



Fédération HYDROGENE (FRH2)

2^{ème} REUNION PLENIERES d'Aussois 30 mai - 3 juin 2022

Instituts CNRS de Rattachement : INC et INSIS

<u>Sections du Comité National</u> : 15, 14, 11, 13 (INC), et 8, 10 (INSIS)

Sommaire

Bienvenue aux plénières de la fédération Hydrogène !5
Programme synthétique9
Programme détaillé des sessions en plénière (salle La Parrachée)11
Programme de la session Stockage14
Programme de la session PACEEP "Piles à Combustible et Electrolyseurs à Electrolyte Polymère" 19
Programme de la session SO "Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC"
Programme de la session Systèmes Piles à combustible et électrolyseurs
RESUMES DES PRESENTATIONS DES SESSIONS EN PLENIERES (sessions "internationale" et "industriels")
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION STOCKAGE
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION PACEEP "Piles à Combustible et Electrolyseurs à Electrolyte Polymère"
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION SO "Production d'hydrogene par electrolyse haute temperature et piles à combustible de type SOFC"
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION SYSTÈMES PILES A COMBUSTIBLE ET ÉLECTROLYSEURS
Plan de situation du lieu de la réunion137

Bienvenue aux plénières de la fédération Hydrogène !

La fédération 2044 "Hydrogène" (FRH2) est née en janvier 2020 sous l'impulsion du CNRS pour structurer la communauté et mettre en avant les laboratoires reconnus, issus du GdR HySPàC. Une des missions de la fédération est d'animer la communauté. Avec la COVID, les réunions ont eu lieu généralement en distanciel mais avec un grand succès.

Ainsi la réunion de lancement de la fédération en mars 2021, a réuni 800 personnes en visio et la 1^{ère} réunion "plénières" de juin 2021, plus de 350. Depuis l'automne 2021, la levée des contraintes sanitaires a permis de nouvelles rencontres en présentiel pour mettre en avant les thématiques transversales de la FRH2. C'est ainsi qu'en décembre 2021 a eu lieu la journée "formation" qui a permis de dresser un panorama des formations existantes dans les différentes régions mais aussi des projets en cours. Plus récemment, en mai 2022, la journée "plateformes et moyens R&D dédiés hydrogène" a quant à elle permis de montrer les compétences et les équipements présents dans les 30 laboratoires de la Fédération Hydrogène.

Dans la continuité des plénières du GdR HySPàC et des 1^{ères} plénières de la FRH2 de 2021, les plénières d'Aussois vont permettre de faire à nouveau le point sur les recherches en cours mais aussi à venir sur les dispositifs de stockage de l'hydrogène, sur tous les types de piles à combustibles, électrolyseurs, ainsi que sur les systèmes associés.

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.

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 Steiner (session "Systèmes piles et électrolyseurs"), qu'ils en soient remerciés.

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

Olivier JOUBERT (IMN, UMR 6502), directeur de la fédération hydrogène et **Daniel HISSEL** (FEMTO-ST, UMR 6174), 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 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 FEMTO ST (UMR6174-Belfort) : Pascal BRIOIS, Nadia STEINER FCLAB (UAR2200-Belfort) : Marie-Cécile PERA, David BOUQUAIN GREMI (UMR7344 - Orléans) : Pascal BRAULT IC2MP (UMR7285-Poitiers) : Christophe COUTANCEAU, Teko NAPPORN **ICG** (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 **ICPEES** (UMR7515 - Strasbourg) : Gwénaëlle KERANGUEVEN, Spyridon ZAFEIRATOS **IEM** (UMR5635- Montpellier) : Yaovi HOLADE, Umit DERMICI IJL (UMR7198-Nancy) : Vanessa FIERRO 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 ISCR (UMR6226-Rennes) : Bruno FABRE, Mona BAHOUT LAPLACE (UMR5213-Toulouse) : Christophe TURPIN; Olivier RALLIERES **ENERGYLAB** (EA4079-La Réunion) : Michel BENNE, Jean-Jacques AMANGOUA KADJO 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 SPE (UMR6134-Corse) : Christian CRISTOFARI, Marc MUSELLI **SPMS** (UMR8580-Paris) : Guilhem DEZANNEAU UCCS (UMR8181-Lille) : Rose-Noëlle VANNIER

Programme synthétique



9





2ème REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE : plénières 2022 d'Aussois

Programme détaillé des sessions en plénière (salle La Parrachée)

Lundi 30 mai 2022

15h00 - 15h30 : **Ouverture des plénières 2022** Alexandre LEGRIS (Directeur Adjoint Scientifique, Institut de Chimie du CNRS) Olivier JOUBERT (directeur de la FRH2)

15h30 - 16h00 : Présentation du PEPR H2

16h00 – 16h30 : Pause-Café

16h30 - 16h45 : **Retour sur la journée "formation" du 16 décembre 2021** Florence Druart (LEPMI-Grenoble) et Gilles Taillades (ICG-Montpellier), responsables de l'axe Formation au sein de la FRH2

16h45 - 17h00 : **Retour sur la journée "Plateformes et moyens de tests" du 9 mai 2022** Olivier Rallières (LAPLACE-Toulouse) et César Steil (LEPMI -Grenoble), responsables de l'axe Plateformes au sein de la FRH2

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

18h30 – : Apéritif et Diner

<u>Mardi 31 mai 2022</u>

9h00 – 12h30 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h30 – 14h00 : Pause-déjeuner

14h00 - 17h30 : session plénière "Internationale"

Chairman Olivier JOUBERT

14h00 – 14h30 PLENIERE 1 : Running Hydrogen Research activities in Italy and Focus on HYCARE project Marcello BARICCO Department of Chemistry and NIS, University of Turin, Via P.Giuria, 9

I-10125 TORINO (Italy)

14h30 – 15h00 PLENIERE 2 : The research and development scenario in new energies and the emerging clean hydrogen economy in Brazil

Fabio C. Fonseca Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN, São Paulo, SP, Brazil

15h00 – 15h30 **PLENIERE 3 : Hydrogène vert au Québec : Rêve ou réalité** Bruno G. Pollet

Green Hydrogen Lab, Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Bd des Forges, Trois-Rivières, QC G8Z 4M3, Canada

15h30 – 16h00 : Pause-Café

16h00 – 16h30 PLENIERE 4 : Addressing the challenge of next generation hydrogen technologies

Rémi Costa

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

16h30 – 17h00 PLENIERE 5 : AàP européens et la place du CNRS au niveau européen Christophe Coutanceau

Prof. IC2MP- Uni Poitiers et Chargé de mission pour la cellule Énergie du CNRS

19h30 – : Diner

Mercredi 1^{er} juin 2022

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

12h00 – 14h00 : Déjeuner

14h00 – 18h00 : après-midi de détente pour découvrir la montagne (si le temps le permet).

18h30 – : Apéritif et Diner

<u>Jeudi 2 juin 2022</u>

9h00 – 12h30 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h30 – 14h00 : Pause-déjeuner

14h00 - 17h30 : session plénière "Industriels"

Chairman Olivier JOUBERT

14h00 – 14h30 PLENIERE 6 : Présentation globale de la stratégie relations entreprises du CNRS

Pierre ROY

Directeur adjoint de la Direction des Relations avec les Entreprises (DRE) du CNRS

14h30 – 15h00 PLENIERE 7 : Hydrogène Energy - At the heart of the energy transition. Nicolas RICHET

International Senior Expert, AIR LIQUIDE, Campus Innovation Paris Saclay, 1 Chemin de la porte des loges 78354 Loges en josas

15h00 – 15h30 PLENIERE 8 : Activités sur la mobilité hydrogène à EIFER Stanislas Gillet

Ingénieur de Recherche, EIfER Europäisches Institut für Energieforschung EDF-KIT EWIV, Emmy-Noether-Str. 11 76131 Karlsruhe

15h30 – 16h00 : Pause-Café Chairman Daniel HISSEL

16h00 – 16h30 PLENIERE 9 : Empowering a sustainable world Serge ALBACHA Materials Engineer, ELOGEN, 8 av du Parana – 91940 Les Ulis – France

16h30 – 17h00 PLENIERE 10 : Écosystèmes symbiotiques à base d'hydrogène renouvelable et bas carbone pour les industries et les territoires Loïc Perrin

Directeur Scientifique et écosystèmes, H2X ecosystems

17h00 – 17h30 PLENIERE 11 : Multi-Flanges for intensive cell development and LCT for large cell and stack evaluation Raphael Ihringer

Fiaxell Sarl, PSE-A, CH 1015 Lausanne, Switzerland

19h30 – : Diner

Vendredi 3 juin 2022

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

12h00 – 14h00 : Déjeuner

14h00 : Fin de la Réunion plénières 2022 de la FRH2





Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session Stockage

Responsables scientifiques : Fermin Cuevas et Patricia de Rango

<u>Mardi 31 mai 2022</u> <u>9h – 12h</u> : Chairman : Umit DEMIRCI

9h – 9h30

STO1 : Structural and hydrogenation properties of TbMgNi_{4-x}Co_x compounds <u>V. Paul-Boncour</u>¹, F. Couturas¹, H. Benet¹, F. Cuevas¹, J. Zhang¹, E. Elkaim³, V.V. Shtender^{1,2} ¹Université Paris-Est, ICMPE (UMR7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France ²Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 538, Uppsala 75121, Sweden ³Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France

9h30 – 10h **STO2 : Stockage d'hydrogène - comparaison de méthodes** <u>Valérie Meille¹</u>, Isabelle Pitault² *1 - IRCELYON - équipe CARE - Univ Lyon - CNRS - Villeurbanne 2 - LAGEPP - Univ Lyon - CNRS - Villeurbanne*

10h – 10h30 : Pause Café

10h30 – 11h **STO3 : Observation et modélisation du comportement mécanique de la particule** <u>élémentaire lors de l'absorption d'hydrogène</u> <u>David Chapelle</u>, Ludovic Bebon, Anne Maynadier *Université de Franche-Comté, Institut Femto ST, Département Mécanique Appliquée*

11h – 11h30

STO4 : Cyano-bridged Coordination Networks for Hydrogen Storage
<u>Maëlle Cahu</u>^a, Safa K. Laraki^b, Aurore Larquey^a, Umit B. Demirci^b, Fabrice Salles^a, Jérôme Long^a
MARDI ou MERCREDI
^a ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France Pôle Chimie Balard Recherche, CC 043, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5.
^b Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier,

France

11h30 – 12h **STO5 : BCN pour un stockage (?) de H**₂ à température ambiante <u>MIGHRI Rimeh¹</u>, DEMIRCI Umit B.², ALAUZUN Johan¹ ¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, ICGM-UMR 5253, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

² Institut Européen des Membranes, IEM-UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

<u>Mercredi 1 juin 2022</u> <u>9h – 12h</u> : Chairman : Raphaël JANOT

9h - 9h30

STO6 : How small change in chemical composition can affect the hydrogen storage in refractory high entropy alloys ?

<u>Claudia Zlotea¹</u>, Jorge Montero¹, Anis Bouzidi¹, Martin Sahlberg², Gustav Ek², Laetitia Laversenne³ and Vivian Nassif³

¹Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France ²Department of Chemistry - Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 523, SE-75120 Uppsala, Sweden

³University Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

9h30 – 10h

STO7 : Hydrogen storage properties of perovskite-type oxides: numerical and experimental studies

Nouredine Fenineche^{1,2}, Mohamed Amine Lahlou Nabil^{1,2}, Ioana Popa³, Joan Josep Suñol⁴ ¹ICB-PMDM, UBFC University, UTBM, Rue du Leupe 90040 Sevenans, France ²FR FCLAB, UTBM bât. F, Rue Thierry Mieg, 90010 Belfort Cedex, France ³ICB, UMR CNRS 6303, UBFC University, 9 Av. Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France ⁴Dep de Fisica, Universitat de Girona, Campus Montilivi, Girona 17071, Spain

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 – 11h00 **STO8 : The phase occurrence and H sorption properties of YNi**_{2-x}**Al**_x ($0 \le x \le 1$) Hao Shen, Valérie Paul-Boncour, Michel Latroche and <u>Junxian Zhang</u> *CNRS-UPEC UMR7182, ICMPE, 2-8 Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

11h00 – 11h30 STO9 : Novel system of hydrogen storage and transfer in the absence of molecular hydrogen

<u>Xiaolong Ji^{1, 2}</u>, Essyllt Louarn¹, Valérie Meille¹, Isabelle Pitault² ¹*IRCELYON – CARE team – Univ Lyon – Villeurbanne* ²*LAGEPP – Univ Lyon – Villeurbanne*

11h30 – 12h00 **STO10 : Fe-based high entropy alloys for hydrogen storage** <u>Kyila Marcus,</u> Patricia de Rango, Laetitia Laversenne *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

STO11 : Hydrogen release by cryo-adsorption and compression on porous materials

<u>Rafael Morales-Ospino</u>, Rafael Canevesi, Pamela Ramirez-Vidal, Giuseppe Sdanghi, Alain Celzard, Vanessa Fierro *Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000, Epinal, France*

Jeudi 2 juin 2022

<u>9h – 12h</u> : Chairwoman : Junxian ZHANG

9h – 9h30 STO12 : Hydrogénation des phases de Zintl MSi Raphaël JANOT

Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR 7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne 80039 AMIENS Cedex

9h30 – 10h

STO13 : Towards a better comprehension of the hydrogen absorption mechanism of different high entropy multicomponent alloys

Maria MOUSSA ^(1,2), Jacques HUOT ⁽²⁾ et Jean-Louis BOBET ⁽¹⁾ CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France. ⁽²⁾ Université du Québec à Trois-Rivières, Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Trois Rivières.

10h – 10h30 : Pause Café

10h30 – 11h STO14 : New hydrazinidoboranes based on rubidium, cesium and magnesium: features for solid-state hydrogen storage

<u>Carlos A. CASTILLA MARTINEZ¹</u>, Umit B. DEMIRCI¹ Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ. Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France

11h - 11h430

STO15 : The effect of 10 at. % Al addition on the hydrogen storage properties of the Ti_{0.33}V_{0.33}Nb_{0.33} multi-principal element alloy

<u>Nayely Pineda-Romero¹</u>, Claudia Zlotea¹, Matthew Witman², Vitalie Stavila² ¹Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France ² Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

11h30 – 12h

STO16 : A novel ammine lithium aluminum borohydride material for hydrogen storage <u>Huynh-Duc NGUYEN^{1,2}</u>, Parviz HAJIYEV¹, Umit B. DEMIRCI², Gérard GEBEL¹-> JEUDI

¹ Univ Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM, 38000 Grenoble, France ² Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, ENSCM, CNRS, Univ Montpellier, Montpellier, France

<u>Vendredi 31 mai 2022</u>

<u>9h – 12h</u> : Chairman : Jean-Louis BOBET

9h – 9h30 STO17 : Synthèse de NH₃ à basse pression pour le stockage de H₂ – Apport des mesures par échange isotopique Nicolas Bion

Nicolas Bion

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

9h30 – 10h

STO18 : Etude de « superstructures » de magnésium pour la génération d'hydrogène par hydrolyse

<u>Manuel Legrée</u>¹, Jocelyn Sabatier², Fabrice Mauvy¹, Jean-Louis Bobet¹ ¹ Université de Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France. ² Université de Bordeaux, IMS, UMR 5218, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

10h – 10h30 : Pause Café

10h30 – 11h

STO19 : Design et caractérisation poussée des alliages Ti(Fe,Mn)0.9 pour le stockage de l'hydrogène à grande échelle

<u>Fermin Cuevas</u>¹, Erika Michela Dematteis^{1,2}, Jussara Barale², Giovanni Capurso^{3,4}, Stefano Deledda⁵, Magnus H. Sørby⁵, Marcello Baricco² et Michel Latroche¹

¹Univ. Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR7182, Thiais, France

²University of Turin, Department of Chemistry and NIS – INSTM, Torino, Italy

³Institute of Hydrogen Technology, Helmholtz-Zentrum Hereon, Geesthacht, Germany

⁴Affiliation actuelle: Polytechnic Dept. of Eng. and Architecture, Univ. of Udine, Udine, Italy

⁵Department for Hydrogen Technology, Institute for Energy Technology, Kjeller, Norway

11h – 11h30

STO20 : Hydrogen Storage Properties of High Pressure Torsion Compacted Micro and Nano Mg-based powder mixtures

T. Grosdidier^{1,2}, S. Panda^{1,3,4}, L.S. Toth^{1,2} and J.X. Zou^{1,3}

 \overline{LAB} LABoratory of EXcellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (LABEX DAMAS)

² *LEM3*, University of Lorraine, Metz, France

³ National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming (NERC-LAF), Shanghai JiaoTong University, Shanghai, China

⁴Now with : Ceramic Department, IIT(BHU), Varanasi– 221005, India

11h30 – 12h

STO21: Etude in-situ des mécanismes de sorption dans des alliages Mg-Ni élaborés par forgeage

J. Wen^{a,b}, L. Laversenne^a, M. Novelli^{b,c}, N. Allain^{b,c}, T. Grosdidier^{b,c}, <u>P. de Rango^a</u> ^{*a*}Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

^bLaboratoire d'étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, LEM3, F-57000 Metz, France

^cLaboratoire d'Excellence Design des Alliages Métalliques pour Allègement des Structures, Université de Lorraine, France

POSTERS

STO22 : Etude structurale et thermodynamique de composés *AB_x* (*A* = La, Y, *B* = Ni, Mn) Ghofrane Fedlouk, Judith Monnier et Junxian Zhang.

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

STO23 : Are MAX phases good candidates for doping Mg for Hydrogen Storage Applications ?

<u>A. Heinzelmeier¹, A. Guitton^{1,2}, X. Sauvage³, T. Grosdidier^{1,2}</u>

¹ LABoratory of EXcellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (LABEX DAMAS)

² *LEM3*, University of Lorraine Metz, France

³ Université de Normandie, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

STO24 : Synthèse et étude de polymères de coordination cyano-pontés pour le stockage de l'Hydrogène

<u>Safa K. Laraki</u>^a, <u>Maëlle Cahu^b</u>, Aurore Larquey^b, Umit B. Demirci^a, Fabrice Salles^b, Jérôme Long^b ^a Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

^b ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France Pôle Chimie Balard Recherche, CC 043, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5.





Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session PACEEP "Piles à Combustible et Electrolyseurs à Electrolyte Polymère"

Responsables scientifiques : Christophe Coutanceau¹ et Marian Chatenet²

- ¹ IC2MP, UMR CNRS Université de Poitiers n°7285, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106 ; 86073 Poitiers cedex 9, France
- ²LEPMI, CNRS, Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, Université de Savoie Mont-Blanc, Saint Martin d'Hères, France

<u>Mardi 31 mai 2022</u>

9h00 – 10h00 : Chairlady Corine Bas

9h00 – 9h30 PACEEP 1. Poly(imidazolium) ionomers influence on the hydrogen evolution and oxidation reaction

Tristan Asset¹, Kate Fraser², Elena Savinova¹, Steven Holdcroft²

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, F 67087 Stras-bourg Cedex 2, France ; ²Simon Fraser University, Department of Chemistry, 8888 University Drive, Burnaby BC, V5A 1S6, Canada, <u>holdcroft@sfu.ca</u>

9h30 – 10h00 PACEEP 2. Reinforced PerfluoroSulfonic Acid membrane degradation in defective anode PEMFC

<u>Corine Bas¹</u>, Marie Crouillère¹, Florence Dubelley¹, Salah Touhami², Oliver Lottin², Assma El-Kaddouri², Marian Chatenet¹, Laetitia Dubaua¹, Christine Nayoze-Coynel³, Sébastien Rosini³, Yann Bultel¹, Julia Mainka², Jérôme Dillet², Florence Druart¹, Oliver Chadebec⁴, Gilles Cauffet⁴

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ Savoie Mont-Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France; ² Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France; ³Univ Grenoble Alpes, CEA LITEN, F-38054, Grenoble, France; ⁴Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, G2Elab, F-38000, Grenoble, France.

10h00 – 10h30 : Pause Café

<u>10h30 – 12h30</u> : Chairman Christophe Coutanceau

10h30 – 11h00 PACEEP 3. Impact of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Pretreatments on Proton Exchange Membrane Fuel Cells Performances and Durability

<u>Meriem Daoudi</u>¹, Evelise Ferri^{2,3}, Claire Tougne4, Assma El Kaddouri¹, Jean-Christophe Perrin¹, Jérôme Dillet¹, Laurent Gonon⁴, Vincent Mareau⁴, Hakima Mendil-Jakani⁴, Veronique Dufaud-Niccolai², Eliane Espuche³, Olivier Gain³, Olivier Lottin¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, 54000 Nancy/France ; ²Univ. Claude Bernard Lyon 1, CNRS, CP2M, 69001 Lyon/France ; ³Univ. Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IMP, 69001 Lyon/France ; ⁴Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble SyMMES, 38000 Grenoble/France

11h00 – 11h30 PACEEP 4. Étude multi-échelle de la marinisation des PEMFC : impact d'un brouillard de NaCl sur mono-cellules et stacks

M. Lamard^{1,2}, B. Auvity², P. Buttin¹, S. Rosini³, C. Retière¹

¹CEA, DP2L, Technocampus Océan, 5 rue de l'Halbrane, 44340 Bouguenais ; ²LTeN (UMR CNRS 6607) Polytech Nantes, Rue Christian Pauc, 44300 Nantes ; ³CEA, LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble.

11h30 – 12h00 PACEEP 5. Fragilisation des interfaces d'une membrane PFSA renforcée après vieillissement mécano-chimique ex-situ

<u>Mylène Robert</u>^{1,2}, Marie Crouillere¹, Florence Dubelley¹, Corine Bas¹, Assma El Kaddouri², Jean-Christophe Perrin², Olivier Lottin²

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France; 2 Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy.

12h00 – 12h30 PACEEP 6. Impact of catalytic ink composition on CCM-based MEAs on the performance of PEMFCs

<u>Z. Turtayeva</u>¹, F. Xu¹, J. Dillet¹, K. Mozet¹, A. Celzard², R. Peignier², G. Maranzana¹ ¹Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France ; ² Université de Lorraine, CNRS, IJL, 88000 Épinal, France.

Mercredi 1^{er} juin 2022

<u>9h00 – 10h00</u> : Chairman Philippe Vernoux

9h00 – 9h30 PACEEP 7. Effect of clamping pressure and passivation of the porous transport layer on the performance and aging of PEM electrolyzers Toni Srour, Jérôme Dillet, Frederic Maillard, Sophie Didierjean, Gaël Maranzana.

Université de Lorraine, CNRS, LEMTA ; 2 avenue de la forêt de Haye, 54500, Vandoeuvre lès-Nancy.

9h30 – 10h00 PACEEP 8. Etude de l'influence des hydroxydes de nickel sur les performances en HER pour l'électrolyse alcaline de l'eau

<u>BUKOWSKI Arthur^{1,2}</u>, DESCHAMPS Fabien², VANHUMBEEK Jean-François³ DESEURE Jonathan¹, CHATENET Marian¹

¹ LEPMI – 1130 Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France ; ²John Cockerill - Av. Greiner, 1 - BE 4100 Seraing, Belgium; ³CRM Group Avenue du Bois Saint Jean 21, Quartier Polytech 4, B - 4000 Liège, Belgium.

10h00 – 10h30 : Pause Café

<u>10h30 – 12h30</u> : Chairman Téko Napporn

10h30 – 11h00 PACEEP 9. Coproduction d'hydrogène par oxydation électrocatalytique (nonenzymatique) du glucose sur or

<u>Théo Faverge^{1, 2}</u>, Frédéric Maillard¹, Christophe Coutanceau², Marian Chatenet¹ ¹LEPMI, UMR 5279 Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble, France ; ²IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France.

11h00 – 11h30 **PACEEP 10. Growth of NiCo oxides anode on stainless steel for water splitting** P. Barione Perroni¹, H. Varela¹, <u>T. W. Napporn²</u>

¹University of Sao Paulo, IQSC, Av. Trabalhador Sao Carlense 400, 13566-590, Sao Carlos, SP, Brazil; ²University of Poitiers, IC2MP, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 09 France.

11h30 – 12h00 PACEEP 11. Comment accéder à l'activité OER intrinsèque des oxydes de métaux de transition ?

<u>Gwénaëlle Kéranguéven¹</u>, Ivan Filimonenkov², Elena R. Savinova¹

¹ICPEES UMR7515, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France; ²Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7A Tsentralnaya street, Troitsk, 108840 Moscow, Russia.

12h00 – 12h30 PACEEP 12. Engineering Ni_xCo_yP electrocalaysts for HER and OER in alkaline media

Sarra Knani,¹ Christine Canaff,² Têko W. Napporn,² David Cornu,¹ and Yaovi Holade¹ ¹IEM, UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France; ²IC2MP, UMR-CNRS 7285, Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

<u>Jeudi 2 juin 2022</u>

<u>9h00 – 10h00 : Chairlady Deborah Jones</u>

9h00 – 9h30 PACEEP 13. Étude de différentes nuances d'acier comme catalyseur de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu alcalin

<u>Lucile Magnier^{1,2}</u>, Céline Pascal², Virginie Roche¹, Eric Sibert¹, Irina Shchedrina³, Richard Bousquet⁴, Valérie Parry², Marian Chatenet¹

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France; ²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), SIMaP, 38000 Grenoble, France; ³Pierre Chevenard Research Center, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France; ⁴Product Development, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France.

9h30 – 10h00 PACEEP 14. De l'électrolyte liquide à l'électrolyte solide, vers l'incorporation des catalyseurs PtNi nanostructurés en assemblage membrane électrodes

Camille Roiron¹, Arnaud Viola¹, Vincent Martin¹, Kavita Kumar¹, Masuma-Sultana Ripa², Sylvain Brimaud², Frédéric Maillard¹, Laetitia Dubau¹

¹LEPMI - Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble ; ²Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung (ZSW) 89081 Ulm, Germany

10h00 – 10h30 : Pause Café

<u>10h30 – 12h30 : Chairlady Gwenaëlle Kerangueven</u>

10h30 – 11h00 PACEEP 15. Optimization of RRDE parameters for porous carbon materials used as ORR electrocatalysts

Javier Quílez-Bermejo¹, Lara Bouleau¹, Sara Pérez-Rodríguez¹, Maria T. Izquierdo², Feina Xu³, Vanessa Fierro¹, Alain Celzard¹

¹Université de Lorraine, CNTS, IJL, F-88000, Épinal, France ; ²Université de Lorraine CNTS ; LEMTA, F-54000, Nancy, France ; ³Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018, Zaragoza, Spain.

11h00 – 11h30 PACEEP 16. Carbon Support Effects on the Properties of Platinum-Yttrium Nanoalloys for the Oxygen Reduction Reaction

Carlos A. Campos-Roldán¹, <u>A. Parnière¹</u>, N. Donzel¹, F. Pailloux², P.-Y. Blanchard¹, D. J. Jones^{1,} J. Rozière¹, S. Cavaliere^{1,3}

¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France; ²Institut P', CNRS -Université de Poitiers – ISAE-ENSMA - UPR 3346, 11 Boulevard Marie et Pierre Curie, Site du Futuroscope, TSA 41123, 86073 Poitiers cedex 9, France; ³Institut Universitaire de France (IUF), 75231 Paris cedex 05, France.

11h30 – 12h00 PACEEP 17. Towards the implementation of poison-tolerant anodes for direct isopropanol fuel cells

<u>Jesús González-Cobos</u>,¹ Darío Cantero-Martín,^{1,2} Essyllt Louarn,¹ Valérie Meille,¹ Nicolás Grimaldos-Osorio,¹ Mathieu Prévot,¹ Antonio de Lucas-Consuegra,² Philippe Vernoux¹

¹Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France ; ²Department of Chemical Engineering, School of Chemical Sciences and Technologies, University of Castilla-La Mancha, Avenida Camilo José Cela 12, Ciudad Real 13005, Spain.

12h00 – 12h30 PACEEP 18. Synthèse et caractérisation de supports carbonés à partir de composés issus de la biomasse

Neha Neha, Sabine Valange, Stève Baranton, <u>Christophe Coutanceau</u> IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France.

Vendredi 3 juin 2022

8h30 – 10h00 : Chairman Gael Maranzana

8h30 – 9h00 PACEEP 19. Supports de carbone fonctionnalisés pour cathodes de pile à combustibles plus stables et actifs

Alice PARNIÈRE¹, Pierre-Yves BLANCHARD¹, Sara CAVALIERE^{1,2}, Nicolas DONZEL¹, Jacques ROZIÈRE¹, Deborah J. JONES¹

¹Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Laboratoire des Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie UMR 5253 CNRS - Université Montpellier, 34095 Montpellier Cedex, France ; ²Institut Universitaire de France, Paris, France.

9h00 – 9h30 PACEEP 20. Operando study of cobalt-substituted polyoxometalates as oxygen evolution reaction catalysts

Benjamin Rotonnelli¹, Saloua Nouma^{1,2}, Anna Proust³, Jean-Jacques Gallet⁴, Elena Savinova¹ ¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France; ²ICPMS, UMR 7504 CNRS-Université de Strasbourg, 23 rue de Loess, 67034 Strasbourg, France; ³IPCM, UMR 7201 CNRS-Sorbonne Université, 4 place de Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France; ⁴LCPMR, UMR 7614 CNRS-Sorbonne Université, 4 place de Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France.

9h30 – 10h00 PACEEP 21. Electro-reforming of poly(ethylene glycol) solutions for the production of H2 at low temperature

<u>N. Grimaldos-Osorio</u>^{1,2}, F. Sordello², M. Passananti², V. Monteil³, P. Vernoux¹, A. Caravaca¹ ¹Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France; ²Dipartimento di Chimica, Universitá di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125, Turin, Italy; ³Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, C2P2, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France.

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 – 11h00 **PACEEP 22. In-situ estimation of effective diffusion coefficients in PEMFC** <u>R. Bligny</u>¹, J. Dillet¹, T. Schmitt^{1,2}, U. Sauter², S. Didierjean¹, G. Maranzana¹ ¹University of Lorraine, CNRS, LEMTA, Vandoeuvre-les-Nancy, France; ²Robert Bosch GmbH, Corporate Research, Stuttgart, Germany

11h00 – 11h30 PACEEP 23. Selective photoelectrocatalytic oxidation of glycerol to high value-added glyceraldehyde with simultaneous hydrogen generation via WO₃-based materials in a PEM reactor

<u>Jie Yu,</u> Frederic Dappozze, Philippe Vernoux, Angel Caravaca, Chantal Guillard *Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.*

Posters

PACEEP 24. Les MXènes, des matériaux 2D prometteurs comme support conducteur pour l'électrocatalyse

L. Loupias, M. Benchakar, C. Morais, S. Célérier, A. Habrioux

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073 Poitiers, France





Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session SO "Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC"

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

<u>Mardi 31 mai 2022</u>

9h00 : Bienvenue aux participants (Annie Le Gal La Salle et Jean-Marc Bassat)

<u>9h00 – 10h00</u> : Chaiman *Gilles CABOCHE*

9h00 – 9h30 SO 1 : Relation entre les microstructures et les propriétés électriques des céramiques conductrices ioniques

<u>Marlu César Steil</u>

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, F-38000 Grenoble

9h30 - 10h00 SO 2 : Modélisation des mécanismes de réaction au sein d'électrodes à oxygène La₂NiO_{4+ δ}

<u>Giuseppe Sdanghi</u> (1,2), Lydia Yefsah (2,3), Fabrice Mauvy (1), Elisabeth Djurado (3), Jean-Marc Bassat (1), Jérôme Laurencin (2)

¹ICMCB, Univ. Bordeaux, 33608 Pessac, France ² CEA-Liten, Univ. Grenoble Alpes, DTCH, 38000 Grenoble, France ³ LEPMI, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, 38000 Grenoble, France

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 - 12h30 : Chairlady Gwénaëlle KERANGUEVEN ou Mona BAHOUT

10h30 – 11h00 SO 3 : Retour d'expérience de l'ANR MCEC « co-électrolyse de H₂O et CO₂ dans les carbonates fondus »

<u>Michel Cassir</u>

PSL Research University, Chimie Paristech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

11h00 – 11h30 **SO 4** : **Une étude à haut débit du système Ba(Ce,Sn,Zr)**_{0.8}**Y**_{0.1}**Yb**_{0.1}**O**_{3-δ} <u>O. Rahmouni</u>^{1,2}, G. Cordaro¹, C. Pirovano², V. Duffort², R.N. Vannier², G. Dezanneau¹ ¹ Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Laboratoire SPMS, 91190, Gif-sur-Yvette, France ² Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

11h30 – 12h00 SO 5 : Solid Oxide Cell for *Power-to-X* applications: Materials and Design for next generation Solid Oxide Cells

R.Costa, D.M. Amaya Duenas, F. Han , M. Lang, M. Riegraf, N. Sata

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

12h00 – 12h30 SO 6 : À propos de la réversibilité des systèmes hybrides à base d'électrolyte composite ?

<u>Hubert Simon</u>, Atwi Lamis, Dow Struan, Lair Virginie, Ringuedé Armelle *Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris – 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

Mercredi 1^{er} juin 2022

<u>9h00 – 10h00</u> : Chaiman *Nicolas BION*

9h00 – 9h30 SO 7 : Synthèse hydrothermale en milieu supercritique et propriétés électrochimiques de BaZrO₃ dopé Yttrium

<u>Gilles Caboche¹</u>, Victoire Lescure^{1,2}, Lionel Combemale¹, Pascal Briois², Maria-Paola Carpanese³, Frédéric Demoisson¹ and Mélanie François¹

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

² Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS — Université de Bourgogne Franche-Comté, 15B, Avenue des Montboucons, 25030 Besançon, France

³ Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering, University of Genoa (UNIGE-DICCA), Via Montallegro 1, 16145 Genoa, Italy

9h30 – 10h00 SO 8 : Synthèse et caractérisation de céramique solide BaZrCeYO₃₋₅ comme électrolyseur haute température

<u>Pablo Castellani</u>, Eric Quarez, Clément Nicollet, Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

10h00 – 10h30 : Pause Café

<u>10h30 – 12h30</u> : Chairlady Jacinthe GAMON

10h30 – 11h00 **SO 9 : Performances, réversibilité et durabilité d'une cellule de type PCC** <u>Gilles Taillades,</u> Paul Pers, Anna Marsicano *ICGM UMR5253, 1919 Route de Mende 34293 Montpellier*

11h00 – 11h30 SO 10 : : Propriétés catalytiques de nanoparticules de Ni préparées par exsolution redox chimique et électrochimique

<u>E. Vera¹</u>, V. Trillaud², A. Boreave¹, M. Aouine¹, L. Roiban², P. Steyer², P. Vernoux¹ ¹Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France ²Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, 21 Avenue Jean Capelle, Villeurbanne, Cedex, 69621, France

11h30 – 12h00 SO 11 : Double perovskite ($Pr_{0.95}Ce_{0.05}$)BaMn_{2-x}Ni_xO_{5+ δ} as a fuel electrode for SOFCs: influence of the calcination temperature and thickness of the gadolina doped ceria barrier layer on the electrochemical performance

Mona Bahout,^a Vincent Dorcet,^a Praveen Managutti^a, Yeting Wen,^b Kevin Huang,^b Pascal Briois,^c

^a Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, ScanMAT, UAR2025, F-35000 Rennes, France

^b Dept of Mechanical Engineering, University of South Carolina, Columbia, SC, 29208, USA

^c FEMTO-ST Institute (UMR CNRS 6174), Université Bourgogne Franche-Comté, UTBM, F-25200 Montbéliard Cedex, France

12h00 - 12h30 SO 12 : Promotion of CO₂ electrolysis over Ni/YSZ cermet cathodes via decoration with ceria nanoparticles

Dingkai Chen¹, <u>Jinming Zhang</u>¹, Mathias Barreau¹, Annie Le Gal La Salle² and Spyridon Zafeiratos¹, ¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 du CNRS-UdS 25 Rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

²Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes-CNRS, 2 Rue de La Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

<u>Jeudi 2 juin 2022</u>

<u>9h00 – 10h00</u> : Chaiman Giuseppe SDANGHI

9h00 – 9h30 **SO 13** : **Application de la DRT à l'étude de cellules symétriques** <u>Fatima-Ezzahra El Bassiri¹</u>, Aurélie Rolle¹, Raphaël Irhinger², Rose-Noëlle Vannier¹ ¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, *F-59000 Lille, France* ² Fiaxell Sarl, PSE A, 1015 Lausanne, Switzerland

9h30 – 10h00 SO 14 : Electrode à oxygène de type La₂NiO_{4+δ} pour électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EHT)

<u>Fabrice Mauvy¹</u>, Jean-Claude Grenier¹, Julien Vulliet², Jean-Marc Bassat¹, Aline Rougier¹ ¹CNRS, Université de Bordeaux, Bx INP, ICMCB-UMR 5026, F-33600 Pessac, France. ²CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 MONTS, France

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 – 12h30 : Chairlady Aurélie ROLLE

10h30 – 11h00 **SO 15** : Recycling of used solid oxide fuel/electrolyser cell components and conductivity level of recovered yttria-stabilized zirconia electrolyte materials Gudaysew T. Yenesew, Eric Quarez, Annie Le Gal La Salle, Clément Nicollet, Olivier Joubert Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

11h00 – 11h30 SO 16 : Oxyfluorures à base de Fe et Ni comme électrodes pour pile à combustible et électrolyseur à oxyde solide fonctionnant à température réduite

<u>Jacinthe Gamon</u>, Jean-Marc Bassat, Morgan-Lee Dornan, Zonghao Shen, Sébastien Fourcade, Mathieu Duttine, Alain Demourgues, Etienne Durand

CNRS, Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UMR 7315, 87 Av. Dr Schweitzer, F-33608 PESSAC Cedex, France

11h30 – 12h00 SO 17 : Interplay between surface chemistry, transport properties, and oxygen exchange kinetics in mixed conducting oxides

<u>Alexandre Merieau</u>, Olivier Joubert, Clément Nicollet Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France 12h00 – 12h30 **SO 18** : **Synthèse et procédé de mise en forme de joints de scellement pour SOFC** <u>Laura Huc, Morgane Stodel</u>, Laura Parvaix, Pascal Lenormand, Patrick Rozier *CIRIMAT*, *Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, CNRS*, *118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France*

Vendredi 3 juin 2022

8h30 – 10h00 : Chaiman César STEIL

8h30 – 9h00 SO 19 : Optimisation du dépôt d'un film mince d'Er_{0.5}Bi_{1.5}O₃ sur CGO pour la fabrication d'électrolyte de SOFC basse température

<u>Soukaina Mountadir</u>, 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

9h00 – 9h30 **SO 20 : Développement d'un procédé de mise en forme de SOFC par coulage en bande séquentiel en voie aqueuse, cofrittage et sérigraphie** Laura Parvaix, <u>Pascal Lenormand</u>, Patrick Rozier *CIRIMAT*,

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

9h30 – 10h00 SO 21 : Séquence de procédés innovante pour la réalisation de cellules de Piles à Combustible Céramiques à Conduction Protoniques (PCFCs)

<u>Victoire Lescure</u>^{1,2}, Mélanie François¹, Mohammad Arab Pour Yazdi², Lionel Combemale¹, Pascal Briois², Gilles Caboche¹

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, ICB, FCLAB, UMR6303, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP47870, 21078 DIJON Cedex, France

²Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté-UTBM, 2 place Lucien Tharradin 25220 Montbéliard, France

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 - 11h30 : Chairlady Elizabeth VERA

11h00 – 11h30 SO 22 : Développement d'un appareillage d'échange isotopique de l'oxygène fonctionnant sous pression

A. Flura¹, <u>S. Fourcade¹</u>, J.P. Salvetat², J. Laurencin³, F. Mauvy¹, V. Vibhu⁴, J.-C. Grenier¹, J. Mougin³ et <u>J.-M. Bassat¹</u>

¹CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France
²CNRS, PLACAMAT, UMS 3626, F-33600 Pessac, France
³CEA Grenoble, DRT/LITEN/DTBH/SCSH, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France
⁴Institute of Energy / Climate Research, IEK-9, FZJ GmbH, 52425 Jülich, Germany

11h30 – 12h00 **SO 23** : De la réactivité des matériaux d'électrodes SOFC à la simulation de microstructures par analyse d'images

J.-P. Viricelle, M. Rieu, J. Debayle

Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, 42023 St-Etienne France

12h00 – 12h30 SO 24 : Caractérisation haut-débit des systèmes ternaires comme matériaux pour les piles à combustible céramiques

<u>Cordaro Giulio</u>¹, Juan de Dios Sirvent², Dominique Thiaudière³, Omar Rahmouni^{1,4}, Federico Baiutti², Alex Morata², Caroline Pirovano⁴, Rose-Noëlle Vannier⁴, Albert Tarancón², Guilhem Dezanneau¹

¹Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Lab. SPMS, 91190 Gif-sur-Yvette, France ²Department 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 ³Synchrotron Soleil, 91192 Gif-Sur-Yvette, France

⁴Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France

POSTERS

1 - <u>Poster SO – P1</u>

Adaptations of the composition of recycled YSZ from used solid oxide fuel/electrolyser cell component materials

<u>Gudaysew T. YENESEW</u>, Eric QUAREZ, Annie LE GAL LA SALLE, Clément NICOLLET, Olivier JOUBERT

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

2 - <u>Poster SO – P2</u>

Mise à l'échelle de cellules innovantes de piles à combustible et d'électrolyseurs de la vapeur d'eau à base de cérine

<u>Elise BONNET¹</u>, Jean-Marc BASSAT¹, Sébastien FOURCADE¹, Jean-Claude GRENIER¹, Thierry CHARTIER², Pierre-Marie GEFFROY²

¹ CNRS, ICMCB, UMR 5026, 33600 PESSAC Cedex, France

² CNRS, IRCER, UMR 7315, CEC, 87068 LIMOGES Cedex, France





Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session Systèmes Piles à combustible et électrolyseurs

Responsables scientifiques : Nadia YOUSFI STEINER et Christophe TURPIN

<u>Mardi 31 mai 2022</u>

9h00 - 10h00 : Chairlady : Nadia YOUSFI STEINER

9h00 – 9h30 SYS1 - A Comparaison of Signal Processing Tools for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Diagnosis

Abderazek Cheikh¹, Nadia Yousfi Steiner¹, Elodie Pahon¹, Cedric Damour², Michel Benne², Daniel Hissel¹

¹FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, Belfort, France ²Energy-Lab, Univ Reunion, Saint-Denis, La Reunion, France

9h30 – 10h00 SYS2 - Etudes prédictives des processus de vieillissement des piles à combustible à membrane d'échange de protons par approche hybride

<u>Serigne Daouda Pene</u>¹, Antoine Picot¹, Amine Jaafar¹, Christophe Turpin¹, Fabrice Gamboa², Nicolas Savy², Ludovic Landry³

¹LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse, ²IMT, Université de Toulouse, UMR 5219, CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse, ³VITESCO Technologies France, 44 Av. du Général de Croutte, 31100, Toulouse.

10h00 – 10h30 : Pause Café

<u>10h30 – 12h00</u> : Chairman : Christophe TURPIN

10h30 – 11h00 **SYS3 - Estimation de fin de vie des PEMFC-BT & calcul neuromorphique** Damien Chanal, Nadia Yousfi Steiner, Didier Chamagne, Marie-Cécile Pera *FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, Belfort, France*

11h00 – 11h30 SYS4 - Fault tolerant control for linear parameter varying systems with time delay applied to PEM Fuel Cell System

<u>Abdel Aitouche^{1,2}</u>

¹JUNIA-HEI, 13 Rue de Toul, 59046, Lille Cedex, ² CRISTAL UMR CNRS 9189, 59655 Villeneuve d'Ascq.

11h30 – 12h00 **SYS5 - Etude de l'impact d'harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement de monocellules PEM-HT** <u>Thomas Jarry¹</u>, Christophe Turpin¹, Amine Jaafar¹, Fabien Lacressonniere¹, Marion Scohy² ¹LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse, ²SAFRAN POWER UNITS, 8 chemin du pont de Rupé, 31019, Toulouse.

12h00 – 12h30 SYS6 - Diagnosis of proton exchange membrane fuel cell system based on autoregressive model

<u>Yunjin Ao;</u> Salah Laghrouche; Daniel Depernet FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, and FCLAB, FR CNRS 3539, Universite Bourgogne Franche-Comte, Belfort/UTBM 90000, France

Mercredi 1^{er} juin 2022

9h00 – 10h00 : Chairman Daniel HISSEL

9h00 – 9h30 SYS7 - Multi-stack PEM pour applications navals : Étude de l'influence des associations série-parallèle sur le vieillissement

<u>Jean-Christophe Olivier</u>¹, Ayoub Igourzal^{1,2}, François Auger¹, Clément Retière² ¹IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex, ²CEA Tech – Nantes, Technocampus Ocean, 5 Rue de l'Halbrane, 44 340 Bourguenais.

9h30 – 10h00 SYS8 - Fuel cell stochastic deterioration modeling for energy management in a multi-stack system

<u>Jian Zuo^{1,2}</u>, Catherine Cadet¹, Christophe Berenguer¹, Zhongliang Li², Rachid Outbib² ¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INPa, GIPSA-lab, 38000 Grenoble, alnstitute of Engineering Univ. Grenoble Alpes, ²Aix-Marseille University, LIS Laboratory, 13397 Marseille.

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 – 12h00 : Chairman Olivier RALLIERES

10h30 – 11h00 SYS9 - L'hydrogène comme vecteur de valorisation des Énergies Fatales en Zones Industrielles

<u>Jean-Christophe Olivier</u>¹, <u>Bruno Auvity</u>², Anthony Roy¹, François Auger¹, Emmanuel Schaeffer¹, Salvy Bourguet¹, Jacques Perret³, Jonathan Schiebel⁴

¹IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex, ²LTEN, UMR CNRS 6607, Nantes Université, La Chantrerie rue Christian Pauc, 44306 Nantes, ³MAN Energy Solutions France, Avenue de Chatonay – Porte 7, BP427, 44615 Saint-Nazaire, ⁴ AKAJOULE, La Station 18 Bd Paul Perrin, 44600 Saint-Nazaire.

11h00 – 11h30 **SYS10 - Optimisation d'un drone à hydrogène par analyse exergétique** <u>Romain Gasparini^{1,2}, Sébastien Duplaa¹, Nikola Gavrilovic¹, Jean-Marc Moschetta¹, Christophe Turpin²</u>

¹Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE-SUPAERO), Université de Toulouse, 10 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, ²LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse.

11h30 – 12h00 SYS11 - Optimisation du processus de rodage accéléré des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)
<u>F. Van Der Linden</u>^{1,2}, E. Pahon³, S. Morando¹, D. Bouquain²
¹SYMBIO, Vénissieux, France
²FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, Belfort, France

³FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, CNRS, Belfort, France

<u>Jeudi 2 juin 2022</u>

<u>9h00 – 10h00</u> : Chairman Bruno AUVITY

9h00 – 9h30 SYS12 - Optimisation de la répartition d'eau, de température et de courant dans les piles à combustible de type PEM

<u>CORNET Marine^{1,2}</u>, BULTEL Yann², MORIN Arnaud¹, POIROT-CROUVEZIER Jean-Philippe¹, SCHOTT Pascal¹

¹LITEN CEA Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, ²LEPMI, 1130 rue de la piscine, 38402, Saint Martin d'Hères

9h30 – 10h00 **SYS13 - Optimisation des interfaces fluidiques dans un système de production d'hydrogène par électrolyse à partir des outils de reconnaissance d'images Deep Learning Idriss Sinapan, Christophe Lin-Kwong-Chon, Cédric Damour, Michel Benne, Jean-Jacques Amangoua Kadjo** *LE2P – ENERGY-Lab, - University of Reunion Island 15, Avenue René Cassin CS 92003, 97744, Saint-Denis Cedex 9*

10h00 – 10h30 : Pause Café

10h30 – 12h00 : Chairman Yann BULTEL

10h30 – 11h00 SYS14 - Modélisation de l'impédance d'un procédé d'électrolyse fractionnée de l'eau comprenant une étape d'électrodéposition de zinc

<u>Léo Fayard^{1,2}</u>, Henri Schneider¹, Christophe Turpin¹, Elisa Grindler², Vincent Bizouard² ¹LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse, ²ERGOSUP, 145 chemin de la Roche du Guide Espace Combelière Sud, 26780, Malataverne

11h00 – 11h30 **SYS15 - Compréhension des phénomènes de noyages dans les PEMFCs** <u>Philippine de Crevoisier</u>¹, Marc Prat^{2,3}, Joël Pauchet¹, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier¹ ¹CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054, Grenoble, ²Université de Toulouse, INPT, UPS, IMFT, Avenue Camille Soula, 31400, Toulouse, ³CNRS, IMFT, 31400, Toulouse

11h30 – 12h00 SYS16 - Investigation of liquid water heterogeneities in large area PEM fuel cells using a Darcy two-phase flow model in a multiphysics code

<u>Erwan Tardy</u>^{1, 2}, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier², Pascal Schott², Christophe Morel², Guillaume Serre², Yann Bultel¹

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, ²Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000, Grenoble

12h00 – 12h30 SYS17 - Energy management of a fuel cell system powered by a hydride hydrogen tank

<u>S. Suárez</u>, D. Chabane, Y. Ait-Amirat, A. Djerdir FEMTO-ST, *Univ. Bourgogne Franche-Comte (UBFC), UTBM, CNRS, Belfort, France*





Fédération de recherche Hydrogène

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

Réunion plénières d'Aussois Lundi 30 mai- vendredi 3 juin 2022

PLENIERE 2 : The research and development scenario in new energies and the emerging clean hydrogen economy in Brazil

Fabio C. Fonseca

Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN, São Paulo, SP, Brazil

The discovery and exploitation of large deep-water oil and gas fields since the early 2000's placed Brazil in the top ten oil producers in the world. Nonetheless, Brazil is a successful example and a leading country in clean energies having an extensive background and welldeveloped biofuel industry along with a fast-growing renewables utilization. Such a privileged energy sector combining natural resources, well-established industries, and public policies has promoted a diverse environment for developing new energies. The readily available and abundant biomass, biofuels, natural gas, water, and renewable electrons (from wind and photovoltaics) are the elements for a wide range of research topics on both materials and electrochemistry related to hydrogen and power-to-X technologies. An overview of this exciting scenario involving both scientific research and industrial applications as the basis for initiatives related to clean hydrogen will be presented. The intercontinental effort connecting Brazil as a supplier of clean hydrogen to Europe will be highlighted as a practical example of a rapidly emerging hydrogen industry. The presentation will cover research topics for new energies carried out at the Nuclear and Energy Research Institute (IPEN), in which the ongoing projects advance electrochemical technologies for the decarbonization of both transport and industry by using fuel cells either as power sources or as electrochemical reactors. Some recent results of direct ethanol solid oxide fuel cells, anion exchanging membrane fuel cells, and electrocatalysts for value-added chemicals and carbon immobilization from methane and CO₂ will be presented as examples of projects carried at IPEN in partnership with companies and Brazilian funding agencies (FAPESP, CNPq, ANP, and CNEN)

PLENIERE 3 : Hydrogène vert au Québec : Rêve ou réalité

Bruno G. Pollet

Green Hydrogen Lab, Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Bd des Forges, Trois-Rivières, QC G8Z 4M3, Canada

bruno.pollet@uqtr.ca

Le Québec est déterminé à atteindre la carboneutralité d'ici 2050 tout en renforçant son économie, en particulier dans le secteur énergétique, qui est vital pour ses objectifs de création d'emplois et de requalification des travailleurs. La mise en œuvre de la Stratégie québécoise sur l'hydrogène vert et les bioénergies en printemps 2022 contribue à susciter des investissements publics et privés, à stimuler les collaborations internationales, à attirer et retenir les talents internationaux, à faire en sorte que l'offre et la demande croissent au même rythme et à établir le Québec comme un producteur, utilisateur et fournisseur mondial d'hydrogène vert.

Comme le Canada figure parmi les dix premiers producteurs d'hydrogène en importance dans le monde et parmi les principaux producteurs de piles à hydrogène, il profitera de la croissance de la demande mondiale d'hydrogène — un marché qui devrait valoir 12 000 milliards de dollars canadiens d'ici 2050.

Le Québec a la possibilité de capter une part importante de ce marché compte tenu de son accès aux énergies renouvelables (hydro, éolienne, solaire, etc.), de son abondante eau douce et de sa biomasse, et pourrait devenir un chef de file sur toute la chaîne de valeur de l'hydrogène vert, générant des économies et des avantages environnementaux pour les décennies à venir.

Cependant, l'hydrogène vert est actuellement cher et peu produit, il faut donc éviter de le « gaspiller ». De nombreuses études soulignent qu'il nous faut veiller à maximiser l'exploitation des carburants à base d'hydrogène vert en misant sur les secteurs « sans regret », c'est-à-dire ceux qui ne se prêtent pas à une utilisation directe de l'électricité, comme les industries à forte intensité énergétique (e.g., sidérurgie, aluminerie, cimenterie), les industries chimiques (e.g., engrais, méthanol, etc) et le secteur du transport lourd (camionnage, ferroviaire, maritime, aviation, etc). Passer par des stratégies d'innovation qui favorisent la production et consommation locale d'hydrogène verte dans des grappes industrielles devra être une priorité.

Cette présentation porte brièvement sur la Stratégie québécoise sur l'hydrogène ainsi que sur la vision R&D H₂ au Québec.



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.
PLENIERE 11 : Multi-Flanges for intensive cell development and LCT for large cell and stack evaluation

Raphael Ihringer, Quentin Raball, Pierre Coquoz

Fiaxell Sarl, PSE-A, CH 1015 Lausanne, Switzerland

Two new test benches have been developed at Fiaxell. One is the multi-Flanges allowing to test 4 cells in one run. All the functionalities of the Open flanges, such as integrated steamer, real or ideal condition testing, ceramic housing on air side, gas processing are kept a part short stacking.



4-MF: Multi-Flanges allowing to test 4 cells in a same run

The second test rig is the LCT for Large Cell Tester. It has been designed for cell dimension starting from 90 X 90 mm and ending with the size of 120 mm X 170 mm. Again all the Open Flanges functionalities are kept. The LCT is no delivered for short stack of maximum 3 cells. In the second part of 2022, heat exchanger made with proper material will be ready for market. It will allows to test up to 30 cells.



LCT Large cell tester equipped with Lightweight Compression Technology

38

•





Fédération de recherche Hydrogène

RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION STOCKAGE

<u>Responsables scientifiques :</u> <u>Fermin Cuevas et Patricia de Rango</u>

Réunion plénières d'Aussois Lundi 30 mai– vendredi 3 juin 2022

STO1 : Structural and hydrogenation properties of TbMgNi_{4-x}Co_x compounds

V. Paul-Boncour¹, F. Couturas¹, H. Benet¹, F. Cuevas¹, J. Zhang¹, E. Elkaim³, V.V. Shtender^{1,2}

¹Université Paris-Est, ICMPE (UMR7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France ²Department of Chemistry – Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 538, Uppsala 75121, Sweden ³Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Magnesium metal is one of the most attractive materials for hydrogen storage with high gravimetric hydrogen capacity (7.6 wt. % H₂). However, due to some drawbacks as slow kinetics and high hydride stability, its use as a medium for energy storage and transportation is limited. To improve both thermodynamic and kinetic properties, Mg-based binary and ternary intermetallic compounds have been extensively investigated [1-2]. The *R*–Mg–*T* (*R* = rare earth, *T* = Ni, Co, Cu) ternary alloys have attracted interest as hydrogen absorbing materials and particularly as high-capacity negative electrodes for Ni–*M*H batteries. Since the pioneering work of Oesterreicher *et al.* [3] on LaMgNi₄ compound with SnMgCu₄ structure type, many studies have been conducted on the hydrogenation properties of *R*MgNi₄ compounds (preferably with *R* = light rare earth) [4]. Our group has systematically investigated *R*MgNi_{4-x}Co_x compounds for *R* = Y, La, Ce, Nd and Pr [5, 6], where a 50 % increase of the hydrogen capacity was found upon Co for Ni substitution.

We have synthetized TbMgNi_{4-x}Co_x alloys to show the influence of Tb as a heavy rare-earth on the hydrogenation properties and crystal structure of the hydrides [7]. TbMgNi_{4-x}Co_x alloys crystallize in a cubic SnMgCu₄ structure type and form a solid solution with a linear cell volume increase versus Co content. TbMgNi₄ can absorb 3.8 H/f.u forming an orthorhombic hydride (*Pmn2*₁ S.G). Upon Co for Ni substitution, the first plateau pressure decreases whereas a second plateau is observed at higher pressure for $x \ge 2$ with a maximum capacity of 6.5 H/f.u. for x = 4. Two hydrides with different structures are observed for $x \ge 2$. For x = 2-3, the hydrides, with capacity of 3.8-4.1 H/f.u., are orthorhombic (*Pmn2*₁ S.G). For x = 4, TbMgCo₄H_{3.9} is monoclinic (*Pm* S.G.), while for higher concentration of hydrogen the cubic structure is preferred. The structural properties of the TbMgCo₄ alloy and deuterides have been studied versus temperature by X-ray diffraction with synchrotron radiation (CRISTAL BL @ SOLEIL, Saint Aubin) and neutron diffraction (D2B and D20 @ ILL, Grenoble). Their structural evolution will be presented and discussed considering magnetostrictive effects for the alloy.

1. H. Zhang, X. Zheng, X. Tian, Y. Liu, X. Li, New approaches for rare earth-magnesium based hydrogen storage alloys, Progress in Natural Science: Materials International **2017**, *27*, 50–57.

2. J.-C. Crivello, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, J. Huot, T. R. Jensen, P. de Jong, M. Latroche, G. S. Walker, C. J. Webb, V.A. Yartys, Mg-based compounds for hydrogen and energy storage, Appl. Phys. A **2016**, 122, 85.

3. H. Oesterreicher, H. Bittner, Hydride formation in the La_{1-x}Mg_xNi₂, J. Less-Common Met. 1980,73, 339–344.

4. J.-L. Bobet, E. Gaudin and S. Couillaud, New Ternary Intermetallics Based on Magnesium for Hydrogen Storage: The Fishing Approach, In: F. Souza, E. Leite (eds) Nanoenergy. Springer, Cham, **2018**.

5. V.V. Shtender, R.V. Denys, V. Paul-Boncour, A.B. Riabov, I.Yu. Zavaliy, Hydrogenation properties and crystal structure of YMg T_4 (T = Co, Ni, Cu) compounds, J. Alloys Comp. **2014**, 603, 7–13.

6. V.V. Shtender, R.V. Denys, V. Paul-Boncour, Yu.V. Verbovytskyy, I.Yu Zavaliy, Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of NdMgNi₄ alloy, J. Alloys Comp. **2015**, 639, 526–532.

7. V.V. Shtender, V. Paul-Boncour, R.V. Denys, J.-C. Crivello, I.Y. Zavaliy, TbMgNi_{4-x}Co_x-(H,D)₂ System. I: Synthesis, Hydrogenation Properties, and Crystal and Electronic Structures, J. Phys. Chem. C, **2020**, 124, 196-204.

STO2 : Stockage d'hydrogène - comparaison de méthodes

Valérie Meille¹, Isabelle Pitault²

1 - IRCELYON - équipe CARE - Univ Lyon - CNRS - Villeurbanne 2 - LAGEPP - Univ Lyon - CNRS - Villeurbanne

Le stockage d'hydrogène, sous forme moléculaire, ou lié à un solide ou un liquide, permet d'envisager diverses applications stationnaires ou mobiles utilisant l'hydrogène, soit dans une pile à combustible, soit dans un moteur à combustion interne. Les avantages et inconvénients des différentes méthodes de stockage dépendent des usages de l'hydrogène. Une petite revue de ces différents moyens de stockage sera présentée, et une analyse sera proposée à partir des éléments publiés par de nombreux groupes de recherche [1-11].

Le tableau suivant donne un aperçu des points qui seront discutés, d'autres voies de stockage (méthanol, acide formique, ammoniac...) seront ajoutés.

	Liquefied H ₂	Compressed H ₂ (700 bar)	Physical storage in solids (MOF, carbon)	Chemical storage in solids (hydrides, boranes)	Storage in LOHC (organic compounds)
TRL	In operation	In operation	Research	Research	Exist. Systems ⁹⁻¹¹
Safety issues	Risk of explosion	Risk of explosion	no	no	no
Transport issue	Special	Special	Needs thermal management	Needs thermal management	Standard
Storage duration	Limited	\pm Limited	Unlimited	Unlimited	Unlimited
Vol. for 1kg H ₂ (L)	14 / 44 without / with tank	25 / 59 without / with tank	from 30 to 200 without tank	10 / 20 without / with tank	16 / 20 without / with tank
Max. H ₂ storage capacity (wt%)	100 / 8 without / with tank	100 / 6 without / with tank	from 1 to 7 without tank	20 / 3 without / with tank	7 / 6 without / with tank
Storage T (°C)	-253	RT	from -200 to RT	from -150 to +150	RT
Storage P (bar)	1	700	20-100	20-100	1
Most important issues	Energy loss, safety risks	Lifetime of tanks	Heat management	Regeneration of solid / heat management	Endothermicity of H ₂ release

[1] Aakko-Saksa P.T., Cook C., Kiviaho J. and Repo T., J. Power Sources, 2018, 396, 803.

[2] Gianotti E., Taillades-Jacquin M., Rozière J. and Jones D.J., ACS Catal. 2018, 8, 4660.

[3] Niermann M., Beckendorff A., Kaltschmitt M. and Bonhoff K., Int. J. Hydrogen Energy, 2019, 44 (13), 6631.

[4] Niermann M., Timmerberg S., Drünert S. and Kaltschmitt M., Renew. Sustain. Energy Rev, 2021, 135, 110171.

[5] Dalebrook, A.F., Gan W., Grasemann M., Moret S. and Laurenczy G., Chem. Commun., 2013, 49, 8735.

[6] Felderhoff, M., Weidenthaler C., von Helmolt R. and Eberle U., Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 2643.

[7] von Colbe J.B., Ares J.R., Barale J., Baricco M., Buckley C..., Int. J. Hydrogen Energy, 2019, 44 (15), 7780.

[8] Makaryan I.A., Sedov I.V and Maksimov A.L., Russ J Appl Chem, 2020, 93, 1815.

[9] https://www.hynertech.com/en/

[10] https://www.hydrogenious.net

[11] https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/

STO3 : Observation et modélisation du comportement mécanique de la particule élémentaire lors de l'absorption d'hydrogène

David Chapelle, Ludovic Bebon, Chrisale Yeda, Anne Maynadier

Université de Franche-Comté, Institut Femto ST, Département Mécanique Appliquée, 24 rue de l'Epitaphe, 25000 Besançon

Les réservoirs de stockage dit « solide » contiennent une poudre d'alliage métallique qui réagit avec l'hydrogène en fonction de la pression appliquée [1]. L'hydrogène diffuse et se place dans la maille cristalline formant une solution solide d'hydrogène dans l'alliage, la phase α . Si la saturation en hydrogène dépasse un seuil, un changement de phase de la phase α vers la phase β , réseau intégrant l'hydrogène, s'opère. L'écart de volume entre les mailles de phase α et β peut atteindre 30% [2]. Les dilatations induisent deux phénomènes au cours des cycles : la respiration du lit de poudre, déplacements relatifs des particules [3], et la décrépitation, ruptures progressives au cours des cycles [3]. Ces deux phénomènes génèrent un chargement mécanique sur l'enceinte dont l'intensité croissante est maximale au fond des réservoirs.

Nous nous intéressons ici à l'impact des propriétés mécaniques des différentes phases sur la rupture d'une particule millimétrique en nous appuyant sur une modélisation numérique par la méthode des éléments discrets (YADE [5]). Cette méthode est adaptée au suivi de la fissuration dans des matériaux divers tel que le bois [6] ou les géomatériaux [7]. La résolution de la seconde loi de Newton pour chacun des éléments, souvent considérés rigides, et décrivant la matière, permet de simuler la réponse du milieu granulaire ou de la particule. Les forces qui s'appliquent sur ces éléments constitutifs proviennent des interactions avec les éléments voisins. Il convient d'identifier les paramètres numériques d'interaction entre les éléments pour rendre compte du comportement global. Pour cette étude, la loi utilisée est la loi *JCFpmmat* de YADE. La méthode d'optimisation qui permet d'identifier les paramètres numériques correspondant à un comportement macroscopique cible est décrite dans [8]. Nous envisageons 4 scénarios différents en considérant pour les phases α et β , deux modules élastiques (E = 200GPa ou E = 300GPa), et deux contraintes à rupture ($\sigma_c = 8300MPa$ ou $\sigma_c = 12 450MPa$). Le modèle par éléments discrets ainsi que les grandeurs d'intérêts seront détaillés puis les résultats pour les différentes combinaisons de paramètres sont discutés.

[1] A. Züttel. FUELS – HYDROGEN STORAGE | hydrides. In Encyclop.of Electrochem. Power Sources, p 440–458. Elsevier, 2009

[2] S. Challet, M. Latroche, and F. Heurtaux. Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC (ti0.355v0.645)100-xMx alloys with m=mn, fe, co, ni (x=7, 14 and 21). J. Alloys, 439(1-2) :294–301, July 2007

[3] Benoit Charlas, Olivier Gillia, Pierre Doremus, and Didier Imbault. Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles. Int. J. Hydrog. Energy, 37(21):16031–16041, November 2012

[4] Masahiko Okumura, Ayaka Ikado, Yasuhiro Saito, Hideyuki Aoki, Takatoshi Miura, and Yoshiaki Kawakami. Pulverization mechanism of hydrogen storage alloys on microscale packing structure. Int. J. Hydrog. Energy, 37(14) :10715–10723, 2012

[5] V. Smilauer et al. Yade Documentation 3rd ed. The Yade Project, 2021. http://yade-dem.org/doc/

[6] Jean-Yves Delenne. Milieux granulaires à comportement solide. Modélisation, analyse expérimentale de la cohésion, validation et

applications. PhD thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2002

[7] Lingran Zhang, Christina Nasika, Frédéric-Victor Donzé, Xiaojiao Zheng, François Renard, and Luc Scholtès. Modeling porosity evolution throughout reaction-induced fracturing in rocks with implications for serpentinization. J. Geophys. Res. Solid Earth, 124(6) :5708–5733, 2019
[8] Ludovic Bebon. Stockage solide réversible de l'hydrogène : Étude et modélisation du comportement de la particule isolée de composés intermétalliques lors de l'absorption. PhD thesis, 2021. Département Mécanique Appliquée, Université de Franche-Comté

STO4 : Cyano-bridged Coordination Networks for Hydrogen Storage

<u>Maëlle Cahu^a</u>, Safa K. Laraki^b, Aurore Larquey^a, Umit B. Demirci^b, Fabrice Salles^a, Jérôme Long^a

 ^a ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France Pôle Chimie Balard Recherche, CC 043, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5.
 ^b Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

Hydrogen is considered as a clean, sustainable energy vector, but its use is limited by its storage and no materials able to efficiently store hydrogen in convenient conditions have emerged. Porous coordination networks obtained from molecular chemistry, have recently shown promising results in cryogenic conditions [1,2]. The main challenge would be the storage of hydrogen at room temperature for an everyday life use. On the other hand, ammonia-borane (AB) and its derivatives perform well as hydrogen carriers [3], despite their non-reversibility for storage applications.

Using a systematic complementary theory/experiment approach, we propose to develop porous cyanobridged coordination networks for hydrogen storage at near room temperature via AB encapsulation [4]. Two host materials have been synthesized: Prussian blue analogue (PBA) CoCo and Hofmann clathrate (HC) NiNi.



We present here the methodology followed to successfully synthesize the two composites and obtain their compositions and structures. Then, combining structural, thermal and spectroscopic characterization methods, we elucidated the mechanism occurring during the AB encapsulation and then determine the performances of these solids for H_2 release at moderate temperature, identify the dehydrogenation mechanism and verify the cyclability capacity.

[1] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C.T. Lollar, J. Li, H.C. Zhou, Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks, Mater. Today, 2018, 2(21), 108-121.

[2] M.T. Kapelewski, T. Runčevski, J.D. Tarver, H.Z.H. Jiang, K.E. Hurst, P.A. Parilla, A. Ayala, T. Gennett, S.A. FitzGerald, C.M. Brown, J.R. Long, Record High Hydrogen Storage Capacity in the Metal–Organic Framework Ni2(m-dobdc) at Near-Ambient Temperatures, Chem. Mater., 2018, 30(22), 8179-8189.

[3] U.B. Demirci, Ammonia Borane: An Extensively Studied, Though Not Yet Implemented, Hydrogen Carrier, Energies, 2020, 13(12), 3071.

[4] K. Turani-I-Belloto, C.A. Castilla-Martinez, D. Cot, E. Petit, S. Benarib, U.B. Demirci, Nanosized ammonia borane for solid-state hydrogen storage: Outcomes, limitations, challenges and opportunities, Int. J. Hydrog. Energy, 2021, 10(48), 7351-7370.

STO5 : BCN POUR UN STOCKAGE (?) DE H₂ A TEMPERATURE AMBIANTE

MIGHRI Rimeh¹, DEMIRCI Umit B.², ALAUZUN Johan¹

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, ICGM-UMR 5253, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

² Institut Européen des Membranes, IEM-UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier,

France.

Le dihydrogène constitue une alternative prometteuse aux combustibles fossiles du fait que sa combustion génère du H_2O et ne produit pas du CO_2 , la principale cause du changement climatique. Toutefois, l'un des principaux enjeux pour le développement de l'économie d'hydrogène est le stockage. Les techniques actuellement employées consistent à stocker l'hydrogène soit sous forme de gaz comprimé (200 à +700 bars) ou sous forme liquide cryogénique (-253°C). Ces méthodes impliquent l'emploi de procédés couteux et sont associés à certains des risques de sécurité [1]. De ce fait, le stockage à l'état solide, c'est-à-dire par adsorption sur la surface d'un matériau poreux, se présente comme une alternative sécurisée et économique [2]. L'un des candidats pour la sorption à l'état solide de H_2 est le nitrure de bore (BN). Plusieurs structures de BN poreux ont été rapportées montrant sa capacité à adsorber de manière réversible l'hydrogène à température ambiante [3]. Cependant, la désorption a lieu à des températures élevées (jusqu'à 300°C). Ainsi, les recherches se sont récemment orientées vers l'amélioration des capacités de sorption du BN, qui sont régies par différents facteurs tels que la surface spécifique, la microporosité, les défauts structuraux et le dopage par le carbone ou un métal [4].

Dans ce travail, nous avons opté pour la nanostructuration du BN ainsi que le dopage par le carbone afin pouvoir stocker l'hydrogène à température ambiante. Pour ce faire, l'ammonia borane, AB et les adduits amine-borane, ABA (RNH₂NH₃ où R est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle) sont combinés pour créer de nouvelles nanostructures. Une série de matériaux BCN ont été synthétisés et caractérisés. Les résultats d'analyses sont avantageux et montrent qu'on obtient des matériaux à haute porosité (principalement microporeux), peu cristallins et avec différentes morphologies (Figure 1). Toutefois, les premiers tests de sorption d'hydrogène effectués à température et pression atmosphériques ont été infructueux. Ceci nous a conduit à remettre en question les études publiées depuis 2002 qui démontrent le potentiel du BN à stocker l'hydrogène. Les plénières FRH2 seront une opportunité pour présenter nos travaux ainsi que notre analyse de la situation controversée mentionnée ci-dessus.



Figure 1 : Images MEB de différents matériaux BCN synthétisés à partir de trois combinaisons différentes AB@adduit-amine-borane.

^[1] J. Andersson, S. Grönkvist, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 11901.

^[2] S.Y Lee, J.H Lee, Y.H Kim, J.W Kim, K.J Lee, S.J Park, Processes, 2022, 10, 304.

^[3] D.P. Rai, B. Chettri, P.K Patra, S. Sattar, ACS Omega, 2021, 6, 30362.

^[4] A. Lale, S. Bernard; U.B. Demirci, ChemPlusChem, 2018, 83, 893.

STO6 : How small change in chemical composition can affect the hydrogen storage in refractory high entropy alloys?

Claudia Zlotea¹, Jorge Montero¹, Anis Bouzidi¹, Martin Sahlberg², Gustav Ek², Laetitia Laversenne³ and Vivian Nassif³

¹Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France ²Department of Chemistry - Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 523, SE-75120 Uppsala, Sweden

³University Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

Among various materials for solid-state hydrogen storage, alloys and intermetallics forming hydrides are one of the most important classes due to their high-volume density, reversibility, and safety [1]. Recently, a new metallurgy paradigm of alloying has emerged based on the concept of high entropy alloys (HEAs), initially intended to enhance the mechanical properties [2]. The principle is laid on the mixing of elements close to the equimolar proportion for systems up to five and more elements. This may lead to the formation of simple single-phased solid solutions (bcc, fcc and hcp) with interesting properties for solid-sate hydrogen storage.

We will focus here on the synthesis (arc melting, ball milling) and systematic characterization of a series of HEAs (Ti-V-Zr-Nb) $_{90}X_{10}$ (with X = Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo and Ta) in order to highlight the effect of the chemical composition on the hydrogen absorption/desorption properties [3–5]. The role of additional element X will be emphasized and compared to the quaternary pristine Ti-V-Zr-Nb alloy as function of local lattice distortion (δ) and valence electron concentration (VEC), which are well-known empirical parameters for the description of HEAs [2]. For example, we evidenced an interesting trend of the maximum capacity expressed as H/M with VEC (Figure 1). For VEC values higher than 4.9, the maximum capacity decreases from 2.0 H/M to an average of 1.2 H/M. This can be explained by electronic effects based on the rigid band model : an increase of the occupied electronic states is unfavorable for hydrogen uptake. This approach is envisioned to clarify the role of chemical composition on the hydrogen storage performances of refractory HEAs.



Figure 1. The evolution of the maximum capacity as H/M vs. valence electron concentration in the (Ti-V- $Zr-Nb)_{90}X_{10}$ HEA series (X = Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo and Ta).

- [1] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, Angew. Chem.-Int. Ed. 48 (2009) 6608-6630.
- D.B. Miracle, O.N. Senkov, Acta Mater. 122 (2017) 448-511. [2]
- [3] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, G. Zepon, M. Sahlberg, C. Zlotea, J. Alloys Compd. 835 (2020) 155376.
- [4] [5] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, Scr. Mater. 194 (2021) 113699.
- J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, M. Sahlberg, C. Zlotea, Molecules 26 (2021) 2470.

STO7 : Hydrogen storage properties of perovskite-type oxides: numerical and experimental studies

Nouredine Fenineche^{1,2*}, Mohamed Amine Lahlou Nabil^{1,2}, Ioana Popa³, Joan Josep Suñol⁴

¹ICB-PMDM, UBFC University, UTBM, Rue du Leupe 90040 Sevenans, France
 ²FR FCLAB, UTBM bât. F, Rue Thierry Mieg, 90010 Belfort Cedex, France
 ³ICB, UMR CNRS 6303, UBFC University, 9 Av. Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France
 ⁴Dep de Fisica, Universitat de Girona, Campus Montilivi, Girona 17071, Spain
 * nour-eddine.fenineche@utbm.fr

Recently, perovskite-type oxides have attracted researchers as new materials for solid hydrogen storage. This paper presents the performances of perovskite-type oxide LaCrO₃ dedicated for hydrogen solid storage using both numerical and experimental methods. Ab initio calculations have been used here with the aim to investigate electronic, mechanical and elastic properties of LaCrO₃H_x (x = 0, 6) for hydrogen storage applications. Cell parameters, crystal structures and mechanical properties are determined. Also, the cohesive energy indicates the stability of the hydride. Furthermore, mechanical properties showed that both compounds (before and after hydrogenation) are stable. Microstructure and storage capacity at different temperatures of these compounds have been studied. We have shown that storage capacities are around 4 wt%. The properties obtained from this type of hydride showed that it can be used for future applications. XRD analysis is done in order to study the strucural properties of the compound. Besides morphological, and thermogravimetric analysis are also done on the perovskite type oxide. Finally, a comparison of these materials with other hydrides used for hydrogen storage will be discussed.

Keywords: Perovskite-type oxide, Hydrogen storage, XRD analysis, Rietveld refinement, ab initio calculations

STO8 : The phase occurrence and H sorption properties of $YNi_{2-x}Al_x$ ($0 \le x \le 1$)

Hao Shen, Valérie Paul-Boncour, Michel Latroche * and Junxian Zhang

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

 AB_2 -type alloys (A = Rare Earth, B = Transition Metal) with the C15 Laves phase structure possess more tetrahedral sites than AB_5 and AB_x ($3 \le x \le 3.8$) alloys to accommodate hydrogen atoms, thus higher hydrogen absorption capacity [1]. Nevertheless, upon hydrogenation ANi_2 -type alloys suffer from hydrogeninduced amorphization (HIA) or hydrogen - induced disproportionation. The C15 structure is a close packing structure with idea atomic size ratio r_A/r_B of 1.225. This value of rare earth based ANi_2 compounds is much larger which is the most important factor leading to HIA [2]. In view to reduce the r_A/r_B , we choose Y which owns a small atomic radius and low molar mass as A element, partial substitution of Ni by bigger Al at the Bsite is considered to further reduce the atomic radius ratio r_A/r_B .

The phases occurrence and hydrogen sorption properties of $YNi_{2-x}Al_x$ pseudo-binary compounds will be studied and the correlation between them will be discussed.



Fig 1 The structural model of C15 Laves phase structure. A (red) atom lying on 8b site and B (blue) atom lying on 16c site. Possible site for hydrogen atoms is shown in small white balls in the tetrahedral interstices: A2B2 (96g, green), AB3 (32e, magenta) and B4 (8b, brown).

References:

- K.H.J. Buschow et al. "*Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system*" J. Less Common. Met., 29 (1972), pp. 203-210.
- [2] K. Aoki et al. "*Factors controlling hydrogen-induced amorphization of C15 Laves compounds*" Acta. Metall. Mater. 40 (1992) 1717-1726.

*We honor our very dear Michel Latroche who significantly contributed on this work and suddenly passed away.

STO9 : Novel system of hydrogen storage and transfer in the absence of molecular hydrogen

Xiaolong Ji^{1, 2}, Essyllt Louarn¹, Valérie Meille¹, Isabelle Pitault²

¹IRCELYON – CARE team – Univ Lyon – Villeurbanne ²LAGEPP – Univ Lyon – Villeurbanne

Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) provides a long-time and long-distance hydrogen storage method that are potentially cheap, safe and feasible at ambient conditions [1]. The storage of hydrogen is realized through a catalytic hydrogenation of LOHCs and the release of hydrogen is typically achieved via the dehydrogenation of its H₂-rich form. The endothermicity of hydrogen release requires external energy input and thus hinders the global energy efficiency of the process [2]. An athermic transfer hydrogenation between LOHCs and acetone is a potential solution to this problem. Using perhydrodibenzyltoluene (H18-DBT) as the principle H2-rich LOHC, hydrogen can be transfered to acetone, forming isopropanol as product which can be fed into a direct isopropanol fuel cell (DIPAFC) which regenerates acetone [3]. This innovative process also grants a safer possibility to utilize hydrogen energy without passing through molecular hydrogen. Our team has studied the hydrogenation of dibenzyltoluene (H0-DBT) to produce the H2-rich molecule and found that the commercially available H0-DBT contains 15 isomers [4] that have different reactivity for the hydrogenation process. Efforts have thus been made to separate and identify the isomers using GC, ¹H NMR and MS. Experimental measurement of certain physico-chemical properties of H18-DBT/H0-DBT + acetone/isopropanol mixtures has been carried out. The thermodynamic equilibrium of the transfer hydrogenation reaction has been predicted using Aspen Plus. Preliminary experimental study has also been carried out of which the results were compared to those obtained from simulation. Further study will be focused on the kinetic and thermodynamic parameters of transfer hydrogenation which will contribute to the design of reactors in both batch and continuous suitable for this type of reactions.

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

[2] D. Geburtig, P. Preuster, A. Bösmann, K. Müller, P. Wasserscheid, International Journal of Hydrogen Energy 2016, 41, 1010-1017

[3] 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 & Environmental Science* **2019**, 12, 2305-2314

[4] P. M. Modisha, J. H. L. Jordaan, A. Bösmann, P. Wasserscheid, D. Bessarabov, International Journal of Hydrogen Energy 2018, 43, 5620-5636

STO10 : Fe-based high entropy alloys for hydrogen storage

MARCUS Kylia, DE RANGO Patricia, LAVERSENNE Laetitia

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

Hydrogen storage in intermetallic compounds has a higher hydrogen density and is safer than high pressure cylinder. These compounds can be classified by the atomic ratio between elements A forming stable hydrides and element B forming unstable hydrides. Each category (AB5, AB2, AB, A2B and AB3) forms a typical crystal structure (cubic or hexagonal). In addition to these intermetallic compounds, solid solution alloys can form hydrides with higher hydrogen capacity because they have more interstitial sites than other cubic and hexagonal structures [1]. High Entropy Alloys are a new interesting category. Contrary to a conventional alloy where 1 or 2 elements are added in small quantity to an element in high proportion, here at least 4 elements are mixed in quasi-equal proportions. For instance, Ti_{0.325}V_{0.275}Zr_{0.125}Nb_{0.275} is a BCC (body centered cubic) single-phase high entropy alloy with a maximum uptake of 1.7 H/M (2.5 wt%). The equilibrium pressure is under 1 bar, which means the dihydride formed has a high thermodynamic stability [2]. This low value of equilibrium pressure is not suitable for storage applications since the desorption temperature is 450°C [2]. With the purpose of increasing the equilibrium pressure plateau, new compositions are designed based on AB-Type classification. TiVNbFe (A75B25 Type) alloys having a BCC major phase was synthesized. For TiVNbFe, 2 equilibrium pressure plateaux arose. The first is always under 1 bar H2 pressure (even at 300°C) and the second evolves more drastically with temperature (Figure 1). The aim is to increase the first equilibrium pressure to at least 1 bar at room temperature to allow a decrease of the desorption temperature. Keeping a good hydrogen capacity is also required (≥ 1.5 H/M). The hydrides formation enthalpy will be discussed with regards to composition and other significant parameters such as VEC (Valence Electron Concentration), δ (Difference in Atomic Size), $\Delta \chi$ (Difference in Electronegativity).



Figure 1 : Experimental Pressure-Composition Isotherms at 25, 60, 150 and 300°C for TiVNbFe

[1] Akiba E. (2016) Solid Hydrogen Storage Materials: Interstitial Hydrides. In: Sasaki K., Li HW., Hayashi A., Yamabe J., Ogura T., Lyth S. (eds) Hydrogen Energy Engineering. Green Energy and Technology. Springer, Tokyo.

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

STO11 : Hydrogen release by cryo-adsorption and compression on porous materials

<u>Rafael Morales-Ospino,</u> Rafael Canevesi, Pamela Ramirez-Vidal, Giuseppe Sdanghi, Alain Celzard, Vanessa Fierro

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000, Epinal, France

Despite its abundance and promising potential as an alternative to fossil fuels, hydrogen's poor volumetric energy density is still a pending issue hindering its widespread usage in fuel cell vehicles or stationary storage applications. Several approaches have been proposed to storage hydrogen aiming to increase its volumetric density including physical storage such as compressed, liquified or cryo-compressed hydrogen and solid material-based storage. All of the aforementioned solutions have their pros and cons, however, cryogenic storage by porous materials at 77 K and 10 MPa can be regarded as potential hydrogen storage method capable to overcome some of the technical limitations related to compressed and liquified hydrogen. On the one hand, there is no need to achieve storage pressures as high as 70 MPa as those imposed by gas compression technique within cylinders, hence, reducing the compression energy duty and enabling the use of less sophisticated tanks. On the other hand, it prevents the inevitable boil-off loses exhibited in liquid hydrogen storage at 20K and pressures between 0.1-0.5 MPa. In this work, we have assessed hydrogen storage at cryogenic temperatures and moderate pressures on high surface area porous materials such as activated carbons[1] and metal organic frameworks [2]. The storage capacities were estimated on a volumetric basis taking into consideration the stored hydrogen in adsorbed phase and gas phase in both the inter and the intraparticle volume. The hydrogen release capacities (i.e., the difference between the hydrogen storage at 10 MPa and 77 K and discharge at 0.5 MPa and 160 K) were equally calculated and compared against gas compression and cryo-compression release performance. The results showed that the studied porous materials can display higher storage capacities and competitive release performance in comparison with both compressed hydrogen at 70 MPa and 298K in gas cylinders and cryo-compressed hydrogen in an empty tank (at 10 MPa and 77 K) [3]. In addition, hydrogen adsorption on porous materials at temperatures below 77 K, but above the critical temperature of hydrogen, was also evaluated to test the potential for improved hydrogen storage.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support of TALisMAN and TALisMAN 2 projects funded by ERDF, and the French PIA project "Lorraine Université d'Excellence" [reference ANR-15-IDEX-04-LUE].

References

- [1] P. Ramirez-Vidal *et al.*, "A Step Forward in Understanding the Hydrogen Adsorption and Compression on Activated Carbons," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 10, pp. 12562–12574, **2021**, doi: 10.1021/acsami.0c22192.
- [2] P. Ramirez-Vidal, R. L. S. Canevesi, A. Celzard, and V. Fierro, "Modeling High-Pressure Hydrogen Uptake by Nanoporous Metal-Organic Frameworks: Implications for Hydrogen Storage and Delivery," ACS Appl. Nano Mater., vol. 5, no. 1, pp. 759–773, 2022, doi: 10.1021/acsanm.1c03493.
- [3] P. Ramirez-Vidal, G. Sdanghi, A. Celzard, and V. Fierro, "High hydrogen release by cryo-adsorption and compression on porous materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 14, pp. 8892–8915, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.235.

STO12 : Hydrogénation des phases de Zintl MSi

Raphaël JANOT

Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR 7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne 80039 AMIENS Cedex

Les siliciures alcalins MSi (avec M = Na, K, Rb, Cs) sont des phases de Zintl dans lesquelles le silicium est présent sous la forme de tétraèdres [Si4]⁴⁻ iso-électroniques avec les molécules P4 du phosphore blanc. Si ces phases sont connues depuis longtemps, leur possible hydrogénation pour conduire directement aux silanures MSiH₃ n'a été rapportée qu'en 2011 pour M = K, Rb ou Cs. Dans le cas du potassium, la réaction est intéressante car elle permet de stocker réversiblement 4.3 % massique d'hydrogène avec une pression d'équilibre de 1 bar à environ 130°C.

L'exposé passera en revue les propriétés d'hydrogénation de ces différentes phases de Zintl MSi et les possibles ajouts de catalyseurs permettant d'améliorer les cinétiques d'absorption-désorption d'hydrogène à basses températures. L'hydrogénation du composé LiSi, pour lequel le silicium est présent sous la forme d'un anion iso-électronique avec le phosphore noir, sera aussi discutée, ainsi que celles de composés ternaires comme K7LiSi8 et K3LiSi4.

- [1] Chotard, J.N., Tang, W.S., Raybaud, P., Janot, R., Chem. Eur. J. 2011, 17, 12302.
- [2] Tang, W.S., Chotard, J-N., Raybaud, P., Janot, R., Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 13319.
- [3] Tang, W.S.; Chotard, J-N.; Janot, R., J. Electrochem. Soc. 2013, 160, A1232.
- [4] Tang, W.S., Chotard, J-N., Raybaud, P., Janot, R., J. Phys. Chem. C 2014, 118, 3409.
- [5] Tang, W. S.; Dimitrievska, M.; Chotard, J-N.; Janot, R.; Skripov, A.; Udovic T., J. Phys. Chem. C 2016, 120, 21218.
- [6] Janot, R., Tang, W. S., Clémençon, D., Chotard, J-N., J. Mater. Chem. A 2016, 4, 19045.
- [7] Dimitrievska, M., Chotard, J-N., Janot, R., Tang, W.S., Skripov, A., Udovic, T., J. Phys. Chem. C 2018, 122, 23985.

STO13 : Towards a better comprehension of the hydrogen absorption mechanism of different high entropy multicomponent alloys

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

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

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

Hydrogen, having a low volumetric density, poses several challenges for its storage. Thus, to store hydrogen safely, in large quantities and under moderate pressure, solid state storage systems based on metal hydrides are considered a very interesting solution [1]. High entropy alloys (HEA) are proposed by Yeh et al. in which four or more elements in nearly equimolar concentrations are mixed. These alloys crystallize in simple structures such as BCC (Body Centered Cubic), HCP (Hexagonal Closed-Packed), FCC (Face Centered Cubic), and they are stable due to their high entropy [2]. Here we present the study of the hydrogenation properties of HEAs with composition xTi-(25-x)Hf-25V-25Zr-25Nb (x = 0; 6.25; 12.5; 18.75 and 25).

Alloys with low Ti content (x = 0 and 6.25) are composed of a main phase which is BCC and a secondary Laves phase of type C15. Alloys with a high Ti content are single-phase, having a BCC structure.

After hydrogenation, the x = 0 and 6.25 alloys have a body-centered tetragonal (BCT) phase and a C15 phase. Hydrogenation of alloys with x=12.5; 18.75 and 25 produces a FCC phase. In the compositional range studied, the amount of hydrogen absorbed does not exceed H/M=2. This value does not vary significantly with the Ti content. The plot of the isotherms of the alloys allows to notice that with the increase of the proportion of Ti, the equilibrium pressure of desorption increases. Also, the measurement of the enthalpy and the entropy of formation of these hydrides show an Enthalpy/Entropy compensation. To our knowledge, this is the first time that this phenomenon is observed for HEA.

^[1] S. Al Marri, "N Ano S Cience and T Echnology," *Transition*, vol. 1, no. 1, pp. 33–71, 2013.

^[2] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, "High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation," *Mater. Sci. Forum*, vol. 560, pp. 1–9, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.560.1.

STO14 : New hydrazinidoboranes based on rubidium, cesium and magnesium: features for solid-state hydrogen storage

Carlos A. CASTILLA MARTINEZ¹, Umit B. DEMIRCI¹

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

Among the different materials considered for hydrogen storage applications in the solid-state, boron- and nitrogen-based materials have received attention due to their particular characteristics. Examples of these compounds are ammonia borane and hydrazine borane. Hydrazine borane (N₂H₄BH₃, 15.4 wt. % H₂, HB) is a solid compound at room temperature that can release hydrogen via hydrolysis or thermolysis. It possesses four protic hydrogens (H^{δ +}) and three hydridic hydrogens (H^{δ -}), which allow the release of hydrogen at about 100°C. Unfortunately, the thermolysis of HB produces several gaseous by-products like hydrazine, ammonia and diborane; in addition, if heated at 300°C, HB produces a shock-sensitive residue. In order to overcome these disadvantages, different approaches have been envisaged: for example, the chemical modification of HB [1]. By substituting a H^{δ +} from the N₂H₄ moiety of the molecule by a metal cation, a metal hydrazinidoborane is formed. In comparison to HB, hydrazinidoboranes present improved dehydrogenation properties such as a lower dehydrogenation temperature or the suppression of some/all of the gaseous byproducts during thermolysis. Before this work, four hydrazinidoboranes have been synthesized: the lithium (LiHB, 11.7 wt. % H₂), sodium (NaHB, 8.9 wt. % H₂), potassium (KHB, 7.2 wt. % H₂) and calcium hydrazinidoborane (Ca(HB)₂, 9.3 wt. % H₂) derivatives.

In this work, three new derivatives of HB were obtained: rubidium hydrazinidoborane (RbHB, 4.6 wt. % H₂), cesium hydrazinidoborane (CsHB, 3.4 wt. % H₂) and magnesium hydrazinidoborane (Mg(HB)₂, 10.6 wt. % H₂). The alkali derivatives, RbHB and CsHB, were obtained by the reaction between the respective alkali metal and HB in THF. The alkali earth derivative Mg(HB)₂ was obtained by the reaction between HB and n-dibutylmagnesium in THF. RbHB and CsHB (Fig. 1) are crystalline solids (monoclinic, space group $P2_1$), while Mg(HB)₂ is an amorphous solid. The three solids were fully characterized under the scope of hydrogen storage applications. More details on the synthesis, characterization and features as potential hydrogen storage materials of these compounds will be given at the FRH2 2nd reunion.



Figure 1. The cation environment of a) RbHB and b) CsHB. The green, blue, white purple and turquoise spheres represent the B, N, H, Rb and Cs atoms respectively.

[1] C.A. Castilla-Martinez, R. Moury, U.B. Demirci. Int. J. Hydrog. Energy, 45 (2020) 30731-30755

STO15 : The effect of 10 at. % Al addition on the hydrogen storage properties of the Ti_{0.33}V_{0.33}Nb_{0.33} multi-principal element alloy

Nayely Pineda-Romero¹, Claudia Zlotea¹, Matthew Witman², Vitalie Stavila²

¹Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France ² Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

H₂ is a strong candidate to ensure a smooth transition towards clean and sustainable energy economy, but research activities are still needed to improve the efficiency of its storage [1]. Metal hydrides are well-studied materials for solid-state H₂ storage, although a cost-effective storage has not yet achieved. Lately, multi-principal element alloys (MPEA) or high-entropy alloys (HEA), have shown attractive hydrogen storage properties [2]. These materials are solid solutions with simple crystalline structures (*bcc, fcc, hcp*) and large lattice distortion (δ) which could build large interstitial sites to take in hydrogen at higher H/M ratios, as proven by TiVZrNbHf [3]. Furthermore, aluminium addition in refractory MPEAs/HEAs, seems to be a promising method for improving the hydrogen storage properties, as proven by Al_{0.10}Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.10}Nb_{0.25} [4]. Moreover, to rationalize the design of novel and high-performing materials in the vast compositional space of MPEAs, new approaches are currently being developed, such as data-driven predictions facilitated by machine/statistical learning (ML) [5,6].

In this work, we describe a detailed study on the effect of 10 at. % Al addition into the $Ti_{0.33}V_{0.33}Nb_{0.33}$ alloy on the hydrogen storage properties. Although storage capacity has been reduced by 20 % in terms of H/M ratio, the thermodynamic of hydride formation is destabilized with aluminum, as also predicted by machine learning approach. Furthermore, hydrogen desorption occurs at lower temperature and, the stability during the hydrogen absorption/desorption cycling was improved without considerable loss of capacity or phase segregation. This research demonstrates that Al addition into multi-principal element alloys is a promising approach for enhancing the properties of hydrogen storage for specific applications.



Figure 1. In-situ neutron diffraction (nD) and the corresponding desorption profile on the right of a) Ti_{0.33}V_{0.33}Nb_{0.33}D_{2.0} and b) Al_{0.10}Ti_{0.30}V_{0.30}Nb_{0.30}D_{1.6} (heating ramp of 1°C /min).

 M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, R.C. Bowman, D.P. Broom, C.E. Buckley, F. Chang, P. Chen, Y.W. Cho, J.-C. Crivello, F. Cuevas, W.I.F. David, P.E. de Jongh, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, Y. Filinchuk, G.E. Froudakis, D.M. Grant, E.MacA. Gray, B.C. Hauback, T. He, T.D. Humphries, T.R. Jensen, S. Kim, Y. Kojima, M. Latroche, H.-W. Li, M.V. Lototskyy, J.W. Makepeace, K.T. Møller, L. Naheed, P. Ngene, D. Noréus, M.M. Nygård, S. Orimo, M. Paskevicius, L. Pasquini, D.B. Ravnsbæk, M. Veronica Sofianos, T.J. Udovic, T. Vegge, G.S. Walker, C.J. Webb, C. Weidenthaler, C. Zlotea, J. Alloys Compd 2020, 827, 153548.
 F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, M. Felderhoff, Energy Environ. Sci. 2021, 14, 5191-5227.
 M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Sci. Rep. 2016, 6, 36770.

[4] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, M. Sahlberg, C. Zlotea, *Molecules* 2021, 26, 2470.

[5] M. Witman, G. Ek, S. Ling, J. Chames, S. Agarwal, J. Wong, M.D. Allendorf, M. Sahlberg, V. Stavila, *Chem. Mater.* **2021**, *33*,4067–4076. [6] M. Witman, S. Ling, D.M. Grant, G.S. Walker, S. Agarwal, V. Stavila, M.D. Allendorf, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 40–47.

STO16 : A novel ammine lithium aluminum borohydride material for hydrogen storage

Huynh-Duc NGUYEN^{1,2}, Parviz HAJIYEV¹, Umit B. DEMIRCI², Gérard GEBEL¹

¹ Univ Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM, 38000 Grenoble, France ² Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, ENSCM, CNRS, Univ Montpellier, Montpellier, France

For both stationary and mobile applications, storing hydrogen in solid form is a big challenge. Ammonia complex of metal borohydrides have sparked considerable interest as a prospective solid hydrogen storage material, and with 17.3 wt.% of theoretical hydrogen capacity, the novel ammine lithium aluminum borohydride LiAl(BH₄)₄(NH₃)₆ compound has the potential to be a good one.

This compound is synthesized at room temperature from the LiAlH₄ and $(CH_3)_2S$ -BH₃ precursors using the solvothermal method in liquid ammonia, which is a one-pot synthesis method that produces no solid byproducts and does not require the synthesis of pyrophoric compounds like Al(BH₄)₃.

X-ray powder diffraction analysis shows that the structure of LiAl(BH₄)₄(NH₃)₆, which has yet to be reported in the literature, does neither fit with known compounds such as $Li_2Al(BH_4)_5(NH_3)_6$,¹ nor Al(BH₄)₃(NH₃)₆.^{2, 3} The Rietveld refinement is thus performed to resolve the crystalline structure of this compound.

Furthermore, FTIR, Raman, and MAS NMR spectroscopy are used to fully characterize $LiAl(BH_4)_4(NH_3)_6$. FTIR and Raman spectra reveal the presence of $[BH_4]^-$ and NH_3 groups, and the valence vibration of the Al-N bond in the coordination octahedron $[Al(NH_3)_6]^{3+}$. These findings are supported by the ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectra as well.

The dehydrogenation properties are investigated using TGA/DSC/MS/PCT characterization tools. The results show that LiAl(BH₄)₄(NH₃)₆ decomposes exothermically with the peak temperature of 154.0°C, releasing 12.5 wt.% H₂. The purity of H₂ is 96.0 mol% due to the evolution of some NH₃. An isothermal pretreatment approach can improve the hydrogen purity to >99.0 mol%, while the hydrogen capacity reduces to 11.0 wt.%. In addition, the activation energy of dehydrogenation is 143.1 kJ/mol, which is determined by using the Kissinger equation. This energy is comparable to that of similar compounds such as ammonia borane NH₃BH₃.⁴

On another note, the amorphous Li-Al-B-N-H dehydrogenation product is unable to be rehydrogenated directly. This necessitates chemical regeneration. Hence, *in situ* XPS, *in situ* Raman and *ex situ* MAS NMR is being utilized to better understand the chemical composition and develop better chemical regeneration routes, much like its simpler synthesis process.

References:

⁽¹⁾ Guo, Y.; Wu, H.; Zhou, W.; Yu, X. Dehydrogenation Tuning of Ammine Borohydrides Using Double-Metal Cations. J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133* (13), 4690–4693. https://doi.org/10.1021/ja1105893.

⁽²⁾ Guo, Y.; Yu, X.; Sun, W.; Sun, D.; Yang, W. The Hydrogen-Enriched Al–B–N System as an Advanced Solid Hydrogen-Storage Candidate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (5), 1087–1091. https://doi.org/10.1002/anie.201006188.

⁽³⁾ Tang, Z.; Tan, Y.; Wu, H.; Gu, Q.; Zhou, W.; Jensen, C. M.; Yu, X. Metal Cation-Promoted Hydrogen Generation in Activated Aluminium Borohydride Ammoniates. *Acta Mater.* **2013**, *61* (13), 4787–4796. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.003.

⁽⁴⁾ Gangal, A. C.; Sharma, P. Kinetic Analysis and Modeling of Thermal Decomposition of Ammonia Borane. *Int. J. Chem. Kinet.* **2013**, 45 (7), 452–461. https://doi.org/10.1002/kin.20781.

STO17 : Synthèse de NH₃ à basse pression pour le stockage de H₂ – Apport des mesures par échange isotopique

Nicolas Bion

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

L'ammoniac est l'un des composés chimiques les plus produits au monde. Son application principale est la fertilisation des sols, mais l'ammoniac est aujourd'hui également envisagé comme vecteur énergétique. Par exemple, l'utilisation de l'ammoniac dans les piles à combustible est d'un intérêt croissant. Plus largement, la molécule de NH₃ représente une voie de stockage d'hydrogène ^[1].

Le procédé usuel de synthèse de l'ammoniac (dit Haber-Bosch (H-B), $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) nécessite l'utilisation de très hautes pressions (20 MPa) et des températures élevées (400-600°C) malgré l'emploi d'un catalyseur. Ces conditions de synthèse dans des unités centralisées à large échelle combinées au procédé de génération d'hydrogène par vaporeformage du gaz naturel font de la production de NH₃ un procédé peu compatible avec les principes de la transition énergétique. La technologie H-B est en effet à l'origine de 1.8 % de la consommation mondiale en énergie et d'environ 1.6 % des rejets anthropiques mondiaux en CO₂. Les recherches se concentrent actuellement sur une réduction d'échelle du procédé associé à un générateur d'hydrogène « vert ». La viabilité de ce type d'unité requiert l'utilisation de faible température (T < 300°C) et de pressions modérées (P < 5 MPa)^[2]. Activer N₂ à faible température, éviter l'empoissonnement des sites actifs par H₂ et faciliter la désorption de NH₃ sont les verrous technologiques à lever pour permettre le déploiement d'un tel procédé.

Pour caractériser les propriétés catalytiques qui doivent permettre de lever ces verrous, l'utilisation de la technique d'échange isotopique gaz/solide s'avère un outil puissant. Plus précisément, les réactions d'échange homolytique H_2/D_2 et ${}^{14}N_2/{}^{15}N_2$ permettent d'évaluer la capacité des solides à activer les molécules H_2 et N_2 respectivement [${}^{3-5}$]. En complément, les réactions d'échange hétérolytique renseignent sur l'implication pendant l'acte catalytique d'atomes de réseau du solide. C'est ainsi qu'un mécanisme de synthèse de l'ammoniac a pu être proposé sur Co₃Mo₃N impliquant un transfert des atomes –N du solide via un cycle équivalent à celui décrit par Mars and van Krevelen dans le cas de l'oxydation de substrat sur catalyseurs oxydes (Schéma 1). Ce mécanisme a pu être généralisé sur d'autres nitrures ternaires ainsi que sur la phase

 Mn_6N_{5+x} après ajout du Li comme dopant. Li promeut la perte d'atome d'azote de réseau par transformation phase θ - Mn_6N_{5+x} en structure η - Mn_3N_2 et augmente l'activité en échange isotopique du diazote et celle l'équilibrage D_2/H_2 ^[6].



Couplé à la spectroscopie IRTF, l'échange isotopique permet par d'appréhender les mécanismes

Schéma 1 : représentation schématique de la labilité des atomes –N dans les nitrures de type Co₃Mo₃N. ailleurs

d'échange ce qui nous a conduits à identifier l'effet coopératif de petites et de larges particules de Ru dans le processus de synthèse de NH_3 ^[4]. Enfin, les mesures d'échange homolytique ${}^{14}N_2/{}^{15}N_2$ confirment que sur les catalyseurs au Ru, l'effet électro-donneur apporté par un dopant ou un support abaisse l'énergie d'activation de la dissociation $N\equiv N$. C'est le cas d'alliages intermétalliques ouvrant la voie vers l'utilisation de solides développés pour le stockage de H₂ comme support de catalyseurs de synthèse de NH₃.

- [1] M. Aziz, A. T. Wijayanta, A. B. D. Nandiyanto, *Energies* **2020**, *13*, 3062.
- [2] J. A. Faria, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 2021, 29, 100466.
- [3] F. R. García-García, N. Bion, D. Duprez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Catalysis Today 2016, 259, 9.
- [4] C. Fernández, N. Bion, E. M. Gaigneaux, D. Duprez, P. Ruiz, Journal of Catalysis 2016, 344, 16.
- [5] S. M. Hunter, D. H. Gregory, J. S. J. Hargreaves, M. Richard, D. Duprez, N. Bion, *Acs Catalysis* 2013, *3*, 1719.
- [6] S. Laassiri, C. D. Zeinalipour-Yazdi, N. Bion, C. R. A. Catlow, J. S. J. Hargreaves, Faraday Discuss. 2021, 229, 281.

STO18 : Etude de « superstructures » de magnésium pour la génération d'hydrogène par hydrolyse

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

¹ Université de Bordeaux, ICMCB, CNRS, UMR 5026, F-33600 Pessac, France. ² Université de Bordeaux, IMS, UMR 5218, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

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

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

STO19 : Design et caractérisation poussée des alliages Ti(Fe,Mn)_{0.9} pour le stockage de l'hydrogène à grande échelle

<u>Fermin Cuevas</u>¹, Erika Michela Dematteis^{1,2}, Jussara Barale², Giovanni Capurso^{3,4}, Stefano Deledda⁵, Magnus H. Sørby⁵, Marcello Baricco² et Michel Latroche¹

¹Univ. Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR7182, Thiais, France ²University of Turin, Department of Chemistry and NIS – INSTM, Torino, Italy ³Institute of Hydrogen Technology, Helmholtz-Zentrum Hereon, Geesthacht, Germany ⁴Affiliation actuelle : Polytechnic Dept. of Eng. and Architecture, Univ. of Udine, Udine, Italy ⁵Department for Hydrogen Technology, Institute for Energy Technology, Kjeller, Norway

L'intermittence des sources renouvelables nécessite l'utilisation de systèmes de stockage pour équilibrer la production et la demande d'énergie. Le projet européen HyCARE [1], courant de 2019 à 2022, vise à démontrer l'utilisation efficace d'hydrures métalliques pour stocker 40 kg d'hydrogène, une des quantités les plus élevées stockés en Europe à l'état solide. Sur la base d'une étude bibliographique approfondie [2], des intermétalliques à faible coût à base de TiFe ont été sélectionnés. Leur composition a été adaptée pour répondre au cahier de charges en termes de propriétés thermodynamiques, d'activation, de cinétique d'absorption et de désorption, de stabilité au cyclage, de la résistance aux impuretés et de l'utilisation limitée de matières premières critiques [3]. Des caractérisations poussées par diffraction de neutrons in-situ nous ont permis de mieux appréhender les modifications structurales générées par l'absorption réversible de l'hydrogène dans ces composés (Fig. 1) [4]. La composition optimale s'avère être TiFe_{0.85}Mn_{0.05}, pour laquelle une activation facile ainsi qu'une forte absorption réversible d'hydrogène (1,63 massique %) sont atteintes à température ambiante en utilisant des pressions d'hydrogène modérées dans la plage de 0.03 à 2.5 MPa.

Cette contribution honore la mémoire de notre collègue Michel Latroche, acteur majeur des travaux réalisés dans le cadre du projet HyCARE. This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (under grant agreement No 826352). The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme, and Italy, France, Germany, Norway.



Figure 1: Analyse conjointe par diffraction des neutrons in-situ et isothermes pressioncomposition du composé TiFe_{0.85}Mn_{0.05} pendant un cycle complet d'absorption/désorption d'hydrogène

Références

[1] https://www.hycare-project.eu

- [2] E.-M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche, M. Baricco, Mater. Adv., 2 ,(2021), 2524
- [3] E.-M. Dematteis, D. M. Dreistadt, G. Capurso, J. Jepsen, F. Cuevas, M. Latroche, J. Alloys Comp., 874 (2021) 159925
- [4] E.-M. Dematteis, J. Barale, G. Capurso, S. Deledda, M. H. Sørby, F. Cuevas, M. Latroche, M. Baricco, in preparation.

STO20 : Hydrogen Storage Properties of High Pressure Torsion Compacted Micro and Nano Mg-based powder mixtures

T. Grosdidier^{1,2}, S. Panda^{1,3,4}, L.S. Toth^{1,2} and J.X. Zou^{1,3}

¹ LABoratory of EXcellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (LABEX DAMAS)
 ² LEM3, University of Lorraine, Metz, France
 ³ National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming (NERC-LAF), Shanghai JiaoTong University, Shanghai, China
 ⁴Now with : Ceramic Department, IIT(BHU), Varanasi– 221005, India

While severe plastic deformation (SPD) by high-pressure torsion (HPT) on bulk Mg samples has been widely applied for modifying the H-sorption properties [1], there has been much less attention towards the use of SPD on powder materials. In this context, the aim of this presentation is to compare the H-storage properties of HPT consolidated products obtained from two distinct Mg powder precursors: atomized micro-sized and condensed nano-sized powder particles.

It will be shown that the nature of the initial powder precursor has a pronounced effect on the Hsorption behaviour even after the HPT processing. The HPT product obtained from the condensed ultrafine powder showed faster absorption kinetics than the consolidated product obtained from the atomized powder. However, the HPT product obtained from atomized powder could absorb more hydrogen and showed faster desorption kinetics. These results will be discussed by taking into account the effectiveness of the HPT process to refine the grain sizes and differences in the dispersion of fine MgO oxide particles.

One of the interest of the powder metallurgy route – in particular when followed by HPT- is also the possibility to tailor easily the chemical composition of the storage media. The second part of this presentation will concentrate on the effect of introducing small amount of metallic powders (Fe, Ni) as well as various carboneous additives (amorphous carbon, graphene) on the H-sorption.

[1] K Edalati, A Yamamoto, Z Horita, T Ishihara, High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain, *Scripta Materialia* **2011**, 64 (9), 880-883

STO21 : Etude in-situ des mécanismes de sorption dans des alliages Mg-Ni élaborés par forgeage

J. Wen^{a,b,c}, L. Laversenne^a, M. Novelli^{b,d}, N. Allain^{b,d}, T. Grosdidier^{b,d}, <u>P. de Rango^a</u>

^aUniversité Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France ^bLaboratoire d'étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, LEM3, F-57000 Metz, France ^cSchool of Material Science and Engineering, Dalian Jiaotong Univ., Dalian 116028, China. ^d Laboratoire d'Excellence Design des Alliages Métalliques pour Allègement des Structures, Université de Lorraine, France

Le forgeage d'alliages Mg-Ni conduit à des matériaux très réactifs à l'hydrogène, tout en évitant d'avoir recours au broyage mécanique, efficace mais impliquant la manipulation et le stockage de poudres pyrophoriques. La microstructure mise en place est constituée d'une matrice de magnésium texturée et de lamelles de Mg₂Ni fragmentées. L'optimisation du procédé a permis d'améliorer considérablement les cinétiques d'absorption / désorption de l'hydrogène [1]. Cependant, si la première absorption permet d'atteindre la capacité massique attendue (6% m.), les réactions suivantes plafonnent à une valeur de l'ordre de 4,5 % m. Afin d'analyser les mécanismes mis en jeux lors de ces réactions, des expériences ont été réalisées *in situ* par diffraction de neutrons. Plusieurs cycles successifs ont été appliqués à 285°C, sous 20 bars de deutérium en absorption et 1 bar en désorption.

Les diagrammes de diffraction montrent que l'enchainement des changements de phases observés lors de la 1^{ère} absorption, qui s'apparente à une étape d'activation du matériau, diffère de ceux observés lors des cycles suivants. A la 1^{ère} absorption, on observe la formation rapide de la phase Mg₂NiD_{0.3}, puis la formation simultanée des phases MgD₂ et Mg₂NiD₄. Les absorptions suivantes se déroulent en 2 étapes distinctes, avec d'abord la formation rapide de MgD₂, puis la formation de Mg₂NiD₄. De plus, la formation de MgD₂ s'interrompt dès l'apparition de Mg₂NiD₄, alors que seulement 2/3 de la phase Mg a été deutérée. Les réactions de désorption sont identiques pour tous les cycles et se déroulent également en 2 étapes, avec d'abord la décomposition rapide de la phase Mg₂NiD₄ en Mg₂NiD_{0.3}, puis la décomposition de MgD₂. Ces réactions en 2 étapes découlent vraisemblablement de considérations thermodynamiques, la pression d'équilibre du système Mg-MgD₂ plus élevée que celle du système Mg₂NiD₄ conduisant à une plus grande force motrice de réaction. Ces observations confirment le rôle moteur des interfaces Mg/Mg₂NiD_{0.3} qui favorisent la nucléation de la phase MgD₂, comme observé par F. Guo [2], tandis que l'apparition de la phase Mg₂NiD₄, dans laquelle la diffusion est beaucoup plus lente que dans la solution solide Mg₂NiD_{0.3} [3], ralentit fortement la formation de MgD₂.

L'analyse des cinétiques de formation des différentes phases au regard des modèles classiques associés aux réactions solides-gaz a permis d'identifier les mécanismes réactionnels mis en jeux à chaque étape, et montre notamment que la formation de MgD₂ est associée un mécanisme de nucléation-croissance lors de la première absorption, puis à un mécanisme contrôlé par la diffusion lors des absorptions suivantes.

^[1] J. Wen, P. de Rango, N. Allain, L. Laversenne, T. Grosdidier, J. of Power Sources 480 (2020) 228823.

^[2] F. Guo, T. Zhang, L. Shi, Y. Chen, L. Song, IJHE 47 (2022) 1063-1075.

^[3] J. Cermak, L. Kral, B. David, Intermetallics 6 (2008) 508-517.





Axe Stockage

POSTERS

STO22 : Etude structurale et thermodynamique de composés AB_x (A = La, Y, B = Ni, Mn)

Ghofrane Fedlouk, Judith Monnier et Junxian Zhang.

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

Au cours de ces dernières années, de nouveaux composés intermétalliques de type AB_3 , A_2B_7 et A_5B_{19} (A étant une terre rare ou Mg et B un métal de transition) ont fait leur apparition dans le domaine du stockage solide de l'hydrogène. Ces composés ont des structures d'intercroissance, qui correspondent à l'empilement d'unités de base [AB_5] et [A_2B_4] le long de l'axe cristallographique c. D'après la littérature, les composés type AB_3 absorbent plus d'hydrogène que ceux de type A_2B_7 car ils contiennent plus d'unités [A_2B_4]. Pour la même raison, leur cyclabilité est moins bonne que celle des composés de type A_2B_7 . Des travaux récents ont montré que des composés type A_7B_{23} qui se positionnent entre AB_3 et A_2B_7 possèdent des meilleures propriétés [1, 2]. Ces alliages contiennent toutefois du magnésium qui, du fait de sa pression d'évaporation élevée, rend la synthèse difficile.

Dans ce travail, nous étudions des composés du système La-Y-Ni-Mn avec des stœchiométries qui varient entre AB_3 et A_2B_7 , car, d'après la littérature, cette combinaison d'éléments présente des propriétés prometteuses pour le stockage de l'hydrogène [3]. Ainsi leurs propriétés structurales et d'hydrogénation seront présentées.



Figure 1 Représentation des phases AB₃, A₂B₇ et A₅B₁₉ dans les deux structures rhomboédrique et hexagonale [4].

Les références :

[1] Y. Li, Z. Liu, G. Zhang, Y. Zhang, and H. Ren, 'Novel *A*₇*B*₂₃-type La-Mg-Ni-Co compound for application on Ni-*M*H battery', *Journal of Power Sources*, vol. 441, p. 126667, Nov. **2019**.

[2] J. Liu *et al.*, 'Superior electrochemical performance of La-Mg-Ni-based alloys with novel A₂B₇-A₇B₂₃ biphase superlattice structure', *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 80, pp. 128–138, Jul. **2021**.

[3] W. Xiong *et al.*, 'Characteristics of *A*₂*B*₇-type LaYNi-based hydrogen storage alloys modified by partially substituting Ni with Mn', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 10131–10141, Apr. **2017**.

[4] J.-C. Crivello, J. Zhang, and M. Latroche, 'Structural Stability of *AB*_y Phases in the (La,Mg)–Ni System Obtained by Density Functional Theory Calculations.', *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 51, pp. 25470–25478, Dec. **2011**.

STO23 : Are MAX phases good candidates for doping Mg for hydrogen storage applications?

Adrien Heinzelmeier*¹, Antoine Guitton^{1,2}, Xavier Sauvage³, Thierry Grosdidier**^{1,2}

¹Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers, LEM3, Metz, France ²Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, Metz, France

³Université de Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Rouen, France *adrien.heinzelmeier@univ-lorraine.fr **thierry.grosdidier@univ-lorraine.fr

 $M_{n+1}AX_n$ phases (where n = 1 to 3, M is a transition metal, A is an A-group element and X is nitrogen and/or carbon) are a promising class of nanolayered compounds with a wide range of applications [1]. They combine properties of both ceramics and metals, among which excellent resistance to corrosion and high thermal conductivity. MAX phases have a layered structure with a hexagonal lattice (space group: *P6₃/mmc*) of high c/a (> 3). After etching of the A element, they become the precursor of exfoliated layers of carbides and nitrides named MXenes [2].

A few studies have proven MAX phases, Ti₃AlC₂ in particular, to be efficient and stable catalysers to the reversible sorption kinetics of ball-milled MgH₂ [3,4]. Isothermal kinetics show a shift from a *contracting* volume model fit to a nucleation and growth model fit, due to MAX phase doping. Interestingly, nuclear applications motivated the use of MAX phase coatings to prevent H permeation at higher temperatures. [5]

Nanosized grains behold better hydrogen sorption kinetics than their polycrystalline counterpart. Ballmilling is generally used to refine the microstructure, however producing pyrophoric powder particles. Comparatively, other severe plastic deformation (SPD) techniques like surface mechanical attrition treatment (SMAT) [6] or high pressure torsion (HPT) [7] enable microstructural tailoring on bulk materials.

Our ongoing study compares three Mg-MAX composites, based on Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂ [8]. Both SMAT and HPT are carried out to refine the Mg grain size and include several lattice defects. A special attention is given to the microstructural characterisation in order, in a near future, to explicitly determine the role of microstructural features and catalyser distribution in hydrogen sorption kinetics. In SMAT products, the MAX phases remain distributed around precursor powder particles, resulting in a potential hydrogen diffusion mesh which has been entirely mapped by X-ray tomography. Activation is expected at the surface deformed by SMAT, consistent with the grain size gradient [9]. In HPT products, ~100nm MAX phase particles are homogeneously redistributed within the bulk Mg.

- M.W. Barsoum, T. El-Raghy, American Scientist 89 (2001) 334-343. [1]
- [2] L. Verger, V. Natu, M. Carey, M.W. Barsoum, Trends in Chemistry 1 (2019) 656-669.
- [3] K. Wang, H. Du, Z. Wang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 4244-4251.
- A.M. Lakhnik, I.M. Kirian, A.D. Rud, International Journal of Hydrogen Energy 47 (2022) 7274-7280. [4]
- [5] C. Chen, C. Xu, F. Li, Y. Tan, H. Zhang, S. Peng, Journal of Nuclear Materials 476 (2016) 77-81.
- [6] [7] T. Grosdidier, M. Novelli, Materials Transactions 60 (2019) 1344-1355.
- K. Edalati, E. Akiba, Z. Horita, Science and Technology of Advanced Materials 19 (2018) 185-193.
- [8] W. Yu, X. Pi, W. Chen, M. Vallet, A. Guitton, L. Zhang, Materials Science and Engineering A 826 (2021) 141961.
- [9] K. Edalati, M. Novelli, S. Itano, H.W. Li, E. Akiba, Z. Horita, T. Grosdidier, Journal of Alloys and Compounds 737 (2018) 337-346.

STO24 : Synthèse et étude de polymères de coordination cyano-pontés pour le stockage de l'Hydrogène

<u>Safa K. Laraki^a</u>, <u>Maëlle Cahu^b</u>, Aurore Larquey^b, Umit B. Demirci^a, Fabrice Salles^b, Jérôme Long^b

^a Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.
 ^b ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France Pôle Chimie Balard Recherche, CC 043, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5.

L'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie propre et durable, mais son utilisation est limitée de par son stockage difficile et le manque de matériaux capable de stocker efficacement l'hydrogène dans des conditions pratiques. Les réseaux poreux de coordination synthétisés en chimie moléculaire, ont récemment montré des résultats prometteurs dans des conditions cryogéniques. [1,2] Le principal défi serait de pouvoir stocker l'hydrogène à température ambiante pour une utilisation quotidienne de ce vecteur énergétique. D'un autre côté, l'ammonia-borane (AB) et ses dérivés sont des matériaux performants de par leur forte densité en hydrogène [3], malgré leur non réversibilité pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie.

Grâce à une approche complémentaire théorie/expérience, nous proposons de développer des polymères de coordination poreux pour le stockage de l'hydrogène proche de la température ambiante par le confinement de AB [4]. Notre intérêt s'est porté sur les polymères de coordination cyano-pontés, particulièrement les clathrates d'Hofmann (HC) NiNi



Nous présentons dans ce poster une méthodologie qui permet d'obtenir le matériau composite ainsi que ses caractérisations permettant de comprendre comment l'AB s'insère dans le matériau ainsi que la quantification de cet AB inséré.

[1] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C.T. Lollar, J. Li, H.C. Zhou, Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks, Mater. Today, 2018, 2(21), 108-121.

[2] M.T. Kapelewski, T. Runčevski, J.D. Tarver, H.Z.H. Jiang, K.E. Hurst, P.A. Parilla, A. Ayala, T. Gennett, S.A. FitzGerald, C.M. Brown, J.R. Long, Record High Hydrogen Storage Capacity in the Metal–Organic Framework Ni2(m-dobdc) at Near-Ambient Temperatures, Chem. Mater., 2018, 30(22), 8179-8189.

[3] U.B. Demirci, Ammonia Borane: An Extensively Studied, Though Not Yet Implemented, Hydrogen Carrier, Energies, 2020, 13(12), 3071.

[4] K. Turani-I-Belloto, C.A. Castilla-Martinez, D. Cot, E. Petit, S. Benarib, U.B. Demirci, Nanosized ammonia borane for solid-state hydrogen storage: Outcomes, limitations, challenges and opportunities, Int. J. Hydrog. Energy, 2021, 10(48), 7351-7370.





Fédération de recherche Hydrogène

RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION PACEEP "Piles à Combustible et Electrolyseurs à Electrolyte Polymère"

Responsables scientifiques : Christophe Coutanceau et Marian Chatenet

Réunion plénières d'Aussois Lundi 30 mai- vendredi 3 juin 2022

PACEEP 1 : Poly(imidazolium) ionomers influence on the hydrogen evolution and oxidation reaction

Tristan Asset¹, Kate Fraser², Elena Savinova¹, Steven Holdcroft²

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, F 67087 Strasbourg Cedex 2, France ²Simon Fraser University, Department of Chemistry, 8888 University Drive, Burnaby BC, V5A 1S6, Canada, holdcroft@sfu.ca

Several technical challenges are still limiting the development of alkaline fuels cells and electrolyzers, although quite different than those faced in their acidic counterparts: whereas, in proton exchange membrane fuel cells & electrolyzers, the limits mainly arise from the use of platinum group metal and the sluggish kinetics of the positive electrode (where the oxygen reduction/oxidation does occurs), in alkaline systems, both the hydrogen reactions and the properties of the anion exchange membrane and ionomer are limiting. The latter, especially, is of critical importance, as breakthroughs in the membrane-related field have been observed during the past five years. However, the role and properties of the membrane and of the ionomer widely differ, *i.e.* the ionomer acts as a catalyst binder and is critical to the local reaction environment as the ionic conductor. Poly(imidazolium) recently became central to the alkaline systems puzzle, owing to their high hydroxide conductivity and excellent alkaline/thermal stability. This result of their peculiar geometry, *i.e.* the steric protection built around the electrophilic C2 position. The latter lead to robustness, high ion exchange capacity and, thus, extremely promising membranes. However, their potential role as an ionomer within the negative electrode catalytic layer is yet to be understood, as well established beliefs often hint to a detrimental contribution of alkaline ionomers to the HER/HOR kinetics (e.g. trimethylammonium and benzyltrimethylammonium)¹. Here, we investigate the impact of different molecular structures and their ionomer counterpart onto the kinetics of HER/HOR electrocatalysts by electrochemical means, aiming to get a better picture on how poly(imidazolium)-based compounds interact with the active sites (i.e. poisoning, oxidation state modification, etc.), as illustrated in Figure 1 for commercial Pt/C electrocatalysts.



Figure 1. Schematic representation of the local reaction environment in a Pt (or Ni) /C + poly(imidazolium) ionomer (Poly(ImH)OH) and of the Tafel plot in the HER/HOR region (H₂-purged 0.1 M NaOH, 5 mV/s, T = 25 °C)

[1] Li, D.; Chung, H. T.; Maurya, S.; Matanovic, I.; Kim, Y. S. Impact of Ionomer Adsorption on Alkaline Hydrogen Oxidation Activity and Fuel Cell Performance. Curr. Opin. Electrochem. 2018, 12, 189–195. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.11.012.

PACEEP 2 : Reinforced PerfluoroSulfonic Acid membrane degradation in defective anode PEMFC

<u>Corine Bas¹, Marie Crouillère¹, Florence Dubelley¹, Salah Touhami², Oliver Lottin², Assma El-Kaddouri², Marian Chatenet¹, Laetitia Dubaua¹, Christine Nayoze-Coynel³, Sébastien Rosini³, Yann Bultel¹, Julia Mainka², Jérôme Dillet², Florence Druart¹, Oliver Chadebec⁴, Gilles Cauffet⁴</u>

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ Savoie Mont-Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France;
 ² Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France;
 ³ Univ Grenoble Alpes, CEA LITEN, F-38054, Grenoble, France;
 ⁴ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, G2Elab, F-38000, Grenoble, France;

Defects in the various components of the membrane-electrode assembly (MEA), initially present or created during aging, are known to be responsible for the short lifetime PEMFC. Catalytic layer degradation has been identified as one of them [1]. However, the possible propagation of these defects to other components within a cell or a stack is not clear in the literature. To shed light on these phenomena, customized MEAs with a localized lack of anode active layer at two different locations -near the hydrogen inlet or outlet- were manufactured and tested with specific accelerated aging tests, combining high and low current and humidity cycles; these were specifically tailored to observe a possible propagation of the defects [2]. Local performance monitoring using a segmented cell revealed variations within the catalytic layers upstream and downstream of the defect. In order to better understand the impact of anode active layer defects on MEA components, localized physicochemical analyses were performed post mortem along the gas flow, with the main objective to identify possible degradations of the reinforced perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes. Microscopic thickness measurements showed significant membrane thinning in the defective segments (Figure 1a). Difference of these localized degradations between the monopolar plates rib and channel zones will be highlighted depending on the defect location i.e. at the inlet and outlet of hydrogen flow [3]. In the defective area, decrease of the Ion Exchange Capacity (IEC) estimated by Raman analyses is pointed out for the reinforced PFSA layer (Figure 1b). The PFSA chain degradation mechanism will be discussed, and, thus, the degradation rate will be calculated based on Raman and FTIR microscope and ¹⁹F NMR.



Figure 1: a) Reinforced membrane thinning quantification and b) Raman spectra in the PFSA-PTFE layer for inlet H_2 anode lack

Références :

- [1] L, Dubau, et al. WIREs Energy and Environ. 2014, 3, 540.
- [2] S, Touhami, et al. J. Power Sources. 2021, 481, 228908.
- [3] S, Touhami, et al. J. Power Sources. 2022, 520, 230880.

Acknowledgements : This work was partially funded by the French National Research Agency project LOCALI (ANR-17-CE05-0016)

PACEEP 3 : Impact of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Pretreatments on Proton Exchange Membrane Fuel Cells Performances and Durability

<u>Meriem Daoudi</u>¹, Evelise Ferri^{2,3}, Claire Tougne⁴, Assma El Kaddouri¹, Jean-Christophe Perrin¹, Jérôme Dillet¹, Laurent Gonon⁴, Vincent Mareau⁴, Hakima Mendil-Jakani⁴, Veronique Dufaud-Niccolai², Eliane Espuche³, Olivier Gain³, Olivier Lottin¹

> ¹Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, 54000 Nancy/France ²Univ. Claude Bernard Lyon 1, CNRS, CP2M, 69001 Lyon/France ³Univ. Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IMP, 69001 Lyon/France ⁴Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble SyMMES, 38000 Grenoble/France

Many works have been devoted to the development of low cost ionomers as alternative to perfluorosulfonic acid membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) applications. Among them, sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (sPEEK) membranes. Before use, sPEEK membranes must be pretreated to ensure a complete protonic substitution and removal of residual reagents/solvent. This is generally ensured by soaking the membrane in an acid solution -at room temperature or higher, usually at 80°C [1] - followed by a rinsing step in water at room temperature. In addition to these pretreatment steps, it was reported [2] that an hydrothermal treatment in water at high temperature for a few hours to a few days can improve the membrane nanostructure, water uptake and proton conductivity with expected positive effects on performances.

Herein, we studied the impact of sPEEK membrane pretreatment on fuel cell performances and durability using two different batches of Fumapem E730 from Fumatech, acquired in 2019 and in 2020. Four different protocols were tested. The first consists only in membrane acidification (Acd) and rinsing, while the three others also include a hydrothermal treatment (HT) in water at 80°C from 1 hour to 72 hours, and possibly an additional hydro alcoholic treatment (HA). As shown in Figure 1, the 2020 batch membranes subjected to a hydro alcoholic pretreatment followed by a 72-hours hydrothermal pretreatment achieved the best performances and the lowest high frequency resistance (R_{hf}) when tested in a fuel cell. Their performances even exceeded those of a Nafion XL membrane. This could be explained by a better ionomer nano-structuration and therefore a better protonic conductivity. These performances are compared to those of the 2019 batch. In addition, the impact of pretreatment is investigated via Accelerated Stress Tests (AST) combining load (hence potential) and load-driven humidity cycling, and open-circuit voltage.



Figure 1. O_2/H_2 polarization curves of sPEEK membranes with various pretreatments and comparison with Nafion XL.

[1] Jun, M.-S.; Choi, Y.-W.; Kim, J.-D. J. Membr. Sci. 2012, 396, 32–37. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.008.

^[2] Mendil-Jakani, H.; Zamanillo López, I.; Mareau, V. H.; Gonon, L. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19 (24), 16013–16022. https://doi.org/10.1039/C7CP00087A.

PACEEP 4 : Étude multi-échelle de la marinisation des PEMFC : impact d'un brouillard de NaCl sur mono-cellules et stacks

M. Lamard^{1,2}, B. Auvity², P. Buttin¹, S. Rosini³, C. Retière¹

¹ CEA, DP2L, Technocampus Océan, 5 rue de l'Halbrane, 44340 Bouguenais
 ² LTeN (UMR CNRS 6607) Polytech Nantes, Rue Christian Pauc, 44300 Nantes
 ³ CEA, LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

Dans le contexte actuel de lutte contre la pollution atmosphérique, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont aujourd'hui intégrées pour des applications maritimes. En effet, elles produisent de l'électricité grâce à une alimentation en dihydrogène et en dioxygène, pour ne rejeter que de l'eau et de la chaleur. Plus spécifiquement, bien que des industriels commencent fortement à s'intéresser à ces piles, leur utilisation en environnement marin peut entraîner leur dégradation. Dans ce type d'environnement, l'air nécessaire à leur fonctionnement contient du sel, dont l'effet sur le cœur de pile n'est pas bien élucidé. Quelques auteurs ont tout de même constaté que l'exposition au chlorure de sodium (NaCl), principal composant du sel marin, peut endommager les PEMFC de manière partiellement réversible [1][2].

Ces travaux se positionnent sur l'étude de l'impact du NaCl sur les PEMFC afin de prévoir les modifications à apporter pour l'usage maritime. Des pollutions de mono-cellules sont effectuées pour l'analyse des phénomènes électrochimiques se déroulant au sein de l'Assemblage Membrane-Electrodes (AME), puis des travaux sur stacks permettent d'observer les éventuels effets d'échelle et inhomogénéités de dégradation.

Après la mise en place d'un dispositif expérimental servant à injecter un brouillard de NaCl dans l'air d'alimentation de la pile, des essais de qualification ont abouti en une estimation du débit de sel injecté. Des contaminations sont ensuite réalisées sur mono-cellules, dont les résultats confirment que la technologie PEMFC est sensible à l'ajout de NaCl dans le flux d'air. De plus, une récupération partielle des performances est observée après rinçage. Bien que les mécanismes de dégradations ne soient pas encore bien compris, ces travaux ont permis d'apporter de nouveaux éléments à la littérature, comme l'étude d'AME et de collecteurs de courant de types différents ou encore des essais de pollution à faible concentration (10 mg/m³ de NaCl dans l'air).

Concernant l'échelle stack, les essais sont menés sur des temps courts à des concentrations en NaCl élevées. Ils ont montré une dégradation des performances suivie d'une excellente récupération après rinçage. Dans ces conditions, la corrosion des plaques bipolaires par les chlorures semble être la cause principale de ce phénomène. En effet, il n'a pas été relevé de dégradation significative des AME lors des analyses post-mortem. Par ailleurs, l'étape de rinçage effectuée en fonctionnement sous eau déionisée a pu permettre une évacuation des produits de corrosion, expliquant la très bonne récupération des performances.

[1] S. Uemura, M. Yamazaki, T. Yoshida, T.-C. Jao, S. Hirai. Performance Degradation of PEMFC by Sea Salt Aerosol Contamination. *ECS Transactions* **2017**, *80*, 651-655.

[2] B. V. Sasank, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan. 2016. Performance analysis of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell stack operated under marine environmental conditions. *Journal of Marine Science and Technology* **2016**, *21*, 471-478.

PACEEP 5 : Fragilisation des interfaces d'une membrane PFSA renforcée après vieillissement mécano-chimique ex-situ

<u>Mylène Robert</u>^{1,2}, Marie Crouillere¹, Florence Dubelley¹, Corine Bas¹, Assma El Kaddouri², Jean-Christophe Perrin², Olivier Lottin²

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France ² Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy

La dégradation des membranes à base d'acide perfluorosulfonique (PFSA) a été identifié comme étant un des principaux facteurs responsables de la faible durée de vie des piles à combustible de type PEM [1,2]. Les mécanismes complexes de vieillissement de ces membranes mis en jeu lors du fonctionnement en pile associent à la fois une fatigue mécanique, résultant des cycles de gonflement/rétrécissement des membranes, et de multiples agressions chimiques. Bien qu'il soit communément admis que les contraintes mécanique et chimique peuvent interagir pour accélérer la dégradation de la membrane [3], de rares études ont été menées sur l'effet des contraintes couplées.

Ainsi, un dispositif expérimental original a été développé afin d'effectuer des tests de vieillissement couplant une exposition de la membrane à des contraintes mécaniques cyclées et à un environnement radicalaire, dans des conditions proches de celles observées durant le fonctionnement en pile [4]. Le vieillissement *ex-situ* a été réalisé sur une membrane PFSA renforcée (*i.e.* NafionTM XL) avec une compression cyclique oscillant entre 0 et 10 MPa (fréquence de 0.1 Hz) et la circulation d'une solution Fenton contenant 1 ppm de Fe²⁺ et 3 vol% de H₂O₂. De telles sollicitations ont révélé une altération morphologique importante de la membrane renforcée avec l'apparition de nombreuses bulles proches de la surface de la membrane (Figure 1, à gauche). Néanmoins, les analyses microscopiques par MEB-EDX, IRTF et Raman ont mis en évidence une délamination prenant naissance près de l'interface renfort/PFSA (Figure 1, à droite) et une modification chimique en surface. Des tests de pelage ont confirmé ce point de faiblesse dans la membrane XL.



Figure 1 : Analyse en vue de dessus de la surface de la membrane Nafion[™] XL (à *gauche*) après vieillissement, cartographie de l'absorbance IR à 1140 cm⁻¹ de la tranche de la membrane Nafion[™] XL (*en haut à droite*), fraction de chaque composant le long du profil d'analyse IR (*en bas à droite*).

- [1] M.P. Rodgers et al., J. M., Chemical Reviews, 2012, 112, 6075-6103.
- [2] J. Zhao and XL Li, Energy Conversion and Management, 2019, 199, 112022.
- [3] A. Kusoglu and A.Z. Weber, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6, 4547-4552.
- [4] M. Robert et al., Journal of Power Sources, 2020, 476, 228662.

PACEEP 6 : Impact of catalytic ink composition on CCM-based MEAs on the performance of PEMFCs

Z. Turtayeva¹, F. Xu¹, J. Dillet¹, K. Mozet¹, A. Celzard², R. Peignier², G. Maranzana¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France ² Université de Lorraine, CNRS, IJL, 88000 Épinal, France

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are clean energy conversion devices that can convert H_2 and O_2 to water to produce electricity and heat. The heart of a PEMFC is called a membrane electrode assembly (MEA), which is composed of a polymer electrolyte membrane (PEM), 2 catalyst layers (CL), and 2 gas diffusion layers (GDL). A good catalyst layer must ensure (i) electrochemical conversion of H_2 or O_2 at the respective electrode, (ii) proton and electron transport through the membrane and GDL, respectively, and (iii) facilitate the removal of excess water to the GDL. Therefore, manufacturing a CL with all the mentioned characteristics is a crucial step to ensure good performance in PEMFC [1].

Although the general composition of a catalytic ink is known from the literature (platinum-supported carbon (Pt/C), ionomer, and solvent), the amount of each component, the way of ink preparation and coating are vague and depend on authors. However, these parameters can influence the porous structure and also the thickness of the deposit catalytic layer. Any changes in the catalyst ink can affect the obtained CL and consequently on the performance of the prepared CCM-based MEAs in the PEMFC [2, 3].

To optimize the amount of each component in the ink and its interaction when combined, we have to investigate in the ink formulation by varying the weight of Pt on supported carbon (20 and 40%), the type of carbon (Vulcan XC-72R and unnamed carbon), the ionomer content (Nafion[®] ionomer ranging from 13 to 33%) and the solvent mixture ratio (2:1) and (1:2) of water: isopropanol, respectively. The objective is to understand how to tune the CL properties with the ink formulation to achieve high performance in the PEMFC. For that, several inks were prepared and CLs were coated on a Nafion[®] 212 membrane using a commercial ultrasonic spray bench. The Pt loading is fixed around 0.3 mg.cm⁻². Here, we attempt to link the PEMFC performances (through polarization curves) of the prepared CCM-based MEAs with SEM and tactile profilometer characterizations. The results of this work show the importance of optimizing every step of the preparation of catalyst inks and its subtleties in terms of the relationship between the ionomer dispersion state in inks, platinum loading, and the thickness of CLs. All the mentioned parameters affect differently PEMFC performances via electrochemical measurements of the prepared MEA.

^[1] S. A. Berlinger, S. Garg, and A. Z. Weber, Curr. Opin. Electrochem 2021, p. 100744, 29.

^[2] M. Chen, C. Zhao, F. Sun, J. Fan, H. Li, and H. Wang, eTransportation, 2020, p. 100075, 5.

^[3] H. Ren, X. Meng, Y. Lin, and Z. Shao, J. Power Sources, 2022, p. 230698, 517.

PACEEP 7 : Effect of clamping pressure and passivation of the porous transport layer on the performance and aging of PEM electrolyzers

Toni Srour, Jérôme Dillet, Frederic Maillard, Sophie Didierjean, Gaël Maranzana.

Université de Lorraine, CNRS, LEMTA ; 2 avenue de la forêt de Haye, 54500, Vandoeuvre lès-Nancy. Toni.srour@univ-lorraine.fr

Electrolyzers are considered an important technology nowadays to produce green hydrogen. A unit cell is typically composed of a Membrane Electrode Assembly (MEA) sandwiched between a carbon Gas Diffusion Layer at the cathode side and a titanium Porous Transport Layer (PTL) at the anode. The cell is supplied with water thanks to corrosion resistant feeding plates **-Fig. 1**. The PTL allows the transport of liquid water by capillarity from the plate to the anode electrode in counter-current to the oxygen gas flow produced. It also collects the electric charges and transports them from the interface with the electrode to the feeding plate. The PTL is usually made of titanium due to its good corrosion resistance [1]. However, given high enough potential, and due to the oxygen rich atmosphere the Ti will oxidize, and form interlayers of titanium oxides that will block the transport of charges, which increases the ohmic resistance [2]. For electrolyzers with a very large active surface area, the clamping stress cannot be uniform and thus the contact resistance can be quite heterogeneous. This is why we performed Accelerated Stress Tests (AST) on a 25cm² cell by uniformly varying the clamping pressure and considering different passivation coatings for the PTL. The experiments related to the bare PTL, Platinum, Gold, and iridium PVD coatings are performed (see **-Fig. 2** for the beginning of life performances). As shown in **-Fig. 2**, the effect of clamping pressure is observable for both coated and non-coated PTL, but is greater when the PTL is unprotected [3]. Furthermore, polarization curves and Electrochemical Impedance spectroscopy (EIS) were recorded to estimate the contact resistance as a function of time during the ASTs of 330 hours consisting of voltage cycling between 1.5 and 2.2V and in a second test simulating start/stop condition. At the end, these coatings are evaluated from an economical point of view.

- [1] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [2] C. Liu *et al.*, "Constructing a Multifunctional Interface between Membrane and Porous Transport Layer for Water Electrolyzers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 14, pp. 16182–16196, 2021, doi: 10.1021/acsami.0c20690.
- [3] E. Borgardt *et al.*, "Impact of clamping pressure and stress relaxation on the performance of different polymer electrolyte membrane water electrolysis cell designs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 42, pp. 23556–23567, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.075.


PACEEP 8 : Etude de l'influence des hydroxydes de nickel sur les performances en HER pour l'électrolyse alcaline de l'eau

<u>BUKOWSKI Arthur</u>^{(a, b)*}, DESCHAMPS Fabien ^(b), VANHUMBEEK Jean-François^(c) DESEURE Jonathan ^(a), CHATENET Marian ^(a)

(a) LEPMI – 1130 Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France
(b) John Cockerill - Av. Greiner, 1 - BE 4100 Seraing, Belgium
(c) CRM Group Avenue du Bois Saint Jean 21, Quartier Polytech 4, B - 4000 Liège, Belgium
*arthur.bukowski@grenoble-inp.fr

L'électrolyse de l'eau est une technologie prometteuse pour la production d'hydrogène vert (sans émission de CO₂). Néanmoins, son développement est freiné par le coût des matériaux utilisés dans les électrodes afin de catalyser les réactions électrochimiques (métaux précieux) [1].

Afin de réduire la part de métaux précieux (platine, iridium), de nombreuses recherches se concentrent sur l'électrolyse en milieu alcalin. A pH élevé, il est possible d'utiliser des électrodes sans métaux nobles sans compromettre leur performance et leur stabilité. Le nickel, métal de transition non noble, est souvent employé à l'anode et à la cathode avec des performances qui varient beaucoup d'une étude à l'autre. En tant que cathode (pour le dégagement d'hydrogène), il a été montré que le nickel atteint ses meilleures performances si la surface de l'électrode est composée de sites de nickel métalliques et d'hydroxydes de nickel [2]. Il est alors intéressant de comprendre comment cet équilibre de composition de surface peut être atteint et comment le conserver dans le temps afin d'éviter une perte de performance.

Pour cela, des études préliminaires ont été réalisées sur du nickel polycrystallin avec différents taux de couvertures d'oxydes pour obtenir les meilleures performances. Dans un second temps, différentes méthodes ont été étudiées pour conserver des surfaces de nickel avec différents taux de couverture d'oxydes.. Des méthodes électrochimiques (polarisation et cyclage à différentes vitesses) ainsi que des agents réducteurs (Na₂SO₃, NaBH₄, H₂) ont également été testés et comparés pour changer les différents états de surface.

A terme, ces méthodes pourraient être appliquées à des électrodes de grandes surfaces développées telles que des mousses ou des feutres de nickel, pour que leur composition soit modifiée afin de maintenir le bon ratio de sites métalliques/hydroxydes de nickel dans le temps [3]. Ces méthodes d'activations du nickel pourraient être d'un grand intérêt pour regénérer des électrolyseurs alcalins arrêtés pour maintenance et dont les électrodes se sont trop oxydées.

^[1] S. Kiemel, T. Smolinka, F. Lehner, J. Full, A. Sauer, and R. Miehe, "Critical materials for water electrolysers at the example of the energy transition in Germany," Int. J. Energy Res., vol. 45, no. 7, pp. 9914–9935

^[2] A. G. Oshchepkov, A. Bonnefont, and E. R. Savinova, "On the Influence of the Extent of Oxidation on the Kinetics of the Hydrogen Electrode Reactions on Polycrystalline Nickel," Electrocatalysis, vol. 11, no. 2, pp. 133–142

^[3] S. Anantharaj, S. Noda, V. R. Jothi, S. C. Yi, M. Driess, and P. W. Menezes, "Strategies and Perspectives to Catch the Missing Pieces in Energy-Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media," Angew. Chemie - Int. Ed., vol. 60, no. 35, pp. 18981–19006

PACEEP 9 : Coproduction d'hydrogène par oxydation électrocatalytique (non-enzymatique) du glucose sur or

Théo Faverge^{1, 2}, Frédéric Maillard¹, Christophe Coutanceau² et Marian Chatenet¹

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

²IC2MP, 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] contrôlée 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 en milieu basique. La spectrométrie de masse en ligne (DEMS) montre que l'oxydation de glucose sur surface d'or s'initie par son adsorption dissociative (déshydrogénation). Les H_{ad} formés étant instables [8], ils diffusent à la surface [9] et se recombinent pour donner du dihydrogène (H₂) qui désorbe. La dépendance de la quantité d'H₂ produite à la concentration de glucose et au domaine de potentiel dans lequel il est produit a été étudiée (Fig. 1). Grâce à cette étude et à des expériences complémentaires (telles que l'électrochimie couplée à la spectroscopie IR), un mécanisme d'oxydation du glucose sur or peut être proposé.



Ces résultats démontrent que l'or est un catalyseur prometteur pour la coproduction d' H_2 et de molécules organiques à forte valeur ajoutée à partir de glucose.

Figure 2: mesure DEMS [du courant ionique de H₂ (m/z=2) vs. potentiel] en fonction de la concentration en glucose (Electrolyte support 0.1 M NaOH, 25°C)

 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
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

- [3] N. Neha, "Selective electro-oxidation of monosaccharides, disaccharides and oligosaccharides," PhD thesis at IC2MP, Poitiers, 2020. Christophe.coutanceau@univ-poitiers.fr
- [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
- [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
- [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
- [7] S. Anastassiadis and I. Morgunov, "Gluconic acid production," Recent Pat. Biotechnol., vol. 1, no. 2, pp. 167–180, May 2007
- [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
- [9] J. Cornejo-Romero, A. Solis-Garcia, S. M. Vega-Diaz, and J. C. Fierro-Gonzalez, "Reverse hydrogen spillover during ethanol dehydrogenation on TiO2-supported gold catalysts," *Mol. Catal.*, vol. 433, pp. 391–402, 2017

PACEEP 10: Growth of NiCo oxides anode on stainless steel for water splitting

P. Barione Perroni¹, H. Varelas¹, <u>T. W. Napporn²</u>

¹University of Sao Paulo, IQSC, Av. Trabalhador Sao Carlense 400, 13566-590, Sao Carlos, SP, Brazil ²University of Poitiers, IC2MP, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 09 France

In a sustainable future, clean hydrogen obtained from water electrolysis is certainly the main alternative for renewable energies storage. The water splitting is severely limited by the oxygen evolution reaction (OER) that takes place at the anode. In alkaline media, earth abundant metal oxides are used as anode materials. The binary NiCo₂O₄ nanomaterials has been identified as a promising electrocatalysts for OER [1]. Several approaches can be used for preparing this binary oxides.

In the present work binary NiCo₂O₄ nanoparticles were electrochemically grown directly on a stainless steel (SS) surface from the precursor salts dissolved in the electrolyte. After the annealing step, the different characterization methods have permitted to identify NiCo₂O₄ layer on SS surface. The catalysts activity was electrochemically evaluated through the OER in KOH 1M. The figure 1 shows the OER polarization curves (with and without iR drop corrections). Promising activities were observed with the NiCo₂O₄ catalytic layers directly deposited on SS supports. The 24 hours stability test will be presented.



Figure 1: Oxygen Evolution Reaction on NiCo₂O₄ layer on (a) SS304 and (b) SS316L in KOH 1 M recorded at 5 mV s⁻¹ and at 20 °C; without (black line) and with (red line) iR corrections.

Reference

[1] I. Abidat, C. Morais, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, N. Guignard, T.W. Napporn, A. Habrioux, K.B. Kokoh, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 7173

PACEEP 11 : Comment accéder à l'activité OER intrinsèque des oxydes de métaux de transition?

Gwénaëlle Kéranguéven¹, Ivan Filimonenkov², Elena R. Savinova¹

¹ ICPEES UMR7515, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France. ² Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7A Tsentralnaya street, Troitsk, 108840 Moscow, Russia.

Le développement de catalyseur sans métal noble, de composition innovante, pour l'OER connait un intérêt croissant ces dernières années. Est-ce justifié alors que des compositions étudiées dans le passé présentent des activités prometteuses ? De plus, des valeurs d'activité très différentes en OER sont observées dans la littérature pour une même composition ou une même structure : est-ce cohérent ? Pourquoi tant de différences ? Ces différences de valeurs observées dans la littérature doivent nous obliger à nous poser des questions. Est-ce l'activité intrinsèque de l'électrocatalyseur ? Ces électrocatalyseurs sont-ils suffisamment conducteurs pour réaliser l'OER ? S'il s'agit d'un électrocatalyseur à base de carbone, est-ce que la réaction de corrosion du carbone est bien prise en compte dans la lecture de l'activité OER ? Comment résoudre le problème de la corrosion du carbone à l'anode des électrolyseurs ? Bref, lisons-nous correctement l'activité de l'OER ?

Dans cet exposé seront présentés des électrocatalyseurs de composition « non innovante » connue depuis plusieurs années. Ces électrocatalyseurs ont été synthétisés par Autocombustion In Situ et sont composés d'oxyde de cobalt, de nickel et de fer supporté sur du carbone Vulcan XC72. Ici le carbone au sein des composites améliore la conductivité électronique de la couche catalytique permettant la mesure de l'activité intrinsèque mais aussi diminue la taille des cristallites et augmente la surface spécifique des oxydes métalliques. Des analyses systématiques : structurale, électrochimique par voltamétrie cyclique équipée d'une électrode disque-anneau ont été mises en œuvre pour analyser les activités électrocatalytiques des composites synthétisés. En conclusion grâce à la meilleure conductivité (due à la présence de carbone) et une méthodologie de lecture de l'activité OER, les électrocatalyseurs synthétisés présentent des activités OER supérieures à celles observées dans la littérature (Cf. figure). Cependant, cette activité élevée présente

l'inconvénient d'une faible durabilité (en raison de la présence de carbone). une question primordiale trouver un substitut au carbone sp2, conducteur durable pour les catalyseurs d'OER à base d'oxydes de métaux de transition. C'est dans ce contexte que sera présentée une étude comparative du comportement anodique différents supports carbonés et de Boron Doped Diamond (BDD).

X. Deng, S. Öztürk, C.
Weidenthaler, H. Tüysüz, ACS
Mater. Interfaces 9 (2017) 21225–21233.



Histogramme représentant l'activité massique d'oxyde métallique supporté ou non sur carbone, observée dans cette étude et dans la littérature à 1,58 V vs. RHE dans 1M NaOH ou KOH à 25°C.

Appl.

[2] R. A. E. Acedera, G. Gupta, M. Mamlouk, M. D. L. Balela, J. Alloys Compounds 836 (2020) 154919.

PACEEP 12 : Engineering NixCoyP electrocalaysts for HER and OER in alkaline media

Sarra Knani,¹ Christine Canaff,² Têko W. Napporn,² David Cornu,¹ and Yaovi Holade¹

¹IEM, UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France ²IC2MP, UMR-CNRS 7285, Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

The promising approach to take the full advantages of renewable energies, is the hydrogen storage solution through the water electrolysis. Therefore, the elaboration of active and sustainable electrode materials for the water splitting, in alkaline media, for energy conversion remains challenging for the worldwide researchers. Transition metal phosphides (TMPs) have emerged as promising candidates for the hydrogen and oxygen evolution reactions (HER / OER).¹ Among, various 3d transition metals, Ni phosphite demonstrates a great electrocatalytic activity as bifunctional electrocatalysts for the water splitting². The main reason for such activity is the difference of the electronegativity between Ni and P that enables the proper water adsorption and dissociation to gaseous H₂ and O₂. However, this efficiency could be further enhanced by adding a second metal to increase the number of exposed active sites and to improve the mass and electron transfer. The formation of Co oxides / hydroxides on the surface of phosphide is well known for the high electrocatalytic activity for OER.³. Thus, the presence of Co adjacent to Ni sites should allow to catalyze efficiently HER and OER⁴. In the present work, Ni_xCo_yP nanostructures supported onto nanostructured heterogeneous N,P-codoped carbon network were developed by a phosphidation-free polymerization and calcination route. Compared to its monometallic counterparts (PANI-Ni with a Ni₂P structure and PANI-Co with a CoP structure), the PANI-Ni₁Co₂ (Ni_{0.56}Co_{1.13}P structure) could serve as active electrocatalyst for the HER with an overpotential (η_{10}) of 299 at -10 mA cm⁻² and a Volmer pathway as the rate determining step. For the OER, the PANI-Co (CoP structure) exhibits the best performance with an overpotential of 360 mV followed by PANI-Ni₁Co₂ (Ni_{0.56}Co_{1.13}P structure) with η_{10} of 390 mV at 10 mA cm⁻². This study opens up new perspectives for developing Ni_xCo_yP materials to obtain a bifunctional material efficient for both HER and OER.

References:

- (1) Zhai, M.; Wang, F.; Du, H. Transition-Metal Phosphide-Carbon Nanosheet Composites Derived from Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Electrocatalytic Water-Splitting. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9 (46), 40171–40179. https://doi.org/10.1021/acsami.7b10680.
- (2) Stern, L. A.; Feng, L.; Song, F.; Hu, X. Ni2P as a Janus Catalyst for Water Splitting: The Oxygen Evolution Activity of Ni2P Nanoparticles. *Energy Environ. Sci.* 2015, *8* (8), 2347–2351. https://doi.org/10.1039/c5ee01155h.
- (3) Liang, Z.; Zhou, W.; Gao, S.; Zhao, R.; Zhang, H.; Tang, Y.; Cheng, J.; Qiu, T.; Zhu, B.; Qu, C.; Guo, W.; Wang, Q.; Zou, R. Fabrication of Hollow CoP/TiOx Heterostructures for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *Small* 2020, *16* (2), 1–10. https://doi.org/10.1002/smll.201905075.
- (4) Djara, R.; Masquelez, N.; Lacour, M. A.; Merzouki, A.; Cambedouzou, J.; Cornu, D.; Tingry, S.; Holade, Y. Self-Supported Electrocatalysts Derived from Nickel-Cobalt Modified Polyaniline Polymer for H2-Evolution and O2-Evolution Reactions. *ChemCatChem* 2020, *12* (22), 5789–5796. https://doi.org/10.1002/cctc.202001235.

PACEEP 13 : Étude de différentes nuances d'acier comme catalyseur de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu alcalin

Lucile Magnier^{1,2}, Céline Pascal², Virginie Roche¹, Eric Sibert¹, Irina Shchedrina³, Richard Bousquet⁴, Valérie Parry², Marian Chatenet¹

 ¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France
² Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), SIMaP, 38000 Grenoble, France
³ Pierre Chevenard Research Center, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France
⁴ Product Development, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France

Il a été récemment démontré que les oxo-hydroxydes lamellaires à base de Ni-Fe sont très actifs pour la réaction électrocatalytique de dégagement d'oxygène (OER) en milieu alcalin. Dionigi *et al.* [1] reportent sur la Figure 1 que la teneur en Fe est un critère majeur quant au contrôle de la surtension de la réaction. Lors de nos recherches, nous avons étudiés les performances catalytiques de cinq nuances d'acier caractérisés par différents ratios Fe/Ni, en milieu alcalin (0.1 M KOH, 25°C). Les surtensions initiales de ces aciers sont reportées sur la Figure 1 et suivent la tendance observée par Dionigi *et al.* sur les catalyseurs oxo-hydroxydes de NiFe. Nos aciers ont également été soumis à des processus d'activation de manière à optimiser la couche de surface pour une OER rapide. La Figure 2 compare les surtensions de nos différentes nuances d'acier après activation, avec des tests effectués sur la référence IrO₂. Les électrodes d'aciers, dont le procédé de fabrication est depuis longtemps maîtrisé par les industriels, surpassent IrO₂ dans ces conditions, et sont donc des matériaux très prometteurs pour la catalyse de l'OER en électrolyse alcaline de l'eau.





Figure 1 : Evolution de la surtension de l'OER en fonction de la teneur en Fe dans les catalyseurs oxo-hydroxydes lamellaires de NiFe [1]. Les croix rouges sont relatives aux surtensions mesurées dans nos expériences sur les aciers polis (sans activation).

Figure 2 : Potentiel à J=10 mA.cm⁻² des cinq nuances d'acier après un processus de quatre activations, en comparaison aux performances de IrO₂ (100 μ g.cm⁻² et 20 μ g.cm⁻²) dans un électrolyte de 0.1M KOH, 25°C.

[1] F. Dionigi and P. Strasser, Adv. Energy Mater., 2016, 6, 16006621

PACEEP 14 : De l'électrolyte liquide à l'électrolyte solide, vers l'incorporation des catalyseurs PtNi nanostructurés en assemblage membrane électrodes

<u>Camille Roiron¹</u>, Arnaud Viola¹, Vincent Martin¹, Kavita Kumar¹, Masuma-Sultana Ripa², Sylvain Brimaud², Frédéric Maillard¹, Laetitia Dubau¹

¹LEPMI - Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble ²Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung (ZSW) 89081 Ulm, Germany

Parmi les nombreux composants des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), le catalyseur cathodique, siège de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) lente cinétiquement, est un levier historique pour l'amélioration des performances électrochimiques. Depuis une vingtaine d'années, le matériau de référence pour catalyser l'ORR à la cathode des PEMFC est composé de nanoparticules de platine déposées sur des supports carbonés à haute surface spécifique. Cependant, des catalyseurs bimétalliques architecturés (PtNi, PtCo, ...) ont été développés et présentent des performances électrochimiques intrinsèques nettement supérieures ^[1]. Ces matériaux laissent espérer une amélioration importante du rendement des systèmes de PEMFC à condition que les performances en assemblage membrane électrodes (AME) soient comparables à celles observées en électrolyte liquide via le dispositif d'électrode à disque tournant (RDE). A ce jour, le peu d'études présentant l'intégration de ces catalyseurs dans des AME montrent des résultats décevants ^[2]. Le transport des protons par le ionomère dans les AME et l'accès des gaz réactifs aux sites actifs entrainent de nouvelles contraintes qui peuvent être plus problématiques pour ces catalyseurs de taille supérieure aux catalyseurs classiques. De plus, les protocoles de fabrication des AME et les conditions de mesures des performances diffèrent et compliquent le transfert des électrocatalyseurs prometteurs en RDE vers l'objet technologique que représente l'AME.

Afin de comprendre et de diminuer l'écart de performance entre l'électrolyte liquide et l'électrolyte solide, des catalyseurs représentatifs de la diversité des nouveaux catalyseurs PtNi sont étudiés. Les catalyseurs PtNi sélectionnés sont de type « éponge » (comportant des particules poreuses polycristallines (50 nm) riches en défauts structuraux et en joints de grains) ou de type « octaèdre » (avec des nanoparticules facettées présentant préférentiellement des facettes (111) de l'alliage PtNi ^[3,4]). Au cours de cette présentation, j'aborderai le transfert de ces deux types de particules synthétisés à l'échelle du gramme pour pouvoir être intégrés en AME. Le suivi de leur évolution structurale et physico-chimique lors des différentes étapes de confection de l'AME et dans les premiers moments de fonctionnement sera également discuté.



Figure 3- Imagerie par microscopie électronique à transmission (TEM) des catalyseurs PtNi/C de type éponge (gauche) et octaèdre (droite)synthétisés au LEPMI

- [2] R. Sakamoto et al., Journal of Power Sources 2014, 269, 117-123.
- [3] R. Chattot et al., *Nature Materials* **2018**, *17*, 827-833.
- [4] T. Asset et al., ChemPhysChem 2018, 19, 1552-1567.

^[1] H. Mistry et al., Nature review materials 2016, 1, 1-14.

PACEEP 15 : Optimization of RRDE parameters for porous carbon materials used as ORR electrocatalysts

<u>Javier Quílez-Bermejo¹</u>, Lara Bouleau¹, Sara Pérez-Rodríguez¹, Maria T. Izquierdo², Feina Xu³, Vanessa Fierro¹, Alain Celzard¹

¹ Université de Lorraine, CNTS, IJL, F-88000, Épinal, France ² Université de Lorraine CNTS ; LEMTA, F-54000, Nancy, France ³ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018, Zaragoza, Spain

The sluggish kinetics and large overpotential of the oxygen reduction reaction (ORR), which occurs in the cathode electrode of these systems, leads to the use of high-loading platinum-based electrocatalysts. The scarce and high cost of this metal makes the large-scale commercialization impossible [2]. Carbon-based electrodes are proposed as a promising electrocatalysts for the ORR due the their active sites, which involve porosity and surface chemistry [3]. The popular metal-doped carbons have been widely studied and are adapted to most electrochemical devices, being the rotating disk electrode the most useful tool to evaluate the ORR electrocatalytic performance. However, carbon materials, especially those based on a well-developed porosity, have been less explored, and experimental parameters need to be adjusted to reach the best performance towards the ORR [4].

In this work, we have studied the following parameters: (i) the relevance of the use of RRDE or Koutecky-Levich equations for estimating the number of electrons transferred; (ii) the percentage of ionomer (Nafion®) in the carbon electrode; (iii) the carbon; (iv) the carbon grinding method; and (v) the selection of the upper potential of ORR experiments. This study has been done using a home-made porous carbon material ($A_{BET} = 550 \text{ m}^2/\text{g}$) and a highly porous carbon material ($A_{BET} = 1200 \text{ m}^2/\text{g}$). Optimization of the experimental conditions should be performed for each material studied, and we provide important benchmarks for the appropriate evaluation of the catalytic activity in ORR of carbon-based catalysts.

Acknowledgement

This study was supported by the TALiSMAN and TALiSMAN2 projects, funded by ERDF, and the French PIA project "Lorraine Université d'Excellence" [reference ANR-15-IDEX-04-LUE].

References

[2] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.J. Choi, J.B. Baek, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, Chem. Rev. 2015, 115, 4823-4892.

[4] R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, Determination of the electron transfer number for the oxygen reduction reaction: from theory to experiment, ACS Catal. **2016**, 6, 4720-4728.

^[1] Hydrogen Roadmap Europe : A sustainable Pathway for the European Energy Transition. 2019.

^[3] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR. A critical assessment about the role of heteroatoms, Carbon **2020**, 165, 434-454.

PACEEP 16 : Carbon Support Effects on the Properties of Platinum-Yttrium Nanoalloys for the Oxygen Reduction Reaction

Carlos A. Campos-Roldán¹, <u>A. Parnière¹</u>, N. Donzel¹, F. Pailloux², P.-Y. Blanchard¹, D. J. Jones¹, J. Rozière¹, S. Cavaliere^{1,3}

 ¹ ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France
² Institut P', CNRS - Université de Poitiers – ISAE-ENSMA - UPR 3346, 11 Boulevard Marie et Pierre Curie, Site du Futuroscope, TSA 41123, 86073 Poitiers cedex 9, France
³ Institut Universitaire de France (IUF), 75231 Paris cedex 05, France

Electrocatalysts of high mass activity, high electrochemical surface area and long-term stability are required for the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode of fuel cells. In this sense, Nørskov et al.¹ demonstrated that alloying Pt with Y substantially improves both the ORR activity and the stability respect to pure Pt and conventional Pt-alloys. However, the production and exploration of Pt-Y alloys at the nanoscale is still challenging. Herein, Pt-Y nanoalloys were produced using the most frequently employed commercially available carbon supports, i.e. Vulcan XC-72 (Cv), Ketjenblack EC-300J (KB300) and Ketjenblack EC-600JD (KB600). The electrocatalysts prepared were characterized and evaluated towards the ORR in acidic medium. Combined spectroscopies revealed that the carbon support influences the nature of the crystalline phase, particle size and near-surface chemistry of Pt-Y nanoalloys that are formed (see Figure 1a): while the extremely high surface area of KB600 leads to the formation of small nanoparticles with a low alloying degree, it seems that the surface area and pore size distribution of KB300 favor Pt-Y interactions throughout the synthesis, producing mainly 5 nm Pt₃Y nanoparticles. Meanwhile, the lower surface area of Cv allows the formation of Pt₃Y and Pt₅Y nanoparticles. This carbon support effect was correlated to the activity/stability towards the ORR of the prepared nanoalloys, concluding that such property transitions modulate the ORR activity/stability of the nanostructured system, and lead to the best overall performance on PtxY/KB300,² see Figure 1b. Our contribution provides insights for the optimal design of highly active/durable carbon-supported Pt-Y nanostructured electrocatalysts for fuel cells.



Figure 1: (a) XRD patterns and (b) kinetic current (normalized by Pt mass) as function of the potential of PtxY/Cv, PtxY/KB300 and PtxY/KB600.

References

[1] Greeley, J.; Stephens, I. E.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Norskov, J. K., *Nat Chem* **2009**, 1 (7), 552-6.

[2] C.A. Campos-Roldán, A. Parnière, N. Donzel, F. Pailloux, P. Blanchard, D. Jones, J. Rozière, S. Cavaliere, ACS Applied Energy Materials 2022 5 (3), 3319-3328.

PACEEP 17 : Towards the implementation of poison-tolerant anodes for direct isopropanol fuel cells

<u>Jesús González-Cobos</u>,¹ Darío Cantero-Martín,^{1,2} Essyllt Louarn,¹ Valérie Meille,¹ Nicolás Grimaldos-Osorio,¹ Mathieu Prévot,¹ Antonio de Lucas-Consuegra,² Philippe Vernoux¹

¹Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France ²Department of Chemical Engineering, School of Chemical Sciences and Technologies, University of Castilla-La Mancha, Avenida Camilo José Cela 12, Ciudad Real 13005, Spain

Introduction

The use of direct liquid fuel cells is acquiring increasing interest as an alternative to hydrogen fuel cells, given the low H₂ volumetric energy density and difficulties linked to its storage, transport and handling. In particular, direct isopropanol fuel cells (DIFC) has two main competitive advantages: i) Isopropyl alcohol (IPA) electrooxidation reaction leads to negligible CO₂ production at the anode, as opposed to the oxidation of methanol or ethanol, among others,¹ and ii) the main oxidation product, i.e., acetone, is easily hydrogenated back to 2-propanol either catalytically or electrochemically. In this way, acetone becomes a promising hydrogen receptor to be coupled with liquid organic hydrogen carriers in a proper transfer hydrogenation system.² However, DIFCs typically employ Pt-based anodes, which suffer from a strong metal deactivation due to adsorbed acetone. The use of binary catalysts like PtRu partially solves this problem,^{1,3} but a deep understanding of this particular deactivation phenomenon still lacks. In the present work, isopropanol electrooxidation reaction in acidic media has been studied on Pt/C and PtRu/C catalysts under different operation conditions to evaluate the electrocatalytic activity, selectivity and stability of these model electrodes and to determine the most appropriate conditions to avoid or mitigate the catalyst deactivation.

For this purpose, a 3-electrode electrochemical cell has been used, where the working electrode is Pt/C or PtRu catalyst deposited on carbon cloth, the counter electrode is a Pt mesh and the reference electrode is Ag/AgCl 3M KCl, and the supporting electrolyte is 1 M H_2SO_4 was employed as supporting electrolyte (pH 0.3, with different isopropanol concentrations (0-1 M) and cell temperatures (25-60°C) in a potential range from 0 to 1 V vs. RHE.

Main results

PtRu/C showed to be more active than Pt/C in terms of onset potential and geometric area-normalized current density, as well as also more stable. Different reaction mechanisms were observed depending on the applied potential, as evidenced by the different influence of isopropanol concentration and temperature found on each oxidation peak during cyclic voltammetry measurements. The operation conditions also strongly affected the catalyst poisoning, as observed in a systematic chronoamperometry study carried out at different potentials. With both catalysts, the catalyst deactivation was harder as the potential and IPA concentration are increased, and the temperature is decreased. Interestingly, a regeneration protocol not harmful to the catalyst has been validated under all studied conditions, consisting of the intercalation of short negative polarizations. Thus, the beneficial role of Ru in PtRu catalysts for isopropanol oxidation is confirmed and the operation conditions in acidic media have been optimized after a systematic evaluation of the catalyst deactivation phenomenon by acetone poisoning. With a view to the implementation of DIFC, the convenience of operating at low potential (0.1-0.3 V vs. RHE at the anode) is evidenced, despite the low current densities obtained, given the much higher catalyst tolerance to acetone poisoning and metal stability in this regime.

^[1] M. Brodt, K. Müller, J. Kerres, I. Katsounaros, K. Mayrhofer, P. Preuster, P. Wasserscheid, S. Thiele, Energy Technol. 2021, 9, 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. Mayrhofera, P. Wasserscheid, *Energy Environ. Sci.* 2019, *12*, 2305.

^[3] C.-G. Lee, H. Ojima, M. Umeda, Electrochim. Acta 2008, 53, 3029.

PACEEP 18 : Synthèse et caractérisation de supports carbonés à partir de composés issus de la biomasse

Neha Neha, Sabine Valange, Stève Baranton, Christophe Coutanceau

IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France

La biomasse lignocellulosique issue des déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière est une source de carbone renouvelable très abondante. La cellulose compte pour environ 50 % de la matière première que représentent les bio-polymères (lignine, hémicellulose, cellulose). Les composés de dépolymérisation de la cellulose peuvent désormais être obtenus de manière aisée par l'utilisation de méthodes alternatives d'activation (broyage réactif, ultrasons, plasma froid atmosphérique, etc.).

Cette contribution se propose de présenter une stratégie durable et abordable de synthèse pour obtenir des supports carbonés poreux nanostructurés. La méthode est basée sur un procédé de carbonisation hydrothermale d'une famille de composés issus de la biomasse comme précurseurs carbonés (cellulose, D-glucose, cellobiose, α -cyclodextrine et β -cyclodextrine) en présence d'un agent porogène de type copolymère à bloc (Pluronic P123, comportant deux blocs hydrophiles identiques composés de chaines d'oxyde de polyéthylène [EO] et d'un bloc central hydrophobe composé de chaines d'oxyde de polypropylène [PO]). La porosité est ensuite libérée après une étape d'activation physique.

Les synthèses hydrothermales ont été réalisées dans un autoclave en acier inox sous pression autogène et chauffé à 200 °C pendant 12 heures à partir de 2 g de Pluronic P123 et 9,6 g de précurseurs carbonés mixés dans 120 ml d'eau ultrapure. Le produit de réaction est alors traité thermiquement à 900 °C ou 1000 °C sous flux d'azote pendant 2 heures. Certaines poudres ont subi un broyage manuel intensif. Les poudres de carbone ont été analysées par différentes méthodes physicochimiques (adsorption d'azote, MEB, XPS, Raman). Elles ont ensuite été utilisées pour déposer des nanoparticules de platine (synthétisé par méthode polyol), et enfin caractérisées par MET, DRX, voltammétrie cyclique en milieu HClO₄ 0,1 M désaéré et par voltammétrie linéaire en milieu HClO₄ 0,1 M saturée en oxygène.

Remerciements :

Ces travaux sont financés par une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-20-CE05-0010).

PACEEP 19 : Supports de carbone fonctionnalisés pour cathodes de pile à combustibles plus stables et actifs

Alice PARNIÈRE1, Pierre-Yves BLANCHARD1, Sara CAVALIERE1,2, Nicolas DONZEL1, Jacques ROZIÈRE1, Deborah J. JONES1

¹ Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Laboratoire des Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie UMR 5253 CNRS - Université Montpellier, 34095 Montpellier Cedex, France ² Institut Universitaire de France, Paris, France

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont des candidats prometteurs comme convertisseurs d'énergie propre. L'un des défis majeurs pour ces dispositifs est l'augmentation de leur durée de vie, qui est reliée à la durabilité de leurs composants, notamment la membrane et les électrodes. Ces dernières sont conventionnellement composées d'un catalyseur à base de platine déposé sur un support carboné et d'un ionomère, l'ensemble permettant le transport de réactifs, électrons et protons nécessaire au fonctionnement de la pile. Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux est d'augmenter la durabilité des électrodes en modifiant le support carboné afin d'augmenter d'une part sa résistance à la corrosion et d'autre part son interaction avec le catalyseur et l'ionomère.

Pour cela, des noirs de carbone ont été fonctionnalisés par un hétéroatome (azote) *via* un traitement par plasma de diazote [1]. Les supports étudiés présentent des surfaces spécifiques et des porosités différentes afin d'étudier l'impact de ces propriétés sur la fonctionnalisation chimique.

Les matériaux ainsi modifiés ont été caractérisés par analyse élémentaire et par XPS pour étudier d'un point de vue quantitatif et qualitatif le dépôt effectué. L'effet du traitement par plasma sur la morphologie et sur la porosité des supports carbonés a été évalué par microscopie électronique à transmission (MET) et par adsorption/désorption d'azote. L'influence de la fonctionnalisation des supports carbonés sur leur interaction avec l'ionomère et avec le catalyseur a été analysée par titration calorimétrique isotherme et par calorimétrie à immersion. Le traitement plasma pourrait également améliorer la stabilité électrochimique des matériaux fonctionnalisés. Pour évaluer cela, leur résistance à la corrosion a été déterminée par chronoampérométrie à haut potentiel. De plus, des nanoparticules de platine ont été synthétisées et déposées sur ces supports permettant ainsi d'accéder aux propriétés électrocatalytiques de ces matériaux en électrochimie *ex situ* ainsi qu'à leurs performances et durabilité dans les cathodes des PEMFC [2], [3].

Les paramètres expérimentaux tels que la durée de traitement et la puissance ont permis d'obtenir des noirs de carbone avec différents taux et types de fonctionnalités azotées permettant d'établir des relations structure/propriétés avec un impact majeur pour l'application en pile.

- [1] A. Parnière et al., "Nitrogen Plasma Modified Carbons for PEMFC with Increased Interaction with Catalyst and Ionomer," J. Electrochem. Soc., vol. 169, no. 4, p. 044502, 2022.
- [2] J. Ma *et al.*, "Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: Effect on the oxygen reduction reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11891–11904, 2015.
- [3] E. Hornberger *et al.*, "Impact of Carbon N-Doping and Pyridinic-N Content on the Fuel Cell Performance and Durability of Carbon-Supported Pt Nanoparticle Catalysts," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022.

Les auteurs remercient les financements des projets GAIA n ° 826097 et IMMORTAL n ° 101006641 (Fuel Cells and Hydrogen 2, programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union Européenne).

PACEEP 20 : Operando study of cobalt-substituted polyoxometalates as oxygen evolution reaction catalysts

Benjamin Rotonnelli¹, Saloua Nouma^{1,2}, Anna Proust³, Jean-Jacques Gallet⁴, Elena Savinova¹

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France ²ICPMS, UMR 7504 CNRS-Université de Strasbourg, 23 rue de Loess, 67034 Strasbourg, France ³IPCM, UMR 7201 CNRS-Sorbonne Université, 4 place de Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France ⁴LCPMR, UMR 7614 CNRS-Sorbonne Université, 4 place de Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

Electrolysis of water in neutral media and seawater electrolysis are attracting an increasing amount of attention. However, the development of electrocatalytic materials for water electrolysis has largely been focused on catalysts operating in highly alkaline or acid medium. Recently ^{1,2}, late transition metal-substituted polyoxometalates have been suggested as a new class of promising oxygen evolution reaction (OER) catalysts in neutral media. $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ and $[Co_9(H_2O)_6(OH)_3(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$ (Co-POMs) are particularly interesting as (i) they are made of earth abundant elements and (ii) could offer a molecular model for the oxygen reduction reaction (OER) theoretical and mechanistic study. Yet even though their catalytic activity in chemical water oxidation has been proven (*e.g.*, using $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ co-oxidant¹), their activity and stability during the OER electrocatalysis is still debated. Indeed, CoO_x is observed in samples characterized after OER as a Co-POM degradation product and is suspected to be the true catalyst. In this project, we aim to use different in-operando techniques (TEM, XPS, NEXAFS: cf. Fig.1) to figure out whether the Co-POM species are a true catalyst or rather a pre-catalyst leading to the formation of more active CoO_x species. To do so, (i) electrocatalyst stability and activity range were assessed through cyclic voltammetry and the degradation products were characterized by SEM and XPS; furthermore (ii) a method to graft the Co-POM onto graphene-like materials has been developed. The latter is a necessary step for the ensuing operando photoelectron and electron microscopy studies, which preliminary findings are presented here.



Figure 1: Electrochemical *in-operando* Dip & Pull NEXAFS spectroscopy design to study the OER mechanism.

- 1. Q. Yin et al., Science (1979), 328, 342-345 (2010).
- 2. T. C. Nagaiah, et al., Journal of Materials Chemistry A, 9, 9228-9237 (2021).

PACEEP 21 : Electro-reforming of poly(ethylene glycol) solutions for the production of H2 at low temperature

N. Grimaldos-Osorio^{1,2}, F. Sordello², M. Passananti², V. Monteil³, P. Vernoux¹, A. Caravaca¹

¹ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France
² Dipartimento di Chimica, Universitá di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125, Turin, Italy
³ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, Chemistry, Catalysis, Polymers and Processes (C2P2), 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France

Hydrogen is an essential industrial target area, not only because of its use as an energy carrier and practical employment in fuel cells but also for its role as a significant raw material of the chemical industry [1]. Hydrogen can be produced by different processes (CH₄ reforming being the most common), but the electrolysis of water is called to be an environmentally friendly solution. This process has taken force lately because it can be easily integrated to the electrical grid and use renewable energy sources (i.e. solar or wind) to produce pure H₂ from water, producing only O₂ as a by-product [2]. However, the thermodynamic cell voltage to achieve the water electrolysis reaction is around 1.23 V at room temperature [3]. Consequently, different strategies have been proposed to electrolyze organic molecules instead of water at the anode of low-temperature electrolyzers to reduce the energy demand. Plastic wastes contain an abundant source of hydrogen can be a promising renewable feedstock for electrolysis. A handful of studies have been published on this approach. Among them, our group published two studies considering the electro-reforming of poly(methyl methacrylate) (PMMA) [4,5]. Even if some initial findings demonstrate the proof-of-concept, several limitations were found: accumulation of species at the anode and poisoning. Moreover, the fact of having only C-C bonds in the main PMMA chain complicate considerably hinders the process kinetic.

To go further on the understanding of the electrochemical oxidation of polymeric materials, we investigated the electro-oxidation of poly(ethylene glycol) (PEG) in a Proton Exchange Membrane (PEM) reactor. The system was initially studied using ethylene glycol on state-of-the-art electrodes. The anode formulation and morphology were optimized for its application to these organic macromolecules. The impact of temperature (30-80 °C), polymer concentration (1-20 g L⁻¹) and molecular weight (200-4000 g mol⁻¹) on the performance of the system was investigated. It was found that PEG can be electro-oxidized following two main routes involving weakly adsorbed or strongly chemisorbed species. Moreover, the production and purity of hydrogen in the cathode compartment was verified by an on-line mass spectrometer (Figure 1a), with a faradaic efficiency of 99.75%. The size of the macromolecules decreased after a chrono-amperometry experiment, as confirmed by steric exclusion chromatography (SEC) (Figure 1b), demonstrating the partial electro-oxidation of polymers containing C-O bonds in their main chain. The application of this concept for the production of hydrogen by electrochemical means seems promising, but further research in this field is necessary.



Figure 1. a) In-situ H₂ measured by mass spectrometry during a CV experience with PEG1000, and b) M_w distribution of PEG1000 before and after a CA (800 mV for 5h).

- Ayers et al., Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., vol. 10, no. 1, pp. 219-239, 2019.
- [2] S. Shiva Kumar et al., Mater. Sci. Energy Technol., vol. 2, no. 3, pp. 442–454, 2019.
- [3] J. González-Cobos et al., J. Phys. Chem. C, vol. 120, no. 13, pp. 7155–7164, 2016.
- [4] Grimaldos-Osorio et al., J. Power Sources, 480 (July), pp. 1–9, 2020.
- [5] Grimaldos-Osorio et al.,. Int J Hydrogen Energy, xx, 1-15, 2022.

[1] K.

PACEEP 22 : In-situ estimation of effective diffusion coefficients in PEMFC

R. Bligny¹, J. Dillet¹, T. Schmitt^{1,2}, U. Sauter², S. Didierjean¹, G. Maranzana¹

¹University of Lorraine, CNRS, LEMTA, Vandoeuvre-les-Nancy, France ²Robert Bosch GmbH, Corporate Research, Stuttgart, Germany remi.bligny@univ-lorraine.fr

In order to optimize cell design and material properties, accurate modelling of PEMFCs is highly needed. A complete modelling can incorporate up to tens of parameters and require parameter estimations from in-situ or ex-situ experiments to be the most representative of a real fuel cell. Vetter and Schumacher[1] identified the diffusion coefficient of dissolved water in the membrane as one of the most sensitive parameters for a fuel cell model. On their side, Pant et al.[2] Classified the GDL porosity and tortuosity in the five most sensitive parameters, depending on working conditions. These two parameters influence the gas phase diffusion and are considered in the effective diffusion coefficient through the Bruggeman law for instance. In this sense, estimations of these parameters are needed to improve fuel cells modelling. A complete experimental bench has been developed to investigate mass transfer in the cell. Membrane humidifiers are used to accurately control the dew point temperature of inlet gases. Differential pressure sensors are set up between cell inlets and outlets to consider the real total gas pressure in the channels. Four humidity sensors allow to measure the dew point temperatures of inlet and outlet gases, not only in steady-state but also in transient regimes. By imposing a water concentration difference between channels, a water flux through the assembly is triggered and measured by a water balance. A dissociative method is set up, allowing to discriminate between gas phase and adsorbed water diffusions: carrier gas, cell-averaged water concentration, total pressure and plates temperatures are varied in order to identify transport mechanisms and to develop and validate a water transfer model.





[1] R. Vetter and J. O. Schumacher, "Experimental parameter uncertainty in proton exchange membrane fuel cell modeling. Part I: Scatter in material parameterization," *Journal of Power Sources*, vol. 438, p. 227018, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227018.

[2] L. M. Pant, S. Stewart, N. Craig, and A. Z. Weber, "Critical Parameter Identification of Fuel-Cell Models Using Sensitivity Analysis," J. Electrochem. Soc., vol. 168, no. 7, p. 074501, Jul. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac0d68.

PACEEP 23 : Selective photoelectrocatalytic oxidation of glycerol to high value-added glyceraldehyde with simultaneous hydrogen generation via WO₃-based materials in a PEM reactor

Jie Yu, Frederic Dappozze, Philippe Vernoux, Angel Caravaca,* Chantal Guillard *

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

Photoelectrocatalytic (PEC) glycerol oxidation is a promising technology for the simultaneous valorization of biomass waste and hydrogen generation. However, very few PEC studies have accomplished the selective production of value-added oxidation chemicals such as glyceraldehyde or dihydroxyacetone (DHA), especially under near-neutral conditions.¹ Herein, we report the outstanding PEC activity and stability of a monoclinic WO₃ catalyst synthesized by a simple hydrothermal method for the selective generation of these C3 chemicals with simultaneous hydrogen generation. The joint selectivity of glyceraldehyde and DHA, among all liquid products, remained above 87% in a wide potential range (0.5-2.0 V vs. RHE) in a traditional 3-electrode PEC cell. Compared to the pure photocatalytic (PC) process, glyceraldehyde and DHA production were enhanced up to 4.5 and 11.5 times, respectively, by means of the external bias, with a stable faradaic efficiency above 50% of the additional holes hypothetically generated, in the whole studied potential range. Through different characterization techniques and the comparative analysis of the results obtained with a commercial WO₃/TiO₂ catalyst, the influence of the applied potential and the catalyst activity for water oxidation in the glycerol reaction mechanism are discussed, as well as the key role of the sub-stoichiometric tungsten oxide content and the corresponding catalyst oxygen vacancies, which confer very advantageous properties to WO₃-based materials for the selective PEC valorization of glycerol. Furthermore, a protonexchange membrane (PEM) PEC reactor was applied to achieve the spatial separation of glycerol oxidation to 3C products glyceraldehyde along with DHA in the anodic compartment and simultaneous hydrogen generation in the cathodic compartment. Three key parameters of light, external voltage, and temperature on PEC performances were explored by optimization of working conditions as well as the comparisons of pure PC, (thermal)catalytic (TC) and electrocatalytic (EC) activities. The unprecedented high selectivity of glyceraldehyde and DHA with the improved current was achieved with UV irradiation at 1.2 V of cell potential under 60 °C.



Fig. 1 Variation of (a-b) the yield and (c-d) the liquid product selectivity of glyceraldehyde and DHA on DTW5 and WO₃ catalysts as a function of the applied potential.

^[1] D. Liu, J.-C. Liu, W. Cai, J. Ma, H. Bin Yang, H. Xiao, J. Li, Y. Xiong, Y. Huang and B. Liu, Nat. Commun. 2019, 10, 1–8.

PACEEP 24 : Les MXènes, des matériaux 2D prometteurs comme support conducteur pour l'électrocatalyse

L. Loupias, M. Benchakar, C. Morais, S. Célérier, A. Habrioux

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073 Poitiers, France

Les MXènes constituent la plus récente et probablement la plus large famille de matériaux bidimensionnels. [1-2] Ces matériaux, à la chimie versatile, formés de feuillets de carbure (ou carbonitrures) de métaux de transition, offrent une alternative intéressante et déjà avérée pour de nombreuses applications telles que le stockage et la conversion de l'énergie ou le blindage électromagnétique. Les MXènes sont synthétisés par élimination de l'élément A [3] dans les précurseurs céramiques nanolamellaires que sont les phases MAX, famille comptant plus de 150 composés, où M est un métal de transition, A un élément des colonnes 13 ou 14 du tableau périodique et X est C et/ou N. Leur richesse chimique peut être mise à profit pour élaborer des catalyseurs composites stables et actifs pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

Ce poster consistera à présenter (i) les MXènes et leur richesse chimique et (ii) en quoi ces matériaux sont prometteurs comme supports d'électrocatalyseurs pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. En particulier, les composites MoS_2/Mo_2CT_x et Ni_xFe_y/Mo_2CT_x seront présentés. [4] Ces matériaux dans lesquels le MXène Mo_2CT_x joue le rôle de support sont très actifs pour les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène respectivement.



Figure 1. A droite : représentation schématique d'un électrolyseur alcalin à base de MXènes. A gauche : Intérêt des MXenes comme support de catalyseur.

Références :

- [1] A. Vahidmohammadi et al., Science, 2021, 372, 1165.
- [2] M. Naguib et al., Advanced Materials, 2021, 33, 2103393.
- [3] M. Benchakar et al., Applied Surface Science, 2020, 530, 147209.
- [4] M. Benchakar et al., Journal of The Electrochemistry Society, 2020, 167, 124507.





Fédération de recherche Hydrogène

RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION SO "Production d'hydrogene par electrolyse haute temperature et piles à combustible de type SOFC"

<u>Responsables scientifiques :</u> <u>Annie LE GAL LA SALLE et Jean-Marc BASSAT</u>

Réunion plénières d'Aussois Lundi 30 mai– vendredi 3 juin 2022

SO 1 : Relation entre les microstructures et les propriétés électriques des céramiques conductrices ioniques

Marlu César Steil

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, F-38000 Grenoble

Depuis le travail original de Bauerle [1], plusieurs études ont souligné l'intérêt de la spectroscopie d'impédance pour l'analyse des effets de la microstructure sur les propriétés électriques de céramiques conductrices électriques. Cette technique, relativement bien instrumentée maintenant, permet de séparer les diverses contributions à la relaxation diélectrique et à la résistivité des matériaux [2]. En revanche, l'attributions des contributions à des éléments constitutifs des céramiques, tels que les grains, joints de grains, pores, phases secondaires, n'est pas toujours aisée. L'étude présentée est principalement consacrée à la compréhension des propriétés électriques des matériaux de microstructure hétérogène et repose sur une analyse globale des propriétés électriques des matériaux denses et poreux.

Les matériaux poreux étudiés ont été principalement de la zircone stabilisée dans la phase cubique avec de l'yttrium (YSZ). Des céramiques d'YSZ avec une porosité contrôlée ont été préparées par deux méthodes : i) Frittage des pastilles à différentes températures entre 1100 et 1600°C ; ii) utilisation des microbilles de poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) (MB) comme agent porogène. Dans ce dernier cas, la taille et la forme de pores ont été contrôlées. Les microbilles de poly-méthacrylate de méthyle (PMMA MB) de différentes granulométries (3, 6, 10, 30, 50 et 100 μ m) ont été utilisées comme agent porogène dans différents pourcentages volumiques (12, 15, 25, 35, 50 ou 65 vol.%). La microstructure a été observée par Microscopie Electronique à Balayage. La figure 1 montre les micrographies SEM d'échantillons poreux YSZ fabriqués avec du PMMA MB et les diagrammes d'impédance obtenus à 350 °C pour les échantillons fabriques avec 25 % de porogène et différentes tailles de pores [3].





La théorie du milieu effectif de Bruggeman et la théorie de la percolation peuvent être combinées pour constituer une théorie générale pour décrire la conductivité électrique des mélanges binaires [4]. En effet, nous démontrons que le modèle de Bruggeman peut être utilisé pour prédire la conductivité apparente si la porosité est inférieure à 25 %, montrant ainsi que la réponse d'impédance inclut l'effet de la sinuosité et de la constriction des lignes de courant induite par les pores. La principale implication de notre étude est que la réponse électrique hautes fréquences (HF) des matériaux hétérogènes n'est pas spécifique de la phase conductrice mais traduit les propriétés électriques du matériau dans sa globalité. En effet, l'amplitude et la distribution de fréquences du demi-cercle HF dépendent de la fraction volumique, de la nature chimique et de la distribution de la deuxième phase dans le matériau qui se traduit par le facteur de tortuosité de la phase conductrice.

[1] J.E. BAUERLE, J. Phys. Chem. Solids (1969) 30, 2657-70.

[2] HS. P. S. Badwal, J. Drennan, J. Mater. Sci. 22 (1987); L. DESSEMOND, These, Grenoble 1992; M. C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. 144 (1) (1997); J. Van herle, R. Vasquez Cavieres, D. Akyuz, K. Barthel, J. Eur. Ceram. Soc. 21(2001); D. Pérez-Coll, E. Sánchez-López, G. C. Mather, Solid State Ionics 181 (21-22) (2010).

[3] A. Cordier, H. El Khal, E. Siebert, M.C. Steil, Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 2518–2525.

[4] D-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, R. E. García, Mater. Sci. Eng. 21 (2013) 74009-74015.

SO 2 : Modélisation des mécanismes de réaction au sein d'électrodes à oxygène La₂NiO_{4+δ}

<u>Giuseppe Sdanghi</u> (1,2), Lydia Yefsah (2,3), Fabrice Mauvy (1), Elisabeth Djurado (3), Jean-Marc Bassat (1), Jérôme Laurencin (2)

¹ICMCB, Univ. Bordeaux, 33608 Pessac, France ² CEA-Liten, Univ. Grenoble Alpes, DTCH, 38000 Grenoble, France ³ LEPMI, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, 38000 Grenoble, France

Le matériau d'électrode sur-stœchiométrique en oxygène $La_2NiO_{4+\delta}$ (LNO) est considéré aujourd'hui comme une solution alternative aux électrodes à oxygène classiques à base de pérovskites. En effet, le LNO est chimiquement stable dans une large gamme de températures et de pressions partielles d'oxygène, offrant une conductivité à la fois ionique et électronique (MIEC) élevée ainsi qu'une cinétique de réaction de réduction de l'oxygène assez rapide.

Dans des travaux précédents [1], il a été montré que les performances des électrodes MIEC peuvent être significativement améliorées par une optimisation microstructurale. Dans ce but, une connaissance approfondie des mécanismes de réaction est nécessaire pour identifier la microstructure la plus adaptée qui améliore la réponse de l'électrode. Dans ce travail, nous proposons une approche couplant expériences et modélisation visant à étudier les mécanismes de réaction pour l'électrode à oxygène LNO. Deux principaux chemins de réaction ont été considérées : (i) l'incorporation/excorporation d'oxygène à l'interface gaz/électrode (chemin de volume) et ; (ii) le transfert de charge direct aux TPBIs (chemin de surface). Les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance dans diverses conditions de fonctionnement (650-750 °C, 0,15-1 atm et \pm 100 mA cm⁻²) ont été enregistrés en utilisant une configuration à trois électrodes. Ces données expérimentales ont été utilisées pour calibrer le modèle basé sur les réactions ayant lieu au sein de l'électrode. Le modèle développé est capable de reproduire fidèlement la forme des diagrammes d'impédance expérimentaux quelles que soient la température et la pression étudiées. Le lien entre la microstructure, les mécanismes de réaction et les performances de l'électrode a été ainsi dévoilé.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projer ECOREVE financé par l'ANR (2019-2022)

[1] E. Effori, J. Laurencin, E. D. R. Silva, M. Hubert, T. David, M. Petitjean, G. Geneste, L. Dessemond, and E. Siebert, J. Electrochem. Soc., 168, 044520 (2021).

SO 3 : Retour d'expérience de l'ANR MCEC « co-électrolyse de H₂O et CO₂ dans les carbonates fondus »

Michel Cassir

PSL Research University, Chimie Paristech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

Le captage et la valorisation du dioxyde de carbone sont devenus des enjeux industriels et environnemental de premier plan. Les milieux carbonates, fondus déjà utilisés dans les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC), présentent un grand intérêt du fait qu'ils permettent de solubiliser facilement ce gaz à effet de serre. L'ANR MCEC s'est attachée (2018-2022) à comprendre et optimiser l'électrolyse du CO₂ à haute température dans ces milieux fondus, parallèlement à l'électrolyse de H₂O. Ce sujet a été analysé sous divers angles :

- a- La modélisation moléculaire par calcul *ab-initio* ou classique (ENS et IRCP/PSL : R. Vuillemier, FX-Couderc, A. Carof).
- b- La spéciation par RMN et spectroscopie Raman, ainsi que les mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance électrochimique (CEMHTI et ISTO, Orléans : C. Bessada, M. Malki, F. Gaillard, A. Zhadan, V. Sarou-Kanian, L. Del Campo).
- c- Les mesures de solubilité par absorption (mesures manométriques), l'étude des mécanismes réactionnels de réduction du CO₂ et la mise en œuvre de la co-électrolyse de H₂O + CO₂ (IRCP/PSL : M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, E. Gürbüz, V. Albin).
- d- La simulation du procédé industriel et ses projections.

De nombreux résultats ont été obtenus. Tout d'abord au niveau de la mise en place de différentes plateformes de mesures électrochimiques et spectroscopiques dans un milieu particulièrement complexe que celui des carbonates fondus et de l'affinement d'un outil de modélisation fine. Si la théorie permet de prévoir la formation de l'espèce $C_2O_5^{2-}$ (de dure de vie extrêmement courte) qui expliquerait la solubilité élevée de CO_2 dans les carbonates fondus, il n'a pas encore été possible de le confirmer par spectroscopies RMN et Raman, quoique des pistes sont envisagées. Par contre, une étude très originale a été menée sur un verre de carbonates K_2CO_3 -MgCO₃ (pression de 1000 bars). Des mesures fiables de solubilité et de conductivité ont été obtenues dans différents mélanges eutectiques de carbonates alcalins fondus, avec en parallèle des calculs théoriques qui devraient permettre de corréler expérience et prévisions. La réduction électrochimique du CO₂ sur électrode de Pt permet d'obtenir du CO selon un processus mono-électronique. La co-électrolyse de H₂O et de CO₂ produit du gaz de synthèse CO + H₂ susceptible de se méthaniser. Finalement, à partir d'une simulation du procédé à l'échelle industrielle de production du CH₄, sur la base de données diverses (littérature, performances connues des MCFC, résultats électrochimiques), une analyse à long terme des coûts et des performances montre que la voie envisagée peut devenir rentable dans un peu plus de 10 ans.

- [1] A. Zhadan, V. Sarou-Kanian, L. Del Campo, L. Cosson, M. Malki, C. Bessada, , In. J Hydrogen Energy 2021, 28, 15059.
- [2] D. Monzer, R. Rivera-Tinoco, and C. Bouallou, Frontiers in Energy Research, 2021, 9:650303.
- [3] D. Monzer, C. Bouallou, Chemical Engineering Transactions, 2022, 94, In Press.
- [4] A. Carof, FX Couderc, D. Corradini, D. Lesnicki, E. Desmaele, R. Vuillemier, Int J Hydrogen Energy, 2021, 28, 15008.
- [5] E. Gürbüz, S. Hubert, L. Jordan, V. Albin, A. Ringuedé, V. Lair, M. Cassir, Ceram Int, 2022, 48, 7448.
- [6] E. Gürbüz, V. Albin, A. Ringuedé, V. Lair, M. Cassir, Electrochim Acta, 2021, 395, 139202.
- [7] E. Gürbüz, E. Grepin, A. Ringuedé, V. Lair, M. Cassir, Frontiers in Energy Research, 2021, 10.3389/fenrg.2021.666165.
- [8] H. Meskine, E. Gürbüz, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, J Hydrogen Energy, 2021, 46, 14913.
- [9] A. Meléndez-Ceballos, E. Gürbüz, A. Brouzgou, V. Albin, A. Ringuedé, V. Lair, M. Cassir, J Electrochem Soc, 2020, 167, 064504.
- [10] H. Meskine, V. Albin, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, J Hydrogen Energy, 2021, 46, 14944.

SO 4 : Une étude à haut débit du système Ba(Ce,Sn,Zr)_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}

<u>O. Rahmouni^{1,2}</u>, G. Cordaro¹, C. Pirovano², V. Duffort² R.N. Vannier², G. Dezanneau¹

¹ Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Laboratoire SPMS, 91190, Gif-sur-Yvette, France

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

L'optimisation des matériaux céramiques conducteurs protoniques constitue un défi car l'espace à explorer en termes de composition et de microstructure est très large et les exigences pour chaque composant de ces matériaux composites sont complexes. Par exemple, un électrolyte doit posséder une conductivité protonique élevée, aucune conductivité électronique dans les atmosphères contenant de l'Air et de l'hydrogène, une grande stabilité dans le CO₂ et dans l'idéal à haute pression de vapeur, un bon frittage (l'ordre de 98%) et une faible réactivité avec les matériaux d'électrode.

Les oxydes à structure pérovskite, tels que les cérates et les zirconates, sont communément reconnus comme les matériaux céramiques conducteurs protoniques de référence dans la littérature. Le diagramme ternaire BaCeO₃-BaSnO₃-BaZrO₃ dopé Y/Yb font l'objet d'étude dans notre travail en tant que matériaux électrolytes dans le but d'évaluer l'influence du cation tétravalent B sur les propriétés structurales et électrochimiques. Des tentatives ont été faites pour accélérer l'exploration de la composition.

Un robot de chimie a été utilisé pour préparer des échantillons de poudre de manière automatisée. Différentes caractérisations ont permis de comparer les propriétés des poudres obtenues par cette voie de synthèse à celles commerciales. La DRX révèle diverses structures, selon la méthode du traitement et les conditions de frittage (Fig. 1). Pour mesurer la prise de l'eau, une analyse thermogravimétrique TGA a été réalisée dans les différentes conditions d'humidité. Des échantillons ont également été étudiés par la diffraction des rayons X in situ à haute température dans des conditions humides et sèches sous N₂. Après la formation des pastilles, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe sous atmosphère d'argon sèche et humide a permis de caractériser et d'analyser les différentes contributions.



Figure 1. Diagrammes ternaires représentant les 18 compositions étudiées et la variation des structures.

SO 5 : Solid Oxide Cell for *Power-to-X* **applications:**

Materials and Design for next generation Solid Oxide Cells

R.Costa, D.M. Amaya Duenas, F. Han, M. Lang, M. Riegraf, N. Sata

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

In the context of energy transition and the increased significance of the increased significance of hydrogen technologies, high temperature electrolysis – i.e. above 600° C – is especially attractive in terms of efficiency over the low temperature electrolysis, if coupled with a renewable heat source, e.g. solar thermal power, or waste heat. High Temperature electrolyzers based on electrolyte supported cell design is currently the most mature technology with systems in the MW range [1].

In this presentation, we focus on two materials innovation to develop the next generation solid oxide cell:

- i) The replacement of the nickel cermet fuel electrode by alternative materials that are more stable and more tolerant against impurities e.g. sulfur impurities is especially attractive for the design of more flexible. [2][3]
- ii) The intercalation of thin and dense ceria barrier layer between the zirconia-based electrolyte and the *state-of-the-art* oxygen electrode as a substitution to sintered barrier layers. [4][5]

Both materials solutions were developed and implemented into electrolyte supported cells at 5 x 5 cm² and electrochemically characterized in various operation, including steam electrolysis, co-electrolysis and fuel cell application. The results are presented and discussed in terms of cells functionality and operational impact for the electrolyzer. A synergistic effect of the combination of the two materials solutions is presented and discussed, giving a perspective towards the design of the next generation solid oxide cell.

[1] Sunfire-Hylink SOEC - https://www.sunfire.de/en/hydrogen consulted in May 2022

^[2] Amaya-Dueñas D.-M., Chen G., Weidenkaff A., Sata N., Han F., Biswas I., Costa R., Friedrich K. A., "A-site deficient chromite with in situ Ni exsolution as a fuel electrode for solid oxide cells (SOCs)", J. Mater. Chem. A, **2021**, 9, 5685 – 5701.

^[3] Riegraf M., Amaya Dueñas D.M., Sata N., Friedrich K.A., Costa R., "Performance and Limitations of Nickel-Doped Chromite Anodes in Electrolyte-Supported Solid Oxide Fuel Cells", ChemSusChem **2021**, 14, 2401-2413.

^[4] Riegraf M., Han F., Sata N., Costa R., "Intercalation of Thin Film Gd-doped Ceria Barrier Layers in Electrolyte Supported Solid Oxide Cells: Physico-chemical Aspects", ACS Applied Materials & Inter-faces **2021**, 13, 31, 37239–37251.

^[5] Riegraf M., Bombarda I., Dömling F., Liensdorf T., Sitzmann C., Langhof N., Schafföner S., Han F., Sata N., Geipel C., Walter C., Costa R., "Enhancing the Mechanical Strength of Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells with Thin and Dense Doped-Ceria Interlayers", ACS Applied Materials & Interfaces, **2021**, 13, 42, 49879-49889.

SO 6 : À propos de la réversibilité des systèmes hybrides à base d'électrolyte composite ?

Simon Hubert, Lamis Atwi, Struan Dow, 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

*simon.hubert@chimieparistech.psl.eu

Tant les avantages que les inconvénients des dispositifs électrochimiques dits "à haute température sont bien connus dans la communauté des piles à combustible que celle 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⁻² 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⁻¹ 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 : 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 ensuite l'évolution des performances obtenues en mode pile à combustible par ajustement des électrodes au vu des résultats précédemment expliqués : densité de puissance de 220 mW.cm⁻² à 650°C dans des conditions proches de celles des MCFC au lieu de 150 mW.cm⁻² 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.

[4] A. Grishin, M. Ben Osman, H. Meskine, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, A. Ringuedé, Energies, 2022, 15, 2688-2707.

^[3] A. Grishin, Thèse, Chimie ParisTech – PSL, 2019.

SO 7 : Synthèse hydrothermale en milieu supercritique et propriétés électrochimiques de BaZrO₃ dopé Yttrium

<u>Gilles Caboche¹</u>, Victoire Lescure^{1,2}, Lionel Combemale¹, Pascal Briois², Maria-Paola Carpanese³, Frédéric Demoisson¹ and Mélanie François¹

 ¹ Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, ICB, FCLAB, UMR6303, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, BP47870, CEDEX, 21078 DIJON, France
² Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS — Université de Bourgogne Franche-Comté,15B, Avenue des Montboucons, 25030 Besançon, France
³ Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering, University of Genoa (UNIGE-DICCA), Via Montallegro 1, 16145 Genoa, Italy

Malgré des recherches intensives depuis 1990, plusieurs défis demeurent dans le domaine des cellules électrochimiques céramiques protoniques (PCEC). L'un des plus importants réside dans la nature hautement réfractaire des matériaux d'électrolyte conventionnels nécessitant des températures de synthèse très élevées par la voie céramique (environ 1500°C) et même des températures plus élevées pendant le frittage. Pour répondre à cette problématique, la synthèse hydrothermale permettant de réduire considérablement la température de synthèse a été utilisée dans cette étude.

BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3- δ}, noté BZY, a été synthétisé dans un réacteur hydrothermal utilisant de l'eau supercritique permettant la production continue de poudre de céramique, développé et breveté au laboratoire ICB [1]. BZY a été élaboré à une température de 400°C et sous 300 bars avec une productivité de 6 g.h⁻¹ [2]. A partir d'une quantité stœchiométrique de précurseurs métalliques, une poudre composée de trois phases différentes a été obtenue, la pérovskite BZY déficitaire en Ba en forte majorité et deux phases secondaires, BaCO₃ et (YO(OH))_{1-x}(ZrO(OH)₂)_x. Un mécanisme de formation de BZY en milieu supercritique a été proposé et est représenté à la figure 1. Il consiste en la formation d'une coquille de (YO(OH))_{1-x}(ZrO(OH)₂)_x entourant un noyau de BZY déficitaire en Ba. Dans une deuxième étape, les cations Zr⁴⁺ et Y³⁺ et le Ba²⁺ libre diffusent vers le cœur. Enfin, il y a séparation du noyau et de la coquille et carbonatation du Ba²⁺ libre.

Les propriétés électrochimiques d'échantillons obtenus à partir de cette poudre BZY ont été étudiées par spectroscopie d'impédance de 200°C à 700°C. La conductivité à 600°C dans l'hydrogène humide est de $2,5 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ et l'énergie d'activation dans le domaine 200 - 575°C est de 0,49 eV, typique de la conduction protonique. De 600°C à 700°C, l'énergie d'activation diminue dans l'hydrogène humide en raison de l'incorporation plus faible de protons due à la déshydratation du matériau. Dans l'air humide, ce phénomène n'est pas observé. En effet, l'atténuation de la conductivité protonique est compensée par l'émergence de la conductivité ionique des ions O^{2-} .



Figure 1. Mécanisme de synthèse de BZY par le procédé de synthèse hydrothermale en continu à 400°C-300 bars

[1] D. Aymes, M. Ariane, F. Bernard, H. Muhr and F. Demoisson, "Counter-current flow reactor with heat transfer for hydrothermolytic synthesis", WO 2011010056A1, (2011)

[2] M. François, F. Demoisson, M. Sennour and G. Caboche, "Continuous hydrothermal synthesis in supercritical conditions as a novel process for the elaboration of Y-doped BaZrO₃", *Ceramics International*, 47 (12) 17799–17803 (2021)

SO 8 : Synthèse et caractérisation de céramique solide BaZrCeYO_{3-δ} comme électrolyseur haute température

<u>Pablo Castellani</u>, Eric Quarez, Clément Nicollet, Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle

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

Reposant sur la dissociation de la molécule d'eau en oxygène et en hydrogène, les électrolyseurs solides représentent une technologie qui permettrait la synthèse d'hydrogène vert à une échelle industrielle.

Les électrolyseurs à oxyde solides présentent des performances stables à haute températures (700°C). Le fonctionnement de la majorité de ces électrolyseurs est basé sur la conduction anionique comme pour la Zircone stabilisée à l'Yttrium. Cependant, ces électrolyseurs sont limités par les très hautes températures de fonctionnement, une faible stabilité d'électrode et une production d'hydrogène humide. Les électrolyseurs à oxyde solides à conduction protonique, fonctionnant à des températures intermédiaires (550°C), sont donc prometteurs, puisqu'ils permettent à la fois la production d'hydrogène sec et une meilleure stabilité. Des matériaux tels que les Indates ou les Zirconates de baryum¹ sont de bons candidats d'électrolytes pour la conduction protonique.

C'est dans l'optique d'améliorer la conduction protonique, les propriétés structurales de la cellule et sa durée de vie que de nouveaux matériaux d'électrolyte, comme la pérovskite de Zircontae/Cérate de Baryum dopé à l'Yttrium (BaZrCeYO)², ont été synthétisés. Ce matériau allie un faible coefficient d'expansion thermique, une bonne conductivité protonique et une bonne stabilité thermochimique à des températures intermédiaires. Différentes stœchiométries du matériau ont été étudié, notamment la phase riche en Cérium (BaZr0.3Ce0.6Y0.1O_{3- δ}) et la phase riche en Zirconium (BaZr0.7Ce0.2Y0.1O_{3- δ}).

Le BaZr_{1-x}Ce_xY_{0.1}O_{3- δ} se présente sous la forme d'une poudre, synthétisée par une réaction d'autocombustion entre une solution de précurseurs nitrés et de glycine³. La poudre brute est ensuite broyée et calcinée, dans le but d'en extraire les composés organiques et autres phases non désirables. La phase pure de BaZr_{1-x}Ce_xY_{0.1}O_{3- δ} est ensuite mise en forme de pastille de 10mm de diamètre par une presse uni-axiale. Ces pastilles sont ensuite densifiées par un frittage haute température (1600°C). Pour tenter de réduire cette température de densification, le frittage à froid (CSP)⁴ est en cours d'étude.

Enfin, dans le but d'intégrer cet électrolyte a une cellule complète, la conductivité des pastilles denses est mesurée par spectrométrie d'impédance sous différentes atmosphères (air humide et hydrogène). Les résultats obtenus pour les échantillons issus des différentes stœchiométries et densifiés selon différents protocoles seront ensuite comparés sous différentes atmosphères de fonctionnement, pour déterminer l'impact de ces paramètres sur la conductivité du matériau.

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., and Joubert, O., 2020, "Protonic-Based Ceramics for Fuel Cells and Electrolyzers," *Solid Oxide-Based Electrochemical Devices*, Elsevier, pp. 91–122.

^[2] Thabet, K., Devisse, M., Quarez, E., Joubert, O., and Le Gal La Salle, A., 2018, "Influence of the Autocombustion Synthesis Conditions and the Calcination Temperature on the Microstructure and Electrochemical Properties of BaCe0.8Zr0.1Y0.1O3-δ Electrolyte Material," Solid State Ionics, **325**, pp. 48–56.

^[3] Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., and Manukyan, K. V., 2016, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials," Chem. Rev., 116(23), pp. 14493–14586.

^[4] Guo, H., Baker, A., Guo, J., and Randall, C. A., 2016, "Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics," J. Am. Ceram. Soc., 99(11), pp. 3489–3507.

SO 9 : Performances, réversibilité et durabilité d'une cellule de type PCC

<u>Gilles Taillades,</u> Paul Pers, Anna Marsicano

ICGM UMR5253, 1919 Route de Mende 34293 Montpellier

Les cellules à base de céramiques à conduction protonique (PCC) fonctionnant à des températures intermédiaires présentent des propriétés intrinsèques (production d'hydrogène sec, rendements élevés, coût modéré) qui laissent entrevoir un développement prometteur. A ce jour, les travaux sur ces dispositifs se sont concentrés sur la conversion de l'hydrogène (PCFC) ou la production d'hydrogène (PCEC). Très peu d'étude ont porté sur la réversibilité de ces systèmes (RePCC). On peut citer les travaux de Daily et al. qui ont étudié la réversibilité sur 7 cycles à 600 °C et 700 °C sur 2000 heures et montré un très faible taux de dégradation (2%/kh) [1]. Plus récemment, Choi et al. [2] ont présenté une étude de réversibilité (12 cycles) à 550 °C sur 50 heures, Haile et al [3] ont testé une cellule sur 30 cycles pendant 30 heures. Le travail présenté illustre la fabrication et la caractérisation d'une cellule anode supportée de de 30 mm de diamètre. Cette cellule associe l'électrolyte BCZY811 et une double pérovskite de formule générale AA'BB'O₆ (SmBSCF) comme positrode.

Les performances (580 mW/cm² à 600 °C en mode FC et à 800 mA/cm² à 1,3 V et 600 °C), la réversibilité et la durabilité de cette cellule ont été évalués selon une séquence comprenant 3 cycles de marche/arrêt et 6 passages du mode pile à combustible au mode électrolyse sur une durée de 300h. L'analyse des données obtenues par spectroscopie d'impédance a permis d'affiner les protocoles de mise en route, d'arrêt et d'activation de la cellule.



J. Dailly, M. Ancelin, M. Marrony, *Solid State Ionics* 2017, *306*, 69.
M. Marrony, J. Dailly, *Journal of the Electrochemical Society* 2017, *164-9*, F988.
S. Choi, T. C. Davenport and S. M. Haile, Energy Environ. Sci. 2019, 12, 206.
Haile et al. Energy Environ. Sci. 2019 12(1), 206.

SO 10 : Propriétés catalytiques de nanoparticules de Ni préparées par exsolution redox chimique et électrochimique

<u>E. Vera¹</u>, V. Trillaud², A. Boreave¹, M. Aouine¹, L. Roiban², P. Steyer², P. Vernoux¹

¹Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France ²Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, 21 Avenue Jean Capelle, Villeurbanne, Cedex, 69621, France

Les catalyseurs de métaux supportés sont largement utilisés dans l'industrie. Les nanoparticules (NPs) métalliques sont généralement dispersées sur le support par une méthode d'imprégnation. Une autre voie de synthèse a été récemment proposée dans laquelle le métal est initialement incorporé dans le réseau cristallographique de l'oxyde. Une étape de réduction (chimique ou électrochimique) permet de réduire ces cations qui migrent en surface pour former des NPs¹. Ce processus d'ex-solution redox a été largement étudié pour des oxydes de structure pérovskite.² Les NPs émergentes fortement ancrées en surface sont plus résistantes à l'agglomération et au cokage,^{3,4} deux principales causes de désactivation des catalyseurs et des électrocatalyseurs. Néanmoins, les études portent sur des pérovskites de faibles surfaces spécifiques. Nous avons préparé des titanates de lanthane dopées au Ni (La_{0.52}Sr_{0.28}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O₃ (LSTNi)) de surface spécifique supérieure à 20 m²/g par la méthode Pechini. L'impact de réductions chimiques sous H₂ et électrochimiques



Fig. 1: Vitesse de production de CO₂ à 300°C en fonction du temps. LSTNi et Ni/LST calcinés à 800°C puis réduits à 500°C sous 5% H₂/He pendant 2 h. CO/O₂: 1000 ppm / 2000 ppm.

catalytiques des NPs de Ni émergées.

Références :

- [1] D., Neagu et al., ACS Nano, 13, (2019), 12996.
- [2] P. B., Managutti et al., ACS Appl. Mater. Interface, 13, (2021), 30.
- [3] S., Otto et al., ACS Appl. Energy Mater., 2, (2019), 7288.
- [4] R., Huang, et al., J. Catal., 400, (2021), 148.

sous H₂O sur l'émergence de NPs de Ni et leurs propriétés catalytiques a été étudié en utilisant l'oxydation du CO comme réaction modèle. Nos résultats montrent que l'exsolution de NPs de Ni a lieu dès 400°C sous H₂ pendant 2 h. L'activité catalytique des NPs émergées de Ni est à la fois supérieure et plus stable (Fig. 1) que celle de NPs imprégnées sur une pérovskite non dopée (Ni/LST, La_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃). Une couche de LSTNi a été déposée sur un électrolyte YSZ afin de déclencher l'ex-solution redox de Ni par voie électrochimique dans une cellule à 2 atmosphères. L'objectif visé est de comparer la méthode de réduction (chimique ou électrochimique) sur la nanostructure et les propriétés

SO 11: Double perovskite $(Pr_{0.95}Ce_{0.05})BaMn_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$ as a fuel electrode for SOFCs: influence of the calcination temperature and thickness of the gadolina doped ceria barrier layer on the electrochemical performance

<u>Mona Bahout</u>,^a Vincent Dorcet,^a Praveen Managutti^a, Yeting Wen,^b Kevin Huang,^b Pascal Briois,^c

^a Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, ScanMAT, UAR2025, F-35000 Rennes, France ^b Dept of Mechanical Engineering, University of South Carolina, Columbia, SC, 29208, USA ^c FEMTO-ST Institute (UMR CNRS 6174), Université Bourgogne Franche-Comté, UTBM, F-25200 Montbéliard Cedex, France

New two single-phase ($Pr_{0.95}Ce_{0.05}$)BaMn_{2-x}Ni_xO_{5+ δ} compositions with x = 0 and 0.1 referred hereafter as PCBM and PCBMN were synthesized by the Pechini route for application as a fuel electrode material for solid oxide cells.¹ Nickel was introduced into the B-site of the double perovskite to improve the electrode performance through exsolution of Ni nanoparticles as catalyst as demonstrated previously for the Ce-free compositions PrBaMn_{1.95}Ni_{0.05}O_{5+ δ} (PBMNO) *versus* PrBaMn₂O_{5+ δ} (PBMO).^{2, 3} The cerium substitution for Pr is intended to suppress coking when operating in carbon-containing fuels. Chemical reactivity tests showed that the PCBM and PCBMN polycrystalline materials do not react with gadolinia doped ceria (GDC) (Fig. 1) in contrast to Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ).



Fig. 1 XRD of chemical reactivity tests in air of PCBM /GDC in the weight ratio of 50/50.

Consequently, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were carried out



Fig. 2 EIS for PCBMN/GDC/YSZ/GDC/PCBMN symmetrical cell with GDC interlayer of \sim 8 $\mu m.$

for

symmetrical cell consisting of PCBMN/GDC/YSZ/GDC/PCBMN, in which a dense YSZ pellet (500 μ m thick) was coated with a dense GDC barrier layer (few μ m) before PCBMN layer (20 μ m) was deposited (Fig. 2). The measurements were conducted at the University of South Carolina (USA), in humidified H₂ and CH₄ to show the effect of *i*) the thickness of the GDC layer fabricated by physical vaper deposition,⁴ and *ii*) the calcination temperature of the electrode on the electrochemical performance of our fuel electrode materials.

- 1. K. Huang and J. B. Goodenough, *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance And Operations*, Woodhead Publishing, 2009.
- 2. M. Bahout, P. B. Managutti, V. Dorcet, A. Le Gal La Salle, S. Paofai and T. C. Hansen, *Journal of Materials Chemistry* A, 2020, **8**, 3590-3597.
- P. B. Managutti, S. Tymen, X. Liu, O. Hernandez, C. Prestipino, A. Le Gal La Salle, S. Paul, L. Jalowiecki-Duhamel, V. Dorcet, A. Billard, P. Briois and M. Bahout, ACS Appl. Mat. & Interfaces, 2021, 13, 35719-35728.
- 4. P. Briois, J. H. Park, A. Billard and J.-W. Son, ECS Transactions, 2019, 91, 301-310.

SO 12 : Promotion of CO₂ electrolysis over Ni/YSZ cermet cathodes via decoration with ceria nanoparticles

Dingkai Chen¹, <u>Jinming Zhang</u>¹, Mathias Barreau¹, Annie Le Gal La Salle²and Spyridon Zafeiratos^{1,}

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 du CNRS-UdS 25 Rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France ²Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes-CNRS, 2 Rue de La Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

Nickel yttria-stabilized zirconia cermet (Ni/YSZ) has been the most frequently used fuel electrode material for high temperature solid oxide cells (SOCs) for decades. In recent years, there have been considerable efforts to improve the Ni/YSZ performance through surface engineering [1]. One of the modification methods of Ni/YSZ electrodes is infiltration with catalysts into porous electrodes. This is an effective method to enhance the SOCs performance and durability. However, the infiltration methods reported so far are mainly based on the use of aqueous solutions and usually require multiple infiltration/calcinations cycles to achieve reasonable catalyst's loading, typically 10 or more cycles. This makes the process laborious and complex, while increases potential clogging risks.

In this work, we proposed a new approach by infiltration of Ni/YSZ with nanosized ceria particles synthesized in hexane solution [2,3]. Our method allows preselecting the characteristics of the nanoparticles, because their synthesis is done beforehand, providing a better control of infiltration. Remarkably, the use of hexane gives ceria catalyst loading in the pores of Ni/YSZ which are 5 to 6 times higher per infiltration/calcinations cycle, than those typically reported for aqueous solutions. More importantly, ceria is distributed evenly into the Ni/YSZ electrode volume even after one cycle. Morphological and microstructural characterization reveals that ceria nanoparticles decorate uniformly the pores of Ni/YSZ backbone, deep up to the interface with the electrolyte. More importantly, after infiltration the Ni/YSZ fuel electrodes have improved I-V performance in CO₂/H₂ electrolysis as compared to pristine Ni/YSZ. Laboratory and synchrotron-based photoemission experiments [3,4], in addition to the electrochemical characterization, are used to elucidate the effect of ceria nanoparticles promotion on the Ni/YSZ cermet electrodes.

^[1] J.H. Myung, D. Neagu, D.N. Miller, J.T. Irvine, Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells, Nature, 2016, 537, 528-531.

^[2] W. Derafa, F. Paloukis, B. Mewafy, W. Baaziz, O. Ersen, C. Petit, G. Corbel, S. Zafeiratos, Synthesis and characterization of nickel-doped ceria nanoparticles with improved surface reducibility, RSC Advances 2018, 8, 40712–40719.

^[3] D. Chen, M. Barreau, T. Dintzer, F. Bournel, J.-J. Gallet, S. Zafeiratos, Surface oxidation of Ni-cermet electrodes by CO₂ and H2O and how to moderate it, *J. Energy Chem*, 2022, 67, 300–308.

^[4] D. Chen, D.K. Niakolas, V. Papaefthimiou, E. Ioannidou, S.G. Neophytides, S.S. Zafeiratos, How the surface state of nickel/gadoliniumdoped ceria cathodes influences the electrochemical performance in direct CO2 electrolysis, J. Catal, 2021, 404, 518–528

SO 13 : Application de la DRT à l'étude de cellules symétriques

<u>Fatima-Ezzahra El Bassiri¹</u>, Aurélie Rolle¹, Raphaël Irhinger², Rose-Noëlle Vannier¹

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

² Fiaxell Sarl, PSE A, 1015 Lausanne, Switzerland

Avec la mise à disposition de la communauté scientifique du logiciel DRTtools [1], le calcul de la fonction de Distribution des Temps de Relaxation (DRT) devient aujourd'hui un incontournable pour l'étude des spectres d'impédance. Donnant une indication sur le nombre de contributions à la réaction d'électrode, il permet une modélisation plus précise des spectres par des circuits électriques équivalents et une détermination plus fine des réactions limitantes aux électrodes.

Nous l'avons ici appliqué à l'étude de cellules symétriques, représentatives des cellules 2R-CellTM, commercialisée par Fiaxell, constituées d'un électrolyte fin de zircone protégé de part et d'autre par une fine couche de cérine dopée au gadolium (CGO) sur laquelle a été déposée une électrode composite LSCF/CGO. Deux types de cellules ont été préparées : des cellules symétriques avec la même surface d'électrode de part et d'autre et une cellule asymétrique avec des surfaces différentes (une grande et une petite). Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur le banc de test de type « Open FlangeTM» commercialisé par la société Fiaxell, entre 800 et 500°C. Une cellule asymétrique a également été étudiée en fonction de la pression partielle d'oxygène sur un banc classique de l'UCCS. Les réponses obtenues suivant la géométrie des électrodes seront comparées et discutées.

Cette étude fait partie du projet MODTESTER, projet EUROSTAR 114486, financé en France par le ministère de l'économie des finances et de la relance via BPIFRANCE.

[1] DRTtools and manual: https://sites.google.com/site/drttools/

SO 14 : Electrode à oxygène de type La₂NiO_{4+δ} pour électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EHT)

<u>Fabrice Mauvy</u>¹, Jean-Claude Grenier¹, Julien Vulliet² , Jean-Marc Bassat¹, Aline Rougier¹

¹CNRS, Université de Bordeaux, Bx INP, ICMCB-UMR 5026, F-33600 Pessac, France. ²CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 MONTS, France

L'étude porte sur une électrode à oxygène structurée alternative pour des cellules d'électrolyse à oxyde solide (SOEC). Le nickelate La₂NiO₄₊₅, LNO, a été choisi en raison de sa conductivité mixte électronique et ionique et de sa bonne stabilité chimique. Des mono-cellules complètes ont été fabriquées par sérigraphie de couches de LNO et de LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ (LNF) sur une demi-cellule standard supportée par une électrode à hydrogène, constituée d'une couche poreuse de NiO-YSZ, d'une couche dense d'électrolyte 8YSZ et d'une fine couche intermédiaire de GDC. Les courbes de polarisation (i-E) des cellules LNO sous différents flux anodiques de H₂O/H₂ (90/10) montrent d'excellentes performances par rapport aux cellules commerciales à base de LSCF (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}). Le taux de conversion de la vapeur SC augmente d'environ 40 % à 80 % lorsque le débit de gaz diminue de 36 à 12 NmL/min/cm². Avec un taux de dégradation de 1.5 %/1000 h après 500 h de fonctionnement (i = - 0.5 A/cm²), à 800 °C, en utilisant un flux gazeux moyen de H₂O/H₂ (90/10) de 24 NmL/min/cm², l'électrode à oxygène LNO montre une durabilité plus élevée que l'électrode à oxygène LSCF de l'état de l'art (4 %/1000 h). L'analyse du rendement énergétique confirme la dépendance de l'efficacité totale avec la densité de courant et le débit de gaz, ce qui permet de suggérer des conditions optimisées pour atteindre les objectifs de production commerciale de di-hydrogène.

^{[1] «}La₂NiO_{4+δ} as efficient oxygen electrode for Solid Oxide Electrolysis Cell », F.Mauvy, J-C Grenier, J.Vulliet, J-M Bassat, A. Rougier, Fuel Cell, 22 (2022) 48-56 https://doi.org/ 10.1002/fuce.202200013

SO 15 : Recycling of used solid oxide fuel/electrolyser cell components and conductivity level of recovered yttria-stabilized zirconia electrolyte materials

<u>Gudaysew T. Yenesew,</u> Eric Quarez, Annie Le Gal La Salle, Clément Nicollet, Olivier Joubert

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

For the first time, a strategy for recycling and recovery of Solid Oxide Cell (SOC) components is presented. From commercial cells, electrodes and electrolyte are separated by mechanical scraping and grinding, followed by thermal and chemical treatments. Materials of the solid oxide fuel cell (SOFC) components including air electrode ($La_xSr_{1-x}CoO_3$), nickel oxide (NiO), which accounts for about 50% of the cell weight, and yttria-stabilized zirconia (YSZ), which is coming from both the fuel electrode and the electrolyte, were successfully recovered. The recovered materials are characterized by several techniques: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermal analysis, chemical analysis and BET surface area measurement. The conductivity level of the recycled electrolyte materials was measured in air by electrochemical impedance spectroscopy from 300°C to 750°C and compared with different compositions of commercial YSZ materials. A total electrolyte conductivity of 9.8 10⁻³ S cm⁻¹ was measured at 750°C. The contributions of grain and grain boundary conductivities to the total conductivity are clearly distinguishable at lower temperatures. The contribution of grain boundary resistance increases with the presence of impurities.

SO 16 : Oxyfluorures à base de Fe et Ni comme électrodes pour pile à combustible et électrolyseur à oxyde solide fonctionnant à température réduite

<u>Jacinthe Gamon</u>, Jean-Marc Bassat, Morgan-Lee Dornan, Zonghao Shen, Sébastien Fourcade, Mathieu Duttine, Alain Demourgues, Etienne Durand

CNRS, Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UMR 7315, 87 Av. Dr Schweitzer, F-33608 PESSAC Cedex, France

L'insertion d'anions fluorures dans les matériaux oxydes est une voie intéressante pour moduler l'état d'oxydation des cations¹ et augmenter la covalence de la liaison *M*-O grâce à l'effet inductif procuré par l'anion F^{-} , fortement électronégatif. Cette substitution est ainsi susceptible d'augmenter la conductivité ionique de l'oxygène ainsi que la vitesse d'échange de surface.² Ces propriétés sont essentielles pour assurer la bonne performance d'une électrode à oxygène dans une pile à combustible ou un électrolyseur à oxyde solide. Ainsi, la chimie hétéro-anionique des oxyfluorures appliquée aux matériaux dérivés de la pérovskite, déjà connus pour leur utilisation pour cette application, apparait comme une solution prometteuse pour améliorer les performances des cellules à températures réduites.

Dans cette optique, nous avons étudié la fluoration des oxydes nickelate et ferrate de type Ruddlesden-Popper. Différentes voies de synthèse ont été explorées (insertion topotactique à basse température *vs.* synthèse solide à haute température). Une analyse structurale a été effectuée sur chaque matériau, et a révélé une modification de l'environnement des métaux de transition ainsi que de l'ordre/désordre des sites anioniques en fonction des conditions de synthèse. L'effet de la substitution par le fluor sur les performances de l'électrode à oxygène a été évalué par spectroscopie d'impédance sur cellule symétrique. Les résultats prometteurs obtenus font office de preuve de concept pour l'amélioration des propriétés des électrodes grâce à la fluoration. Enfin, la stabilité dans les conditions opératoires ainsi que la densification des matériaux ont été évalués et restent des défis majeurs à relever.

En complément, les perspectives de développements ultérieurs en termes de mesures seront exposées. En particulier, la méthode dite de Pulsed Isotopic Exchange,³ actuellement développée à l'ICMCB, sera présentée. Une telle méthode, qui évite d'avoir à densifier les matériaux, permet de mesurer facilement le taux d'échange d'oxygène en surface des matériaux oxydes pulvérulents, et servira d'outil de « screening » très utile pour évaluer les performances des composés oxyfluorés.

^[1] Harada, J. K., Charles, N., Poeppelmeier, K. R. & Rondinelli, J. M. Advanced Materials 2019, 31, 1805295.

^[2] Zhang, Z., Zhu, Y., Zhong, Y., Zhou, W. & Shao, Z. Advanced Energy Material, 2017, 7, 1700242.

^[3] H. J. M. Bouwmeester, C. Song, J. Zhu, J. Yi, M. van Sint Annaland, B. A. Boukamp, Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 9640.

SO 17 : Interplay between surface chemistry, transport properties, and oxygen exchange kinetics in mixed conducting oxides

Alexandre Merieau, Olivier Joubert, Clément Nicollet

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

Current Solid Oxide cells (SOC) shows limited stability and lifetime considering the high working temperature 800-1000°C. One solution is to lower the working temperature allowing a larger range of usable material and, *in fine*, higher stability. However, for this technology to stay competitive the choice of the material need to take into account the limited reaction kinetics at the electrodes at lower temperatures, which limits the cell performance. Then, one critical goal is to better understand the reaction pathways controlling the electrode kinetics, to be able to improve them. In the literature [1,2], it was shown for oxygen electrode that reaction kinetics at the electrode surface is directly dependent to the electrons availability at the surface. Indeed, they allow the reduction of O_2 into O^{2-} before its diffusion through the bulk. It was deduced that conduction properties of the electrode material had a direct impact on reaction kinetics and could be limited by oxygen reduction and O^{2-} diffusion through the bulk. A similar behavior was observed with the surface chemistry, which is directly linked to the gas adsorption and O_2 reduction, critical steps of the electrode-gas exchange. Although both surface chemistry and transport properties are key to the reaction kinetics, their interplay remains poorly understood.

Here, the approach is to modify the surface acidity of the electrode material by infiltrating metal oxides at the surface, the acidity being determined by Smith acidity scale [3]. This simple protocol was proposed and tested by Nicollet and al.[4] on $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$. In this presentation, a comparative study of two material $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ from Nicollet and al. study and $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ from unpublished results, respectively n-type semi-conductor and metallic conductor is presented. The oxygen exchange kinetics are measured by relaxation conductivity after infiltration of oxides of various acidities. The oxygen exchange kinetics spread over 7 orders of magnitude for $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$, and over one order of magnitude for $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$. These results are discussed considering the reaction model proposed by De Souza [2], and with respect to the possible interplay between surface acidity and transport properties.

[2] De Souza, R. A. Limits to the rate of oxygen transport in mixed-conducting oxides. J. Mater. Chem. A 5, 20334–20350 (2017).

^[1] Adler, S. B., Lane, J. A. & Steele, B. C. H. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. J. Electrochem. Soc. 143, 3554–3564 (1996)

^[3] Smith, D. W. An acidity scale for binary oxides. J. Chem. Educ. 64, 480 (1987)

^[4] Nicollet, C. *and al.* Acidity of surface-infiltrated binary oxides as a sensitive descriptor of oxygen exchange kinetics in mixed conducting oxides. *Nat Catal* **3**, 913–920 (2020).
SO 18 : Synthèse et procédé de mise en forme de joints de scellement pour SOFC

<u>Laura Huc, Morgane Stodel</u>, Laura Parvaix, Pascal Lenormand, Patrick Rozier

CIRIMAT,

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

L'assemblage des cellules élémentaires nécessite d'assurer l'étanchéité aux gaz entre les compartiments anodique et cathodique. Cette étanchéité peut être obtenue par scellement compressif en maintenant sous pression l'empilement. Pour éviter de fragiliser la cellule, il est possible d'utiliser un joint de scellement. Ce joint peut être obtenu par brasage métallique fait à base de métaux nobles^[1], mais au vu de leur coût élevé, d'autres solutions doivent alors être étudiées parmi lesquelles l'utilisation de vitrocéramiques. Des études précédentes ont permis d'optimiser la composition d'un verre de type Alumino-boro-silicate de baryum (BXAS, X= MgO et CaO)^[2] résistant mécaniquement et stable (électro-)chimiquement dans les conditions d'utilisation.

La présentation concerne l'optimisation des paramètres du procédé d'extrusion automatisée sélectionné pour assurer la mise en forme du joint de scellement.

Deux voies de synthèse sont considérées : la voie solide-solide et la voie sol-gel. Chacune des voies nécessite de préparer des pâtes contenant soit une poudre de verre soit un xérogel, précurseur de la vitrocéramique.

La compatibilité thermomécanique de la zircone yttriée et de la vitrocéramique obtenue par la voie solide-solide sera vérifiée. De plus, la concordance de la rhéologie de la pâte de verre avec la bibliographie sera présentée.

Des premiers essais d'extrusion du gel ont été réalisés et les résultats seront discutés. Quelques que soit les voies envisagées, aussi bien pour la synthèse que pour la mise en forme, les analyses structurales et microstructurales seront énoncées et discutées.

Références:

[1] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar & K. Balani. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. Progress in Materials Science 72, 141–337. **2015**.

[2] J. Puig. Développement de verres de scellement par voie sol-gel en vue de l'élaboration d'une Serial Repeat Unit (SRU) pour piles à combustible SOFC. Thèse de doctorat. Université Toulouse III - Paul Sabatier. **2012.**

SO 19 : Optimisation du dépôt d'un film mince d'Er_{0.5}Bi_{1.5}O₃ sur CGO pour la fabrication d'électrolyte de SOFC basse température

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

Les propriétés de conduction de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) imposent des températures de fonctionnement supérieures ou égales à 700 °C pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Les électrolytes bicouches formés par l'association d'une couche d'oxyde de bismuth stabilisé et d'une couche d'oxyde de cérium stabilisé pourraient quant à eux proposer une conductivité ionique suffisante pour fonctionner à 350 °C.¹ Ils ont d'ores et déjà démontré des densités de puissance spécifique de presque 2 W.cm⁻² à 650 °C.² Afin de poursuivre la recherche de nouveaux matériaux cathodiques fonctionnant à des températures encore plus basses, nous avons envisagé le développement d'une cellule à oxyde solide supportée par un cermet de Ni/GDC et possédant un électrolyte bicouche Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}/Er_{0.5}Bi_{1.5}O₃ (CGO/ESB) mince (~10 µm) déposé par PVD et spin-coating.

Cette étude se concentre sur la fabrication et le dépôt d'une couche mince (<10 μ m) et dense d'ESB sur des pastilles de CGO. Le précurseur minéral a été synthétisé à une température de ~500 °C en utilisant la voie citrate, donnant une poudre plus réactive que la poudre synthétisée par coprécipitation. L'optimisation d'une encre à base d'éthanol a été étudié afin d'obtenir des couches denses et non-fissurées d'une épaisseur contrôlée de quelques microns. L'optimisation de la composition de l'encre sera présentée et expliquée sur la base des données microstructurelles obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). L'influence des paramètres de dépôt sur l'epaisseur et la qualité de la couche déposée sera discutée sur la base d'observations optiques et par microscopie à balayage ?

L'un des défis également, de la réduction de la température de fonctionnement de ces piles est le développement de matériaux de cathodes stables mais concevant une activité élevée pour la réaction de réduction du dioxygène. Les performances des cathodes conventionnelles YSZ/ La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ sont considérablement améliorés en substituant la zircone par de l'ESB. Nous avons ainsi développé une encre La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/Er_{0.5}Bi_{1.5}O₃ (LSM/ESB) déposée par sérigraphie sur un électrolyte épais d'ESB. Les cellules symétriques ainsi réalisées ont été utilisée pour évaluer l'activité catalytique des électrodes par spectroscopie d'impédance.

^[1] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Science, 334 (2011), 935-939.

^[2] J.S. Ahn, D. Pergolesi, M.A. Camaratta, H. Yoon, B.W. Lee, K. T. Lee, D. W. Jung, E. Traversa, E. D. Wachsman, Electrochemistry Communications, 11 (2009), 1504-1507.

SO 20 : Développement d'un procédé de mise en forme de SOFC par coulage en bande séquentiel en voie aqueuse, cofrittage et sérigraphie

Laura Parvaix, Pascal Lenormand, Patrick Rozier

CIRIMAT,

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

Les technologies Hydrogène et en particulier les piles à combustible, sont des alternatives prometteuses pour atteindre les objectifs de la transition énergétique notamment vers une énergie décarbonée [1]. La technologie SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell) est un système de conversion électrochimique composé d'un empilement d'une cathode poreuse, d'un électrolyte dense et d'une anode poreuse fonctionnant dans une gamme de température de 600°C à 1000°C pour atteindre une conductivité ionique suffisante (10^{-2} S/cm).

Le coulage en bande est la technique classiquement utilisée pour élaborer des demi-cellules anodiques (YSZ pour l'électrolyte et Ni-YSZ pour l'anode) sur lesquelles la cathode est déposée par sérigraphie [2]. Avec un double objectif de réduction des coûts et de l'impact environnemental du procédé d'élaboration, le développement et l'optimisation de barbotines en phase aqueuse composées d'additifs non toxiques seront présentés. La nature de chaque constituant (liant, dispersant, ...) a d'abord été choisie sur des critères économiques et environnementaux puis la composition a été affinée afin d'obtenir des barbotines stables présentant un comportement rhéofluidifiant. L'optimisation, basée sur des analyses thermogravimétriques, des paramètres de séchage et de décomposition des organiques permet d'obtenir une bande multicouche sans défaut après séchage et traitements thermiques. La demi-cellule plane est obtenue par cofrittage sous charge et une couche cathodique La₂NiO_{4+δ} est ensuite déposée par sérigraphie et consolidée par un traitement thermique. La nature des phases obtenues est déterminée par diffraction des rayons X et les microstructures et porosités des différentes couches sont évaluées par microscopie électronique à balayage. Les tests électrochimiques operando effectués sur les cellules SOFC ainsi obtenues montrent l'obtention de performances en accord avec les standards actuels. La compilation de l'ensemble des résultats valide l'approche et la démarche utilisées et démontre l'intérêt de ce nouveau procédé d'élaboration de cellules SOFC qui, facilement transposable à l'échelle industrielle, combine respect de l'environnement et réduction des coûts de fabrication.

^[1] Rissman, J. et al. (2020) 'Technologies and policies to decarbonize global industry: Review and assessment of mitigation drivers through 2070', Applied Energy, 266, p. 114848.

^[2] Udomsilp, D. et al. (2021) 'Performance Benchmark of Planar Solid Oxide Cells Based on Material Development and Design.', Energy Technology, 9.

SO 21 : Séquence de procédés innovante pour la réalisation de cellules de Piles à Combustible Céramiques à Conduction Protoniques (PCFCs)

<u>Victoire Lescure</u>^{1,2}, Mélanie François¹, Mohammad Arab Pour Yazdi², Lionel Combemale¹, Pascal Briois², Gilles Caboche¹

 ¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, ICB, FCLAB, UMR6303, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP47870, 21078 DIJON Cedex, France
 ²Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté-UTBM, 2 place Lucien Tharradin 25220 Montbéliard, France

L'un des défis mondiaux actuel en matière de production d'énergie est de réduire les émissions de gaz à effet de serre pour ralentir le réchauffement climatique. L'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible est une alternative prometteuse pour produire de l'électricité. Aujourd'hui, les piles à combustible céramiques à conduction protonique (PCFCs) font l'objet de nombreuses recherches car elles ont un bon rendement dans la gamme de température de 400-600 °C. Dans cette étude, les poudres commerciales de Cerpotech, le zirconate de baryum dopé à l'yttrium de formule BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ} (BZY) ou le zirconate de baryum dopé à l'yttrium et au cérium BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-δ} (BZCY) sont utilisées comme électrolyte. L'anode est un cermet NiO-BZY ou NiO-BZCY, et la cathode est un composite de BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ} (50pds% BZY – 50pds% BSCF) ou BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-δ} -Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (50pds% BZY).

L'objectif de cette étude est de développer une séquence de procédés de mise en forme innovante. Ici, l'anode joue le rôle de support et apporte toutes les propriétés mécaniques de la cellule. Le coulage en bande est utilisé car il permet d'obtenir une couche homogène d'épaisseur contrôlée et autorise différente géométrie. Ensuite, l'électrolyte est déposé sur l'anode par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu pulsé, ce qui donne une couche fine et dense. Ce procédé a été choisi car il permet un excellent contrôle de l'épaisseur et de la densité. L'électrolyte déposé a une microstructure colonnaire qui améliore la diffusion des protons dans l'électrolyte avec peu ou pas de joints de grains à traverser, ceci assure une meilleure conductivité protonique. Le dernier composant est la cathode. Comme la demi-cellule est à ce stade déjà frittée, le dépôt par spray est la méthode parfaite pour appliquer facilement et simplement la cathode sur l'électrolyte.

L'un des objectifs de ce travail est l'étude de la rugosité de l'anode, car la qualité de l'électrolyte en dépend fortement. L'électrolyte doit être fin pour assurer une faible résistance de la cellule, mais également couvrant et le plus dense possible pour isoler les deux électrodes afin d'éviter tout court-circuit en empêchant le contact direct entre les gaz H₂ et O₂. Il y a donc un réel compromis entre la densité et l'épaisseur (entre 2 et 5 μ m). C'est pourquoi la rugosité de l'anode est cruciale. Selon la figure 1, la rugosité moyenne de la surface de l'anode atteint une valeur inférieure à 0,29 μ m et une différence entre le plus haut et le point le plus bas de 3,2 μ m.



Figure 1 : représentation 3D de l'état de surface de l'anode.

SO 22 : Développement d'un appareillage d'échange isotopique de l'oxygène fonctionnant sous pression

A. Flura¹, <u>S. Fourcade¹</u>, J.P. Salvetat², J. Laurencin³, F. Mauvy¹, V. Vibhu, J.-C. Grenier¹, J. Mougin³ et <u>J.-M. Bassat¹</u>

¹CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France ²CNRS, PLACAMAT, UMS 3626, F-33600 Pessac, France ³CEA Grenoble, DRT/LITEN/DTBH/SCSH, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France

Différentes propriétés intrinsèques des matériaux sont requises avant d'espérer développer ensuite des électrodes de cellules SOC performantes. Parmi elles l'efficacité des électrodes à être électrochimiquement actives pour la réaction considérée est critique. Ainsi, les matériaux de type MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductors) sont désormais communément employés comme électrodes à oxygène. En plus d'une conductivité électronique élevée, les matériaux considérés doivent présenter des coefficients de diffusion de l'oxygène D et d'échange de surface k élevés dans la gamme de température et de pression de fonctionnement.

Les paramètres D et k peuvent être directement determinés par la méthode bien connue dite IEDP (Isotopic Exchange Depth Profiling), souvent décrite. Les profils de diffusion de l'oxygène isotopique ¹⁸O expérimentaux, inscrits dans une céramique dense, sont relevés à l'aide d'un TOF-SIMS, puis la diffusivité du traceur ¹⁸O peut être obtenue par fit du profil à l'aide de la seconde loi de Cranck [1]. La diffusion du traceur D* <u>et</u> le coefficient d'échange de surface du traceur k* sont alors determinés grâce à ce fit.

Jusqu'à présent, les mesures reportées dans la littérature ont été effectuées à pression ambiante, ou alors à faible pression [2]. Or, les électrolyseurs à oxydes solides travaillent à P > 1 atm et la pression d'oxygène nominale peut atteindre quelques dizaines de bars. Il devient alors obligatoire de connaître les propriétés de transport de l'oxygène pour les matériaux d'électrodes lorsqu'ils fonctionnent sous pression. Pour répondre à ces questions, nous avons développé à l'ICMCB, en collaboration étroite avec le CEA-LITEN, un nouvel appareillage d'échange de l'oxygène fonctionnant jusqu'à 50 bars. Ses caractéristiques techniques seront décrites. Un paramètre complémentaire indispensable à connaître est la composition des matériaux après échange, ce que nous avons mis en oeuvre également. Le profils de diffusion de l'oxygène ont été relevés grâce au TOF-SIMS disponible à l'UMS-CNRS Placamat (même bâtiment que l'ICMCB).

Quelques résultats expérimentaux obtenus récemment seront présentés.

Ce travail a été financé grâce au GDR HYSPAC qui est ici chaleureusement remercié.

[1] J. Crank, "The mathematics of Diffusion", 2nd ed.; Clarendon Press, Oxford, U.K., 1975.

[2] J.A. Kilner, S.J. Skinner, H.H. Brongersma, Journal of Solid State Electrochemistry 2011, 15, 861-876.

SO 23 : De la réactivité des matériaux d'électrodes SOFC à la simulation numérique de microstructures par analyse d'images

Jean-Paul Viricelle, Mathilde Rieu, Johan Debayle

LGF, Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307, 42023 St-Etienne France

Le Laboratoire Georges Friedel (LGF) a démarré ses activités de recherche dans le domaine des piles SOFC dans les années 2000, plus spécifiquement sur des piles non conventionnelles dites « monochambres » (SC-SOFC pour Single Chamber – Solid Oxide Fuel Cell) à partir des connaissances pour le développement de capteurs de gaz hautes températures présentant de fortes analogies en termes de cahier des charges pour les matériaux les constituants (électrodes/électrolyte). Les piles SC-SOFC pour lesquelles il n'y a pas de séparation physique entre les compartiments anodiques et cathodiques sont alimentées par des mélanges air-hydrocarbures (méthane, propane) ou même des gaz d'échappement pour la récupération d'énergie à partir des imbrûlées. Les propriétés spécifiques requises pour les divers matériaux, dans ces conditions « non conventionnelles », notamment en termes de réactivité et stabilité chimiques ont été étudiées au fil des différents dispositifs élaborés principalement par sérigraphie.

Un autre volet de l'activité du LGF est la simulation/modélisation géométrique des microstructures par analyse d'images pour développer des jumeaux numériques de cellules électrochimiques haute température, permettant ensuite de corréler les paramètres microstructuraux (électrodes cermet par exemple) avec les mécanismes mis en jeu dans ces dispositifs, l'objectif in fine étant la recommandation de microstructures optimales pour produire des cellules améliorées.

Ces compétences permettent aujourd'hui d'abonder à des projets collaboratifs pour développer des cellules SOFC alimentées par des combustibles alternatifs (Hydrocarbures) et/ou contribuer par des jumeaux numériques à l'optimisation de cellules électrochimiques.

SO 24 : Caractérisation haut-débit des systèmes ternaires comme matériaux pour les piles á combustible céramiques

<u>Cordaro Giulio</u>¹, Juan de Dios Sirvent², Dominique Thiaudière³, Omar Rahmouni^{1,4}, Federico Baiutti², Alex Morata², Caroline Pirovano⁴, Rose-Noëlle Vannier⁴, Albert Tarancón², Guilhem Dezanneau¹

 ¹Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Lab. SPMS, 91190 Gif-sur-Yvette, France
 ²Department 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
 ³Synchrotron Soleil, 91192 Gif-Sur-Yvette, France
 ⁴Univ. 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 structurelles et électrochimiques de centaines de compositions à l'intérieur des diagrammes ternaires d'intérêt comme des électrodes à air (LSCFM : La_{0.8}Sr_{0.2}(Co,Fe,Mn)O_{3- δ}) ou des électrolytes à conduction protonique (BCSZYY : Ba(Ce,Sn,Zr)_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ}).

Les bibliothèques combinatoires en couche mince ont été produites par ablation laser pulsée sur des grands substrats monocristallins de 75-100 mm de diamètre (Fig. 1A).

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, qui correspondent aux cibles des dépôts (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. Une analyse semi-quantitative a été réalisée sur les mesures de fluorescence afin d'évaluer et de localiser les variations de la composition chimique. La cartographie résultante a été mise en relation avec la distribution des valeurs des paramètres de maille obtenue à partir de l'analyse des diagrammes de diffraction (Fig. 1C).

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.



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.

Poster SO – P1

Adaptations of the composition of recycled YSZ from used solid oxide fuel/electrolyser cell component materials

<u>Gudaysew T. YENESEW</u>, Eric QUAREZ, Annie LE GAL LA SALLE¹, Clément NICOLLET, Olivier JOUBERT

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

For the first time, a strategy for recycling and recovery of Solid Oxide Cell (SOC) components is presented. From commercial cells, electrodes and electrolyte are separated by mechanical scraping and grinding, followed by thermal and chemical treatments. Materials of the solid oxide fuel cell (SOFC) components including air electrode (La_xSr_{1-x}CoO₃), nickel oxide (NiO), which accounts for about 50% of the cell weight, and yttria-stabilized zirconia (YSZ), which is coming from both the fuel electrode and the electrolyte, were successfully recovered. In this presentation, we will focus on recycled YSZ and its modification. The YSZ is recovered in the form of phase mixtures, namely monoclinic (53.0 wt.%), cubic (28.2 wt.%) and tetragonal (16.8 wt.%) phases. The phase stability of these materials is studied by in situ powder X-ray diffraction from room temperature to 1100°C. It shows the progressive transformation of monoclinic and cubic phases into tetragonal phase. At 1100°C, about 98.2% recovered YSZ accounts for tetragonal phase. After cooling down to room temperature, tetragonal and cubic phase stands for 66.7 wt.% and 32.6 wt. % of the total phase, respectively. The phase transformation described above will, at the operating temperature of the SOFC, result in mechanical failures related to thermal stress, thermal shock and crack formation. To solve this problem, modification of the composition of recovered YSZ by commercial Y₂O₃ is investigated. This modification has the advantage of stabilizing a single phase and increasing the ionic conductivity. The composition, topography and ionic conductivity of modified YSZ are studied and the conductivity is compared with recovered YSZ and commercial 8YSZ.

Poster SO – P2

Mise à l'échelle de cellules innovantes de piles à combustible et d'électrolyseurs de la vapeur d'eau à base de cérine

<u>Elise BONNET¹</u>, Jean-Marc BASSAT¹, Sébastien FOURCADE¹, Jean-Claude GRENIER¹, Thierry CHARTIER², Pierre-Marie GEFFROY²

¹ CNRS, ICMCB, UMR 5026, 33600 PESSAC Cedex, France ² CNRS, IRCER, UMR 7315, CEC, 87068 LIMOGES Cedex, France

Nos travaux visent à diminuer la température de fonctionnement des piles à combustible Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) et des électrolyseurs haute température (Solid Oxide Electrolysis Cells, SOECs) autour de 500 – 600°C et à produire un système réversible pour la production et la conversion du dihydrogène en développant <u>une mise en forme simple et à bas coûts</u>. La cellule étudiée est préparée par coulage en bande. Notre but est de mettre en forme, dans un premier temps, un empilement poreux / dense / poreux entièrement composé d'oxyde de cérium dopé gadolinium (GDC10, Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}). En effet, le coulage en bande permet de préparer un électrolyte fin et dense tout en obtenant un bon comportement mécanique de l'empilement. De plus, fonctionner à 600°C avec une épaisseur d'électrolyte de 10 µm requière l'utilisation du meilleur conducteur ionique disponible, qui est GDC10. Et le fait d'utiliser seulement un seul matériau d'électrolyte permet de prévenir tout problème thermo-mécanique entre l'électrolyte et les électrodes. La cellule designée, représentée **fig. 1**, est supportée par l'électrode à hydrogène et le squelette de cérine poreux est fonctionnalisé avec des nanoparticules de Ni côté hydrogène et de nanoparticules de Pr₆O₁₁ côté oxygène. Le dépôt des nanoparticules par infiltration permet d'augmenter les zones d'échanges. [1] Pr₆O₁₁ est un matériau conducteur mixte (Mixed Ionic and Electronic Conductor, MIEC) et son association avec le conducteur ionique GDC10 montre de très bonnes propriétés en tant qu'électrode à oxygène des SOFC. [2]



Figure 1: Représentation schématique de la vue en coupe de la cellule entièrement composée d'oxyde de cérium dopé gadolinium avec des électrodes poreuses fonctionnalisées (nanoparticules de Ni et de Pr₆O₁₁ pour les électrodes à hydrogène et à oxygène, respectivement).

Par conséquent, ce travail de thèse vise l'optimisation de la mise en forme pour produire une cellule avec l'architecture innovante détaillée et ses caractérisations électrochimiques à la fois en mode de fonctionnement SOFC et SOEC. L'étude des paramètres de mise en forme va également permettre d'augmenter la taille des cellules.

References

[1] Guesnet, L.; Geffroy, P.M.; Flura, A.; Nicollet, C.; Grenier, J.C.; Vulliet, J.; Chartier, T.; Bassat, J.M. Shaping of ceria-based SOC cells: development of a combined tape-casting and infiltration route. *ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc.* **2019**, 91, 291-299.

[2] Nicollet, C.; Flura, A.; Vibhu, V.; Fourcade, S.; Rougier, A.; Bassat, J.M.; Grenier, J.C. Preparation and characterization of Pr₂NiO_{4+δ} infiltrated into Gd-doped ceria as SOFC cathode. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, *20*, 2071–78.





Fédération de recherche Hydrogène

RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION SYSTÈMES PILES A COMBUSTIBLE ET ÉLECTROLYSEURS

<u>Responsables scientifiques :</u> Nadia YOUSFI STEINER et Christophe TURPIN

Réunion plénière d'Aussois Lundi 30 mai– vendredi 3 juin 2022

SYS1 - A Comparaison of Signal Processing Tools for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Diagnosis

Abderazek Cheikh¹, Nadia Yousfi Steiner¹, Elodie Pahon¹, Cedric Damour², Michel Benne², Daniel Hissel¹

¹FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, Belfort, France ²Energy-Lab, Univ Reunion, Saint-Denis, La Reunion, France

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Europe's energy transition aims at an annual reduction of about 3.5 billion tons of CO2. It is clear that this change will require significant behavioral adjustments across broad sectors of society to achieve a substantial and rapid reduction in the consumption of carbon-based products. Hydrogen presents itself as a natural solution for multiple industry sectors, especially with the carbon-free production potential of electrolysis. The main limitations remain the cost and lifetime of fuel cell systems, highlighting the need for major improvement in the areas of materials and strategies for using these systems. Early detection of the state of health (SoH) of proton electrolyte fuel cells is a potential key to help overcome these obstacles especially the lifetime and increased reliability. Recent studies have proposed several diagnostic procedures based on physical or data-driven models [5]. Data-based approaches include signal-based strategies that use signal processing. These strategies are a powerful and effective set of tools for extracting relevant information from signals [6], caused by particular types of processes occurring in the PEMFC, which are generally nonlinear and nonstationary in nature [7]. The Fourier transform (FT) and its derivative, the short-time Fourier transform (STFT) are the best known and most widely used in the field of fuel cells and engineering in general. These methods have a good timefrequency resolution but are not adapted to non-linear and non-stationary signals[9]. Another well known method is Wavelet transform (WT), which is more suited for non-stationary signals but still not suitable for non-linear ones [10]. Empirical methods have been proposed to address these issues, where the best known is the Empirical Mode Decomposition (EMD) which is based on an envelope calculation to decompose a signal into several intrinsic mode functions (IMF) in order to make it simpler to analyze and avoid the problems mentioned above However this method still suffers from noise sensitivity due to the use of the envelope and also the IMFs are difficult to physically interpret for the same reason[11]. Hence, a solution that was proposed to add noise to the signal and then calculate the IMFs with each type of noise followed by averaging these IMFs which was called the Empirical Ensemble Mode Decomposition (EEMD) Nevertheless this makes the compilation time really important and still the IMFs obtained may not be easily interpreted physically[12]. Semi-empirical methods that combine the two strategies presented above, such as the Fourier decomposition method (FDM) [13], the empirical wavelet transform (EWT) [14] and the empirical Fourier decomposition (EFD) [15], have been proposed in recent years. They are based on an empirical adjustment of the theoretical method to make them suitable for nonlinear and nonstationary signals and take advantage of both methods to obtain better results in most cases. These methods are will to be used on fuel cell systems and could lead to further improvement in the obtained results.

References:

[5] R. Petrone *et al.*, « A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 17, p. 7077-7091, juin 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.106.

[6] Z. Zheng *et al.*, « A review on non-model based diagnosis methodologies for PEM fuel cell stacks and systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 21, p. 8914-8926, juill. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.007.

[7] C. Damour, M. Benne, B. Grondin-Perez, M. Bessafi, D. Hissel, et J.-P. Chabriat, « Polymer electrolyte membrane fuel cell fault diagnosis based on empirical mode decomposition », *J. Power Sources*, vol. 299, p. 596-603, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.041.

[9] T. C. Akinci, S. Seker, E. Dursun, et O. Kilic, « Noise identification based on spectral analysis and noisy transfer function approach for fuel cells », *Noise Mapp.*, vol. 7, nº 1, p. 14-20, janv. 2020, doi: 10.1515/noise-2020-0002.

[10] M. Ibrahim *et al.*, « Signal-Based Diagnostics by Wavelet Transform for Proton Exchange Membrane Fuel Cell », *Energy Procedia*, vol. 74, p. 1508-1516, août 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.708.

[11] E. Delechelle, J. Lemoine, et Oumar Niang, « Empirical mode decomposition: an analytical approach for sifting process », *IEEE Signal Process. Lett.*, vol. 12, nº 11, p. 764-767, nov. 2005, doi: 10.1109/LSP.2005.856878.

[12] S.-Y. Chou, A. Dewabharata, F. E. Zulvia, et M. Fadil, « Forecasting Building Energy Consumption Using Ensemble Empirical Mode Decomposition, Wavelet Transformation, and Long Short-Term Memory Algorithms », *Energies*, vol. 15, nº 3, p. 1035, janv. 2022, doi: 10.3390/en15031035.

[13] P. Singh, S. D. Joshi, R. K. Patney, et K. Saha, « The Fourier decomposition method for nonlinear and non-stationary time series analysis », *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 473, n° 2199, p. 20160871, mars 2017, doi: 10.1098/rspa.2016.0871.

[14] J. Gilles, « Empirical Wavelet Transform », *IEEE Trans. Signal Process.*, vol. 61, nº 16, p. 3999-4010, août 2013, doi: 10.1109/TSP.2013.2265222.

[15] W. Zhou, Z. Feng, Y. F. Xu, X. Wang, et H. Lv, « Empirical Fourier decomposition: An accurate signal decomposition method for nonlinear and non-stationary time series analysis », *Mech. Syst. Signal Process.*, vol. 163, p. 108155, janv. 2022, doi: 10.1016/j.ymssp.2021.108155.

SYS2 - Etudes prédictives des processus de vieillissement des piles à combustible à membrane d'échange de protons par approche hybride

<u>Serigne Daouda Pene</u>¹, Antoine Picot¹, Amine Jaafar¹, Christophe Turpin¹, Fabrice Gamboa², Nicolas Savy², Ludovic Landry³

 ¹ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse
 ² IMT, Université de Toulouse, UMR 5219, CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse
 ³ VITESCO Technologies France, 44 Av. du Général de Croutte, 31100, Toulouse

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Les obstacles liés à la durabilité des systèmes pile à combustible restent une préoccupation majeure pour une adoption à grande échelle de cette technologie. La dégradation des performances dépend principalement des défaillances rencontrées lors de l'utilisation du système pile à combustible, mais également des conditions d'utilisation. Des mécanismes d'identification des facteurs de vieillissement, de diagnostic des défaillances et/ou de prédiction du vieillissement doivent donc être intégrés aux stratégies de contrôle.

Plusieurs méthodes de modélisation de la dégradation des performances d'une pile à combustible sont disponibles dans la littérature. Ces méthodes peuvent être classées selon trois catégories : les méthodes basées sur des modèles, les méthodes basées sur des données et les méthodes hybrides ^[1,2,3]. Ces méthodes sont néanmoins souvent restreintes à la modélisation du vieillissement à courant constant. L'objectif de cette thèse est de proposer et de concevoir des méthodes d'apprentissage machine se basant sur des approches éprouvées intégrant des connaissances issues des modèles physiques aux procédures d'identification pour prédire la durée de vie et/ou les performances futures d'une pile à combustible. L'idée est de faire usage à la fois des lois physiques qui régissent la dynamique de ces systèmes et de modèles de prédiction statistique quasi interprétables, tout en améliorant l'évolutivité et les performances de ceux-ci. L'application de l'approche réside dans la prédiction de la dégradation des performances d'une pile à combustible dans des conditions de fonctionnement représentatives de la mobilité terrestre : poids lourds, bus, véhicules utilitaires légers et véhicules particuliers.

^[1] Prognostics and health management of PEMFC - state of the art and remaining challenges. Int J Hydrogen Energy **2013**; 38:15307-17.

^[2] A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell. Renew Sustain Energy Rev **2017**; 75:440-50.

^[3] Estimating the end-of-life of PEM fuel cells: guidelines and metrics. Appl Energy **2016**; 177 :87-97.

SYS3 - Estimation de fin de vie des PEMFC-BT & calcul neuromorphique

Damien Chanal, Nadia Yousfi Steiner, Didier Chamagne, Marie-Cécile Pera

FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, Belfort, France

FRH2 (axe SYSTÈMES)

L'une des technologies les plus prometteuses pour la production d'électricité à partir d'énergie propre est la pile à combustible. Elles convertissent l'oxygène et l'hydrogène en électricité, chaleur et eau avec un rendement électrique d'environ 50%. Les principaux domaines d'applications envisagés sont le transport et le stationnaire. Il existe différents types de piles à combustible cependant l'une des plus avancées est la membrane échangeuse de protons à basse température (LT-PEMFC), qui démarre à des températures avoisinant les 0 degré et fonctionne entre 60 et 80 degrés. Cependant malgré les avantages présentés, l'un des inconvénients majeurs des piles à combustibles est leur faible durée de vie. L'objectif visé par le Department of Energy, USA est d'atteindre 80 000 et 8 000 h respectivement pour les applications stationnaires et de transports [1]. Pour v parvenir, il convient de développer des outils de pronostic et de diagnostic adaptés aux systèmes de piles à combustible pour anticiper et permettre la correction de toutes conditions anormales qui pourraient se déclencher. Le diagnostic des piles à combustible permet de détecter une condition dégradante tandis que le pronostic vise à estimer les performances futures d'un système afin de mettre en place des mesures de prévention et d'en évaluer l'efficacité dans le cadre d'une maintenance prédictive. L'objectif de la présentation est de présenter brièvement une méthode de pronostic basée sur l'intelligence artificielle et plus précisément le calcul neuromorphique via l'utilisation d'Echo State Networks multi-réservoirs bidirectionnels.

[1] "Fuel Cells | Department of Energy." https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells (accessed Mar. 11, 2022).

SYS4 - Fault tolerant control for linear parameter varying systems with time delay applied to PEM Fuel Cell System

Abdel Aitouche^{1,2}

¹ JUNIA-HEI, 13 Rue de Toul, 59046, Lille Cedex ² CRISTAL UMR CNRS 9189, 59655 Villeneuve d'Ascq

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Time-delay may appearin systems like chemical reactions, mechanical systems, electrical circuits and various other control systems. These time-delays are origin of many reasons such as communication protocols, transportation, transmission, etc. These delays can cause instability of the systems. Thus, the problem of stability and the control performance of systems with time-delay are very important in theory and practice. For more results about observation and estimation of delayed systems, the reader may refer to Bhat and Koivo [1]. Referring to many results on observation of time-delay systems, by according to their existence conditions, can be classified into two main categories: delay independent and delay-dependent ones [2]. However, delay-dependent results expose less conservative than delay independent ones. Nevertheless, in most cases, a small delay is tolerable to maintain stability by output feedbacks. In recent years, many research results have been developed on FTC, in [3] a review of fault tolerant control strategies applied to proton exchange membrane fuel cell systems is elaborated. Huangfu et al. [4] developed an evaluation and fault tolerant control of a floating interleaved boost converter for fuel cell systems, and in [5] an FTC strategy for proton exchange membrane (PEM) fuel cells based on the use of virtual actuators and the Takagi.Sugeno (TS) approach is proposed. All those controllers aim to increase the transient performance of PEMFC but they do not take account of the time delay appearing obviously in the PEMFC. The main innovations are FDI and FTC problem of PEMFC systems with varying timedelay by using LPV model with the measurement of mass flow oxygen.

In this presentation, the main idea here is to construct an adaptive Unknown Input Observer (UIO) in order to estimate faults and to generate residuals using linear parameter varying (LPV) model firstly and to design a control law secondly. Based on linear matrix inequality (LMI) techniques, the FTC method is designed for the PEMFC system using LPV model. Basing on the Lyapunov theory, the convergence and the stability of the UIO are analyzed. Finally, Finally, a simulation of a PEMFC with actuator faults such as the compressor outlet mass flow rate and the return manifold outlet orifice is tested for the proposed method. The simulation results indicate the effectiveness of the FTC scheme.

[1] Bhat K, Koivo H. An observer theory for time delay systems. IEEE Transactions on Automatic Control 1976; 21(2): 266-269.

[2] Knapp C, Carter G. The generalized correlation method for estimation of time delay. IEEE transactions on acoustics, speech, and signal processing **1976**; 24(4): 320–327.

[3] Dijoux E, Steiner NY, Benne M, Péra MC, Pérez BG. A review of fault tolerant control strategies applied to proton exchange membrane fuel cell systems. Journal of Power Sources **2017**; 359: 119–133.

[4] Huangfu Y, Zhuo S, Chen F, Pang S. Evaluation and fault tolerant control of a floating interleaved boost converter for fuel cell systems. In: IEEE; 2016: 1–7.

[5] Rotondo D, Nejjari F, Puig V. Fault tolerant control of a proton exchange membrane fuel cell using Takagi–Sugeno virtual actuators. Journal of Process Control **2016**; 45: 12–29.

SYS5 - Etude de l'impact d'harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement de monocellules PEM-HT

<u>Thomas Jarry</u>¹, Christophe Turpin¹, Amine Jaafar¹, Fabien Lacressonniere¹, Marion Scohy²

 ¹ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse
 ² SAFRAN POWER UNITS, 8 chemin du pont de Rupé, 31019, Toulouse

FRH2 (axe SYSTÈMES)

La pile à combustible est une solution prometteuse pour décarboner certains systèmes de génération d'électricité en les rendant également plus silencieux et moins émetteurs de polluants. Utilisée seule ou en hybridation avec un élément de stockage (batterie, supercondensateurs), elle est le plus souvent connectée à la charge par l'intermédiaire d'un convertisseur statique. Celui-ci permet d'une part, d'adapter le niveau de tension fourni par la pile à la tension requise par la charge et, d'autre part, de réguler le point de fonctionnement de la pile et ainsi d'adapter le partage de puissance entre la pile et l'élément de stockage.

Le fonctionnement des convertisseurs statiques entraine des harmoniques de courant côté pile à des fréquences et des amplitudes différentes suivant leur structure, leur commande et le point de fonctionnement de la pile. Dans le cas des convertisseurs statiques DC/DC, les harmoniques de courant vus par la pile ont des fréquences importantes qui vont jusqu'à quelques centaines de kHz. L'ordre de grandeur de l'amplitude (pic-à-pic) de l'harmonique de courant est de quelques pourcents du courant moyen de la pile. Des harmoniques de courant hautes fréquences (HF) d'amplitude 20% et de fréquences entre 1 et 5 kHz ont été imposés à des stacks PEM-BT lors de campagnes d'endurance et sont suspectés d'accélérer le vieillissement de la pile, bien que certains résultats soient contradictoires [1, 2, 3].

Aucun essai similaire n'ayant été mené à notre connaissance sur des PEM-HT, un banc d'essais permettant de tester 4 monocellules PEM-HT PBI/H₃PO₄ fonctionnant en H₂/air sur deux circuits de puissance comparatifs a été développé. Les deux piles de chaque circuit sont connectées en série avec une charge active permettant d'émuler la présence d'un convertisseur statique. De façon similaire à ce qui a été fait en PEM-BT, le vieillissement de deux monocellules PEM-HT opérant à une densité de courant moyenne de 0,2 A/cm² avec un harmonique de courant triangulaire symétrique d'amplitude 20% et de fréquence 20 kHz est comparé au vieillissement des deux autres monocellules PEM-HT opérant à 0,2 A/cm² constant. Un essai d'endurance de 2600 h a ainsi été mené, incluant des caractérisations en H₂/N₂ - voltammétries cyclique en début et fin d'essai - et en H₂/air - courbes de polarisation et spectroscopies d'impédance en début d'essai, après 1000 h d'endurance (avant et après arrêt hivernal) et en fin d'essai. Bien qu'un arrêt d'urgence subi après 2300 h d'endurance semble avoir fortement impacté 2 monocellules, une analyse de l'endurance et des caractérisations sera proposée. La présence d'harmoniques de courant HF ne semble pas avoir eu d'impact important sur le vieillissement des cellules, qui semble majoritairement dû aux phases d'arrêt (arrêt hivernal et arrêt d'urgence) et aux caractérisations. Des différences dans l'évolution des performances des monocellules sont observées. Elles sont attribuées d'une part, aux différences entre monocellules (entre AME et au montage des cellules) et d'autre part, à des dégradations réversibles (attribuées à la redistribution de l'acide dans l'AME) et irréversibles (perte de surface électro-active, augmentation des pertes diffusives).

^[1] B. Wahdame et al., « Impact of power converter current ripple on the durability of a fuel cell stack », 2008 IEEE International Symposium on Industrial Electronics **2008**, *p*.1495-1500.

^[2] O. Rallières, « Modélisation et caractérisation de piles à combustible et Electrolyseurs PEM », PhD Thesis, **2011**, *LAPLACE*.

^[3] M. Gerard, et al., « Ripple Current Effects on PEMFC Aging Test by Experimental and Modeling », J. Fuel Cell Sci. Technol, **2011**, *vol. 8, no 2*.

SYS6 - Diagnosis of proton exchange membrane fuel cell system based on autoregressive model

Yunjin Ao; Salah Laghrouche; Daniel Depernet

FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, and FCLAB, FR CNRS 3539, Universite Bourgogne Franche-Comte, Belfort/UTBM 90000, France

FRH2 (axe SYSTÈMES)

This paper proposes a novel diagnosis approach to classify different fault operating conditions of the PEMFC system, based on the stack voltage fluctuation patterns which are identified by the autoregressive model (AR model). Rather than using the voltages of each cell in a stack for diagnosis, the proposed method focuses on the stack voltage fluctuation over time. As only the voltage of the stack rather than each cell needs to be collected, this method is less complex and more practical. For the first time, the AR model is applied to extract fluctuation features from the PEMFC stack voltage, and then the fault conditions are classified by several widely applied classifiers. The effectiveness of the proposed diagnosis method is demonstrated experimentally under 9 single-fault conditions and 8 multi-fault conditions. Those faults are related to the cathode stoichiometry, anode stoichiometry, cooling circuit temperature, and the relative humidity level. The diagnostic accuracy is 99% for single-fault conditions and 93% for multi-fault conditions, and it is more timesaving compared with the diagnosis based on singularity analysis method. Moreover, the effects of sampling frequency and sample window length on the diagnosis effectiveness are for the first time studied and discussed in this article.

SYS7 - Multi-stack PEM pour applications navals : Étude de l'influence des associations série-parallèle sur le vieillissement

Jean-Christophe Olivier¹, Ayoub Igourzal^{1,2}, François Auger¹, Clément Retière²

¹IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex ²CEA Tech – Nantes, Technocampus Ocean, 5 Rue de l'Halbrane, 44 340 Bourguenais

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Le travail présenté porte sur l'association multi-stack de PEMFC dans le contexte d'applications navales adressant des puissances allant jusqu'à plusieurs MW. Plus précisément, nous cherchons à évaluer l'influence des associations série parallèle directes, ou au travers d'interfaces d'électronique de puissance, sur la durabilité globale du système multi-stack. Pour cela, nous proposons une modélisation multi-physique et semi-empirique d'une cellule PEM, tenant compte des phénomènes électriques, thermiques et de dégradation. Le modèle électrique prend en compte la liaison physique entre les phénomènes d'activation, les phénomènes de diffusion et prend en compte une dynamique du premier ordre, afin de garantir une certaine rapidité du calcul. Le modèle thermique est ajouté pour renforcer la précision des équations électrochimiques en tenant compte d'éventuelles disparités entre stacks. Quant au modèle du vieillissement, il considère la dégradation de performance liée à la dégradation de la zone catalytique et à l'apparition de crossover au niveau de la membrane. Un début de formalisme a ainsi pu être proposé afin de comparer différentes architectures d'association. Nous avons notamment pu montrer sur un cas d'application simple, l'influence sur le vieillissement de la mise série ou en dérivation de deux stacks ayant des états de santé initiaux différents. Ce début de travail devrait nous permettre à terme de comparer les architectures multi-stack sur différents critères (durabilité, efficacité, disponibilité), et d'intégrer des lois de gestion adaptées.



Figure – Mise en évidence de la disparité de vieillissement pour deux cellules ayant des états de santé initiaux différents.

[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.

SYS8 - Fuel cell stochastic deterioration modeling for energy management in a multi-stack system

Jian Zuo^{1,2}, Catherine Cadet¹, Christophe Berenguer¹, Zhongliang Li², Rachid Outbib²

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INPa, GIPSA-lab, 38000 Grenoble. France. aInstitute of Engineering Univ. Grenoble Alpes. ²Aix-Marseille University, LIS Laboratory, 13397 Marseille, France.

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Fuel cells use hydrogen and oxygen as reactants to produce electricity through electrochemical reactions with the only byproduct of water. They are widely used in various applications, e.g. transport, due to their high efficiency, energy density, and limited impact on environmental resources, however fuel cells deployment is held down by multiple barriers such as their high cost or their shorter than required lifetime. To cross over these barriers, using multi-stack fuel cells (MFC) instead of a single one is a promising solution. Firstly, MFC offers improved reliability thanks to the multi-stack structure. Another advantage is that the durability of multi-stack FC can also be increased by optimally distributing the power demand among different stacks by an efficient Energy Management Strategy (EMS), and thus avoiding degraded mode operation [1]. In short, MFC systems are relevant to meet this challenge if properly dimensioned and managed by an appropriate EMS taking into account the deterioration of the cells. In order to implement such a degradationaware EMS, it is mandatory to build a degradation model that integrates the dynamic behavior of MFC according to the operating conditions. Fuel cell performance degradation is linked to complex electrochemical, mechanical, and thermal mechanisms, which are difficult to model using a "whitebox" approach, relying on the exact laws of physics. Within this context, the aim of the present work is to propose a fuel cell degradation model adapted for the energy management of MFC.

The deterioration behavior of an MFC is characterized by two main features: (i) it is load-dependent, i.e. the degradation is affected by the load distributed by the stack; (ii) it is stochastic and exhibits a stack-to-stack variability. A degradation-aware energy management system allocates a load to deliver to the different stacks of the MFC system as a function of their degradation state and of their predicted degradation behavior. The deterioration dynamics must thus be modeled as a function of the load power. Another specificity of fuel cells is their individual deterioration variability, which can be due to stochasticity in the intrinsic fuel cell deterioration phenomena. This stochasticity varies the deterioration levels even for the identical stacks operating under identical load profiles. In order to meet these modelling requirements, this work develops a load-dependent stochastic deterioration model for an MFC. First, the overall stack resistance is chosen as the degradation indicator, as it carries the key aging information of a fuel cell stack. Then, a stochastic non-homogeneous Gamma process is used to model the deterioration of the fuel cell, i.e. the increase in the fuel cell resistance. The shape parameter of the considered Gamma process is further modeled by an empirical function of the fuel cell operation load in order to make the resistance deterioration load-dependent. Finally, to model the individual deterioration heterogeneity, a random effect is added to the Gamma process on its scale parameter, taken as a random variable following a probability distribution (a Gamma law is chosen in this work). Resistance degradation paths can then be simulated based on the proposed deterioration model, based on which the first hitting time distribution of a failure threshold (or equivalently a remaining useful life distribution) can be estimated and the reliability of the system can be analyzed. The proposed model can also be used to optimize the load allocation strategy for an MFC [2].

[1]Marx, Neigel, et al. "On the sizing and energy management of an hybrid multistack fuel cell-Battery system for automotive applications." International Journal of Hydrogen Energy 42.2 (2017): 1518-1526. [2] Zuo, J., C. Cadet, Z. Li, C. Bérenguer, and R. Outbib (2022). Post-prognostics decision-making strategy for load allocation on a

stochastically deteriorating multi-stack fuel cell system. To appear in Proc. Inst. Mech. Eng - Part O: Journal of Risk and Reliability.

SYS9 - L'hydrogène comme vecteur de valorisation des Énergies Fatales en Zones Industrielles

<u>Jean-Christophe Olivier</u>¹, <u>Bruno Auvity</u>², Anthony Roy¹, François Auger¹, Emmanuel Schaeffer¹, Salvy Bourguet¹, Jacques Perret³, Jonathan Schiebel⁴

¹IREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex ²LTEN, UMR CNRS 6607, Nantes Université, La Chantrerie rue Christian Pauc, 44306 Nantes ³MAN Energy Solutions France, Avenue de Chatonay – Porte 7, BP427, 44615 Saint-Nazaire ⁴ AKAJOULE, La Station 18 Bd Paul Perrin, 44600 Saint-Nazaire

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Le travail présenté ici s'appuie sur des résultats obtenus à l'issue du projet ADEME Estuaire, visant à chercher des scénarios de valorisation du potentiel de production des zones portuaires, qui soient économiguement viables et capables de répondre aux besoins énergétiques locaux, notamment en s'appuyant sur l'hydrogène comme futur vecteur énergétique pour la mobilité. Les résultats d'études obtenus concernent un ensemble d'industriels de la zone portuaire de Saint-Nazaire (12 batiments), incluant notamment MAN ES, fabricant de moteurs thermiques de très forte puissance (jusqu'à 26 MW), le port de Saint-Nazaire, IDEA (logistique industrielle) et les chantiers navals. Nous avons ainsi proposé une architecture originale de valorisation des énergies fatales de la zone (essais moteurs complétée par des installations de panneaux photovoltaïques) sous différentes voies, voir Fig. 1, en intégrant les futurs usages en hydrogène, notamment pour les besoins de mobilité, mais aussi pour les différents industriels de la zone portuaire et l'injection directe dans le réseau de gaz. En recourant à une optimisation couplée dimensionnement-gestion, il a pu être montré l'opportunité que représente l'hydrogène comme vecteur de valorisation des énergies fatales sur un tel site industriel. Par ailleurs, l'utilisation de ces sources d'énergie fatale dans une opération d'autoconsommation collective à l'échelle de la zone, en tenant compte du cadre réglementaire et de la gouvernance, permet d'envisager une amélioration de la valorisation de l'énergie en augmentant la part d'autoproduction de la zone.



Figure 4 : Zone portuaire de Saint-Nazaire et architecture du micro-réseau envisagé pour l'autoconsommation collective.

[1] A. Roy, J.C. Olivier, F. Auger, B. Auvity, E. Schaeffer, S. Bourguet, J. Schiebel, J. Perret. Energy Conversion and Management: X, **2021**.

[4] Ç. Iris, J.S.L. Lam. A review of energy efficiency in ports: Operational strategies, technologies and energy management systems. *Renewable Sustainable Energy Review*, **2019**.

^[2] A. Roy, F. Auger, J.-C. Olivier, E. Schaeffer, B. Auvity. Design, Sizing, and Energy Management of Microgrids in Harbor Areas: A Review, *Energies*, **2020**.

^[3] J. Kurtz, T. Bradley, E. Winkler, C. Gearhart. Predicting demand for hydrogen station fueling. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2020**.

SYS10 - Optimisation d'un drone à hydrogène par analyse exergétique

<u>Romain Gasparini</u>^{1,2}, Sébastien Duplaa¹, Nikola Gavrilovic¹, Jean-Marc Moschetta¹, Christophe Turpin²

¹ Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE-SUPAERO), Université de Toulouse, 10 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse
² LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, 31071, Toulouse

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Afin de réduire l'impact environnemental de l'industrie aéronautique, de nouveaux carburants non issus des énergies fossiles devront progressivement remplacer le kérosène classiquement utilisé dans l'aviation. Là où une électricité verte est disponible, l'hydrogène obtenu par électrolyse de l'eau est un candidat idéal : l'hydrogène présente une densité massique d'énergie bien plus importante que la plupart des carburants actuels (33,3 kWh/kg en considérant le pouvoir calorifique inférieur [1] contre 12,8 kWh/kg pour le kérosène), ce qui semble bien adapté à une utilisation dans l'aéronautique. Cependant, sa densité volumique d'énergie est faible impliquant des moyens lourds et coûteux pour le stocker : réservoirs pressurisés à 350 bars ou 700 bars, réservoirs cryogéniques (température inférieure à 20K), stockage chimique avec une étape de relargage de l'hydrogène... Aujourd'hui, le réservoir cryogénique représente le meilleur compromis avec un rapport masse d'hydrogène contenu dans le réservoir sur masse totale du réservoir atteignant 7% [2].



Figure 5 : Le drone Mermoz en soufflerie à l'ISAE-SUPAERO

Cette thèse s'intéresse à l'intégration de l'hydrogène dans un drone de longue endurance de moins de 25kg. Elle s'inscrit dans le cadre du projet Mermoz développé à l'ISAE-SUPAERO et qui vise à réaliser la première traversée autonome de l'Atlantique Sud entre Dakar et Natal par un drone à hydrogène. Le drone étant propulsé par un moteur électrique, une pile à hydrogène sera utilisée pour convertir l'hydrogène stocké dans le réservoir sous forme liquide et l'oxygène prélevé dans l'air en eau et en électricité. Les faibles puissances électriques nécessaires au vol du drone (de l'ordre de 500W) orientent notre choix technologique vers une pile à hydrogène à membrane électrolyte polymère (PEMFC) et à cathode ouverte. Pour ces

puissances, ces piles présentent une masse relativement faible du fait de l'absence d'un circuit de liquide de refroidissement. De plus, ces piles fonctionnent à température ambiante et n'ont pas besoin d'être préchauffées, ce qui est un avantage d'un point de vue opérationnel. Lors du fonctionnement de la pile, une partie de l'énergie est cependant perdue sous forme de chaleur (environ 50 % de l'énergie chimique totale disponible). L'environnement confiné du fuselage du drone impose une gestion précise de cette chaleur afin d'éviter une surchauffe de la pile. Pour refroidir cette pile, une quantité importante d'air doit la traverser. De l'air doit donc être capté par des entrées d'air à l'avant du drone puis être éjecté dans son sillage. Cette captation et ce jet d'air chaud aura un impact sur la traînée du drone. Afin de quantifier cet effet, une étude exergétique du drone sera réalisée. L'exergie est le travail théorique maximum qu'on peut extraire d'un système lors d'une transformation d'un état vers son état d'équilibre avec son environnement [3]. Cette approche nous permettra donc de déterminer efficacement les puits d'énergie sur lesquels nous pourrons jouer dans le but d'augmenter les performances du drone. Plus généralement, cette thèse proposera un processus de conception d'un aéronef à hydrogène participant ainsi au développement de cette source d'énergie au sein de l'industrie aéronautique.

[1] F. Barbir. PEM fuel cells: theory and practice. Academic press, 2013. ISBN 9781417642595.

[2] US Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage

[3] ARNTZ, Aurélien. Civil aircraft aero-thermo-propulsive performance assessment by an exergy analysis of high-fidelity CFD-RANS Flow Solutions. **2014**. Thèse de doctorat. Université de Lille 1

SYS11 - Optimisation du processus de rodage accéléré des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

F. Van Der Linden^{1,2}, E. Pahon³, S. Morando¹, D. Bouquain²

¹SYMBIO, Vénissieux, France

²FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, Belfort, France ³FEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, CNRS, Belfort, France

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) nécessitent une procédure d'activation/de rodage lors de leur première utilisation après assemblage. Ce processus peut durer plusieurs heures, consomme une quantité non négligeable d'hydrogène et nécessite un banc d'activation en fin de ligne de production. Le rodage a ainsi un coût élevé, en plus d'être chronophage, ce qui le rend incompatible avec une industrialisation à grande échelle. Plusieurs méthodes, techniques et approches innovantes permettant d'accélérer la dynamique de rodage de la PEMFC sont présentées dans la littérature (voir Figure 1). Elles sont typiquement définies comme étant des méthodes de rodage « accéléré » [1]. Deux facteurs ayant une forte influence sur l'efficacité et la pertinence d'un processus de rodage sont le phénomène d'échelle (surface de pile, nombre de cellules...) et la technologie de PEMFC utilisée. Or, la plupart des résultats expérimentaux, associés aux méthodes présentées dans la littérature proviennent d'anciennes technologies de PEMFC, maintenant considérées comme étant obsolètes [2]. De plus, la majorité des PEMFC testées dans la littérature sont en configuration mono-cellule, et à très faible surface [3].



Figure 1. Densité de puissance de protocoles de rodage accélérés issus de la littérature (gain de densité de puissance en % et durée de rodage en h)[4]

Ainsi, plusieurs procédés de rodage issus de la littérature, tels que l'appauvrissement en air périodique [3], ou encore l'activation par voltammétrie cyclique [5] ont pu être testés sur des piles à combustible de dernière génération. Ces campagnes d'essais et les résultats associés ont permis, d'une part, de quantifier la cinétique de rodage de ces méthodes sur des PEMFC, et d'autre part, de mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de leur application sur une PEMFC à plus grande échelle (stack multi-cellules et à grande surface).

[1] X.-Z. Yuan, S. Zhang, J. C. Sun, et H. Wang, « A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell », J. Power Sources, vol. 196, no 22, p. 9097-9106, juin 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.098. [2] Z. Qi et A. Kaufman, « Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells », J. Power Sources, vol. 114, no 1, p. 21-31, oct. 2003, doi: https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00587-6. [3] E. Balogun, A. O. Barnett, et S. Holdcroft, « Cathode starvation as an accelerated conditioning procedure for perfluorosulfonic acid ionomer fuel cells », J. Power Sources Adv., vol. 3, p. 100012, juin 2020, doi: 10.1016/j.powera.2020.100012. [4] K. Christmann, K. A. Friedrich, et N. Zamel, « Activation mechanisms in the catalyst coated membrane of PEM fuel cells », Prog. Energy Combust. Sci., vol. 85, p. 100924, juill. 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100924. [5] K.-Y. Cho et H.-Y. Jung, « Application of CV cycling to the activation of the polymer electrolyte membrane fuel cell », vol. 23, p. 445-449, 2012.

SYS12 - Optimisation de la répartition d'eau, de température et de courant dans les piles à combustible de type PEM

<u>CORNET Marine^{1,2}</u>, BULTEL Yann², MORIN Arnaud¹, POIROT-CROUVEZIER Jean-Philippe¹, SCHOTT Pascal¹

¹ LITEN CEA Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38000, Grenoble ² LEPMI, 1130 rue de la piscine, 38402, Saint Martin d'Hères

FRH2 (axe SYSTÈMES)

La majorité des sources d'énergie utilisées aujourd'hui sont fossiles. Elles s'amenuisent et leur utilisation a un impact important sur notre environnement. Les piles à combustible apparaissent comme une solution vers un transport décarboné. Les avancées réalisées dans le domaine des piles du type PEM permettent, depuis quelques années, le démarrage de son industrialisation. Cependant, l'amélioration de leur coût et de leur durabilité reste nécessaire.

Dans une pile, les réactions électrochimiques n'ont pas lieu de façon homogène sur la surface active des cellules. Ces hétérogénéités ont un effet sur la performance de la pile mais aussi sur la répartition de dégradations locales sur la surface active [1]. Ces hétérogénéités peuvent être causées par différents facteurs comme l'amplitude et l'orientation du gradient thermique du fluide de refroidissement et du gradient de concentration en oxygène entre l'entrée et la sortie du gaz. Les études réalisées jusqu'à présent se concentrent sur le lien entre les hétérogénéités de fonctionnement et les hétérogénéités de dégradation sur la surface active pour quelques conditions de fonctionnement [2].

L'objectif de notre étude est l'identification de stratégies de contrôle des distributions de courant, de température et d'eau pour optimiser la performance et la durabilité de la pile. L'identification des distributions optimums sera numérique et s'appuiera sur un modèle pseudo-3D, multi-physique et monophasique. Afin de calibrer ce modèle et d'observer l'influence des gradients, nous avons mesuré la réponse électrochimique d'une cellule de petite taille au fonctionnement homogène (cellule différentielle) simulant les conditions de fonctionnement représentatives des zones choisies.



Figure 6: a) Membrane vieillie par essai stationnaire (fond noir). b) Simulation de la répartition d'eau liquide (molécules d'eau par groupe d'acide sulfonique) obtenue grâce à un modèle pseudo-3D. [2]

F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, Y. Bultel, International J. of Hydrogen Energy, Sept. 2016.
 F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, J.-F. Blachot, C. Bonnaud, Y. Bultel, J. of Power Sources, Sept. 2016.

SYS13 - Optimisation des interfaces fluidiques dans un système de production d'hydrogène par électrolyse à partir des outils de reconnaissance d'images Deep Learning

Idriss Sinapan, Christophe Lin-Kwong-Chon, Cédric Damour, Michel Benne, Jean-Jacques Amangoua Kadjo

LE2P – ENERGY-Lab, - University of Reunion Island 15, Avenue René Cassin CS 92003, 97744, Saint-Denis Cedex 9

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Dans l'objectif d'être un leader mondial de l'hydrogène, la France a investi 9 milliards dans le cadre du plan France 2030. Bien que plus de 90% des gaz à effet de serre soient capturés lors de la fabrication de l'hydrogène bleu, cette technologie reste cependant difficile tant sur le plan technique que sur le plan de son acceptabilité sociale. Parmi les différentes technologies de production d'hydrogène vert, l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (E-PEM) est celle qui facilite le mieux l'intégration des sources d'énergie renouvelable intermittentes comme l'éolien et le solaire. Cependant, bien que la technologie soit assez mature, elle est empreinte de plusieurs verrous, notamment une gestion non optimale des fluides dans le compartiment anodique pouvant provoquer de faibles rendements. En effet, la circulation fluidique doit permettre de refroidir le système [1], atteindre les sites catalytiques, être uniformément répartie [2] et l'évacuation des bulles d'oxygène stagnantes [3]. Ainsi, les canaux de distribution des E-PEM doivent être optimisés afin de pallier ces différents verrous technologiques. Dans ce travail, de nouvelles géométries de canaux sont élaborées sous les logiciels Solidworks/Comsol. La simulation offre la possibilité d'évaluer et d'analyser plusieurs candidats. L'utilisation d'une cellule d'électrolyse PEM transparente couplée aux outils d'analyse d'images par deep learning permet d'évaluer l'évacuation des bulles d'oxygènes conditionnant les performances des E-PEM.



Figure 1 : Dispositif expérimental



Figure 2 : Résultats analyse d'image par Deep Learning

[1] Olesen, Anders Christian, Steffen Henrik Frensch, and Søren Knudsen Kær. "Towards uniformly distributed heat, mass and charge: A flow field design study for high pressure and high current density operation of PEM electrolysis cells." *Electrochimica acta* 293 (**2019**): 476-495.

[2] Tijani, Alhassan Salami, Danial Barr, and AH Abdol Rahim. "Computational modelling of the flow field of an electrolyzer system using CFD." *Energy Procedia* 79 (**2015**): 195-203.

[3] Maier, Maximilian, et al. "Diagnosing stagnant gas bubbles in a polymer electrolyte membrane water electrolyser using acoustic emission." *Frontiers in Energy Research* (2020): 268.

SYS14 - Modélisation de l'impédance d'un procédé d'électrolyse fractionnée de l'eau comprenant une étape d'électrodéposition de zinc

<u>Léo Fayard^{1,2}, Henri Schneider¹, Christophe Turpin¹, Elisa Grindler², Vincent Bizouard²</u>

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

Toulouse

² ERGOSUP, 145 chemin de la Roche du Guide Espace Combelière Sud, 26780, Malataverne

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Face aux menaces du réchauffement climatique, la Commission européenne a pour objectif de réduire ses émissions nettes de gaz à effet de serre de 55% d'ici 2030 [1], en se basant notamment sur une large diffusion des énergies renouvelables. Dans ce contexte, l'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène via une électricité peu carbonée est un choix pour remplacer l'usage de combustibles fossiles. Pour un système, l'électrolyse fractionnée présente alors les avantages de pouvoir découpler les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène selon le lieu, le temps et/ou le débit. Avec l'augmentation à venir des énergies intermittentes, la flexibilité apportée par l'électrolyse fractionnée a un potentiel certain. Dans un électrolyte composé d'acide sulfurique et de sulfate de zinc, l'équation d'électrolyse de l'eau se décompose en une série de deux équations grâce au médiateur Zn^{2+/}Zn, respectivement réduit puis réoxydé. La première étape correspond donc à l'électrodéposition du zinc dans un procédé batch, par nature non stationnaire. Une méthode de caractérisation de l'impédance, fonction de transfert du système électrochimique lorsque celuici est piloté en courant [2], a été développée pour un procédé batch. La méthode consiste à limiter puis estimer la déviation de la composante résistive pure du système lors de la mesure, puis de la corriger. Une première estimation de la déviation est effectuée par mesure, grâce à la réalisation de spectroscopies d'impédance électrochimique hautes fréquences ciblées. Une seconde estimation de la déviation est effectuée via un calcul théorique utilisant la loi de Pouillet. Dans ce calcul, les valeurs de la conductivité sont renseignées par les formules de E. Guerra [3]. L'impédance du système est ainsi corrigée à chaque point de mesure. Lorsqu'elle est corrigée, l'impédance est alors modélisable par un circuit électrique équivalent. Le résultat obtenu correspond aux références bibliographiques réalisées dans des conditions stationnaires [4].

> Figure 1 : Mesure, correction et modélisation de l'impédance du système d'électrolyse fractionnée Diagramme de Nyquist

^[1] Commission Européenne - Cadre d'action en matière de climat et d'énergie d'ici à 2030

https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_fr

^[2] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella, J. Electroanal. Chem., 432 (1997)

^[3] Physicochemical Properties of ZnSO4-H2SO4-H2O Electrolytes of Relevance to Zinc Electrowinning - J. Chem. Eng. Data **2006**, 51, 1491-1497

^[4] I. Epelboin et al **1975** J. Electrochem. Soc. 122 120

SYS15 - Compréhension des phénomènes de noyages dans les PEMFCs

Philippine de Crevoisier¹, Marc Prat^{2,3}, Joël Pauchet¹, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier¹

¹ CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054, Grenoble ² Université de Toulouse, INPT, UPS, IMFT, Avenue Camille Soula, 31400, Toulouse ³ CNRS, IMFT, 31400, Toulouse

FRH2 (axe SYSTÈMES)

Une gestion appropriée de l'eau produite dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est nécessaire pour améliorer les performances et la durée de vie du système. En effet, l'accumulation d'eau liquide dans la GDL (Gas Diffusion Layer) ou dans les canaux d'alimentation en gaz peut affecter l'apport de réactifs à la couche active. Le développement de PEMFC avec des cellules toujours plus compactes, aux canaux plus fins et atteignant des densités de courant plus élevées rend ce système encore plus sensible aux phénomènes de noyage. Afin d'améliorer la prédictibilité des modèles de noyage des PEMFC, un modèle réseau de pore (PNM) à l'échelle d'une dent et d'un canal a d'abord été développé. Il s'appuie sur les travaux réalisés au CEA-LITEN et à l'IMFT [1], [2]. Il permet de prédire le comportement de la cellule localement, et est adapté à l'étude de cellules de petite taille testées en laboratoire. A l'échelle de cellules de grande taille utilisées dans les piles de puissance, des hétérogénéités de comportement apparaissent [3], qui influent sur la distribution de l'eau dans la cellule, et donc sur les conditions locales susceptibles de conduire à un noyage.L'objectif principal de ce travail est d'étudier par simulation le comportement de ces cellules en conditions de noyage, en tenant compte de la physique locale du système. Pour remonter à l'échelle de la cellule complète, une première étape est d'obtenir des paramètres apparents de transport de matière et de chaleur à partir du modèle PNM. Pour la représentation du transport dans la GDL, une comparaison est effectuée entre un modèle de diffusion simple et peu coûteux en temps de calcul, la loi de Fick, et un modèle plus complet de diffusion/convection basé sur le modèle de Young et Todd [4]. En effet, les flux convectifs dus au gradient de pression à travers la GDL peuvent devenir important en cas d'apparition d'eau liguide. La possibilité de simplifier la remontée d'échelle en calant un modèle 2D continu de la GDL sur le modèle PNM est également étudiée. L'ajustement de propriétés de transport et de thermique dans des conditions monophasiques fournit des résultats encourageants.



Figure 1 : représentation de la géo-Figure 2 : Fraction molaire vapeur (a) avant (b) après métrie du modèle réseau de pore ajustement en monophasique de la tortuosité du modèle continu sur le modèle réseau de pore

[1] P. Carrere et M. Prat, Int. J. of Heat Mass Transfer, vol. 129, p. 1043-1056, févr. 2019.

[3] E. Tardy, Int. J. of Heat Mass Transfer, p. 15, 2019.

^[2] N. Belgacem, M. Prat, et J. Pauchet , Int. J. of Hydrogen Energy, vol. 42, no 12, p. 8150-8165, mars 2017.

^[4] J. B. Young et B. Todd, vol. 48, no 25-26, p. 5338-5353, déc. 2005.

SYS16 - Investigation of liquid water heterogeneities in large area PEM fuel cells using a Darcy two-phase flow model in a multiphysics code

<u>Erwan Tardy</u>^{1, 2}, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier², Pascal Schott², Christophe Morel², Guillaume Serre², Yann Bultel¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble ² Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000, Grenoble

FRH2 (axe SYSTÈMES)

The Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a promising candidate for many applications particularly for the transportation in order to decarbonize this sector. Of the barriers, cost and durability represent two of the most significant challenges to achieving clean, reliable and cost-effective fuel cell systems. Proper management of the liquid water and heat produced in PEM fuel cells remains crucial to increase both its performance and durability. Indeed, large liquid water and temperature variations in the cell may accelerate long-term structural problems until irreversible degradation such as membrane micro-cracks [1].

A Darcy two-phase flow model of a large surface PEM fuel cell is developed with the commercial COMSOL Multiphysics® software using the Finite Element Method (FEM). The model considers the cell as a multilayered system where each layer is accurately in-plane discretized to allow the simulation of local thermodynamics heterogeneities with a reasonable computing time. The numerical results are compared to experimental liquid water measurement obtained from neutron imaging tests in several operating conditions. According to the good agreement, the model is used to predict the distributions of current density, species concentrations, water content, etc. in all the components of the cell, while considering the real flow-field designs. Figure 1 shows the liquid water thickness (a) and the saturation (b) for a dedicated 3 cells stack experimentally tested for a high power automotive. It appears that the liquid water accumulates at the anode Gas Diffusion Electrode (GDE) on the edges (dark red zone in Figure 1), inducing higher local current density and higher liquid water saturation in the external cathode channels, due to no-proper water convection by hydrogen gas.



Figure 1. (a) Water thickness and (b) saturation distribution in the anode and cathode gas channels and gas diffusion electrode for a high-power automotive condition.

[1] F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, J.-F. Blachot, C. Bonnaud, Y. Bultel, Journal of Power Sources, Volume 326, **2016**, Pages 182-192, ISSN 0378-7753, <u>https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.004</u>.

SYS17 - Energy management of a fuel cell system powered by a hydride hydrogen tank

S. Suárez, D. Chabane, Y. Ait-Amirat, A. Djerdir

Univ. Bourgogne Franche-Comte (UBFC), UTBM, CNRS, Belfort, France

FRH2 (axe SYSTÈMES)

This PhD thesis is part of a research project consisting of a PEMFC fuel cell generator powered by a metal hydride hydrogen tank (DHyPAC Project). This type of low-pressure hydrogen storage (between 2 and 10 bar) overcomes the safety problems associated with high-pressure hydrogen storage (between 200 and 700 bar), the energy cost of compression and the liquefaction cost of liquid storage. Research into this hydrogen storage technology is still ongoing, so the level of knowledge about its sustainability is still developing. Therefore, a study was conducted to analyse the performance of the tank throughout the charge and discharge cycles, focusing on parameters such as pressure, storage capacity and thermodynamic parameters. The analysis is based on a combination of experimental testing, multiphysics simulation and the use of stochastic optimisation algorithms. The knowledge of the performance and its variation in terms of pressure, thermodynamic parameters, and storage capacity, constitute the control parameters that allow an efficient and reliable management of the energy on board the vehicle. As well as the limitations in terms of heat exchange with the fuel cell. The energy management proposed for the system must satisfy the energy requirements of the metal hydride tank for its optimal operation, as well as to maintain the operating temperature of the fuel cell; and, at the same time, produce energy to power the powertrain and auxiliary equipment on board the vehicle. One of the factors considered for optimal management is the existing fluctuation of the ambient temperature during the use of the vehicle, conditioning scenarios where cold start procedures, stop procedures, adaptation to extreme temperatures, among others, must be taken into account. In this context, the knowledge of the behaviour of the on-board energy reservoir in all conditions of use becomes essential for the total reliability of the hybrid source.



CENTRE DE VACANCES ET COLLOQUES PAUL LANGEVIN 24, rue du Coin – 73500 Aux côtés du CNRS, INC et INSIS :



Les partenaires industriels de la Fédération Hydrogène pour les plénières 2022 :









