D.; Beaunier, P.; Colbeau, C. Remita H. *Appl. Catal. B: Env.*, **2021**, *281*, 119457.
- [4] Yuan, X.; Dragoe, D.; Beaunier, P. ; Ramos, L. ; Méndez Medrano, M.G. ; Remita, H. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 268.



**Fédération de recherche Hydrogène**

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION  
"Oxydes Solides"**

**Responsables scientifiques :**

**Annie LE GAL LA SALLE et Jean-Marc BASSAT**

**Réunion plénière  
mardi 23 mai– vendredi 26 mai 2023**

# SO 1 : Etude de la diffusion réactive entre $\text{La}_2\text{SiO}_5$ et $\text{SiO}_2$ pour obtenir des oxyapatites de silicate de lanthane texturées

**L. Arbelaez<sup>1\*</sup>, E. Béchade<sup>1</sup>, P.M. Geffroy<sup>1</sup> A. Aimable<sup>1</sup>, K. Fukuda<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> CNRS, IRCER UMR 7315 Univ. Limoges, Centre Européen de la Céramique,  
12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France

<sup>2</sup> Department of Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology,  
Nagoya 466-8555, Japan

Les silicates de lanthane de la famille des oxyapatites sont l'un des matériaux les plus prometteurs pour des applications en tant qu'électrolyte de piles à combustible SOFC [1]. Ils présentent une conductivité ionique élevée en raison de la présence de longs canaux de conduction, orientés selon l'axe c de la structure [2]. Afin d'optimiser ces performances, il est important de développer des procédés permettant d'obtenir des couches denses et hautement texturées d'apatite.

Dans cette étude, nous avons cherché à obtenir des couches fines et orientées d'apatite par diffusion réactive, à haute température (frittage-réactif), et à l'interface solide, entre deux précurseurs :  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Les supports de silice et de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  sont fabriqués respectivement par électrophorèse et par pressage uniaxial. Ils sont ensuite pré-frittés puis recouverts d'une suspension du réactif complémentaire, du couple de diffusion  $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ , avant l'étape de frittage-réactif (1500-1600°C). L'analyse par diffraction des rayons X, MEB, EDS et spectroscopie Raman de la surface et tranche de ces bicouches a permis de déterminer l'influence des caractéristiques du support (nature cristalline, température de pré-frittage et densité relative), ainsi que l'effet de la température et du temps du frittage-réactif sur l'épaisseur et l'orientation des cristallites d'apatite formés. Les résultats ont montré que les espèces  $\text{La}^{+III}$  et  $\text{O}^{-II}$  diffusent de façon prépondérantes à l'interface du bicouche, vers la couche de silice. Ce processus de diffusion est accéléré par l'apparition d'une phase liquide, à la surface des grains de silice, qui se forme lors de la transformation allotropique du quartz en cristobalite. Ce mécanisme aboutit à la précipitation/croissance de cristaux orientés d'apatite, dont les germes reposent sur une couche dense, intermédiaire, de disilicate de lanthane  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Cette phase intermédiaire, formée dans la zone la plus riche en silice, semble jouer un rôle important dans l'interdiffusion des espèces, (processus de germination-croissance). A l'issue du frittage-réactif, deux couches d'apatite sont obtenues : l'une dense et orientée et l'autre poreuse et d'orientation aléatoire, qui résultent de la transformation complète du précurseur  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  par diffusion de  $\text{La}^{+III}$  et  $\text{O}^{-II}$  (effet Kirkendall). Cette microstructure originale, de par ce gradient de porosité, offre de nouvelle perspective quant à l'élaboration de demi-cellules de SOFC, via le couple de diffusion  $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ .

## References:

- [1] S. Nakayama and M. Sakamoto, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), J. Eur. Ceram. Soc. 18, no. 10, pp. 1413–1418, 1998.
- [2] K. Fukuda, *et al.*, Oxide-ion conductivity of highly c -axis oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal formed by Reactive diffusion between  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Chem. Mater., vol. 23, no. 24, pp. 5474–5483, 2011.

## **SO 2 : Effect of transition metal impurities on oxygen exchange kinetics in mixed ionic and electronic conducting oxides**

**Insaf Abdouli, Clément Nicollet**

*Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN,  
F-44000 Nantes, France*

Understanding O<sub>2</sub> reduction kinetics at the surface of oxygen electrode is crucial to improve the performance of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). It is known that small amount of impurities at the surface of electrodes can dramatically affect performance and durability. In a recent study [1], it had been showed that the effect of an impurity oxide at the surface of a mixed conducting electrode can be directly linked to their acidity. Following an acidity scale proposed by Smith [2] it can be showed that basic impurities tend to enhance oxygen surface exchange kinetics, while acidic impurities tend to decrease it. However, this previous study only considered single valence oxides as impurities, to avoid competitive effect of potential redox effect of the impurity oxide. This means that the effect of transition metal oxides impurities remains to be determined.

In this work, we studied the effect of the infiltration of transition metal oxides on O<sub>2</sub>/electrode surface exchange. Pr-doped ceria (Pr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>) was used as oxygen electrode which is a mixed ionic and electronic conductor.

A wide range of transition metals were infiltrated on Pr-doped ceria samples and their effect on oxygen surface exchange kinetics was measured by conductivity relaxation. The variation of kinetics is discussed with respect to chemical properties of the transition metal oxides, including their acidity (Smith scale), their crystal structure, and redox properties.

[1] C. Nicollet, C. Toparli, G. F. Harrington, T. Defferriere, B. Yildiz, et H. L. Tuller, *Nature Catalysis* **2020**, 3, 11.

[2] D. W. Smith, *Journal of Chemical Education*. **1987**, 64, 480.

# SO 3 : Etudes de phases spinelle pour le contrôle des propriétés redox des électrodes à air de piles à combustible et électrolyseurs à oxyde solide

**Simon Guillonneau, Olivier Joubert, Clément Nicollet**

*Univ. Nantes, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Jean Rouxel,  
44300 Nantes, France*

Les cinétiques de réduction de l'oxygène sont un élément important pour l'amélioration et la compréhension des piles à combustible et électrolyseurs à oxydes solide. Pour favoriser ces cinétiques, il est communément admis que le matériau d'électrode utilisé doit présenter de bonnes propriétés de transport ionique et électronique. Cependant, d'autres paramètres peuvent également influencer ces cinétiques, comme les propriétés redox du métal de transition dont est composé le matériau d'électrode, qui ont une influence directe sur la réaction de transfert de charge de  $O_2$  en  $O^{2-}$ . L'étude de ces propriétés redox n'est pas triviale, puisque tenter de faire varier les propriétés redox par du dopage par exemple, s'accompagne d'un changement de propriétés de transport. Dès lors, il est difficile de découpler l'influence des propriétés redox et des propriétés de transport sur les cinétiques réactionnelles.

Ce travail propose d'utiliser une nouvelle approche pour d'étudier les effets redox lors des réactions de l'Oxygène avec l'électrode sans modifier les propriétés de transport du matériau d'électrode. Un oxyde à conduction mixte est sélectionné, et assurera le transport de charges, tandis qu'un oxyde de métal de transition de structure spinelle est infilté sur sa surface, et contrôlera les propriétés redox de l'ensemble. L'oxyde conducteur mixte sélectionné est le  $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  (Oxyde de Cérium dopé Praséodyme) dont les propriétés de transport sont parfaitement connues[1]. En faisant varier la composition des spinelles infiltrées en surface, il est possible de faire varier les propriétés redox sans modifier les propriétés de transport de l'ensemble. Le système Co-Al-O est sélectionné comme point de départ de cette étude. Les cinétiques d'échange de l'oxygène sont mesurées par relaxation de conductivité et leurs variations en fonction de la composition de la spinelle infiltrée sont discutées. Une étude préliminaire des spinelles utilisées a été réalisée pour vérifier si la synthèse de ce matériau était possible « in-situ » durant la montée en température nécessaire à la mesure de relaxation de conductivité (900°C) [2] [3].

[1] S. R. Bishop, T. S. Stefanik, et H. L. Tuller, « Electrical conductivity and defect equilibria of  $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 21, p. 10165, 2011, doi: 10.1039/c0cp02920c.

[2] W. Li, J. Li, et J. Guo, « Synthesis and characterization of nanocrystalline  $CoAl_2O_4$  spinel powder by low temperature combustion », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 13, p. 2289-2295, déc. 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00081-5.

[3] M. Han *et al.*, « Physical properties of  $MgAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $CuAl_2O_4$ , and  $ZnAl_2O_4$ , spinels synthesized by a solution combustion method », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 215, p. 251-258, août 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.029.

# SO4 : Les dérivés de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ envisagés comme nouveaux matériaux d'anode pour cellule d'électrolyse à oxyde solide

**Julien Rivière, Victor Duffort, Aurélie Rolle, Rose-Noëlle Vannier**

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,  
UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

Actuellement la majorité des matériaux développés comme électrode à air dans les cellules d'électrolyse à oxyde solide (SOEC) dérive de la pérovskite avec du lanthane en site A alors que l'Union Européenne a classifié les terres rares comme ressources critiques du fait que leur extraction se fait essentiellement dans des mines situées en Chine. Un des enjeux de l'Union Européenne est de réduire sa dépendance vis-à-vis de l'utilisation de ce type de matériaux et éviter une inflation du prix des technologies qui en sont dérivées. Dans le cadre du programme européen Horizon Résilience, l'objectif du projet NOUVEAU, dans lequel s'inscrit cette étude, est de développer des nouveaux revêtements d'électrodes et d'inter-connecteurs pour SOEC plus durables avec un abaissement du contenu en terre rare d'au moins 30 %.

Des articles récents font référence à des matériaux dérivés de  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  présentant de nombreuses caractéristiques intéressantes : bonne conductivité ionique et électronique, des propriétés de perméation à l'oxygène, des valeurs de coefficients d'expansion thermiques compatibles avec les électrolytes usuellement utilisés et enfin de faibles valeurs d'ASR (résistance spécifique surfacique) [2-7]. Des ASR de  $0,22 \Omega \text{ cm}^2$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $0,23 \Omega \text{ cm}^2$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ont été annoncées pour  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_{5+\delta}$  et  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$  respectivement, pour une valeur cible fixée à  $0.15 \Omega \text{ cm}^2$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  [6-7].

Ces matériaux présentent une structure de type Brownmillerite, de formule  $\text{ABO}_{2,5}$  ou  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , qui peut être perçue comme une structure pérovskite déficitaire en oxygène. Celle-ci s'organise en une succession de feuillets constitués d'octaèdres  $\text{BO}_6$  et de feuillets de tétraèdres  $\text{BO}_4$  qui peuvent être considérés comme des feuillets d'octaèdres lacunaires en oxygène. Au sein d'un feuillet de tétraèdres, ceux-ci sont organisés en chaîne et forment des chemins de diffusion pour l'oxygène.

Dans l'objectif de confirmer les résultats annoncés dans la littérature et d'aller plus loin dans l'optimisation de ces matériaux, nous avons réexaminé l'impact de la substitution partielle du fer dans  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  par le cobalt et le manganèse. Les matériaux étudiés ont été synthétisés via une voie citrate et l'impact sur la structure de la substitution partielle sur le site Fe par Co, Mn a été étudié. Après mise en évidence de la réactivité des matériaux avec la zircone stabilisée à l'yttrium, des cellules symétriques avec un électrolyte de cérine dopée au gadolinium ont été préparées afin de déterminer leur ASR à  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  par spectroscopie d'impédance électrochimique.

## Remerciements

Le CNRS, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et le programme Horizon de l'Union Européenne sur la recherche et l'innovation sont remerciés pour leur financement (Projet NOUVEAU, N°101058784).

## Références

- [1] S.Y. Gómez, D. Hotza, Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 61 155–174
- [2] S.J. Lee, S.M. Yong, D.S. Kim, D.K. Kim, Cobalt-free composite cathode for SOFCs: Brownmillerite-type calcium ferrite and gadolinium-doped ceria, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 17217-17224
- [3] V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz, Structural and electrical characterization of the Co-doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 5456-5468
- [4] E. Squizzato, G. Carollo, A. Glisenti,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_5$ : Innovative low cost cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, 24555-24566
- [5] Baijnath, P. Tiwari, S. Basu, Cobalt and molybdenum co-doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  cathode for solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 10059-10070
- [6] Q. Li, L. Sun, X. Zeng, H. Zhao, L. Huo, J.C. Grenier, J.M. Bassat, F. Mauvy, Evaluation of a brownmillerite oxide as cathode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* **2013**, 238, 11-16
- [7] Q. Li, L. Sun, L. Huo, H. Zhao, J.C. Grenier, Electrode properties of Co-doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 9151-9157

# SO 5 - Etude de la réaction de réduction de l'oxygène dans le composite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / CGO

**Fatima-Ezzahra El Bassiri, Aurélie Rolle, Rose-Noëlle Vannier**

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,  
UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

La réaction de réduction de l'oxygène dans une pile à combustible à oxyde solide est un mécanisme complexe qui dépend fortement du matériau utilisé, de sa microstructure et des conditions de fonctionnement.

En utilisant la notation de Kröger Vink, la réaction globale peut être écrite comme  $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet} \rightarrow \text{O}_{\text{O}}^{\times}$  [1]. Il y a plusieurs étapes à considérer : la diffusion de l'oxygène moléculaire jusqu'au lieu de réaction, l'adsorption et la dissociation de la molécule d'oxygène, le transfert de charges, l'incorporation et le transfert des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  dans le matériau et à l'interface électrode/électrolyte. Chaque étape est associée à une constante de temps caractéristique.

Ici, le matériau  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a été étudié comme matériau modèle d'électrode à air pour SOFC. Une cellule symétrique composée d'une électrode 50% CGO + 50%  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (CCO préparé par voie citrate), sérigraphiée sur un électrolyte de cérine dopé au gadolinium (CGO) a été analysée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les mesures ont été effectuées à des températures allant de 500°C à 800°C à différentes pressions partielles d'oxygène (0,05 - 1 atm). Une résistance surfacique spécifique de 0,35  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue à 700°C pour ce composite. L'affinement des spectres d'impédance et le calcul de la fonction de distribution des temps de relaxation ont montré que, pour ce composite, la réaction de réduction de l'oxygène serait limitée principalement par l'adsorption et la dissociation de l'oxygène moléculaire sur CGO et la diffusion des espèces atomiques d'oxygène partiellement chargées sur CCO jusqu'aux points triples pour former  $\text{O}^{2-}$  qui ensuite diffusent dans le solide [2-3]. L'analyse montre également une contribution à basse fréquence liée au redox du matériau et à la diffusion gazeuse. Des mesures réalisées avec un mélange oxygène hélium ont permis de séparer les deux phénomènes.

Les premiers résultats obtenus sur une cellule complète avec le matériau d'électrode à air (50% CGO + 50%  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) déposé sur une cellule à anode support (NiO+ YSZ) seront également présentés.

## Remerciement

Les auteurs remercient la région Hauts de France, le CNRS, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et de l'Innovation, l'Union Européenne, la Métropole Européenne de Lille et l'Université de Lille pour leur soutien au travers du contrat de plan état-région ARCHI-CM pour la mise en place du plateau Energie et l'accès aux plateformes de caractérisation (diffraction X, microscopie électronique) au sein du bâtiment Chevreul. F. E El Bassiri remercie Centrale Lille et la Région Hauts de France pour le financement de sa thèse. Elle remercie également Armelle Ringuedé et Laurent Dessemond pour leurs précieux conseils.

## Références

- [1] Y Li, R. Gemmen, X. Liu, *Journal of Power Sources* **2009**, 3346.
- [2] B.A. Boukamp, A. Rolle, R.N. Vannier, R.K. Sharma, E. Djurado, *Electrochimica Acta*. 2020, 362, 137142
- [3] A. Rolle, H.A.A. Mohamed, D. Huo, E. Capoen, O. Mentré, R.-N. Vannier, S. Daviero-Minaud, B.A. Boukamp,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , *Solid State Ionics* **2016**, 294, 21

# SO 6 : Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3$ based bilayer electrolyte

**Soukaina Mountadir, Victor Duffort, Rose-Noëlle Vannier**

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,  
UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

The deposition of a thin stabilised zirconia layer on the surface of a ceria electrolyte to prevent its reduction on the hydrogen side was proposed by Yahiro *et al.*<sup>1</sup> in 1988. It resulted in an increase in OCV from about 0.8 V to almost 1.0 V at 600 and 700 °C and improved cell performance. A few years later, Vikar and Wachsman extended the concept to bismuth oxides which displayed higher ionic conductivity.<sup>2,3</sup> The group of Wachsman reached a maximum powder density of 1,95 Wcm<sup>-2</sup> at 650 °C using a bilayer electrolyte made of a 10 µm thick layer of gadolinium doped ceria (GDC) at the hydrogen side combined with a 4 µm thick erbium stabilised bismuth oxide (ESB) layer at the air side with a  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -ESB composite cathode.<sup>3</sup> A maximum power density of almost 1 W.cm<sup>-2</sup> at 650 °C was obtained with a ESB- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (ESB- $\text{La}_{0.8}$ ) cathode.<sup>4</sup> Whereas most of studies were carried out with lanthanum rich LSM currently developed for single YSZ electrolyte layer, during his PhD, Martin Pajot showed that the area specific resistance (ASR) of the ESB-LSM composite electrode could be decreased by almost 50 when a strontium rich composition, namely  $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{MnO}_3$ , ( $\text{La}_{0.6}$ ) was used.<sup>5</sup>

With the aim to confirm the promising performances of bismuth-based bilayer electrolyte, in this study, a thin layer of ESB was deposited by spin coating on the top of an anode supported half-cell with YSZ as electrolyte (Elcogen) and performances were tested with a screen printed ESB- $\text{La}_{0.6}$  composite cathode. Here, the fabrication and optimisation of the deposition of a colloidal suspension of ESB precursor prepared by a citrate nitrate route will be briefly explained before the presentation of the performance of the YSZ-ESB bilayer electrolyte fuel cell with a ESB- $\text{La}_{0.6}$  cathode.

## **Acknowledgment**

CNRS, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche and Agence Nationale de la Recherche (BIBELOT ANR-18-CE05-0001) are acknowledged for funding.

## **References**

- [1] H. Yahiro, H. Arai, J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 2077–2080.
- [2] A.V. Virkar, J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 1481-1487.
- [3] J.S. Ahn, K. T. Lee, E. D. Wachsman, Electrochemistry Communications, 11 (2009), 1504-1507.
- [4] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Science, 334 (2011), 935-939.
- [5] M. Pajot, Journal of Power Sources, 450 (2020), 227649.

# SO 7 - Metal exsolution to enhance the catalytic activity of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ fuel electrodes for Solid Oxide Cells

**Mona Bahout,<sup>1</sup> Vincent Dorcet,<sup>1,2</sup> Marcia Araque Marin,<sup>3</sup> Valentin Damour,<sup>4</sup> Serge Paofai,<sup>1</sup> Annie Le Gal La Salle<sup>4</sup>**

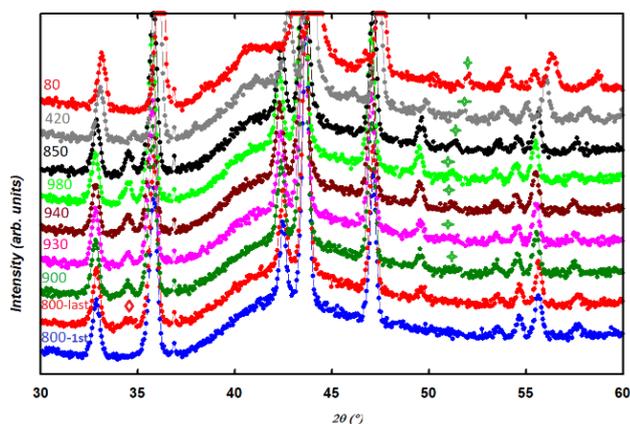
<sup>1</sup> Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

<sup>2</sup> Univ. Rennes, CNRS, ScanMAT – UAR 2025, F-35000 Rennes, France

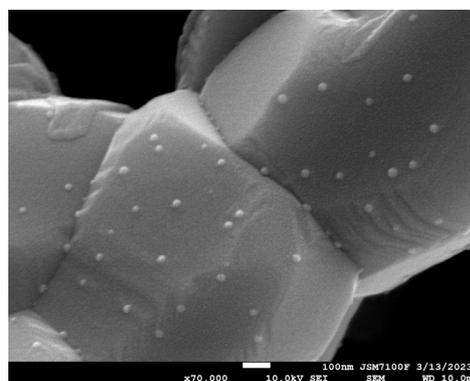
<sup>3</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

<sup>4</sup> Univ. Nantes, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

Reversible exsolution of metal nanoparticles in complex oxides is an efficient strategy to improve the performance of catalysts for thermal and electrochemical energy conversion.<sup>1-3</sup> Here, exsolution of Ni nanoparticles from the Ruddlesden-Popper (RP) layered oxides  $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  with  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ,  $x = 0.1, 0.2$ , has been monitored by *in situ* neutron powder diffraction (NPD) under hydrogen (Fig. 1) and checked by Scanning Electron Microscopy, SEM (Fig. 2).



**Fig. 1** NPD patterns of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$  throughout a heating/cooling cycle under  $\text{H}_2$  highlighting exsolution of Ni metal at 900 °C (green marker).



**Fig. 2** SEM image of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$  after exsolution.

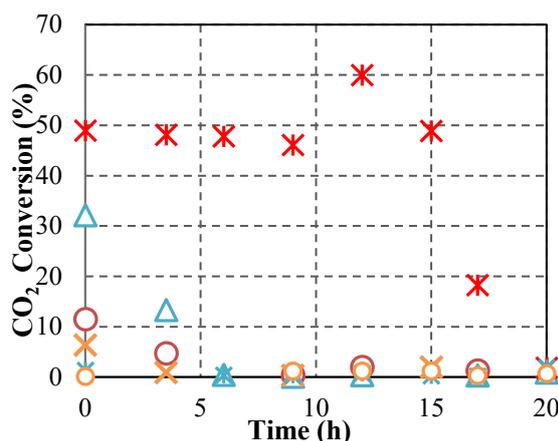
Different solids were tested for  $\text{H}_2$  production by dry reforming of methane (DRM) at 700°C and 750°C. The results showed that the  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$  catalyst presented the best performance at both temperatures (Fig. 3). Electrochemical tests are also in progress.

(1) Managutti, P. B.; Tymen, S.; Liu, X.; Hernandez, O.; Prestipino, C.; Le Gal La Salle, A.; Paul, S.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dorcet, V.; Billard, A. et al. Exsolution of Ni Nanoparticles from A-Site-Deficient Layered Double Perovskites for Dry Reforming of Methane and as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021, 13 (30), 35719.

(2) Bahout, M.; Managutti, P. B.; Dorcet, V.; Le Gal La Salle, A.; Paofai, S.; Hansen, T. C. In situ exsolution of Ni particles on the  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$  SOFC electrode material monitored by high temperature neutron powder diffraction under hydrogen. *Journal of Materials Chemistry A* 2020, 8 (7), 3590.

(3) Managutti, P. B.; Yu, H.; Hernandez, O.; Prestipino, C.; Dorcet, V.; Wang, H.; Hansen, T. C.; Bahout, M. Exsolution of Co-Fe Alloy Nanoparticles on the  $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$  Layered Perovskite Monitored by Neutron Powder Diffraction and Catalytic Effect on Dry Reforming of Methane. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2023, DOI:10.1021/acsami.2c22239 10.1021/acsami.2c22239.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence ANR- 22-PEHY-0003



**Fig. 3**  $\text{CO}_2$  conversion in DRM using  $\circ \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ ;  $\star \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ ;  $\star \text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_7$ ;  $\triangle \text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ ;  $\times \text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$

# SO 8 : High throughput approach for optimizing Ni-based catalysts for dry reforming of methane: impact of Nickel-support interaction

Yuanshuang Zheng, Theresa Al-Bayeh, Marcia Araque-Marin

<sup>1</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

**Introduction** – Climate change is a prominent challenge facing mankind, where power supplies farseeing, intelligent, and climate-friendly are needed. Solid oxide fuel cell (SOFC), can respond to climate change and meet rising demand for electricity, is suitable for a wide range of energy sources: natural gas/biogas, hydrogen and biomass. Methane is main component in natural gas/biogas as promising alternative fuel, however, its 23 times higher global warming potential than carbon dioxide presents one of the most exigent challenges to greenhouse effect. Dry reforming of methane (DRM) provides an effective route to convert two greenhouse gases to syngas and hydrogen production and chemical energy storage because of its strongly endothermic property ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ,  $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and also linked by the reverse water gas shift reaction (RWGS) [1]. How to screen Ni-based catalysts to overcome coking and sintering are the major technical challenges. The main goal of this study was to find out new generation of Ni-based catalysts for DRM with improved coking and sintering resistance. A first step has been considered by screening different supports and maximizing their interaction to get synergistic effects on catalytic properties.

**Experimental** – Flowrence (Avantium) 1220 High Throughput (HT) Fixed Bed Reactor Systems were used to realize 16 parallel reactions using 16 different catalysts at 700 °C and 750 °C (Fig. 1). The influence of the reduction protocol in the results was also studied.

**Results** – Catalytic conversions of methane and carbon dioxide of 5 typical pre-reduced catalysts are reported in Fig.2. At first glance, global catalytic activity at 700 °C and °C of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions illustrate different trends due to diverse crystal structure and elemental composition. Two Ruddlesden-Popper phase mixed oxides (a, c) (pre-reduced at 750 °C, H<sub>2</sub> flow, 24 h) show that site-A partial substitution and site-B Mn/Ni ratio are crucial factors affecting the catalytic activity. Nickel-based catalysts present different catalytic activities by doping zirconium, samarium and gadolinium with cerium-based support (b, d, e) (pre-reduced at 450 °C, H<sub>2</sub> flow, 12 h). Therein, supports doped by zirconium and samarium, inducing more oxygen vacancies concentration and oxygen ions migration [2], present significant conversions at 700 °C and relative stability at 750 °C. Gadolinium doped cerium oxide support show obviously increasing conversions than others when reaction temperature rising to 750 °C. The physicochemical properties of different catalysts are tested by various characterizations to investigate the interaction of Ni-support interface [3] and the influence of the two pretreatment conditions used.



Fig. 1. Reactors Assembly of high throughput reaction.

750

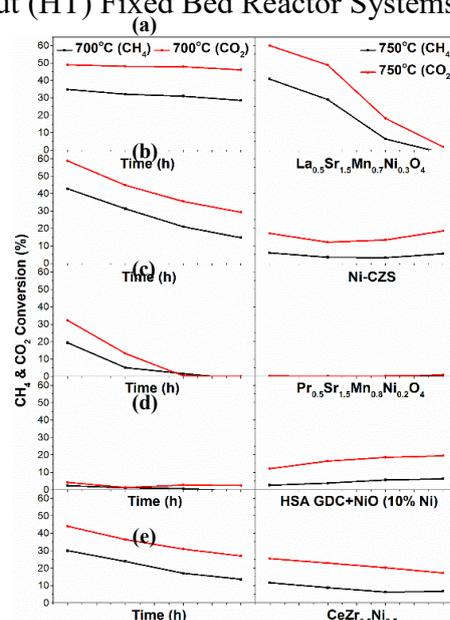


Fig. 2. CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions.

[1] A-C. Roger et al., Chapter 1: Design of Advanced Catalysts for Natural Gas Reforming Reactions, Heterogeneous Catalysis for Energy Applications., 27 Aug 2020.

[2] Lole Jurado et al., Applied Catalysis B: Environmental, vol 297, 2021.

[3] P. Rosha et al., International Journal of Hydrogen Energy, 46, 41, 2021.

# SO 9 : Suivi des premiers instants de la croissance de nanoparticules de Ni par exsolution chimique et électrochimique

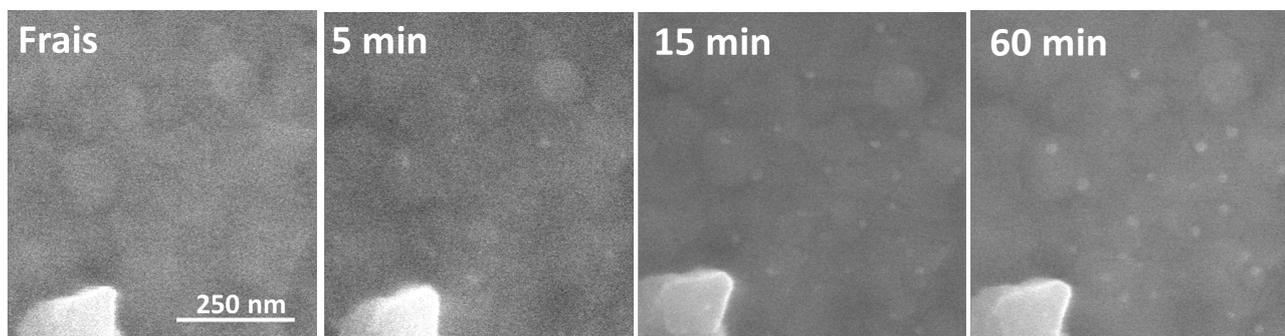
**E. Vera<sup>1</sup>, V. Trillaud<sup>2</sup>, L. Burel<sup>1</sup>, A. Boreave<sup>1</sup>, L. Roiban<sup>2</sup>,  
P. Steyer<sup>2</sup>, P. Vernoux<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Univ. Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510,  
21 Avenue Jean Capelle, Villeurbanne, Cedex, 69621, France

Le processus d'exsolution de nanoparticules de pérovskites est largement étudié pour la production de catalyseurs à base de métaux supportés. La méthode consiste à faire émerger lors d'une étape de réduction des nanoparticules métalliques (NPs) à partir de cations initialement incorporés dans le réseau d'une pérovskite déficitaire en sites A.[1] Les cations qui se déplacent vers la surface forment des NPs fortement ancrées sur la pérovskite qui sont plus résistantes à l'agglomération que les NPs imprégnées ou infiltrées. En outre, le processus offre un bon contrôle de la forme, de la taille et de la population des NPs.[2] Cependant, le temps nécessaire pour déclencher l'exsolution par une réduction chimique est élevé (plus de dix heures en général). Une réduction électrochimique en présence d'eau à haute température pourrait permettre d'accélérer le processus. [3] Dans ce travail, nous avons suivi la croissance des NPs de Ni au cours du temps sur une pérovskite de titanate de lanthane ( $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_3$ ) exposée à de l'hydrogène à 800°C. Des observations en microscopie électronique environnementale à balayage (ThermoFisher Quattro) montrent qu'après seulement 5 minutes de réduction chimique, les NPs de Ni peuplent la surface. Au cours des 120 premières minutes, les NPs grossissent en taille et une faible proportion d'entre elles a tendance à coalescer avec le temps. L'activité catalytique pour l'oxydation du CO a été corrélée à la surface exposée de Ni calculée à partir des images MEB sauf pour l'échantillon réduit 5 minutes dont l'activité catalytique très élevée est sans doute liée à une forte interaction métal/support. L'exsolution électrochimique de NPs de Ni dans les conditions de l'électrolyse de  $\text{H}_2\text{O}$  à 900°C a également été explorée en préparant une cellule électrochimique tubulaire avec un électrolyte YSZ dans le but d'étudier l'influence du temps de réduction sur les propriétés catalytiques des NPs.

Figure 1. Images MEB montrant l'évolution de la croissance de NPs de Ni à différents temps de réduction. Réduction *in-situ* dans



*l'ESEM réalisée à 800 °C (6.6 mbar H<sub>2</sub>)*

Ce travail a été financé par le LABEX iMUST de l'Université de Lyon (ANR-10-LABX-0064) dans le cadre du « Plan France 2030 » lancé par le gouvernement Français et piloté par l'ANR.

[1] D., Neagu et al., *Nat Comm*, 2015, **6**, 8120.

[2] Otto S. et al, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 7288

[3] Fan et al., *Small*, 2022, **18**, 210731.

# SO 10 : Couche de catalyseur Ir/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub> à 0,1% Ir en poids sur anode Ni-YSZ pour SOFC fonctionnant sous méthane pur : propriétés catalytiques et sites actifs

**L. Massin<sup>1</sup>, P. Afanasiev<sup>1</sup>, S.K. Cheah<sup>1,2</sup>, M. Aouine<sup>1</sup>, P. Gélina<sup>1</sup>,  
F. Fournet-Fayard<sup>2</sup>, J. Fouletier<sup>2</sup>, M.C. Steil<sup>2</sup>**

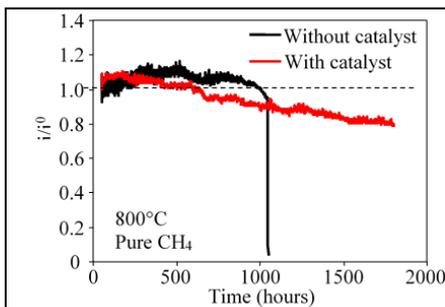
<sup>1</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, F-38000 Grenoble

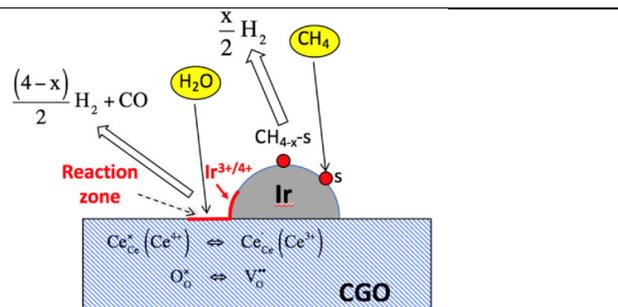
Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) capables de fonctionner par alimentation directe avec différents types d'hydrocarbures (gaz naturel ou biosourcé, bioéthanol ou autres combustibles renouvelables) représentent une solution technologique attractive pour le développement d'unités de production d'électricité ou de cogénération délocalisées. Leur durabilité dans ces conditions opératoires reste à l'heure actuelle un défi majeur. Depuis le travail original de Vernoux sur le reformage interne progressif du méthane dans les SOFC [1], plusieurs études ont montré que le dépôt d'une couche catalytique sur une anode Ni-YSZ permet d'accroître la durabilité de la pile opérée avec différents carburants à base de carbone [2-4], comme illustré par la Figure 1 pour un fonctionnement sous méthane pur. Sans couche catalytique, la dégradation brutale observée après environ 1000 heures est liée à la formation de carbone. Le rôle de la couche catalytique est de prévenir la formation de carbone, thermodynamiquement favorisée en défaut d'eau (typiquement à l'entrée de la pile). Ceci a été rendu possible par la mise au point et l'utilisation d'un catalyseur de vaporeformage du méthane d'un type nouveau, hautement résistant à la formation de carbone. Ce catalyseur, qui associe Ir et cériane dopée au Gd, ne contient qu'une très faible teneur en Ir (0,1% en poids) [5-6].

Le présent travail a pour but d'expliquer le comportement catalytique de Ir-CGO dans le vaporeformage de CH<sub>4</sub> en défaut d'eau (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O=5) en précisant la nature des sites actifs.

Les échantillons ont été analysés par XPS, ETEM et spectroscopie d'absorption X (XAS) avant et après la réaction CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O dans des conditions déficientes en eau. Les résultats ont montré que l'activité catalytique de Ir/CGO s'améliore d'un ordre de grandeur au cours des premières 24h. Des modifications de l'état d'oxydation (XPS, XAS) et de la dispersion de l'iridium (ETEM, XAS) ont été clairement mises en évidence. L'existence d'interactions métal-support entre le métal noble et le support CGO est proposée pour rendre compte du comportement catalytique. Un schéma du mécanisme réactionnel est présenté sur la Figure 2.



**Figure 1 :** Evolution de la densité de courant relative ( $i/i_0$ , où  $i_0$  est la densité de courant à  $t=0$ ) en fonction du temps à 0,6V avec du méthane pur pour deux cellules : avec et sans couche de catalyseur 0,1% poids Ir-CGO [4].



**Figure 2 :** Schéma du mécanisme de vaporeformage du méthane sur Ir/CGO (0,1% Ir poids). Dans les conditions réactionnelles la cériane dopée au gadolinium se comporte comme un conducteur mixte (électronique/ionique) [6].

[1] Vernoux P., Guindet J., Kleitz M., *Journal of the Electrochemical Society* 145(10), 3487 (1998).

[2] Zhan Z., Barnett S. A., *Journal of Power Sources* 157, 422 (2006).

[3] J-M. Klein, M. Hénault, Y. Bultel, P. Gélina and S. Georges, *Electrochemical and Solid State Letters* 11(8) B144 (2008).

[4] M.C. Steil, S.D. Nobrega, S. Georges, P. Gelin, S. Uhlenbruck, F.C. Fonseca, *Applied Energy*, 199, 180 (2017).

[5] G. Postole, K. Girona, J. Toyir, A. Kaddouri, P. Gelin, *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)*, 12 (2012) 275.

[6] S.K. Cheah, L. Massin, M. Aouine, M.C. Steil, J. Fouletier, P. Gélina, *Applied Catalysis B: Environmental* 234, 279 (2018).

# SO 11 - La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>1.75</sub> - catalytic layer for methane conversion into C<sub>2</sub> products using SOFC

M. C. Steil<sup>1</sup>, V. B. Vilela<sup>2</sup>, F. Fournet-Fayard<sup>1</sup>, L. Massin<sup>3</sup>, F. C. Fonseca<sup>2</sup>

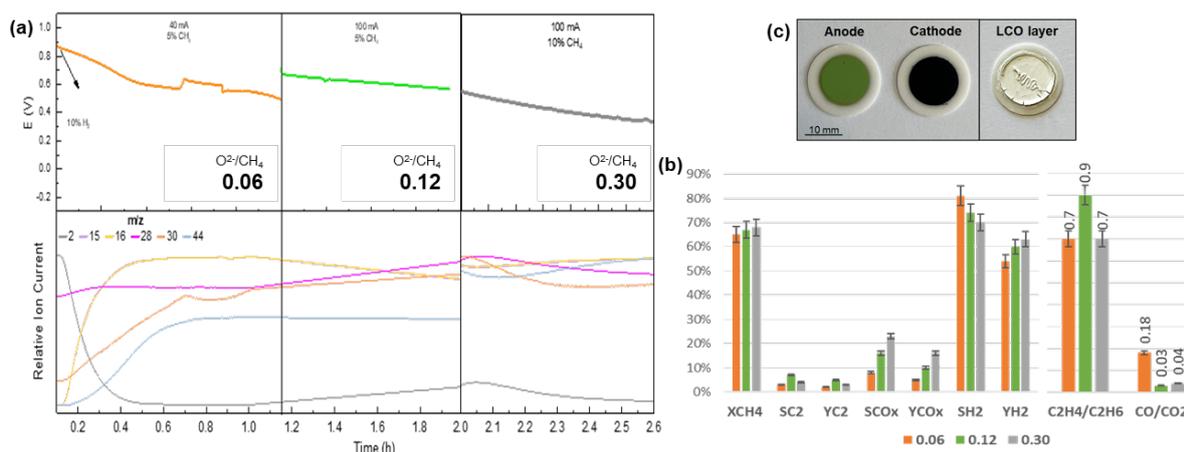
<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, F-38000 Grenoble

<sup>2</sup>Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN, 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

<sup>3</sup>Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne

Methane (CH<sub>4</sub>), the major constituent of natural gas and biogas, is an abundant source to obtain value-added hydrocarbons. The oxidative coupling of methane (OCM) is a direct catalytic route to convert CH<sub>4</sub> towards C<sub>2</sub> hydrocarbons, ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). The use of solid-state membrane reactors, such as solid oxide fuel cells (SOFC), to regulate the reactive species and by-products can represent a significant development for conventional OCM. The electrocatalytic oxidative coupling of methane (EOCM) enables the simultaneous production of C<sub>2</sub> hydrocarbons and electricity. To avoid deactivation of SOFC during processes that involve carbon-containing substances that may form coke and render the cell inactive, various strategies have been developed. One such strategy is the modification of the Ni-based anode, which is susceptible to coke deposition, by a catalytic active layer [1-2]. In this context, we have studied the La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>1.75</sub> (LCO) oxide as an additional catalytic layer in the SOFC anode for the EOCM process. Single phase LCO was synthesized by the combustion method. Raman spectroscopy evidenced the presence of surface oxygen vacancies, which may benefit the OCM reaction [3]. The catalytic properties of LCO in the OCM reaction were investigated in a fixed-bed reactor, and the rates of C<sub>2</sub> selectivity (41%) and yield (8%) were reached at 800 °C.

Electrolyte-supported single cell was prepared using an yttria-stabilized zirconia (YSZ) substrate (d ~ 19 mm, t ~ 0.4 mm). The cathode (La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.30</sub>MnO<sub>3</sub>) and anode (NiO/YSZ) layers were both screen-printed. For the catalytic layer, LCO was deposited using the spray-coating technique on the anode side. The electrochemical properties of such fuel cell were studied under 10 % H<sub>2</sub> at 800 °C, and then, the fuel was switched to CH<sub>4</sub>. The online gas analysis (GC/MS) of the anode outlet revealed that CH<sub>4</sub> conversion, C<sub>2</sub> selectivity, and yield are closely related to the O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub> ratio, which in turn is determined by the current applied and methane feeding rate. Different O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub> ratio values were investigated, and the results are shown in Fig. 1. The CH<sub>4</sub> conversion increased slightly when increasing the O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub> ratio, however the C<sub>2</sub> selectivity and yield exhibited a maximum (7 %) at O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub> = 0.12, and the ethylene production was favored, which may be due to the available active oxygen species necessary for CH<sub>4</sub> activation and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the catalytic layer surface [4]. The CO<sub>x</sub> yield increased with increasing O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub>, and at the lowest O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub> ratio = 0.06, the high H<sub>2</sub> and CO selectivity suggests the preference for the methane reforming reaction [5].



**Figure 1.** Summary of the EOCM performance of the cell CH<sub>4</sub>/LCO/Ni-YSZ | YSZ | LSM/Air at 800 °C. (a) Voltage and Relative Ion Current versus time for different EOCM O<sub>2</sub>-/CH<sub>4</sub> ratios tests; (b) Activity of LCO catalytic layer, and (c) Fuel cell electrodes before and after catalytic layer deposition, anode area 1.2 cm<sup>2</sup>.

[1] V. V. Thyssen, V. B. Vilela, D. Z. De Florio, A. S. Ferlauto, and F. C. Fonseca, *Chem Rev* **122**(3), 3966–3995 (2022).

[2] W. Deibert, M. E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, and W. A. Meulenber, *J Memb Sci* **543**, 79–97 (2017).

[3] V. B. Vilela, V. V. Thyssen, L. N. Rodrigues, and F. C. Fonseca, *ECS Trans* **103**(1), 1917–1925 (2021).

[4] K. Otsuka Katsuo Suga, and I. Yamanaka, *Catalysis Today* **6**, 587–592 (1990).

[5] Z. Zhan, Y. Lin, M. Pillai, I. Kim, and S. A. Barnett, *J Power Sources* **161**(1), 460–465 (2006).

## SO 12 : Synthèse de nouveaux matériaux pour électrode à hydrogène fonctionnant à haute température (EHT)

**Laura Huc<sup>1</sup>, Pascal Lenormand<sup>1</sup>, Christophe Tenailleau<sup>1</sup>, Sandrine Duluard<sup>1</sup>, Julien Vulliet<sup>2</sup>, Maxime Lagny<sup>2</sup>, Logane Malié<sup>1</sup>**

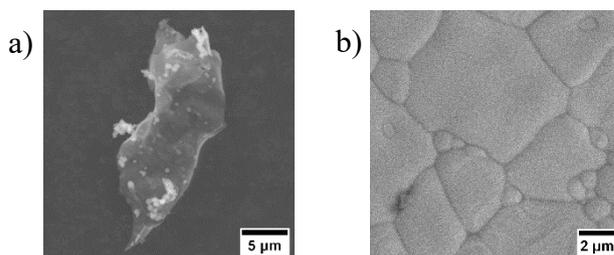
<sup>1</sup>CIRIMAT, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France

<sup>2</sup>CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 MONTS, France

L'électrolyse haute température (EHT) est aujourd'hui envisagée pour produire de l'hydrogène, le vecteur énergétique de demain, à faible impact carbone. Ce procédé peut être décrit comme l'inverse du procédé des piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Ces deux systèmes sont réversibles, mais lorsque la pile fonctionne en mode EHT, il a été observé<sup>[1,2]</sup> une déplétion ainsi qu'une agglomération du nickel à l'interface entre l'électrolyte (8YSZ = ZrO<sub>2</sub> substituée à 8%<sub>molaire</sub> d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'électrode à hydrogène (cermet = 8YSZ et Ni).

Dans le but de pallier cette déplétion et agglomération de nickel, une substitution de la zircone yttriée au titane et plus précisément au TiO<sub>2</sub> a été proposée et réalisée dans la littérature<sup>[2-4]</sup>. Le choix du titane se justifie par la diminution de l'énergie interfaciale ( $\gamma_{SL}$ ) entre 8YSZ et Ni et, de fait, par la diminution de l'angle de contact. Cela permet donc d'améliorer la mouillabilité entre les deux matériaux et ainsi de diminuer l'agglomération du Ni<sup>[2]</sup>.

Dans le cadre de ces travaux, des poudres de zircone yttriée substituée au titane ont alors été synthétisées. La mise en forme du cermet par sérigraphie étant pré-choisie, la surface spécifique doit être contrôlée afin d'être en accord avec le procédé. De plus, dans le but de comprendre l'impact de la substitution au titane sur la structure de la 8YSZ, des analyses structurales et microstructurales (exemple en **Figure 1**) ont été réalisées. Ces analyses permettent notamment de déterminer la présence ou non de phase secondaire ou encore de contrôler la conductivité ionique du matériau synthétisé.



**Figure 1** : Micrographie MEB a) d'une poudre de la 8YSZ substituée au Ti en électrons rétrodiffusés, b) d'une pastille densifiée à 1400°C pendant 2h en électrons secondaires

*Ces travaux sont soutenus et financés par le CEA, GENVIA et par le projet CELCER-EHT, convention de subvention ANR-PEHY-008, France 2030.*

[1] Monaco, F.; Hubert, M.; Vulliet, J.; Ouweltjes, J. P.; Montinaro, D.; Cloetens, P.; Piccardo, P.; Lefebvre-Joud, F.; Laurencin, J. J. *Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (15), F1229.

[2] Tsoga, A.; Nikolopoulos, P.; Naoumidis, A. *Ionics* **1996**, *2*, 427–434.

[3] Mantzouris, X.; Zouvelou, N.; Skarmoutsos, D.; Nikolopoulos, P.; Tietz, F. *J Mater Sci* **2005**, *40* (9), 2471–2475.

[4] Colomer, M. T.; Guglieri, C.; Díaz-Moreno, S.; Maczka, M.; Boada, R.; Chaboy, J. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *689*, 512–524.

# SO 13 : Analyse métrologique de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en température

**F.Mauvy, L.Galzin, S. Fourcade**

*Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, 33600 Pessac, France*

Les piles à combustible et les électrolyseurs et plus particulièrement les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) font partie des moyens de conversion d'énergie chimique en énergie électrique de demain [1]. Afin d'améliorer les performances de ces dispositifs les recherches sont intenses concernant les matériaux constitutifs. Dans ce contexte, la caractérisation électrique des cellules électrochimiques est très importante pour sélectionner les meilleurs matériaux et mieux comprendre leur fonctionnement (et leur dégradation).

Cet exposé vise donc à présenter des mesures de spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE) réalisées sur des matériaux céramiques constituant les SOC [2]. Avec l'amélioration des propriétés de transport et électro catalytiques des matériaux actuels, les impédances mesurées sont de plus en plus faibles. Cependant, les valeurs présentées sont – elles vraiment fiables ?

Pour tenter de répondre à cette question, des mesures SIE ont été réalisées dans différentes cellules électrochimiques ainsi qu'avec différents échantillons de même composition afin de réaliser des études de répétabilité/ reproductibilité [3]. Les incertitudes associées à différents appareils de mesures et à différentes grandeurs physiques ont été déterminées. Ces données ont permis d'identifier les sources d'erreurs les plus influentes sur les résultats.

A partir de ces nombreuses mesures, les données ont été rassemblées pour réaliser les calculs d'incertitudes et une incertitude type élargie a été définie notamment sur la conductivité des échantillons de céramiques et cela dans une large gamme de températures.

## Références bibliographiques :

- [1] Solid oxide fuel cell (SOFC) performance evaluation, fault diagnosis and health control: A review, J.Peng, J.Huang, X. Wu<sup>b</sup>, Y.Xu<sup>a</sup>, H.Chen<sup>c</sup>, X.Li Journal of Power Sources, Volume 505, 1 (2021), 230058.
- [2] AC impedance behavior of a practical-size single-cell SOFC under DC current  
A.Momma, Y.Kaga, K.Takano, K.Nozaqi, A.Negishi, K.Kato, T.Kato, T.Inagaki, H.Yoshida, K.Hosoi, K.Hoshino, T.Akabay, J.Akikusa, M.Yamada<sup>c</sup>, N.Chitose, Solid State Ionics, Volume 174, Issues 1–4, 29 October 2004, Pages 87-95.
- [3] Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Larfaillou, D.Guy-Bouyssou, F.le Cras, S.Franger<sup>b</sup> Journal of Power Sources Volume 319, 1 July 2016, Pages 139-146

# SO 14 : Analyse *operando* d'une pile à combustible modèle par Microscopie Electronique en Transmission Environnementale (ETEM)

Q. Jeangros<sup>1</sup>, M. Bugnet<sup>2</sup>, T. Epicier<sup>2,3</sup>, M. Duchamp<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Photovoltaics and Thin-Film Electronics Laboratory (PVLab), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Rue de la Maladière 71b, 2002 Neuchâtel, Switzerland

<sup>2</sup> Univ Lyon, UCBL Lyon 1, CNRS, MATEIS, UMR 5510, F-69621 Villeurbanne

<sup>3</sup> Univ Lyon, UCBL Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, F-69626 Villeurbanne

<sup>4</sup> Laboratory for in situ & operando Electron Nanoscopy, School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University (NTU), 50 Nanyang Avenue, Singapore 6373

Une pile à combustible haute température (*Solid Oxide Fuel Cell*,) est un dispositif de conversion électrochimique à l'état solide permettant de produire de l'électricité à partir de l'oxydation du combustible gazeux. Un tel dispositif est constitué d'un couple d'électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. L'anode est au contact d'hydrogène et la cathode de l'air (oxygène).

Profitant des développements les plus récents en matière de microscopie électronique *in situ* et *operando* en mode environnemental sous gaz, nous avons mis en place un montage expérimental pour activer une SOFC sous le faisceau électronique dans un microscope ETEM TITAN, FEI/TFS.

Une première difficulté a consisté à réaliser une 'micro' pile faite d'une structure sandwich anode-électrolyte-cathode AEC 'classique' (A = cermet NiO, E = zircone stabilisée à l'yttrium YSZ, C = manganite de lanthane dopée au strontium LSM, les 2 électrodes étant cofrittés avec YSZ).

L'échantillon pour la microscopie a été préparé par FIB (faisceau d'ions focalisé), cf. Fig. 1, et monté sur un porte-objet chauffant avec contacts électriques (technologie MEMS de DENSsolutions). Pour des raisons pratiques évidentes liées à l'exiguïté de l'espace disponible dans la pièce polaire d'un TEM, nous avons dû utiliser une configuration mono-chambre. L'anode et la cathode sont ainsi exposées simultanément aux gaz successivement réducteur : H<sub>2</sub> dilué dans de l'azote dans un rapport 1 :20 afin d'éviter des mélanges explosifs à haute température, et oxydant : O<sub>2</sub>, et ce jusqu'à 750°C sous une pression d'environ 15-20 mbar. Après réduction du NiO en Ni à l'anode, le développement de pores lié à la diminution du volume favorise la pénétration du gaz vers les jonctions triples Ni/YSZ/porosité. La cellule devient opérationnelle dans un régime transitoire lors de l'augmentation du flux d'oxygène vers 15 mbar : la dissociation des molécules O<sub>2</sub> s'opère sous l'effet de la température vers 600°C. Lors de cycles de réduction-oxydation, la différence d'activité catalytique aux 2 électrodes produit un courant qui a pu être détecté aux contacts du porte-objet, avec une variation rigoureusement corrélée à la composition du mélange des gaz. Les changements microstructuraux de l'anode, pilotés par l'évolution du rapport O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, ont été suivis par imagerie conventionnelle et à haute résolution, et par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) [1]. Des tests macroscopiques *ex situ* dans un four haute température confirment les résultats obtenus [2].

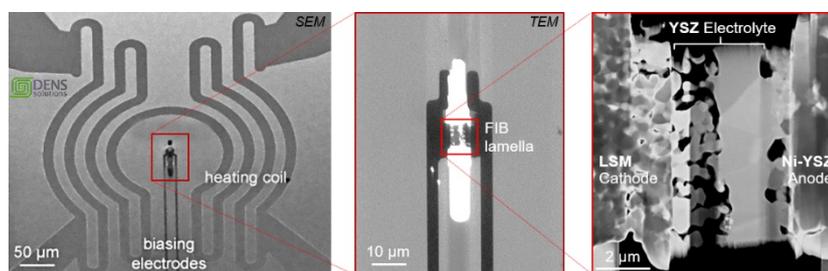


Fig.1 : Vue à différents grossissements (images SEM et TEM) de la micro-cellule SOFC préparée sous forme de lame FIB et montée sur le porte-objet chauffant 'DENSsolutions' avec contacts électriques.

[1] Q. Jeangros, M. Bugnet T. Epicier, C. Frantz, S. Diethelm, D. Montinaro, E. Tyukalova, G. Pivak, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, M. Duchamp, *Microsc. Microanal.* **2022**, *28 Suppl 1*, 814 (également : article soumis, en cours de révision).

[2] Nous remercions l'aide financière du réseau français de microscopie METSA ([www.metsa.fr](http://www.metsa.fr)) et le CLYM (Consortium Lyon-St-Etienne de Microscopie, [www.clym.fr](http://www.clym.fr)) pour l'accès à l'ETEM. La préparation FIB a été réalisée à NTU, Singapour (*Facilities for Analysis, Characterization, Testing and Simulations: FACTS*, Nanyang Technological University).

Ce travail fait partie du projet INSTANT (programme MERLION France-Singapore 2019-2020) avec le soutien d'une bourse *start-up grant* M4081924 à NTU. L'étude en microscopie s'intègre dans un projet de recherches impliquant les auteurs de la référence [1] qui sont ici chaleureusement remerciés.

# SO 15 : Selective leaching process applied to Calcium ferrite and GDC for recycling Solid oxide electrolyzer cells

Valentin Brard, Eric Quarez, Clément Nicollet,

Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle

*Univ. Nantes, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Jean Rouxel,  
44300 Nantes, France*

State of the art Solid oxide electrolysis cell (SOEC) is made of critical resource and mining industries (1). To contribute to overcome this dependence, the European NOUVEAU project aims to develop a more sustainable electrolysis cell with less critical element. To achieve this objective, several academic and industrial partners, including the group of Nantes (IMN), have been brought together to find new materials and eco-responsible processes to recycle them.

The term "recycling" in solid oxide cells (SOCs) is still quite new in the research community, and publications on the subject propose separation and extraction strategies inspired by the Li-ion battery (LIB) and waste printed circuit board (WPCB) recycling industry (2,3). The processes used are mainly based on the hydrometallurgical pathway involving the dissolution of target elements from solid matrices through caustic or acid attacks. This step is typically followed by separation via precipitation, solvent extraction, distillation, ion exchange, cementation or filtration (4). Some papers present recycling solutions by exploiting other complementary routes, such as hydrothermal treatment, for the state of the art electrolyte material Ytria-stabilised Zirconia (YSZ) (5–7), or simple mechanical detachment of the air electrode (7,8). One of the latest projects uses the leaching process to dissolve the elements contained in the electrodes in aqueous form (Ni, La, Sr, Co) and thus separate them from YSZ, which is fortunately stable in nitric acid and remains in solid form (9).

With the same objective, this presentation deals with the application of the leaching process on innovative materials that will be used in the future SO cell developed in the "NOUVEAU" project. Among the candidates is the air electrode compounds  $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Co})_2\text{O}_{5+\delta}$  (CFCO). Gadolinium-doped Ceria (GDC) used as a barrier layer or as electrolyte is also currently considered.

The dissolution of the different materials in different acids ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) and under different conditions (temperature, acid concentration) will be presented, in the aim to keep GDC in a solid form, while allowing selective dissolution of the other elements.

## Acknowledgement

CNRS, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche and European Union's Horizon Europe research and innovation program under grant agreement N°101058784 are acknowledged for funding.

*The present publication reflects only the author's views. The Commission is not responsible for any use that may be made of the information contained therein.*

## References

1. Ferriz AM, Bernad A, Mori M, Fiorot S. End-of-life of fuel cell and hydrogen products: A state of the art. *International Journal of Hydrogen Energy*. 17 mai 2019;44(25):12872-9.
2. Sarner S, Schreiber A, Menzler NH, Guillon O. Recycling Strategies for Solid Oxide Cells. *Advanced Energy Materials*. 2022;12(35):2201805.
3. Valente A, Iribarren D, Dufour J. End of life of fuel cells and hydrogen products: From technologies to strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 9 août 2019; 44 (38):20965-77.
4. Espinosa DCR, de Oliveira RP, Martins TAG. Recycling Technologies – Hydrometallurgy. In: *Electronic Waste* [Internet]. John Wiley & Sons, Ltd; 2022 [cité 23 sept 2022]. p. 165-87. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527816392.ch8>
5. Kamiya M, Mori Y, Kojima T, Sasai R, Itoh H. Recycling process for yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics using a hydrothermal treatment. *J Mater Cycles Waste Manag*. 1 mars 2007;9(1):27-33.
6. Kojima T, Mori Y, Kamiya M, Sasai R, Itoh H. Disintegration process of yttria-stabilized zirconia ceramics using hydrothermal conditions. *J Mater Sci*. 1 août 2007;42(15):6056-61.
7. Saffirio S, Pylypko S, Fiorot S, Schiavi I, Fiore S, Santarelli M, et al. Hydrothermally-assisted recovery of Ytria- stabilized zirconia (YSZ) from end-of-life solid oxide cells. *Sustainable Materials and Technologies*. 1 sept 2022;33:e00473.
8. Yenesew GT, Quarez E, Le gal la salle A, Nicollet C, Joubert O. Recycling and characterization of end-of-life solid oxide fuel/electrolyzer ceramic material cell components. *Resources, Conservation and Recycling*. 1 mars 2023;190:106809.
9. Yenesew GT. Recycling of high temperature solid oxide electrolyzers or fuel cells and recovery of waste materials. These de doctorat, Nantes Université; 2022, <https://www.theses.fr/2022NANU4064>.

# SO 16 : Développement d'un procédé d'élaboration de SOFC planaires par coulage en bande séquentiel en voie aqueuse et sérigraphie

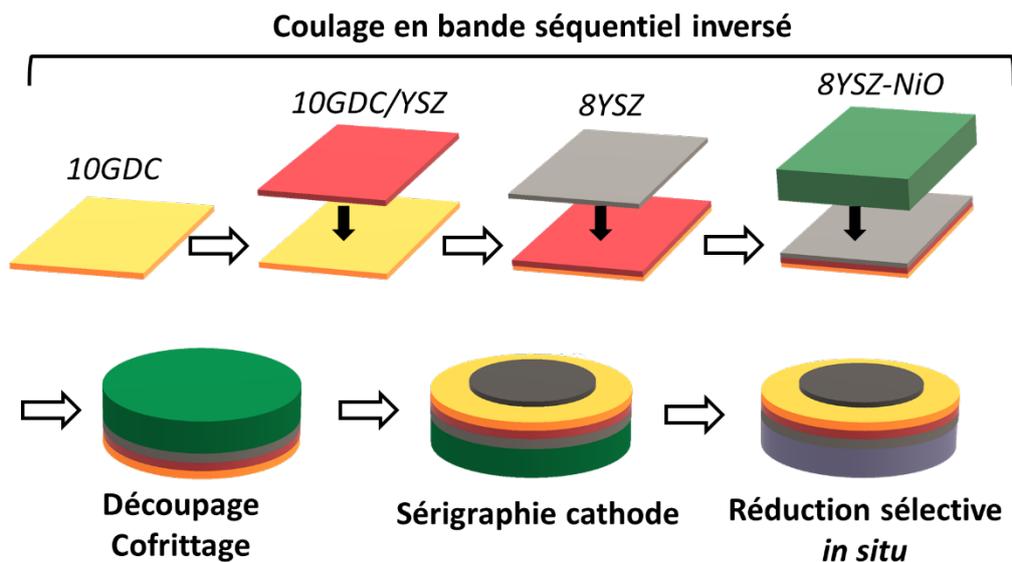
**Laura Parvaix, Patrick Rozier, Pascal Lenormand**

*CIRIMAT, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, CNRS, Université de Toulouse, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France*

Une méthode de fabrication a été développée pour produire des cellules de piles à combustible à oxyde solide (SOFC, Solid Oxyde Fuel Cell) en seulement deux traitements thermiques au lieu de minimum quatre (**Figure 1**). Le couplage des techniques de mise en forme par coulage en bande et par sérigraphie, peu coûteux et adaptés à la production de masse, a été optimisé pour produire des cellules élémentaires SOFC.

Cette méthode est respectueuse de l'environnement et de la santé puisque des barbotines aqueuses avec des additifs non toxiques sont utilisés. La formulation des barbotines a été optimisée pour ajuster la quantité de poudre d'oxyde tout en minimisant la quantité de composés organiques et en contrôlant leur stabilité et leur comportement rhéologique.

Des bandes multicouches flexibles, précurseurs de la demi-cellule anodique, pouvant être découpées à la forme souhaitée, ont été produites par coulage en bande séquentiel inversé. Après un cofrittage sous charge, une couche cathodique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  peut être sérigraphiée sur les demi-cellules anodiques. Un traitement thermique de consolidation finalise la cellule présentant une couche cathodique poreuse, une anode fonctionnelle et structurale de NiO-YSZ et un électrolyte dense et étanche aux gaz avec un gradient de composition : 10GDC côté cathodique pour éviter la formation de la phase isolante  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et 8YSZ du côté anodique pour éviter la réduction de 10GDC avec le combustible. Des caractérisations structurales, microstructurales et électrochimiques valident ce procédé innovant et prometteur pour l'industrie des systèmes SOFC.



**Figure 1** : Schéma représentant la méthode de préparation d'une SOFC anode support par coulage en bande et sérigraphie.

## **SO 17 : The role of drying in water based sequential tape casting processing for the size scale-up of planar SOFC cells**

**Jaime AGUILAR-ARIAS<sup>1</sup>, Laura PARVAIX<sup>2</sup>, Pascal LENORMAND<sup>2</sup>, Patrick ROZIER<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá, Colombia*

<sup>2</sup>*CIRIMAT, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France*

Processing solid oxide fuel cells (SOFC) using the tape casting technique has the advantage of scale-up the production process from the laboratory to industrial levels, increasing not only the amount, but also the size of the cells fabricated. In particular, the size increase involves careful tuning of the drying and sintering steps.

For button cells, the fabrication process is basically focused in the slurry preparation, its casting and the sintering steps, the drying step is tied to the casting step. In the case of bigger planar cells, the drying step must be considered as a separate one.

In this work are discussed the basic principles of drying water-based tapes, considering not only the weight loss, but also the mechanical stress evolution associated to the drying process. Some strategies are proposed in order to maintain the tape integrity and planarity prior to the sintering step, so that the dry tapes placed into the oven are free of residual tensions that may affect the shape evolution. Since loads are used in the sintering step (constrained sintering) for the planar shaping job, the interaction between the half fuel cells and the loads must be minimized, in order to avoid fractures or other damages.

As conclusion, the drying is proposed to be divided in two or three steps, as the conditioning pre-treatment before sintering. Parameters as humidity content, time of drying, room temperature and moisture are monitored for the tapes, and for the cut samples. For the sintering program in the oven, the plateau temperatures are obtained using thermogravimetric analysis (TGA), while for the rates of heating and the times of dwelling, these parameters are obtained initially based on estimations of the mass balances and the decomposition rates of the solvents and organics, to finally obtain a successful sintering program by fine-tuning rates and dwells after several sintering tests.

## SO 18 : Mise en œuvre de procédés pour la fabrication de cellules de piles à combustible et d'électrolyseurs présentant des architectures texturées

**Marine Benoist, Emilie Bechade, Anne Aimable,  
Pierre-Marie Geffroy**

*Univ. Limoges, CNRS, IRCER, Centre Européen de la Céramique, F-87000, Limoges, France*

Ce projet vise à développer des procédés de fabrication de cellules performantes pour des applications telles que les piles à combustible ou les électrolyseurs à hautes températures, dans le cadre du projet CELCER-EHT (PEPR-H2). Les procédés développés (coulage en bande traditionnel et coulage en bande par inversion de phase) ont pour objectif d'obtenir des matériaux d'électrode, présentant une porosité orientée dans une direction perpendiculaire au plan de coulage.

Le coulage en bande par inversion de phase est un procédé déjà exploité pour la fabrication de membranes de séparation de l'oxygène. Sa capacité à créer une porosité sous forme de canaux dans une seule direction permet d'obtenir une structure spécifique favorable à la diffusion de l'oxygène à travers les membranes [1-2]. Ce procédé fait intervenir en générale trois composés : le polymère préalablement dissous dans un solvant, et un non-solvant. Le processus d'inversion de phase se produit lorsque la bande coulée, à partir de la suspension polymère/solvant, est mise en contact avec le non-solvant. Des mécanismes d'échanges et de diffusion d'espèces sont mis en jeu à l'interface entre le solvant et le non-solvant, provoquant la précipitation du polymère et créant en parallèle un réseau de porosité, dirigé dans l'épaisseur de la membrane.

Dans le cadre de ce projet, il est nécessaire d'ajouter à la suspension de coulage de la poudre céramique ou le matériau d'électrolyte qui est la zircone yttrée 8YSZ ( $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ ). Cette poudre céramique doit au terme du procédé, être dispersée de façon homogène dans le squelette rigide et texturé formé par le polymère. Le contrôle de la microstructure finale de l'électrode, nécessite au préalable, une compréhension approfondie de la thermodynamique et de la cinétique de démixtion du système : polymère (PESF : Polyéthersulfone) – solvant (NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone) – non-solvant (eau). La concentration en polymère ou encore le temps d'immersion des bandes coulées dans le bain d'eau sont autant des paramètres clés, à optimiser pour maîtriser ce procédé [3]. C'est pourquoi, un plan d'expériences a été réalisé afin de mieux comprendre l'effet de ces paramètres et de déterminer les meilleures formulations de suspensions. Ces travaux doivent également être complétés par une étude sur l'infiltration de nickel dans l'électrode d'YSZ texturée obtenue, pour satisfaire pleinement au cahier des charges fixé. A terme, ce procédé innovant pourrait ainsi permettre d'obtenir des demi-cellules ou cellules complètes SOFC/SOEC d'architectures complexes.

[1] Xin Shao, Dehua Dong, Gordon Parkinson and Chun-Zhu Li. A microchanneled ceramic membrane for highly efficient oxygen separation. *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 9641-9644.

[2] Wei He, Hua Huang, Jian-Fen Gao, Louis Winnubst and Chu-Sheng Chen. Phase inversion tape casting and oxygen permeation properties of supported ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, **2014**, 452, 294-299.

[3] Xin Shao, Dehua Dong, Gordon Parkinson and Chun-Zhu Li. Microstructure control of oxygen permeation membranes with templated microchannels. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 410-417.

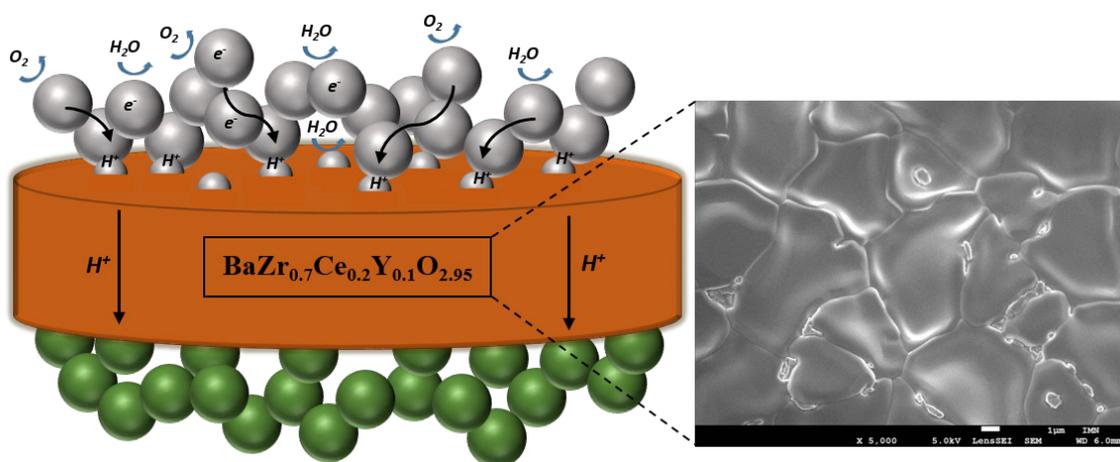
# SO 19 : Méthodes de densification du matériau d'électrolyte $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ comme électrolyseur haute température

**Castellani Pablo<sup>1</sup>, Quarez Eric<sup>1</sup>, Nicollet Clément<sup>1</sup>, Joubert Olivier<sup>1</sup>,  
Taillades Gilles<sup>2</sup>, Pers Paul<sup>2</sup>, Le Gal La Salle Annie<sup>1</sup>**

(1) Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), CNRS-Nantes Université,  
44322 Nantes Cedex 3, France

(2) Institut Charles Gerhardt de Montpellier, ICGM, 1919 route de Mende,  
34293 Montpellier - France

Les électrolytes  $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  conducteurs de protons ont fait l'objet de recherches intensives ces dernières années. La stœchiométrie riche en zirconium de ce matériau de type pérovskite présente une bonne stabilité chimique associée à une conductivité protonique élevée<sup>1</sup>. Cependant, ce matériau reste très réfractaire. Par conséquent, des températures de frittage élevées (1800 °C) sont nécessaires pour densifier complètement la couche d'électrolyte. Cette étude se concentre sur l'utilisation de différentes stratégies de frittage, telles que le frittage à froid<sup>1,2</sup> et les aides au frittage<sup>3</sup>, pendant la mise en forme de l'électrolyte afin de réduire la température de frittage. Après différents protocoles de densification, la conductivité électrique des électrolytes de zirconate ( $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ) est comparée afin d'étudier l'influence du processus de densification sur la conductivité globale, la conductivité des joints de grains et la conductivité totale de la couche d'électrolyte.



Cette étude menée à l'IMN s'intègre dans le projet Franco-Allemand ARCADE (Financement No. ANR-19-ENER-0003-12)

[1] Thabet K, Le Gal La Salle A, Quarez E, Joubert O. High Performance Dense Proton Ceramic Electrolyte Material Obtained by Cold Sintering Process. ECS Trans 2019;91:983–96. <https://doi.org/10.1149/09101.0983ecst>.

[2] Guo H, Guo J, Baker A, Randall CA. Cold sintering process for  $\text{ZrO}_2$ -based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped  $\text{ZrO}_2$ . J Am Ceram Soc 2017;100:491–5. <https://doi.org/10.1111/jace.14593>.

[3] Babilo P, Haile SM. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. J American Ceramic Society 2005;88:2362–8. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00449.x>.

# SO 20 : Synthesis, Structure and Stability of Proton Conductors

## BaZr<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>2.90</sub> with 0 ≤ x ≤ 0.8

**Lozane Hamze<sup>1</sup>, Pablo Castellani<sup>1</sup>, Annie Le Gal La Salle<sup>1</sup>,  
Olivier Joubert<sup>1</sup>, Eric Quarez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN,  
F-44000 Nantes, France

This work is part of the PROTEC project of the PEPR H2 program, which aims to develop electrolysis cells based on proton conduction ceramics. Proton conduction electrolysis cells (PCEC) have attracted significant research interest due to their dry hydrogen production in contrast to their high-temperature analogues (SOEC) and their potential for reversibility and flexibility [1]. In particular, the development of proton-conducting ceramic electrolyte materials has been a focus of recent research efforts in this field.

In this study, we investigated the solid solution Ba(Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>)O<sub>2.9</sub>, whose members are potential electrolyte materials for PCEC, focusing on two limiting compositions (x=0; BCYYb811, and x=0.8; BZYYb811) and three intermediate compositions (x=0.1; BZCYYb1711, x=0.4; BZCYYb4411, and x=0.7; BZCYYb7111). Among these compounds, BZCYYb1711 and BZCYYb4411 have already been integrated and tested in complete PCFC/PCEC cells and showed good performance [1-2]. In this work, a significant effort has been devoted to the synthesis of BZCYYb compounds in order to obtain pure and well-crystallized phases to unambiguously determine their structure. Figure 1 shows the linear evolution of the cell volume as a function of x in the Ba(Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>)O<sub>2.9</sub> compounds, which confirms their solid solution behavior. In addition, stability tests in H<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> hydrated atmospheres have been performed on the BZCYYb compounds and will be discussed.

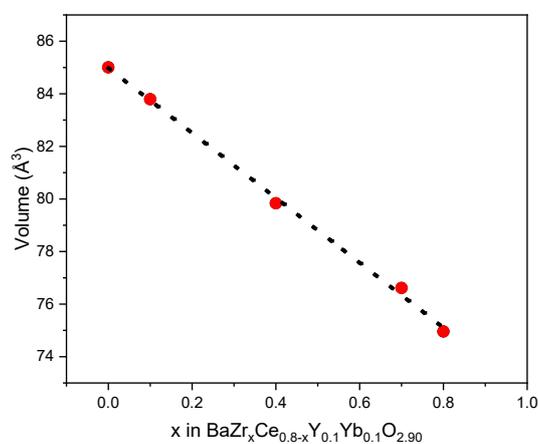


Figure 4: Cell volumes of investigated compositions

### References:

- [1] Zhang, W., Liu, M., Gu, X., Shi, Y., Deng, Z., & Cai, N. (2023). Water Electrolysis toward Elevated Temperature: Advances, Challenges and Frontiers. *Chemical Reviews*.
- [2] Tian, H., Luo, Z., Song, Y., Zhou, Y., Gong, M., Li, W., ... & Liu, X. (2022). Protonic ceramic materials for clean and sustainable energy: advantages and challenges. *International Materials Reviews*, 1-29.

*Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence ANR- 22-PEHY-0006.*

# SO 21 : Développement d'une procédure à haut débit pour la recherche de matériaux pour les cellules céramiques à conduction protonique

**Giulio Cordaro<sup>1</sup>, J. de D. Sirvent<sup>2</sup>, Dominique Thiaudière<sup>3</sup>, Omar Rahmouni<sup>1,4</sup>, Federico Baiutti<sup>2</sup>, Alex Morata<sup>2</sup>, Albert Tarancón<sup>2</sup>, Guilhem Dezanneau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Lab. SPMS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Department of Advanced Materials for Energy Applications, Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià del Besòs, Barcelona 08930, Spain

<sup>3</sup>Synchrotron Soleil, 91192 Gif-Sur-Yvette, France

<sup>4</sup>Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France

La recherche de matériaux efficaces et innovants pour les piles à combustible céramiques nécessite la caractérisation d'innombrables compositions. Une approche haut-débit a été choisie pour évaluer initialement les propriétés structurales et électrochimiques de centaines de compositions à l'intérieur des diagrammes ternaires d'intérêt comme des électrodes à air (LSCFM :  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Co,Fe,Mn})\text{O}_{3-\delta}$ ) ou des électrolytes à conduction protonique (BCSZYY :  $\text{Ba}(\text{Ce,Sn,Zr})_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ).

Les bibliothèques combinatoires en couche mince (Fig. 1A) ont été produites par ablation laser pulsée sur des grands substrats monocristallins de 75-100 mm de diamètre, après le dépôt des couches fonctionnelles de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  comme barrière chimique, ou de Pt comme électrode pour les mesures électrochimiques. Le gradient de composition est obtenu par des dépôts alternés des trois cibles centrées sur les bords du substrat, où sont formés les trois sommets du diagramme ternaire.

L'épaisseur des dépôts de les couches minces a été caractérisée par ellipsométrie spectroscopique résolue en XY dans une gamme d'énergie photonique de 1.5 à 4.5 eV. Les valeurs maximales sont localisées aux centres des substrats et sur trois points au bord dont la composition correspond à celles des cibles utilisées (Fig. 1B).

La caractérisation de la distribution des éléments et de la structure cristalline a été réalisée au synchrotron SOLEIL. Les cartographies du dépôt, résolues en XY, ont été enregistrées simultanément en spectroscopie de fluorescence X et en diffraction de rayons X. L'analyse des diffractogrammes a permis d'obtenir des cartographies des paramètres de maille des dépôts combinatoires (Fig. 1C). Afin d'obtenir l'évolution des paramètres de maille en fonction de l'incorporation d'eau, les mesures ont été collectées à haute température dans des conditions d'atmosphère contrôlée en utilisant un four fabriqué sur mesure. Une analyse semi-quantitative a été réalisée sur les mesures de fluorescence afin d'évaluer et de localiser les variations de la composition chimique.

Un appareillage original pour la mesure par spectroscopie d'impédance complexe est en cours de développement afin de mesurer la conduction protonique et/ou électronique des matériaux déposés de manière efficace.

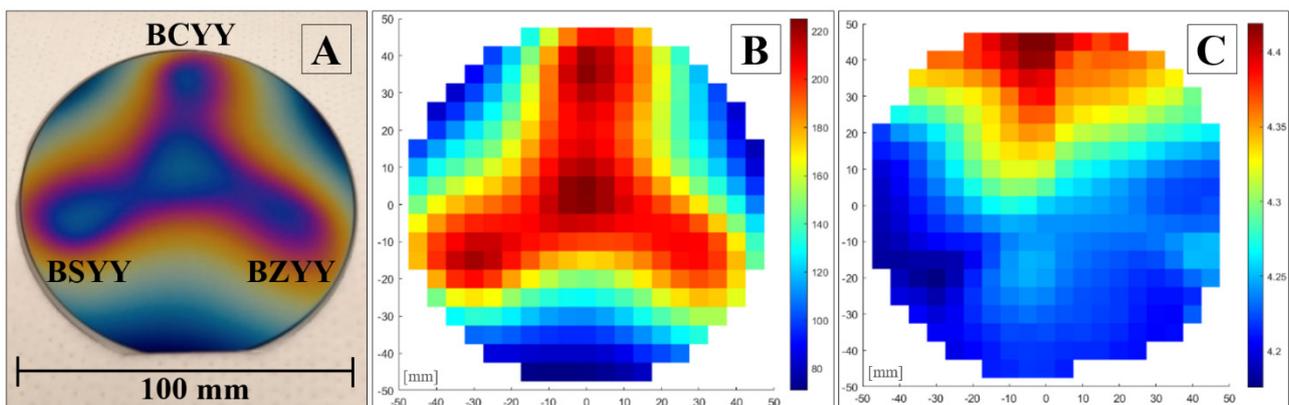


Figure 1. (A) Photo du dépôt de la couche mince du système ternaire BCSZYY. (B) Cartographie de l'épaisseur du dépôt [nm] du BCSZYY mesurée par ellipsométrie spectroscopique. (C) Cartographie du pseudo-cubique paramètre de maille [Å] du BCSZYY.

## SO 22 - Water uptake in the $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ PCFC electrolyte

**O. Rahmouni<sup>1,2</sup>, G. Cordaro<sup>1</sup>, C. Pirovano<sup>2</sup>, V. Duffort<sup>2</sup>  
R.N. Vannier<sup>2</sup>, G. Dezanneau<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Laboratoire SPMS, 91190, Gif-sur-Yvette, France*

<sup>2</sup> *Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

The operating principles of proton conductors which are the heart of Proton Ceramic Fuel Cells (PCFC) are based on proton dissolution thermodynamics and proton mobility mechanisms. In this contribution, after a short review of the fundamental principles of these materials, we will focus on acceptor-doped barium cerates which are among the most promising proton-conducting electrolytes. Since knowledge of hydration and thermal behavior of electrolyte is important for fuel cell fabrication, a detailed study of the  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.8}$  composition will be presented.

These materials were studied under dry and wet atmosphere at variable temperature using X-ray diffraction, thermogravimetry. The equilibrium constants associated to water incorporation were derived from thermogravimetric analysis in the temperature range 100-900 °C under a water partial pressure of 0.023 atm. The constants, calculated under the assumption of a negligible hole concentration, were found to be linear in the Arrhenius plot. In contrast, X-ray diffraction revealed complex structural transitions. The structural change linked to the water up-take were confirmed by Raman spectroscopy carried out at variable temperature under dry and wet atmospheres. Data were found to be in good agreement with data reported by Grimaud *et al.* for  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  detection of OH bands using Raman spectroscopy remains an issue [1].

[1] A. Grimaud et al. Transport properties and in-situ Raman spectroscopy study of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a function of water partial pressures. *Solid State Ionics* 191 (2011) 24–31

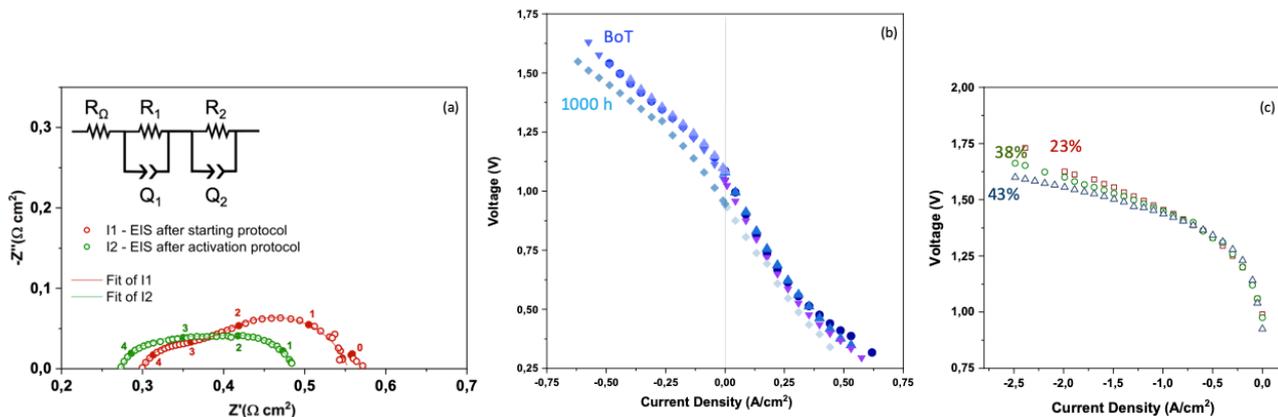
# SO 23 - Optimisation des conditions de fonctionnement des cellules à base de céramiques à conduction protonique

**Paul Pers, Anna Marsicano et Gilles Taillades**

*ICGM, 1919 Route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5*

Opérant dans la gamme de température 400-600°C, les dispositifs intégrant des Céramiques à Conduction Protonique (PCC) sont supposés être plus durables que leurs analogues opérant à hautes températures, présentent une réversibilité et une flexibilité facilitées par leur principe de fonctionnement et permettent de produire de l'hydrogène sec en mode électrolyse. Malgré ce fort potentiel, le développement des PCC demeure limité comparé à celui des dispositifs haute température basés sur des conducteurs anioniques. La majorité de la littérature disponible sur ces dispositifs porte soit sur le développement de nouvelles associations de matériaux soit présentent des résultats sur des cellules de petites tailles avec des tests de courtes durées. A notre connaissance, aucune étude n'a encore porté sur la recherche des conditions optimales de démarrage, d'activation, de fonctionnement en mode électrolyse ou sur les conséquences du passage du mode pile à combustible au mode électrolyse.

Dans le cadre de ce travail, les performances électrochimiques de mono-cellules seront présentées et discutées selon 3 axes. La première partie sera focalisée sur l'activation des cellules et les effets de cycles de marche-arrêt, les effets du passage de mode pile à combustible au mode électrolyse seront ensuite analysés et discutés sur la base de d'analyse par spectroscopie d'impédance. La troisième partie portera spécifiquement sur les conditions de fonctionnement en mode électrolyse avec des études de l'effet de la pression partielle d'eau, du potentiel de travail, de la température sur la durabilité et les performances des cellules.



Figures illustrant (a) l'effet de l'activation en régime intensiostatique, (b) la réversibilité et la durabilité d'une cellule après 1000 h de test (c) l'effet de la  $\text{pH}_2\text{O}$  sur les performances en mode électrolyse.

*Remerciements : Ce travail a été, en partie, réalisé dans le cadre du projet PROTEC et a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du Plan France 2030 portant la référence ANR-22-PEHY-0006.*

# SO 24 : Comparaison de séquences de mise en forme de cellules Céramiques à Conduction Protonique

**Victoire Lescure<sup>1,2</sup>, Mélanie François<sup>1</sup>, Mohammad Arab Pour Yazdi<sup>2</sup>,  
Lionel Combemale<sup>1</sup>, Pascal Briois<sup>2</sup>, Gilles Caboche<sup>1</sup>**

1. *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, ICB, FCLAB, UMR6303, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP47870, 21078 DIJON Cedex, France*

2. *Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté-UTBM, 2 place Lucien Tharradin 25220 Montbéliard, France*

L'utilisation croissante d'énergies renouvelables intermittentes, comme l'éolien et le solaire, impose le développement de moyens de stockage durable de l'énergie ainsi produite. L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique, peut être amené à jouer ce rôle. Les SOECs (Solid Oxide Electrolysis Cells) présentent un grand potentiel pour produire ce gaz mais nécessitent de nombreuses recherches notamment pour assurer une mise à l'échelle industrielle de ces systèmes.

Opérant dans la gamme de température 400-600°C, les dispositifs intégrant des céramiques à conduction protonique (PCEC : Proton Ceramic Electrolysis Cells) sont particulièrement prometteurs comme SOEC pour plusieurs raisons : ils produisent un hydrogène sec, sont supposés être plus durables que leurs analogues opérant à hautes températures et présentent une réversibilité et une flexibilité facilités par leur principe de fonctionnement. Mais, malgré des recherches intensives, plusieurs défis demeurent dans ce domaine. L'un des plus importants réside dans la nature hautement réfractaire des matériaux électrolytiques employés qui nécessitent des températures de densification élevée ( $\geq 1500$  °C) ou l'utilisation d'additifs de frittage. Ces hautes températures peuvent induire des phénomènes de réactivité néfastes conduisant à des performances amoindries. L'élaboration de cellules complètes nécessite donc la mise au point de séquences de mise en forme spécifiques. Les résultats présentés ici constituent une partie des travaux réalisés par ICB et Femto-ST dans le cadre du projet PROTEC et proposent un comparatif de différentes séquences de mise en forme d'une cellule complète SOEC. Ainsi, la poudre commerciale de Cerpotech, le zirconate de baryum dopé à l'yttrium de formule  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY), est utilisée comme électrolyte. La négatrotode est un cermet NiO-BZY (60 vol% NiO) et la positrotode est un composite de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (50wt% BZY - 50wt% BSCF). La figure 1 présente une vue schématique des cellules produites.

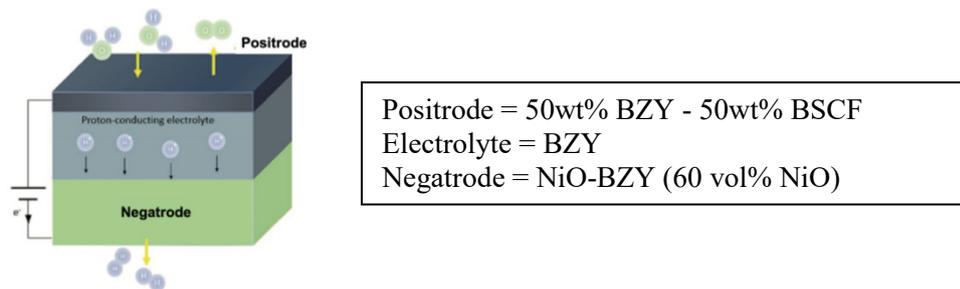


Figure 1 : Présentation schématique d'une cellule PCEC

Lors de cette présentation trois séquences de mise en forme distinctes seront abordées:

- co-coulage et co-frittage de l'ensemble de la cellule. Cette technique est directement tirée de travaux antérieurs sur des cellules céramiques à conduction anionique [1] ;
- co-coulage et co-frittage d'une demi-cellule négatrotode/électrolyte puis dépôt de la positrotode par spray ;
- réalisation de substrat NiO-BZY puis dépôt de l'électrolyte par dépôt physique en phase vapeur et réalisation de la positrotode par spray.

L'accent sera mis sur la caractérisation structurale et l'évolution chimique des ensembles réalisés par la succession de ces différentes techniques.

[1] Method for preparing a fuel cell, V. Sivasankaran, L. Combemale, G. Caboche, PCT/FR2013/052408 WO 2014057218 A2

# SO 25 : Durability study of the nanostructured LaPrNiO<sub>4+δ</sub> electrode for solid oxide cells

**Elisabeth Djurado<sup>1</sup>, Nur Istiqomah Khamidy<sup>1,2</sup>, Dario Ferreira Sanchez<sup>3</sup>, Federico Monaco<sup>2</sup>, Jérôme Laurencin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054, Grenoble, France

<sup>3</sup>Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland

Solid oxide cells operating at ~750-850°C are efficient energy conversion systems for electrical power generation and hydrogen production but suffer from long-term durability issues. To increase the lifetime, one strategy consists to lower the temperature down to 600-700°C. However, one of the main challenges with the lower operating temperature is to decrease the oxygen electrode overpotential by enhancing the oxygen reduction/evolution reaction. To tackle this issue, it is important to choose suitable materials with adequate physical-chemical properties and to optimize the microstructure to further increase the performance. The present work, based on an experimental approach, aims (i) at designing lanthanum-praseodymium nickelate (LaPrNiO<sub>4+δ</sub>, LPNO) using electrostatic spray deposition (ESD), and/or screen printing (SP) techniques to increase electrochemical performances [1], (ii) at investigating the electrode durability by long-term electrochemical measurements using symmetrical and complete cell configurations [2]. To address this question on the stability, a symmetrical cell of LPNO deposited on a Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC) electrolyte is thermally aged at 700 °C for ~1000 hours. Long-term durability tests under anodic and cathodic polarizations and versus temperature are also carried out on a symmetrical cell ( $\pm 300$  mA/cm<sup>2</sup>, 700 °C for 960 h), as well as on a complete cell (-200 mA/cm<sup>2</sup> for 900 h) in the electrolysis mode. The complete cell is prepared by depositing LPNO on a half-cell of GDC barrier layer/8YSZ/Ni-YSZ. The performances of the LPNO electrode are not changed when operated under electrolysis current whereas a degradation is observed in fuel cell mode (**Fig. 1**). All the tested electrodes are then characterized by laboratory XRD, synchrotron  $\mu$ -XRD, and  $\mu$ -XRF on a beamline at Swiss Light Source (SLS), Paul Scherrer Institute (PSI), Switzerland. Complementary quantitative microstructural analyses are carried out by FIB-SEM tomography. The results are then compared to a pristine symmetrical cell to study the phase stability after aging. For the first time, the distribution of the electrochemically active secondary phases is determined from the electrolyte/electrode interface to the surface of the electrode. To conclude, the suitability of LaPrNiO<sub>4+δ</sub> (LPNO) as a durable oxygen electrode for electrolysis cells has been proven to be promising.

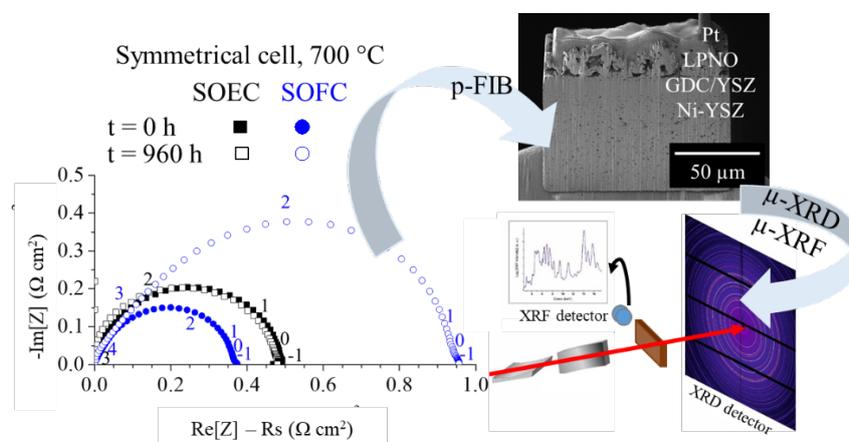


Figure 1. Electrochemical, microstructural, and structural investigation of the durability of LPNO at 700 °C for 960 h.

[1] Khamidy N.I., Laurencin J., Djurado E., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 849, 113373.

[2] Khamidy N.I., Laurencin J., Ferreira-Sanchez D., Monaco F., Charlot F., Djurado E., *Journal of Power Sources* **2020**, 450, 227724.

# SO 26 : Mixed La/Pr n = 3 Ruddlesden-Popper nickelates as stable and efficient oxygen electrodes for high temperature water electrolysis

**Romuald Frugier<sup>a</sup>, Vaibhav Vibhu<sup>b</sup>, Sebastien Fourcade<sup>a</sup>,  
Jean-Marc Bassat<sup>a</sup>, Jacinthe Gamon<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>CNRS, Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), 87 Av. Dr. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, France

<sup>b</sup>Institute of Energy and Climate Research, Fundamental Electrochemistry (IEK-9), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

Due to their high ionic and electronic conductivities as well as electrocatalytic activity,  $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1\pm\delta}$  phases with Ruddlesden-Popper (RP) structure type ( $n = 3$ ) are considered as oxygen electrode materials of substantial interest for SOFC & SOEC applications.<sup>1</sup> Such RP layered compounds present  $n$ - $LnNiO_3$  perovskite layers for one  $LnO$  rock-salt layer. The electronic conductivity, which is p-type, is ensured by the perovskite  $NiO_6$  octahedra, while the anionic diffusion mainly takes place through oxygen interstitial sites in the rock-salt structure. Thus, the perovskite layers increasing with the  $n$ -value, the  $n=3$  members present the highest electronic conductivity among the RP members. However, the lower rock-salt content leads to a decrease of ionic conductivity.<sup>1-4</sup>

In the past, low- $n$  RP materials have shown very promising properties. On one hand,  $La_2NiO_{4+\delta}$  has shown a tremendous stability over time but a rather high polarization resistance at working temperatures<sup>5, 6</sup>. On the other hand,  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  has demonstrated highly promising  $R_p$  values, but a crippling stability, decomposing into  $Pr_4Ni_3O_{10+\delta}$ ,  $PrO_x$  and,  $NiO$  in a few weeks upon heating. Notwithstanding, after ageing, no increase of polarization resistance was observed<sup>7-10</sup>. Thus, two alternatives appear. First, to formulate mixed  $\frac{3}{4}$  La,  $\frac{1}{4}$  Pr oxides was brought as a solution to boost  $La_2NiO_{4+\delta}$  performances, keeping a good stability. And second, to study the  $n=3$  oxide:  $Pr_4Ni_3O_{10+\delta}$  which shows impressive electrochemical performances in the SOFC mode while staying stable for long times.<sup>11, 12</sup> However, the behavior of these materials concerning the area specific resistance and cell performances under SOEC conditions remains to be thoroughly investigated.

To this aim, in this study we focused on the  $n=3$  RP  $Ln_4Ni_3O_{10+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$ ) as well as the mixed La and Pr compounds with fixed La/Pr ratio of 3/1 and varying  $n$ :  $La_{0.75(n+1)}Pr_{0.25(n+1)}Ni_nO_{3n+1}$  ( $n=1$  and, 2). This is a preliminary investigation for SOEC alternative oxygen electrodes materials. The compounds were synthesized through the nitrate-citrate route, their structure and oxygen stoichiometry was characterized through Rietveld refinement and TGA analysis. Oxygen surface exchange coefficients on the powder samples was measured through the Pulsed Isotopic Exchange experiment, which confirms that these materials show fast kinetics compared to the state of the art LSCF material. Ionic and electronic conductivities as well as the polarization resistance at OCV are currently under investigation. This study paves the way for further investigation of high  $n$  member and mixed La/Pr rare earth nickelates as oxygen electrode in SOEC cells.

(1) Zhang, Z.; Greenblatt, M. Synthesis, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117* (2), 236–246. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1269>. (2) Takahashi, S.; Nishimoto, S.; Matsuda, M.; Miyake, M. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (8), 2329–2333. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03743.x>. (3) Amow, G.; Skinner, S. J. *J Solid State Electrochem* **2006**, *10* (8), 538–546. <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0127-x>. (4) Song, J.; Ning, D.; Boukamp, B.; Bassat, J.-M.; Bouwmeester, H. J. M. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (42), 22206–22221. <https://doi.org/10.1039/D0TA06731H>. (5) Chauveau, F.; Mougín, J.; Mauvy, F.; Bassat, J.-M.; Grenier, J. C. *ECS Trans.* **2009**, *25* (2), 2557–2564. <https://doi.org/10.1149/1.3205812>. (6) Ogier, T.; Mauvy, F.; Bassat, J.-M.; Laurencin, J.; Mougín, J.; Grenier, J.-C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (46), 15885–15892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.107>. (7) Vibhu, V.; Rougier, A.; Nicolle, C.; Flura, A.; Grenier, J.-C.; Bassat, J.-M. *Solid State Ionics* **2015**, *278*, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.05.005>. (8) Vibhu, V.; Flura, A.; Rougier, A.; Nicolle, C.; Fourcade, S.; Hungria, T.; Grenier, J.-C.; Bassat, J.-M. *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *46*, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.10.012>. (9) Vibhu, V.; Bassat, J.-M.; Flura, A.; Nicolle, C.; Grenier, J.-C.; Rougier, A. *ECS Trans.* **2015**, *68* (1), 825–835. <https://doi.org/10.1149/06801.0825ecst>. (10) Ferchaud, C.; Grenier, J.-C.; Zhang-Steenwinkel, Y.; Van Tuel, M. M. A.; Van Berkel, F. P. F.; Bassat, J.-M. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (4), 1872–1879. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.036>. (11) Bassat, J.-M.; Vibhu, V.; Nicolle, C.; Flura, A.; Fourcade, S.; Grenier, J.-C.; Rougier, A. *ECS Trans.* **2017**, *78* (1), 655–665. <https://doi.org/10.1149/07801.0655ecst>. (12) Vibhu, V.; Rougier, A.; Nicolle, C.; Flura, A.; Fourcade, S.; Penin, N.; Grenier, J.-C.; Bassat, J.-M. *Journal of Power Sources* **2016**, *317*, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.012>.

## SO 27 : Etude de la densification de l'oxyde MIEC Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> avant la détermination de sa conductivité ionique par ions O<sup>2-</sup>

**J.-M. Bassat<sup>1</sup>, L. Guesnet<sup>1,2</sup>, E. Bonnet<sup>1,2</sup>, J. Gamon<sup>1</sup>, J.C. Grenier<sup>1</sup>,  
J.M. Heintz<sup>1</sup> et P.M. Geffroy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, Bx INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

<sup>2</sup>CNRS, IRCER, UMR 7315, CEC, F – 87068 Limoges cedex, France

La mise en oeuvre d'électrodes SOC composites par la méthode d'infiltration (d'une solution aqueuse dans un squelette céramique poreux préalablement pré-fritté avant recuit de l'ensemble) a démontré tout son intérêt depuis quelques années. Les nano-particules de l'oxyde ainsi formé (conducteur électronique et/ou mixte (MIEC)) viennent ainsi "décorer" la surface de la céramique, généralement conductrice ionique. Un exemple d'élaboration d'électrode issu de l'ICMCB est l'infiltration du nitrate de praséodyme dans un squelette de cérine dopée, qui conduit à la mise en forme d'une électrode à oxygène composite très performante Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> / GDC [1]. L'oxyde a par ailleurs été mis en oeuvre dans d'autres configurations d'électrodes à oxygène et il présente des propriétés électrocatalytiques très intéressantes. En parallèle, Saher et al ont mis en évidence, grâce à des mesures d'échange isotopique pulsé (PIE), une cinétique d'échange de surface élevée pour cet oxyde [2].

Cependant, à ce jour la conductivité ionique de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> reste inconnue, seule sa conductivité totale (électronique + ionique) a été mesurée par la méthode des quatre points. Ses excellentes propriétés électrocatalytiques supposent que l'oxyde présente une conductivité mixte. Pour déterminer la contribution ionique, la méthode de choix est l'échange isotopique couplé SIMS (IEDP). Or l'étape limitante, préalable, est la fabrication de pastilles denses. En effet, au chauffage Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> se transforme aisément en Pr<sub>9</sub>O<sub>16</sub>, Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> et / ou Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, selon la pression partielle d'oxygène environnante [3], et ces changements de phase induisent des variations dimensionnelles importantes et une micro-fissuration de l'échantillon.

Dans ce travail, nous avons optimisé un cycle de frittage et réussi à densifier Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> avec une compacité supérieure à 95% de la densité théorique. A cet effet, nous avons effectué des mesures dilatométriques et, en lien, mis en oeuvre des cycles thermiques sous différentes atmosphères tout en ajustant différents paramètres comme les vitesses de chauffage / refroidissement et la durée des paliers.

Finalement, grâce à la méthode IEDP nous avons déterminé les propriétés de transport ionique ( $D^*$ ,  $\sigma_i$ ,  $k^*$ ) de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, qui ont été comparées à celles mesurées sur poudre par la méthode d'échange isotopique pulsé (PIE).

[1] C. Nicollet et al., Int. J. Hydrogen Energy 41, 15538 (2016).

[2] S. Saher et al., J. Mat. Chem. A. 6, 8331 (2018).

[3] B.G. Hyde et al., Mathematical and Physical Sciences 259, 583 (1966).

## SO 28 : Influence of architecture for nanostructured Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and GDC composite oxygen electrodes on their electrochemical properties and stability

**Michael Spann<sup>1,2</sup>, Lydia Yefsah<sup>1,2</sup>, Rakesh Sharma<sup>1</sup>, César Steil<sup>1</sup>, Laurent Dessemond<sup>1</sup>, Jérôme Laurencin<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTCH, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

The improvement of the electrochemical behavior of solid oxide cells (SOC) strongly depends on optimizing the oxygen electrode architecture and the choice of electrochemically active materials. Lanthanide-nickelates are considered as interesting candidates for the active functional layer in high- to intermediate temperature SOC, however thermally induced cell deterioration remains a challenge. Based on decomposition studies of praseodymium-nickelate (Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>, PNO) [1], the electrochemical properties of one of its decomposition products, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, were investigated by Rakesh et al. [2]. For nanostructured Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> electrodes, deposited by means of electrostatic spray deposition (ESD) on top of GDC (Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>) electrolytes, exceptional low values of polarization resistance were found (0.02 Ω cm<sup>2</sup> at 600 °C). Combined with the observed chemical stability (10 days, 800 °C, air), the material was considered a potentially interesting SOC oxygen electrode material for intermediate temperature application. The focus of this work was put on the synthesis and electrochemical testing of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-GDC composite electrodes by ESD and screen-printing (SP) with the aim to increase the electrochemically active interface (triple-phase boundary, TPB) between electrolyte and electrode material and to support ionic charge transfer. Specifically, the influence of electrode architecture was investigated by comparing double-layer (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> topped by a LSM current collecting layer (CCL)) and triple-layer architectures (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> on porous, screen-printed GDC, topped by a LSM-CCL), which were prepared based on previous work [3]. In this talk, the impact of ESD parameters and sintering conditions on the Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> electrode nanostructure is presented, as well as the importance of a minimum CCL thickness. As a consequence of different grain sizes and porosity at the Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-GDC interface, an emphasis is put on the development of polarization resistance values. Finally, the study of an “ex-situ” composite triple-layer architecture Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-GDC cell is discussed.

[1] V. Vibhu, J.M.Bassat, A. Flura, C. Nicollet, J.C. Grenier, A. Rougier, *ECS Transactions*, **2015**, 68, 825.

[2] R. Sharma, E. Djurado, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 10787.

[3] R. Sharma, N. Khamidy, L. Rapenne, F. Charlot, H. Moussaoui, J. Laurencin, E. Djurado, *J. Power Sources*, **2019**, 419, 171.

# SO 29 - À propos de la réversibilité des systèmes hybrides à base d'électrolyte composite

**Simon Hubert, Michel Cassir, Virginie Lair, Armelle Ringuedé**

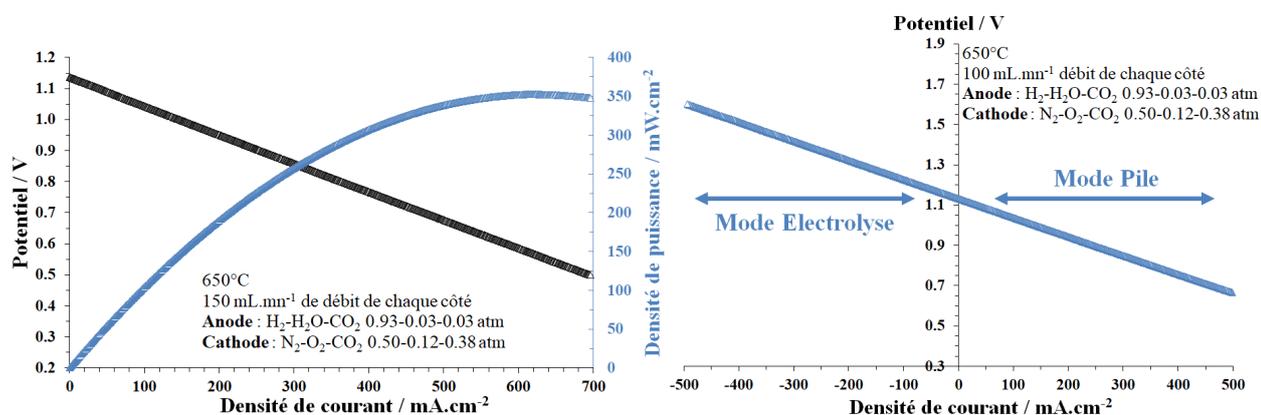
*Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris – 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

Tant les avantages que les inconvénients des dispositifs électrochimiques dits « à haute température » sont bien connus dans la communauté des piles à combustible et des électrolyseurs. Par exemple, la possibilité de s'affranchir de métaux nobles comme catalyseurs et d'accroître les cinétiques de réaction, mais des dégradations des assemblages accélérées. Un fonctionnement à des températures dites intermédiaires, autour de 600°C, pourrait constituer un bon compromis entre maintien des performances et gain en durabilité. Cela impose néanmoins de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolyte, de nouvelles architectures avec l'intégration de couches minces, voire de nouveaux concepts, pour maintenir des performances entre 0.2 et 1 W.cm<sup>-2</sup> comme pour les MCFC et SOFC respectivement [1].

Au sein de l'équipe I2E, nous nous intéressons depuis quelques années aux électrolytes composites associant des carbonates fondus et une phase oxyde solide à base d'oxyde de cérium. Ces matériaux présentent des conductivités de 0.1 S.cm<sup>-1</sup> au-delà de 500°C, ce qui est beaucoup plus élevé que la conductivité des matériaux de l'état de l'art des SOFC, à des températures bien plus basses [2]. Au cours de la thèse d'A. Grishin [3], nous avons pu mettre en évidence les espèces et mécanismes de transport qui étaient à l'origine de ces performances, et depuis, nous avons mis à profit ces connaissances pour améliorer les performances de cellule unitaire : méthodes de mise en forme, architecture, intégration de couches minces, modification des matériaux d'électrode.

Nous illustrerons dans cette présentation les avancées réalisées, ainsi que l'opportunité saisie pour démontrer la faisabilité de dispositif réversible pouvant fonctionner comme électrolyseur et comme pile à combustible. Nous nous focaliserons sur les systèmes hybrides composés de Sm-doped ceria, (SDC) et de l'eutectique ternaire des carbonates de Li-Na-K, pour lesquels nous avons clairement identifié les mécanismes de transport impliquant notamment des ions oxyde, carbonate et hydroxyde en fonction des atmosphères environnantes [4]. Nous présenterons les derniers travaux dédiés à l'ajustement des électrodes, la combinaison des différents éléments et l'optimisation de leur mise en forme pour la fabrication de ces cellules hybrides ainsi que l'évolution des performances électrochimiques en mode pile à combustible : densité de puissance maximum de 350 mW.cm<sup>-2</sup> à 650°C au lieu de 150 mW.cm<sup>-2</sup> pour une cellule MCFC classique.

## Références



[1] B. Singh, S. Gosh, S. Aich, B. Roy, *J. of Power Sources*, **2017**, 339, 103-135.

[2] M. Benamira, A. Ringuedé, L. Hildebrandt, C. Lagergen, R.-N. Vannier, M. Cassir, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37, 19371-19379.

[3] A. Grishin, Thèse, Chimie ParisTech – PSL, **2019**.

[4] A. Grishin, M. Ben Osman, H. Meskine, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, A. Ringuedé, *Energies*, **2022**, 15, 2688-2707.

## **SO 30 : Self-healing glass sealant for SOFC/SOEC technology**

François O. MEAR<sup>1</sup>, Raphaël VOIVENEL<sup>1</sup>, Daniel COILLOT<sup>1</sup>, Sandra CASTANIE<sup>1</sup>, Renaud PODOR<sup>2</sup>,  
and Lionel MONTAGNE<sup>1</sup>

*1 Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie  
du Solide, F-59000 Lille, France*

*2Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM Site de Marcoule, BP  
17171, F-30207 Bagnols sur Cèze cedex, France*

Glass and glass-ceramics have shown potential as sealants materials for solid oxide fuel cell (SOFC) and solid oxide electrolysis oxide (SOEC). SOFCs are subjected to different thermal cycles, which required that the sealant materials have long term thermal stability and are able to repair the damages due to long term operation. It is reported these damages can be repaired by the flow of glass in the micro-cracks. However, sufficient flow of glass takes place at elevated temperature, which can deteriorate the other components of the SOFCs. Therefore, it is desired to repair the damages at lower temperature.

The self-healing in materials science is defined as the ability to recover the mechanical integrity and initial properties of a material after destructive actions of external environment or under influence of internal stresses. Self-healing has been claimed to enable an increase of the operating duration of glass seals for SOFC/SOEC. The self-repairing effect is obtained simply by heating the sealing glass above its softening temperature. This effect was shown to operate also in glass-ceramic sealants, provided that the amount of residual glass is enough to enable softening and healing.

In this lecture is presented our work both on non-autonomous and autonomous self-healing processing in glassy materials. It will be illustrating with some examples of self-healing involving glasses in the high-temperature sealing of SOFC/SOEC.





**Fédération de recherche Hydrogène**

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION  
SYSTEMES**

**Responsables scientifiques : Nadia Yousfi Steiner &  
Christophe**

**Réunion plénière La Réunion  
Lundi 22– vendredi 26 mai 2023**

# SYS1. HyLES : une étude interdisciplinaire des rôles potentiels de l'hydrogène dans les îles

**Robin Roche, Nathalie Kroichvili**

*UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, F-90000 Belfort*

Le projet ANR HyLES vise à étudier le(s) rôle(s) que peut avoir l'hydrogène pour accompagner une transition vers l'indépendance énergétique et la neutralité carbone pour la production d'électricité et les transports, dans les zones faiblement ou non interconnectées. Il s'intéresse tout particulièrement à trois cas d'étude avec des localisations, besoins, ressources, économies et cultures différentes : la Corse, l'île de La Réunion et deux îles de la Polynésie Française. Étant donné la multidimensionnalité de la question de recherche, qui adresse des configurations sociotechniques différenciées, une approche interdisciplinaire entre sciences pour l'ingénieur, sciences du climat et sciences humaines et sociales est particulièrement indiquée sur ce sujet : le projet s'appuie donc sur des contributions de partenaires des trois domaines et des trois zones étudiées en vue de proposer des outils et recommandations quant à l'intégration de l'hydrogène dans ces territoires.

L'approche proposée repose sur plusieurs étapes : analyse du contexte socio-technique, modélisation des infrastructures, équipements, consommations et productions, construction de scénarios pour 2030 et 2050, formulation d'un problème d'optimisation multicritères permettant d'évaluer les impacts des différents scénarios à l'échelle de chaque île, dissémination des travaux et résultats notamment sous forme de code disponible en *open source* et d'un livre blanc dédié aux décideurs. Des usages particuliers de l'hydrogène qui se sont révélés pertinents pour l'une ou l'autre des îles sont également étudiés, comme les bus à hydrogène (Réunion), l'alimentation d'un atoll (Polynésie), ou l'alimentation de ferrys à quai (Corse).

Les travaux réalisés depuis 2021 [notamment 1,2] amènent à plusieurs conclusions préliminaires. Premièrement, les termes d'île, d'autonomie, d'indépendance énergétique ou de neutralité carbone sont souvent insuffisamment définis ou font l'objet de représentations multiples. Deuxièmement, même si l'île porte la promesse d'un périmètre maîtrisable et relativement défini, il n'est pas possible d'utiliser une approche unique, chaque île s'inscrivant dans un contexte (sociologique, économique, technique, géographique, historique, etc.) différent. En conséquence, la répliquabilité d'une méthodologie d'analyse est limitée par la diversité des milieux socio-techniques et nécessite des adaptations. Ainsi, par exemple, la recherche s'est heurtée à plusieurs difficultés : l'obtention de certaines données, notamment problématique pour les réseaux électriques, la construction des scénarios de mix énergétique, compte-tenu des niveaux d'incertitudes élevés nécessairement associés aux horizons longs et de l'échelle spatiale choisie, la réalisation d'enquêtes sur le terrain, nécessitant souvent une connaissance fine du contexte voire parfois la maîtrise d'une langue autochtone, ou encore la prise en compte des impacts du changement climatique, très localisés en plus d'être mal connus. Troisièmement, la définition des critères d'évaluation, non seulement techniques et économiques, mais également environnementaux (émissions, ressources, etc.) et sociaux, est complexe et n'est pas neutre, ce qui signifie qu'elle peut fortement impacter les résultats obtenus. En conséquence, il n'y a pas d'unicité des meilleures solutions, mais un ensemble de solutions sur la base desquelles des choix politiques seront à opérer. Quatrièmement et en conséquence, les représentations qu'ont les différents acteurs économiques et politiques et le grand public des énergies comme de l'hydrogène ont une importance à ne pas négliger, et influencent les décisions. Cela signifie que le système énergétique qui peut apparaître satisfaisant pour les acteurs d'un territoire ne sera pas forcément celui qui serait optimale d'un point de vue purement technique.

Les travaux en cours permettront, d'ici la fin du projet fin 2024, de préciser la réponse à la question initiale de l'étude, à savoir préciser pour quelles applications (stockage de long terme du renouvelable, mobilité, ...), pour quel contexte et sous quelles hypothèses l'hydrogène pourrait être pertinent à déployer dans les îles étudiées. Mais, conformément à nos premiers résultats de recherche, ces propositions resteront à être discutées, appropriées, transformées par les collectifs qui sont chargés de définir et mettre en œuvre la transition énergétique et écologique sur les différents territoires.

[1] A. François, R. Roche, D. Grondin, M. Benne, Intégration de l'hydrogène dans le réseau électrique de La Réunion : scénarios et impacts, *Conférence des jeunes chercheurs en génie électrique*, 2022.

[2] M. Chin Choi, J.L. Duchaud, R. Roche, R. Norvaisiene, S. Jemei, C. Cristofari, Study of optimal sizing for various hybrid power plants including Hydrogen Vector as storage system. A case of study in Corsica Island, *14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems*, 2022.

# SYS2. Un modèle physique 1D+1D dynamique de la pile à hydrogène PEMFC pour des systèmes embarqués

**Raphaël Gass<sup>1,2</sup>, Zhongliang Li<sup>1</sup>, Rachid Outbib<sup>2</sup>, Samir Jemei<sup>1</sup>, Daniel Hissel<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, Belfort, France

<sup>2</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, LIS, Marseille, France

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France

Les technologies à pile à combustible connaissent un fort développement ces dernières années grâce à l'intérêt porté à l'hydrogène pour décarboner les transports lourds<sup>1</sup>. Aujourd'hui, le contrôle automatisé de ces systèmes est généralement basé sur des modèles 0D dynamiques qui ne simulent pas l'intérieur de la pile à combustible mais la considèrent comme une boîte noire<sup>2</sup>. Bien que cette méthode offre des temps de calcul très courts, un faible besoin en puissance de calcul et une simplicité d'application, elle sacrifie la précision. Les autres modèles présents dans la littérature sont généralement en 2D ou 3D<sup>3</sup>. Ils sont complexes, offrent des résultats très précis, bien que statiques, mais nécessitent des temps et des puissances de calcul incompatibles avec les exigences des modèles embarqués. Enfin, les modèles basés sur de l'intelligence artificielle (IA) se développent aussi, et ont l'avantage d'allier précision et rapidité, mais s'avèrent inefficaces dès lors qu'il s'agit de faire de l'extrapolation pour des conditions opératoires trop différentes de celles pour lesquelles ils ont été entraînés<sup>4</sup>.

Notre équipe propose d'utiliser un modèle 1D+1D dynamique, qui semble plus adapté aux applications embarquées car il offre un bon compromis entre temps, puissance de calculs, complexité scientifique et précision. Ce modèle est d'abord composé d'un module 1D pur dynamique, où l'évolution de la matière dans la pile est prise en compte, mais seulement selon l'épaisseur de la pile, là où elle est la plus pertinente. Ainsi, des informations utiles peuvent être collectées pour la gestion de la pile, comme la quantité d'oxygène dans les couches catalytiques menaçant un défaut d'approvisionnement, la quantité d'eau liquide dans les couches de diffusion des gaz menaçant son noyage, ou la quantité d'eau dissoute dans les membranes menaçant leur assèchement. Cependant, les grandeurs étant moyennées sur toute la surface de la pile, la détection de ces défauts n'est pas précise. L'inhomogénéité de la matière sur cette surface peut entraîner des défauts visibles par le modèle 1D uniquement dans des conditions plus extrêmes qu'en réalité, ce qui affecte la prédiction de la chute de tension ou de la dégradation de la pile. L'évolution de la pression dans la plaque bipolaire est l'élément le plus déterminant de cette inhomogénéité surfacique, qui impacte ensuite l'intérieur de la pile par diffusion. Par conséquent, il est judicieux d'observer l'évolution de la matière le long de la canalisation qui serpente dans la plaque bipolaire, ajoutant ainsi une dimension spatiale au problème. Cependant, au regard des dimensions de la pile et des objectifs de ce modèle, il est pertinent de négliger les débits de matière au cœur de pile qui ne sont pas selon son épaisseur. Ainsi, la matière est regardée le long de la canalisation des plaques bipolaires, selon une direction spatiale ; puis, en plusieurs points de celle-ci, le long de l'épaisseur de la pile avec le précédent modèle 1D, sans qu'il n'y ait de connexions internes. De fait, il s'agit d'un modèle 1D+1D.

Au-delà de la construction d'un modèle se pose la question de sa validation<sup>5</sup>.

Dans ce travail, une validation expérimentale en deux étapes a été effectuée avec succès pour le modèle 1D pur, et le modèle 1D+1D est en cours de construction.

## Références:

- [1] The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, 2019.
- [2] J.T. Pukrushpan, H. Peng, A.G. Stefanopoulou, *J. Dyn. Sys., Meas., Control* **2004**, 126(1): 14-25.
- [3] H. Wu, *Mathematical Modeling of Transient Transport Phenomena in PEM Fuel cells*, thesis, **2009**.
- [4] S. Jemei, D. Hissel, M.C. Péra, J. M. Kauffmann. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **2008**, 55(1), 437-447.
- [5] B. Xie, M. Ni, G. Zhang, X. Sheng, H. Tang, Y. Xu, K. Jiao, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2022**, 189.

# SYS3. Modélisation et dimensionnement de stations de recharge de bus à hydrogène – application à La Réunion

**Agnès François<sup>1,2</sup>, Robin Roche<sup>1</sup>, Dominique Grondin<sup>2</sup>, Michel Benne<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France*

<sup>2</sup> *ENERGY-lab, Université de La Réunion, Saint-Denis, France*

Afin d'atteindre l'autonomie énergétique dans les systèmes insulaires, le secteur de la mobilité lourde envisage l'hydrogène afin de réduire sa dépendance aux combustibles fossiles et ses émissions. En particulier, les bus à hydrogène se développent en parallèle des bus électriques, car ils permettent une recharge plus rapide et une meilleure autonomie.

L'étude décrite ici est réalisée au sein du projet ANR HyLES. Le réseau de bus étudié est le réseau interurbain réunionnais CarJaune. En 2017, 94 bus ont parcouru près de 8 millions de kilomètres sur les 17 lignes composant ce réseau [1]. A l'horizon 2050, on suppose que la dépendance aux véhicules individuels aura diminué, laissant place à plus de bus sur le territoire, ainsi qu'un kilométrage journalier plus élevé.

Les profils de consommation des bus ont été modélisés à l'aide de [2], avec une adaptation en fonction des données locales. Le profil final obtenu correspond à l'installation de deux stations de recharge sur l'île. Afin de retirer la contrainte de recharge la nuit pour les opérateurs, deux autres profils de consommation ont été testés, correspondant à trois et quatre stations installées.

Le système énergétique de l'île est ensuite modélisé. Chaque poste source est représenté par une donnée de production, de consommation et de stockage électrique. Ceux-ci sont reliés entre eux par le réseau de transport électrique à 63 kV. La consommation électrique est composée d'une demande de base et d'une demande pour la recharge des véhicules électriques, prise en compte à l'aide des données de [3]. Concernant la production électrique, des modèles de fonctionnement des centrales photovoltaïques et éoliennes ont été déterminés au préalable, puis validés avec des données expérimentales. Toutes ces données ont été établies pour une année avec une résolution horaire.

Un électrolyseur, un compresseur, un stockage hydrogène et une demande hydrogène sont ajoutés aux postes sources où une station de recharge des bus hydrogène est installée.

Le modèle peut ensuite être optimisé, avec comme variables d'optimisation la puissance nominale des électrolyseurs et compresseurs et leur fonctionnement horaire, la taille des stockages et leur énergie stockée horaire, ainsi que la puissance horaire des installations de production électrique et les potentiels renforcements des lignes électriques. Le fonctionnement horaire des installations photovoltaïques et éoliennes n'est pas optimisé : toute l'énergie possible est récupérée.

Les résultats montrent un besoin total de 7.6 MW d'électrolyseur et 5.3 MW de compresseur, peu importe le nombre de stations modélisées. Une augmentation de la consommation en hydrogène des bus implique une augmentation similaire de la taille des installations. Dans le cas de quatre stations sur l'île, les besoins en stockage hydrogène seraient 20% plus élevés que dans le cas de deux ou trois stations (950 kgH<sub>2</sub>). Le choix entre l'installation de deux ou trois stations peut être fait en fonction de critères de coût, de réglementation ou d'encombrement.

Ce travail a été soutenu par l'EIPHI Graduate School (contrat ANR-17-EURE-0002), le projet ANR HyLES (contrat ANR-20-CE05-0035) et la Région Bourgogne Franche-Comté.

[1] M. Payet, F. Turpin, Etude spécifique : suivi du transport collectif de personnes, Observatoire Energie Réunion, Agorah, 2019.

[2] D. Coppitters, K. Verleysen, W. de Paepe, F. Contino, How can renewable hydrogen compete with diesel in public transport ? Robust design optimization of a hydrogen refueling station under techno-economic and environmental uncertainty, *Applied Energy*, 312, 2022.

[3] Bilan prévisionnel de l'équilibre offre/demande d'électricité à La Réunion 2019-2020, EDF-SEI, 2020.

# SYS4. An algorithm for fuel cell stack ageing

**Diana Sofia Mendoza Contreras**<sup>1</sup>, **Nadia Yousfi Steiner**<sup>1</sup>, **Daniel Hissel**<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Université de Franche-Comté, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France

<sup>4</sup> Institut Universitaire de France

This work presents the results of an algorithm developed for modelling the ageing of the fuel cell stack. The model proposes an empirical coefficient  $\alpha$  representing the degradation of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). This coefficient  $\alpha$  has been integrated into the Nerst equation that describes the voltage model of the fuel cell. Echo State Networks were used to predict the value of this ageing coefficient  $\alpha$  and then to predict the Remaining Useful Lifetime (RUL) of the fuel cell stack.

The Nerst Equation that represents the voltage of the fuel cell is presented

$$V_{fc}(i) = V_0 - \frac{RT}{2aF} \ln\left(\frac{i_{loss} + i}{i_0}\right) - i R_{eq} - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right)$$

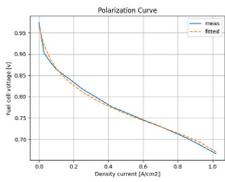
where  $V_0$  represents the reversible cell voltage,  $R$  Gas constant,  $T$  is the operating temperature,  $F$  Faraday's constant. The model also has some parameters as  $a$  the charge transfer coefficient of electrodes,  $i_{loss}$  the stack internal current,  $i_0$  the exchange current,  $R_{eq}$  is the resistance equivalent,  $i_L$  is the limit current. The model of degradation proposes the increase of  $R_{eq}$  and the decrease of  $i_0$  over the time at the same rate (Yue Meiling ,2022). A time-varying variable  $\alpha(t)$  is chosen to describe the deviation of the parameters  $R_{eq}$  and the decrease of  $i_0$ , which reflects the state of health of the fuel cell.

$$R_{eq} = R_{eq-init} (1 + \alpha(t))$$

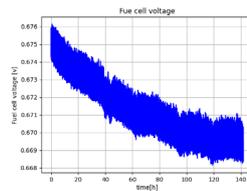
$$i_0 = i_{0eqnit} (1 - \alpha(t))$$

The new model including  $\alpha(t)$  of the Nerst Equation that represents the voltage becomes.

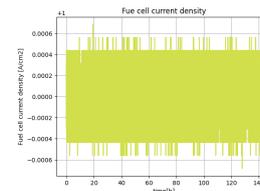
$$V_{fc}(i) = V_0 - \frac{RT}{2aF} \ln\left(\frac{i_{loss} + i}{i_0(1 - \alpha)}\right) - i R_{eq}(1 + \alpha) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right)$$



a) Polarization curve

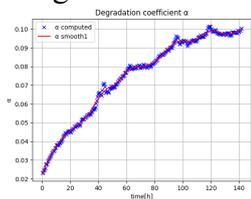


b) Voltage over the time

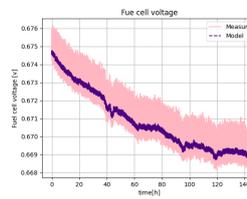


c) Current density over the time

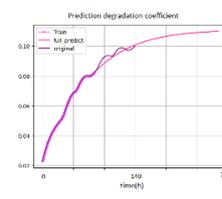
The polarization curve (Figure a) is used to obtain the parameters of the model presented in the classical Nerst Equation, as  $a$ ,  $i_{loss}$ ,  $i_0$ ,  $R_{eq}$ ,  $i_L$ . Using a Levenberg-Marquardt algorithm and the data of voltage and density current over the time (Figures b and c), the time dependent degradation coefficient  $\alpha(t)$ , is obtained (Figure d). With the values of the coefficient obtained, the measurement of current density and the model including  $\alpha$  the voltage is computed and compared with the measures presented before (Figure e). As is possible to observe the results of the model correspond with the measures data. Using the  $\alpha$  coefficient is possible to predict his value via ESN (Figure f). Through this prognostic of the degradation coefficient is possible to compute the voltage of the fuel cell system and then to know the RUL of the fuel cell.



d) Coefficient  $\alpha$



e) Measure vs model voltage



f) Prediction  $\alpha$

# SYS5 : Optimisation de la gestion de puissance des systèmes multi-piles à combustible de type PEM : Recherche de compromis consommation, durabilité et durée de vie

**Ayoub Igourzal 1,2, Jean-Christophe Olivier1, François Auger1**

1 IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex

2 CEA Tech – Nantes, Technocampus Ocean, 5 Rue de l'Halbrane, 44 340 Bourgneais

**Résumé** – Les piles à combustible de type PEM, qui convertissent l'énergie chimique du dihydrogène et du dioxygène en énergie électrique et en chaleur, suscitent un intérêt accru en raison de leur haut rendement, leur densité énergétique élevée, leur faible impact environnemental et leur basse température de fonctionnement. Malgré leur maturité technologique, la gestion du système multi-piles à combustible en série et/ou en parallèle, avec ou sans convertisseurs de puissance électrique, reste une tâche complexe nécessitant une approche multi-domaine. Certains chercheurs visent à réduire la consommation de dihydrogène dans l'installation, tandis que d'autres visent à maximiser le rendement de l'installation. Cependant, ces deux approches négligent l'effet de la dégradation potentielle de l'installation dû à l'usage de ces systèmes. Or, il s'avère intéressant de considérer la dépréciation du prix de l'installation causé par sa dégradation, sa consommation en dihydrogène et la possibilité de reconfiguration de l'installation afin de garantir un fonctionnement optimal.

A l'aide d'un modèle de vieillissement des piles à combustible comprenant dégradation de surface et d'épaisseur de la membrane et dégradation par arrêt et démarrage, nous avons pu établir une optimisation à temps réels balayant toute reconfiguration possible de l'installation et minimisant à la fois la dépréciation du prix de l'installation, le prix de la consommation instantanée en dihydrogène et le coût de maintenance

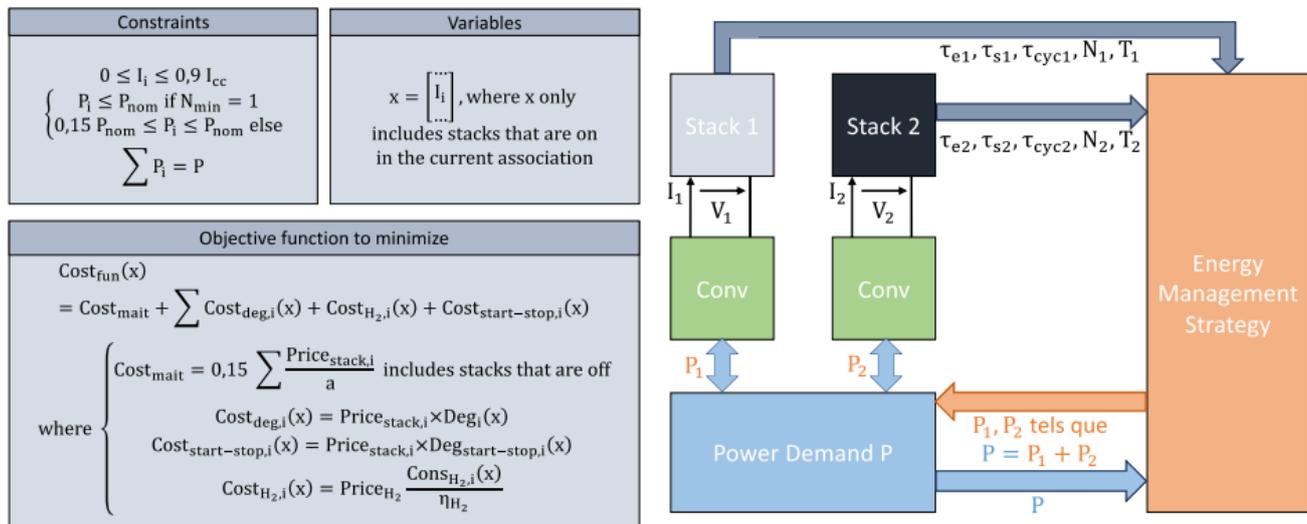


Figure – Gestion d'énergie optimisée d'un système multi-piles.

- [1] J.-C. Olivier et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42, 43.
- [2] M. Bahrami et al., Mathematics, 2020, 8.
- [3] G. Fontès, Thèse de doctorat à l'Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [4] A. Igourzal et al., Electrimacs, 2022.
- [5] H. Liu et al., Journal of Power Sources, 2019, 437.
- [6] A. Igourzal et al., MATCOM, 2023

# SYS6. Conception d'un système de stockage énergétique pour un micro-réseau autonome : l'hydrogène, une solution ?

**J. LE GAL LA SALLE, J. CASTAING-LASVIGNOTTES, M. DAVID, P. LAURET**  
*Laboratoire PIMENT, Université de La Réunion*

## CONTEXTE

L'intégration massive des énergies renouvelables intermittentes au sein des réseaux électriques insulaires est un défi scientifique et technique. Pour y faire face, le laboratoire PIMENT de l'Université de La Réunion s'associe *via* le projet TwIn Solar à l'Université technique du Danemark (DTU) et au Fraunhofer-ISE pour favoriser le transfert de connaissance, améliorer sa structuration et *in fine* accroître sa capacité à répondre à ce défi. Un projet de recherche portant sur le renforcement de la capacité de production solaire du campus universitaire de Terre Sainte à Saint-Pierre (île de La Réunion) et la proposition d'une transformation structurelle de son réseau énergétique afin de viser un taux d'autoproduction de 80% est intégré à TwIn Solar.

## DEMARCHE

Atteindre 80% d'autoproduction sur le campus de Terre Sainte, présenté sur la figure 1, nécessite d'imaginer, de dimensionner et de modéliser un système énergétique à même de couvrir les besoins du micro-réseau. L'énergie solaire produite sera tributaire des variations temporelles de la ressource et un système de stockage permettant d'y répondre doit être identifié. L'objectif est alors de trouver la combinaison la plus adaptée de technologies de stockage, en fonction de leurs caractéristiques techniques et des rôles attendus du stockage pour la gestion d'un micro-réseau (réserve de puissance électrique, lissage infra-journalier et saisonnier de la production solaire, déplacement d'énergie). En premier lieu, les besoins en puissance et en énergie seront quantifiés pour différentes échelles temporelles (infra-horaire, journalière, saisonnière). Des complémentarités devront ensuite être trouvées entre différentes technologies de stockage pour répondre efficacement aux besoins électriques et thermiques. Les technologies utilisant l'hydrogène pourraient trouver leur place dans le mix final. Un algorithme d'optimisation sera développé afin de dimensionner les différents composants.

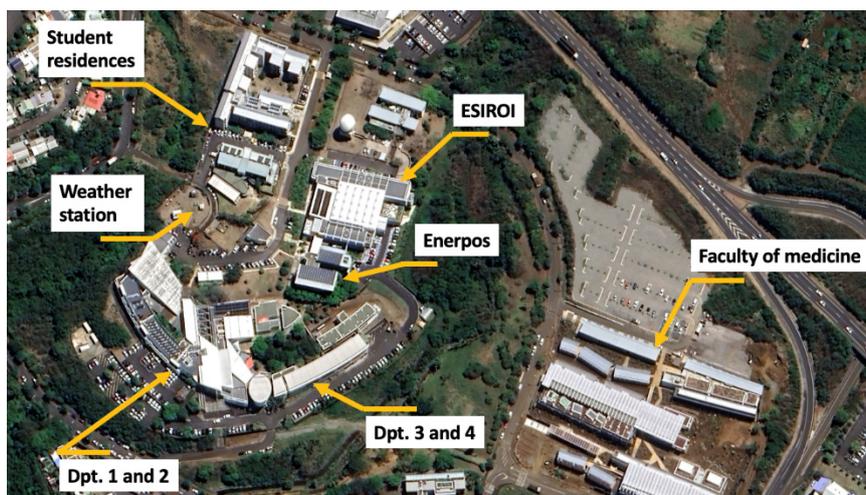


Figure 5: Campus universitaire de Terre Sainte, Saint-Pierre

# SYS7. A Dual-Scale Modeling Framework for Predicting Platinum Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells

Walid Touil<sup>1,2</sup>, Zhongliang Li<sup>1</sup>, Rachid Outbib<sup>2</sup>, Samir Jemei<sup>1</sup>, Daniel Hissel<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, Belfort, France

<sup>2</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, LIS, Marseille, France

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France

Fuel cell vehicles (FCVs) offer a promising solution to reducing carbon emissions from consumer vehicles and slowing down global warming. With significant progress made in the past decade, FCVs are now being commercialized by car manufacturers and are increasingly being used in heavy-duty applications [1].

Within the transportation applications, the fuel cell stacks are exposed to a high number of potential cycles, which makes the low durability of fuel cell components, particularly the platinum catalyst, a significant limitation for proton exchange membrane (PEM) fuel cells. Several experimental studies have investigated the stability of Pt, a commonly used catalyst in PEM fuel cells. These studies have revealed that Pt can dissolve, causing morphological changes in the catalyst and reducing its activity in oxygen reduction. This degradation process is considered the primary cause of reduced performance and durability in fuel cells. Ongoing research is focused on developing new models and methods to improve the understanding and analysis of Pt catalyst degradation in PEM fuel cells [3-6].

To ensure optimal performance and durability of polymer electrolyte fuel cells, it has become increasingly necessary to develop robust degradation models that can accurately predict the fuel cell's lifespan during field operation. These models are also essential for implementing an effective control strategy that can maintain the performance of the fuel cell for longer time in model predictive control paradigm.

This study presents a novel dual-scale modeling framework that includes a multi-physics model and a catalyst degradation model for PEM fuel cells. The multi-physics model is used to determine the internal state of the fuel cell, such as cell voltage, relative humidity, and proton concentration, under various operating conditions, while the degradation model for Pt/C catalyst is proposed considering various factors affecting platinum particle size distribution, including platinum oxidation, dissolution, redeposition, detachment, and agglomeration. By coupling the two models, microscopic degradation and macroscopic performance and operations are linked. It is thus possible to estimate the amount of platinum loss and predict the degradation performance of the catalyst with arbitrary time varying operating conditions. It is therefore possible to further conduct an optimal control using the proposed model to mitigate the catalyst degradation.

## REFERENCES

- [1] M. de las N. Camacho, D. Jurburg, and M. Tanco, "Hydrogen fuel cell heavy-duty trucks: Review of main research topics," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, no. 68, pp. 29505–29525, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.271.
- [2] P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen, and S. Huang, "Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 80, p. 100859, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.peccs.2020.100859.
- [3] R. M. Darling and J. P. Meyers, "Mathematical Model of Platinum Movement in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 1, p. A242, Dec. 2004, doi: 10.1149/1.1836156.
- [4] A. Kneer and N. Wagner, "A Semi-Empirical Catalyst Degradation Model Based on Voltage Cycling under Automotive Operating Conditions in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 2, p. F120, Jan. 2019, doi: 10.1149/2.0641902jes.
- [5] W. Bi and T. F. Fuller, "Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation," *J. Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 188–196, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.007.
- [6] L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung, and J. S. Chung, "Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 524–532, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.062.

# SYS8. Potentiel de Réchauffement Global et impacts sociétaux d'un système Pile à Hydrogène

**Clotilde Robert**<sup>1,3</sup>, **Alexandre Ravey**<sup>2</sup>, **Raphaël Perey**<sup>3</sup>, **Daniel Hissel**<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Université de Franche-Comté, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France

<sup>2</sup> UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, F-90000 Belfort, France

<sup>3</sup> GAUSSIN Group, Héricourt

<sup>4</sup> Institut Universitaire de France

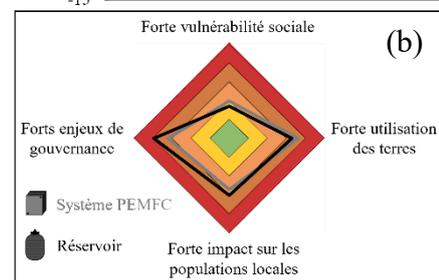
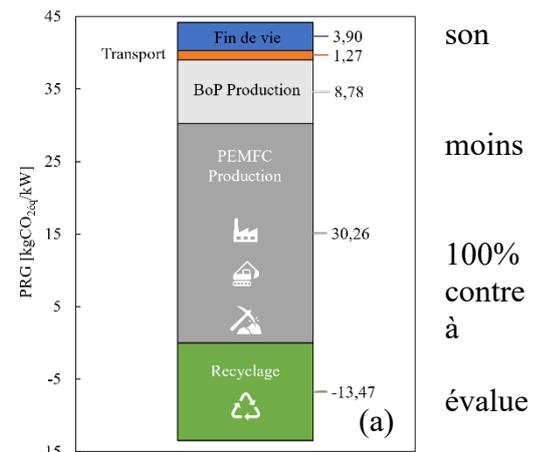
Que ce soit dans le domaine de la mobilité lourde ou celui du stockage, les piles à hydrogène sont de plus en plus considérées comme une alternative prometteuse aux carburants fossiles et à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, le choix des matériaux utilisés pour les piles et les réservoirs d'hydrogène, ainsi que la manière dont ils sont produits, ont un impact direct sur le potentiel de réchauffement global (PRG). De plus, les impacts sociétaux de cette technologie doivent également être pris en compte pour garantir une transition durable et équitable vers un avenir plus propre [1].

L'étude du potentiel de réchauffement global est réalisée pour un système pile à membranes échangeuse de protons (PEMFC), un réservoir de type IV et couvre également la production d'hydrogène. Ces émissions considèrent les étapes d'extraction des matériaux et de fabrication des composants mais également celles du transport, de la fin de vie et du recyclage (voir Figure a). En envisageant un système PEMFC conçu en Europe, un transport du lieu de fabrication au lieu d'assemblage du véhicule hydrogène et des taux de recyclage de 88% pour le titane, 76% pour le platine et 40% pour l'acier, le potentiel de réchauffement global d'un système PEMFC est de 30,74 kgCO<sub>2</sub>éq/kW [1]–[4].

Le réservoir est l'élément avec le plus fort impact environnemental : étant composé à 66% de fibre de carbone, recyclage est actuellement impossible. En admettant que le réservoir soit fabriqué en Europe, son potentiel de réchauffement global total s'élève à 8,60 kgCO<sub>2</sub>éq/kWh avec de 1,25% des émissions causées par le transport [5]. Concernant la production d'hydrogène, lorsque ce gaz est produit par électrolyse à partir d'électricité issue d'énergie renouvelable, ses émissions s'élèvent à 54,55 gCO<sub>2</sub>éq/kWh 432,32 gCO<sub>2</sub>éq/kWh si ce dernier est produit par vaporeformage partir de gaz naturel [5].

L'étude de l'impact sociétal du système hydrogène les facteurs de vulnérabilité sociale, d'utilisation des terres, d'impact sur les populations locales et de gouvernance liés à la composition massique des composants. D'après les calculs réalisés dans cette étude et en associant l'ensemble des impacts sociétaux et les enjeux de gouvernance, il apparaît que le réservoir de type IV possède un impact négatif sur la société, supérieur à celui du système PEMFC (voir Figure b).

Les données mise en lumière dans le présent article amènent, par leur prise en compte, à une meilleur démarche conception lors de la phase de définition d'une chaîne de traction pour des applications de mobilité.



**Fig.** Potentiel de réchauffement global d'un système PEMFC (a) et décomposition des impacts sociétaux (b)

[1] R. Stropnik, et al. « Critical materials in PEMFC systems and a LCA analysis for the potential reduction of environmental impacts with EoL strategies », *Energy Science & Engineering*, 2019

[2] A. Lotrič, et al. « Life-cycle assessment of hydrogen technologies with the focus on EU critical raw materials and end-of-life strategies », *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021

[3] L. Usai, et al. « Life cycle assessment of fuel cell systems for light duty vehicles, current state-of-the-art and future impacts », *Journal of Cleaner Production*, 2021

# SYS9. Développement d'un système de compression électrochimique de l'hydrogène pour des applications aérospatiales

G. Sdanghi<sup>1</sup>, J. Dillet<sup>1</sup>, T. Prouvé<sup>2</sup>, M. Branco<sup>3</sup>, G. Maranzana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LEMETA, Univ. de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

<sup>2</sup>CEA-Liten, IRIG, DSBT, 38000 Grenoble, France

<sup>3</sup>ESA, ESTEC, 2200 AG Noordwijk - The Netherlands

Parmi les mille complexités de l'observation extraterrestre, il y a le fait qu'un capteur d'ondes radio ou infrarouges émet des radiations électromagnétiques. Il est donc nécessaire de neutraliser ces ondes par le froid extrême pour améliorer la qualité de l'observation.

Le compresseur électrochimique développé dans le cadre de cette étude en collaboration avec l'Agence Spatiale Européenne, qui présente tous les avantages d'un compresseur non-mécanique<sup>1,2</sup>, produirait de l'hydrogène à haute pression qui serait ensuite introduit dans une détente de Joule-Thomson. Ce processus générerait suffisamment de froid, jusqu'à - 253 °C. À cette température, l'hydrogène est à l'état liquide, ce qui permet de refroidir les capteurs et de neutraliser le rayonnement électromagnétique qu'ils produisent.

Le défi majeur d'un tel système de compression électrochimique demeure la gestion de l'eau<sup>3</sup>. En effet, il est fondamental que l'hydrogène soit humifié pour améliorer le transfert de charge à travers la membrane polymère. En revanche, le flux d'hydrogène à haute pression qui est produit doit être rigoureusement sec avant l'expansion Joule-Thomson. La possibilité d'utiliser un échangeur d'eau à membrane à contre-courant en série avec le compresseur électrochimique est explorée, ce qui permet de sécher le flux d'hydrogène produit (qui est comprimé et humide) et d'humidifier en même temps le flux d'hydrogène sec à basse pression.

Dans cette étude, la compression de l'hydrogène de 1 à 100 bars a été réalisée en une seule étape. Un débit d'hydrogène de 6 NL/h à 100 bar et 20 °C a été obtenu en fournissant 3 W de puissance électrique dans une cellule élémentaire. Néanmoins, l'optimisation de l'efficacité énergétique de la compression de l'hydrogène nécessite également la sélection des matériaux les plus appropriés ainsi que des stratégies pour optimiser la gestion de l'eau<sup>4,5</sup>. Des couches de diffusion en titane fritté avec différentes porosités ont été utilisées, ainsi que différentes membranes PFSA. Parallèlement, un gradient de température entre les deux compartiments du compresseur a été appliqué pour éviter la condensation de l'eau dans le système. Cette solution permet d'améliorer la stabilité du fonctionnement.

Les performances obtenues avec les différents matériaux et dans différentes conditions de fonctionnement seront présentées en termes d'efficacité énergétique, de compacité et de durabilité.

1. Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A. & Fierro, V. Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **102**, 150–170 (2019).
2. Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A. & Fierro, V. Towards Non-Mechanical Hybrid Hydrogen Compression for Decentralized Hydrogen Facilities. *Energies* **13**, 3145 (2020).
3. Sdanghi, G., Dillet, J., Didierjean, S., Fierro, V. & Maranzana, G. Feasibility of Hydrogen Compression in an Electrochemical System: Focus on Water Transport Mechanisms. *Fuel Cells* **20**, 370–380 (2020).
4. Trégaro, M., Rhandi, M., Druart, F., Deseure, J. & Chatenet, M. Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: Part II. Challenges in electrocatalysis. *Chin. J. Catal.* **41**, 770–782 (2020).
5. Rhandi, M., Trégaro, M., Druart, F., Deseure, J. & Chatenet, M. Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: Part I. Pros and cons. *Chin. J. Catal.* **41**, 756–769 (2020).

# SYS12. Conversion et stockage de l'énergie du vent en haute mer

Nouhaila Ben Abdelouahab<sup>1,2</sup>, Salvy Bouguet<sup>1</sup>, Jean-Christophe Olivier<sup>1</sup>, Bruno Auvity<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex

<sup>2</sup>L'ATEN, UMR CNRS 6607, Nantes Université, La Chantrerie rue Christian Pauc, 44306 Nantes

**Résumé** – Les énergies renouvelables sont une source d'énergie durable et prometteuse pour la production décarbonée d'électricité. De nombreuses solutions sont aujourd'hui déployées ou à l'étude : éolien posé, éolien flottant, houlomoteur, hydrolien. Par ailleurs, ces solutions sont toutes raccordées à un réseau électrique de collecte et de transport, ce qui impose de nombreuses contraintes sur l'emplacement du site de production et sur la technologie utilisée. D'autres solutions sont néanmoins possibles et la société Farwind propose une alternative déconnectée du réseau et utilisant de nombreux degrés de liberté. L'idée est de déployer des navires propulsés par le vent qui entraînent un hydrogénérateur sous sa coque de manière à produire de l'énergie en se déplaçant. De cette manière, un navire *Farwinder* peut se déplacer de manière opportune et "récolter" l'énergie issue d'un vent plus stable, plus régulier et plus fort en haute mer. Dans le cadre de ce contexte, nous souhaitons présenter les premières briques d'une solution de production mobile en mer d'hydrogène. L'idée est alors de proposer un premier outil d'optimisation portant sur la chaîne de conversion d'énergie intégrant un électrolyseur et son stockage tampon.

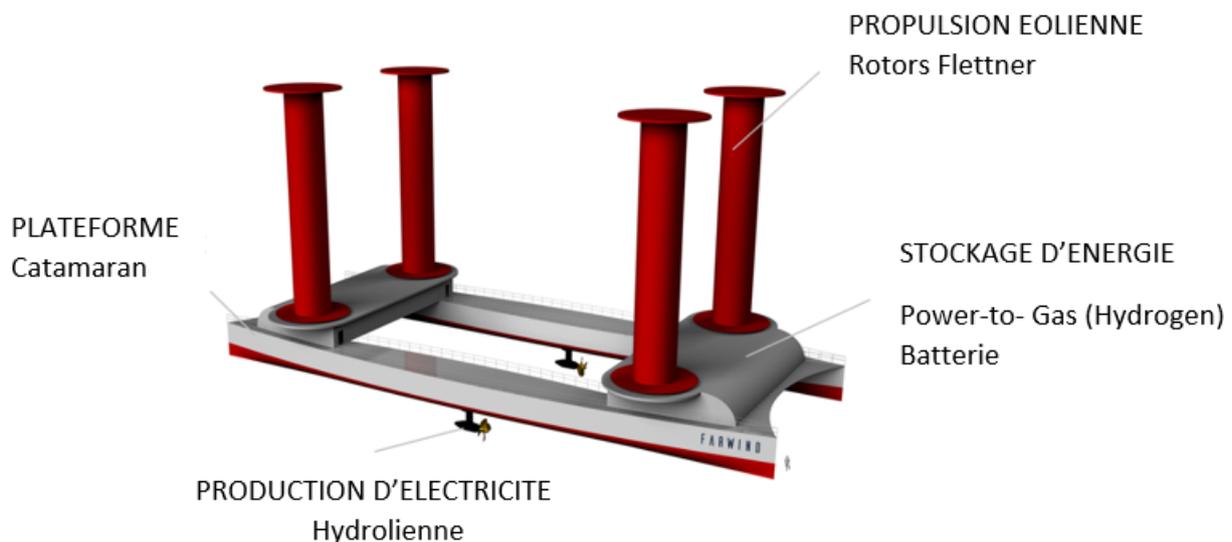


Figure – Illustration du projet de Farwinder permettant de récupérer de l'énergie en mer.

## Références

- R. Caponi, E. Bocci, et L. Del Zotto, *Energies*, 2022
- N. Sako, M. Koyama, T. Okubo, et Y. Kikuchi, *Journal of Cleaner Production*, 2021
- J. Yates et al., *Cell Reports Physical Science*, 2020
- A. Awasthi, K. Scott, et S. Basu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011
- D. Bessarabov, H. wang, et N. Zhao, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*. 2015.
- A. Koita, *Thèse de doctorat*, 2022



## Plan de situation du lieu de la réunion

Hotel Le Récif,  
50 Av. de Bourbon, St Paul  
97434, La Réunion



Aux côtés du CNRS, INC et INSIS :



Les partenaires industriels de la Fédération Hydrogène pour les plénières 2023 :



Groupe Dijoux



**H<sub>2</sub>**  
The French Research network on Hydrogen energy

3<sup>ème</sup> REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE (FRH2) du CNRS  
22 -26 mai 2023  
Saint-Gilles (La Réunion)